

Catedra de chimie analitică (cond.: conf. P. Soós) a I.M.F. din Tîrgu-Mureş şi Sanepidul Regiunii Mureş-Autonomă Maghiară (cond.: A. Bódis)

## CONȚINUTUL ÎN MICROELEMENTE AL UNOR APE MINERALE DIN R.P.R.\*

P. Soós, S. Szabó-Selényi, I. Szöcs

Studiind apele minerale se constată de multe ori că efectul lor terapeutic este diferit, cu toate că fac parte din aceeași categorie. Acest fapt a putut fi explicat numai prin prezența anumitor micro- și ultramicroelemente.

Elementele a căror cantitate este de ordinul mg-elor se numesc microelemente, iar acelea care se găsesc în cantități de mimi de mg se numesc ultramicroelemente.

Aprecierea apelor minerale prin conținutul lor în microelemente constituie problema cea mai modernă a analizelor de apă, avînd o importanță hotărîtoare și din punct de vedere balneo-terapeutic. În trecut nu s-a luat în considerare prezența micro- și ultramicroelementelor, ci se făcea numai determinarea acelor elemente care serveau la clasificarea unei ape minerale, de ex. apă alcalină, calcaroasă, feruginoasă. etc. Acest fapt se explică prin insuficiența metodelor chimice analitice, care nu puteau pune în evidență cantități de sutimi de mg de elemente.

Datorită dezvoltării rapide a metodelor chimice analitice, în ultimele decenii a devenit posibilă elaborarea unor metode chimice și fizico-chimice foarte sensibile, cu ajutorul cărora s-au putut determina aceste elemente. S-a stabilit că unele ape minerale pot să conțină chiar 50 de elemente. Cele mai multe au în compoziția lor peste 30 de elemente, majoritatea acestora fiind microelemente.

Faptul că nu se cunoaște încă precis acțiunea fiziologică a fiecărui microelement asupra organismului, nu scade cu nimic importanța analizei, deoarece o apă minerală nu poate fi apreciată decît prin efectul ansamblului de ioni din compoziția ei. Această acțiune este cu atît mai importantă, cu cît numărul elementelor prezente este mai mare. E adevărat că și din alimente ajung în organism multe microelemente; totuși există o deosebire între apele minerale și alimente din acest punct de vedere. S-a stabilit că în apele minerale, atît numărul cît și concentrația microelementelor este mai mare decît în alimente. În afară de aceasta, microelementele din apele minerale sînt mai ușor resorbite, fiindcă se găsesc în stare dizolvată. Prin urmare se poate afirma cu certitudine că din punctul de vedere al microelementelor, apele minerale sînt mai importante decît alimentele.

Ne vom ocupa cu următoarele microelemente: F, I, Br, Mn, Li, B, As și unele elemente grele (Cu, Zn, Mo etc.).

### Fluorul (F)

Fluorul este un element răspîdit în natură; se găsește în apă, în sol, în roci și în aer. În unele soluri se găsește în cantități mari, de ex. în solul regiunilor vulcanice.

\* Lucrare prezentată la Conferința națională de balneologie, Mangalia, 1961.

Conținutul în fluor al apelor minerale din țara noastră este destul de variabil; ape puternic fluorurate (peste 1,0 mg/l fluor) se întâlnesc însă rar.

Fluorul ca bioelement este cunoscut numai în ultimii 20—25 de ani. El este un element foarte toxic. Cazuri de toxicitate acută se cunosc de mult. În ultimii ani au fost observate și cazuri de toxicitate cronică. Persoanele care lucrează timp îndelungat în mediu de fluor, se îmbolnăvesc la un moment dat de osteoscleroză sau prezintă pete pe dinți. Fluorul are o acțiune specifică asupra protoplasmei, manifestată probabil prin precipitarea calciului în fluorură de calciu greu solubilă. Fluorul împiedică coagularea sângelui. În ultimii ani s-a dovedit că fluorul nu numai în cantități mari, ci și în cantități mici produce boli. O cantitate mare de fluor în apele potabile cauzează pete pe dinți, iar o cantitate mai mică de o zecime de mg/l, favorizează caria dentară, ceea ce înseamnă că starea normală a dinților este condiționată de cantitatea de fluor din organism.

În R.P.R. cele mai multe ape minerale au un conținut în fluor sub 1 mg/l, și chiar sub 0,5 mg/l; nu am găsit decât câteva ape care conțin peste 1 mg/l fluor. Apele minerale carbogazoase cele mai bogate în fluor se găsesc în Regiunea Mureș-Autonomă Maghiară, în regiunile vulcanice ale Munților Căliman (la Bilbor, Borsec). În tabelul nr. 1 dăm conținutul în fluor al apelor minerale analizate de noi.

#### Iodul (I)

Rolul fiziologic al iodului nu este încă definitiv stabilit, dar se știe cu siguranță că acest element este indispensabil bunei funcționări a organismului. S-a dovedit că iodul din apele minerale este mai activ decât sărurile de iod sintetice. Se presupune că el este activat de ceilalți ioni prezenți în apă. Se cunosc câțiva ioni (de calciu și fluor) care sînt antagoniști ai iodului, dar nu se cunosc precis ionii care îl activează.

Unii autori au constatat că apele sărate denumite ape fosile sau veterice, care însoțesc petrolul și gazul metan, se caracterizează totdeauna printr-un conținut considerabil în iod (de ex. la Singeorgiul de Mureș, Ogra). Prezența constantă a iodului în aceste ape este de origine organică, derivind din macrofauna și macroflora lagunelor de odinioară. Contrar acestor ape fosile, apele sărate de suprafață (Sovata, Idec) sînt sărate în iod, din cauza că masivele de sare de origine terțiară nu conțin acest element.

Apele minerale din alte regiuni conțin iod în cantitate variabilă, fapt care este în strînsă legătură cu conținutul în hidrocarbați (de ex. apele minerale din Covasna, Malnaș, Bodoc etc.).

Se consideră iodurate acele ape minerale, care conțin mai mult de 1 mg/l de iod. Numai câteva din apele minerale analizate de noi (cca 200) au un conținut în iod ridicat. În tabelul nr. 2 sînt trecute apele minerale al căror conținut în iod este apreciabil.

#### Bromul (Br)

Bromul, la fel ca iodul este răspîndit pretutindeni în natură. Apa mărilor are un conținut în brom apreciabil (cca 50 mg/l). El se găsește într-o cantitate de 1.500 ori mai mare decît iodul.

Rolul fiziologic al bromului nu se cunoaște încă precis. Unii cercetători consideră bromul drept un catalizator anorganic, alții susțin că are un rol puțin important. S-a observat că în urma schimbărilor psihice cantitatea de brom în sînge scade simțitor. Apele minerale cu un conținut ridicat în brom au o acțiune sedativă. Se consideră bromurate, apele care conțin cel puțin 5 mg/l brom. Astfel de ape minerale sînt destul de rare printre cele analizate de noi, dar dat fiind faptul că bromul se poate acumula în organism trebuie să se ia în considerație și apele minerale cu un conținut mai mic în brom. Din analizele efectuate rezultă că în general în apele minerale cantitatea de brom este de 2—5 ori mai mare decît cea de iod. În tabelul nr. 3 am trecut apele minerale care conțin brom în cea mai mare cantitate.

#### Manganul (Mn)

Manganul poate fi găsit atît în organismele vegetale, cît și în cele animale. După unii autori lipsa manganului în organism produce sterilitate la animalele de experiență

Tabelul nr. 1.

Conținutul în fluor al apelor minerale studiate

Nr. crt.	Denumirea izvorului	Conținutul în fluor mg/kg
1.	Izvorul Bici, Bilbor	3,988
2.	Izvorul Sasca, Bilbor	2,194
3.	Izvorul Filipescu, Bilbor	2,193
4.	Izvorul Crișan, Borsec	1,496
5.	Izvorul Kossuth, Borsec	1,493
6.	Izvorul Huruba, Bilbor	1,395
7.	Izvorul Ileana, Tușnad-băi	1,082
8.	Izvorul P. Curie, Borsec	0,998
9.	Fintina sărată, Săbed	0,991
10.	Izvorul 6 Martie, Borsec	0,947
11.	Izvorul Cucu Vasile, Bilbor	0,917
12.	Baia sărată, Gănești	0,893
13.	Izvorul nr. 5, Tușnad-băi	0,841
14.	Izvorul Bălcescu, Borsec	0,798
15.	Izvorul Dobreanu, Bilbor	0,744

Tabelul nr. 2.

Conținutul în iod al apelor minerale studiate

Nr. crt.	Denumirea izvorului	Conținutul în iod mg/kg
1.	Apa sărată, Singeorgiul de Mureș	6,400
2.	Apa minerală arsenioasă nr. 2, Covasna	4,735
3.	Izvorul Árpád 2, Covasna	3,828
4.	Izvorul sărat Băile Bálványos (Turia)	3,100
5.	Apa minerală arsenioasă nr. 1, Covasna	3,096
6.	Apa minerală arsenioasă nr. 3, Covasna	2,906
7.	Izvorul Maria, Malnaș-băi	1,755
8.	Apa minerală sărată din pirăul Covasna.	1,574
9.	Izvorul Perla, Bodoc	1,455
10.	Bazinul băi calde (sărat) Băile Bálványos (Turia)	1,311
11.	Fintina din Str. Tóth nr. 13, Covasna	0,971

Tabelul nr. 3.

Conținutul în brom al apelor minerale studiate

Nr. crt.	Denumirea izvorului	Conținutul în brom mg/kg
1.	Apa sărată, Singeorgiul de Mureș	90,200
2.	Izvorul Árpád 2, Covasna	14,556
3.	Apa sărată nr. 1, Băile Idec	10,158
4.	Apa sărată nr. 2, Băile Idec	9,815
5.	Izvorul Maria, Malnaș-băi	7,431
6.	Fintina din Str. Tóth nr. 5, Covasna	7,097
7.	Izvorul Árpád 1, Covasna	5,261
8.	Izvorul sărat Stațiunea Bálványos (Turia)	4,701
9.	Apa minerală nr. 4, Singeorz-Băi	4,539
10.	Apa minerală nr. 3, Singeorz-Băi	4,354
11.	Apa minerală nr. 5, Singeorz-Băi	4,291
12.	Izvorul Hankó 2, Covasna	4,241
13.	Apa minerală îmbuteliată, Covasna	4,152
11.	Fintina din Str. Tóth nr. 13, Covasna	3,940
15.	Izvorul Ileana, Tușnad-Băi	3,721
16.	Apa minerală nr. 6, (Hebe) Singeorz-Băi	3,489

Tabelul nr. 4.

Conținutul în mangan al apelor minerale studiate

Nr. crt.	Denumirea izvorului	Conținutul în mangan mg/kg
1.	Rodna, apă minerală din Valea Aneșului	13,49
2.	Rodna, apă minerală din Valea Ursului	12,50
3.	Rodna, apă minerală din Valea Vinului	11,18
4.	Sîngeorz-Băi, izvorul nr. 6	9,28
5.	Covasna, apă minerală de îmbuteliat	6,55
6.	Anies, apă minerală	6,02
7.	Sînsimion, apă minerală arteziană	3,63
8.	Turia, Băile Bálványos, baia roșie	2,75
9.	Coruid, apă minerală Dioi	2,75
10.	Tușnad-Băi, izvorul Băii nr. 1	2,62
11.	Tușnad-Băi, izvorul Mikes	2,40
12.	Tușnad-Băi, izvorul de lângă drum	2,31
13.	Turia, Băile Bálványos, izvorul băii calde	2,28
14.	Tușnad-Băi, izvorul Ileana	1,97
15.	Tușnad-Băi, izvorul Apor	1,98
16.	Turia, Sanatoriul TBC, apă acidă	1,90
17.	Lueta, izvorul Selters	1,65
18.	Turia, Sanatoriul TBC, apă sărată	1,44
19.	Șarul Dornei, apă minerală îmbuteliată	1,32
20.	Casin, izvorul Salutaris	1,04

Tabelul nr. 5.

Conținutul în litiu al apelor minerale studiate

Nr. crt.	Denumirea izvorului	Conținutul în mangan mg/kg
1.	Rodna, apă minerală din Valea Aneșului	35,20
2.	Turia, Băile Bálványos, apă sărată	13,53
3.	Turia, Sanatoriul TBC, apă sărată	11,62
4.	Slănic Moldova, izvorul nr. 704.	10,75
5.	Turia, Băile Bálványos, apă verde	9,43
6.	Casin, izvorul Salutaris	9,25
7.	Turia, Băile Bálványos, apă roșie	9,24
8.	Slănic Moldova, izvorul nr. 3	8,97
9.	Turia, izvorul Imola	6,13
10.	Aneș, apă minerală	5,71
11.	Malnaș, izvorul Maria	5,66
12.	Bodoc, izvorul Matild	5,30
13.	Ogra de Mureș, apă sărată	5,06
14.	Turia, Sanatoriul TBC, apă acidă	4,86
15.	Slănic Moldova, izvorul nr. 1/bis	4,67
16.	Luieta, Băile Chirui, izvorul de lângă cooperativă	3,15
17.	Rodna, Izvorul din Valea Ursului	3,76
18.	Lueta, Băile Chirui, livada Harghita	3,71
19.	Lueta, Băile Chirui, bazinul băii	3,46
20.	Luieta, Băile livada Harghita bazin	3,54

*Tabelul nr. 6.*  
Conținutul în acid metaboric al apelor minerale studiate

Nr. crt.	Denumirea izvorului	Conținutul în HBO <sub>2</sub> mg/kg
1.	Malnaș, izvorul Maria	885,24
2.	Covasna, izvorul Arpád II.	880,23
3.	Malnaș, izvorul Mioara	497,83
4.	Turia, Sanatoriul TBC, apă sărată	471,92
5.	Malnaș, izvorul Ileana	447,81
6.	Slănic Moldova, izvorul nr. 3	420,19
7.	Covasna, str. Tóth nr. 13	395,11
8.	Malnaș, izvorul principal	348,40
9.	Slănic Moldova, izvorul nr. 1/bis	308,14
10.	Bodoc, izvorul Matild	274,78
11.	Turia, băile Bálványos, apă sărată	220,46
12.	Covasna, str. Tóth nr. 28	218,01
13.	Singeorz-Băi, izvorul nr. 3	211,06
14.	Tușnad, izvorul Băii nr. 2.	209,51
15.	Covasna, izvorul Hankó I.	208,87
16.	Singeorz-Băi, izvorul nr. 5	202,43
17.	Singeorz-Băi, izvorul nr. 4	206,80
18.	Covasna, str. Petőfi nr. 32.	188,47
19.	Bodoc, izvorul Perla	149,30
20.	Covasna, izvorul Hankó II.	146,06
21.	Covasna, apă minerală îmbuteliată	140,91
22.	Tușnad, izvorul Băii nr. 1	119,65
23.	Tușnad, izvorul Ileana	119,51

*Tabelul nr. 7.*  
Conținutul în arsen al apelor minerale studiate

Nr. crt.	Denumirea izvorului	Conținutul în arsen mg/kg
1.	Șarul Dornei, apă minerală îmbuteliată	2,51
2.	Covasna, fântina arsenioasă, Valea Hankó	0,75
3.	Covasna, izvorul Hankó nr. 3	0,45
4.	Covasna, izvorul Hankó nr. 2	0,35
5.	Covasna, izvorul Arpád II.	0,34
6.	Covasna, izvorul Arpád nr. 1.	0,30
6.	Covasna, izvorul Arpád I.	0,23
7.	Covasna, izvorul din piață	0,18
9.	Casin, izvorul Repat	0,16
10.	Covasna, fântina arsenioasă nr. 3	0,16
11.	Borsec, izvorul Horea	0,11
12.	Turia, izvorul Imola	0,10

*Tabelul nr. 8.*  
Conținutul în urme de metale grele al apelor minerale studiate

Nr. crt.	Denumirea izvorului	Metale grele (calitativ)
1.	Singeorziul de Mureș, apă sărată	Cu
2.	Șarul Dornei, apă minerală îmbuteliată	Zn
3.	Singeorz-Băi, izvorul nr. 4	Zn
4.	Casin, izvorul „Piatra albă”	Zn
5.	Turia, Băile Bálványos, bazinul roșu	Zn
6.	Slănic Moldova, izvorul nr. 3 și 704	Mo
7.	Tulgheș, izvorul Nagyreze patak	Mo
8.	Singeorz-Băi, izvorul nr. 5	Mo
9.	Turia, Băile Bálványos, apă sărată	Mo+Cu
10.	Vatra Dornei, apă minerală	Zn+Mo

măsculine, sau pierderea instinctului de maternitate la cele feminine. Din aceste cercetări rezultă marea importanță a manganului în ce privește ereditatea. Ultimele cercetări arată ca manganul este indispensabil în metabolismul animalelor și plantelor. Din această cauză unii cecetători atribuie manganului proprietăți, care accentuează rolul fierului în hematopoeză. Organismul are nevoie de 6—8 mg mangan pe zi, cantitate ce nu poate fi asigurată prin alimentație. Întrucît manganul însoțește fierul cele mai multe ape minerale feruginoase conțin și mangan. Tabelul nr. 4 cuprinde apele minerale în care cantitatea manganului prezintă valori semnificative.

#### *Litiul (Li)*

Litiul este un element puțin răspîndit în natură față de sodiu și potasiu. În vecinătatea zăcămintelor de sare se găsește foarte rar. În schimb se întîlnește în cantități apreciabile în rocile sedimentare și eruptive, de unde se dizolvă. În apele minerale este o legătură strînsă între ionii de sodiu și cei de litu. Unul dintre cele mai importante efecte biologice ale litiului este capacitatea lui de a dizolva acidul uric. O apă minerală se socotește terapeutică dacă conține cel puțin 1 mg/l de litu. Tabelul nr. 5 cuprinde datele referitoare la conținutul în litiu al apelor minerale analizate.

#### *Acidul metabolic ( $HBO_2$ )*

Cu toate că borul este prezent în organism totdeauna, rolul său biologic nu este încă bine cunoscut. Sub influența acidului boric se intensifică metabolismul grăsimilor și funcțiunea glandei tiroide, ceea ce duce la slăbirea organismului. Borul se găsește în cantități mai mari în regiunile vulcanice, fapt care explică prezența lui în apele minerale. Sînt considerate borice, apele care au un conținut de cel puțin 5 mg/l. În țara noastră găsim ape minerale alcalice, al căror conținut în acid boric depășește de mai multe sute de ori cantitatea aceasta, situîndu-se astfel pe primul loc chiar pe scară mondială. Tabelul nr. 6. cuprinde apele minerale al căror conținut în acid boric este mai mare de 100 mg/l.

#### *Arsenul (As)*

Arsenul este prezent atât în lumea organică, cît și în cea anorganică în cantități minime. Rolul arsenului în organism nu este încă în întregime elucidat, dar se știe că în cantitate mare împiedică activitatea enzimelor. Arsenul acționează contrar borului, încetinînd metabolismul oxidării și ca rezultat survine îngrășarea organismului. Acțiunea biologică a arsenului este accentuată de fier și astfel în asociere cu acesta dă rezultate bune în combaterea anemiei. Dacă apele minerale au în compoziția lor mai mult de 0,7 mg/l arsen, se consideră arsenioase. Pe teritoriul țării noastre se întîlnește rar ape arsenioase. Tabelul nr. 7. cuprinde date referitoare la conținutul în arsen al apelor studiate de noi.

#### *Metale grele (bioelemente)*

Aceste elemente se găsesc în număr foarte mare în apele minerale și în nămoluri. Bioelementele pot fi absorbite de organism prin peretele intestinal și prin piele, deci cu ocazia curei de băut și a băilor. Ajungînd în organism, aceste elemente se vor lega de unele substanțe proteice, iar acțiunea lor se multiplică. Insulina, hormonul gonadotrop, carboanhidraza, fosfataza, sînt substanțe proteice care conțin zinc. Datorită faptului că substanțele proteice care conțin metale au o mare importanță biologică, ele sînt numite și vitamine anorganice indispensabile vieții ca și vitaminele veritabile. În această categorie amintim Cu, Zn, Co, Ni, Ag, Mo etc. Unele au acțiune antidiabetică datorită prezenței Cu, Zn, Ti etc. Acțiunea antianemică a apelor minerale se explică prin conținutul lor în Fe, Cu, Mo, As, Co. Tabelul nr. 8 ilustrează unele rezultate obținute de noi în studiul elementelor grele ce se găsesc în urme.

*Sosit la redacție: 18 iunie 1962.*