

## Artículo Original

## Estudio químico del agua termal de San Antonio de Putina-Puno durante las estaciones del año

## Chemical study of the San Antonio de Putina-Puno thermal water during the seasons of the year

José A. Llahuilla Q. <sup>1</sup>, Jorge L. Arroyo A. <sup>2</sup><sup>1</sup>Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Laboratorio de Toxicología y Química Legal. Lima, Perú.<sup>2</sup>Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Medicina, Instituto de Investigaciones Clínicas. Lima, Perú.

## Resumen

Las aguas termominerales son usadas tradicionalmente por la población peruana para diversas enfermedades. **Objetivo:** Determinar y comparar los componentes químicos del agua termal de San Antonio de Putina-Puno durante las estaciones del año 2017. **Materiales y métodos:** Diseño no experimental, realizado según las recomendaciones incluidas en el apartado 1060B de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater en su 21 edición, Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC) y Norma US (EPA). Se determinaron concentraciones de los metales por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) y los no metales por cromatografía iónica (EPA 300.1993 rev.2.1) se aplicó el ANOVA considerando el  $p < 0.05$  para la significancia. **Resultados:** Se analizaron 52 componentes químicos en cada estación del año, y los más importantes son el promedio de sodio 1604 mg/L, cloruro 1,829.83 mg/L sulfato 763.97 mg/L y potasio 74.92 mg/L : la concentración media del total de los componentes químicos en verano (85.23 mg/L), otoño (83.7mg/dL), invierno (84.12mg/dL) y primavera (82.67 mg/L), no se encontraron diferencias significativas entre los valores de cada estación. **Conclusiones:** El agua termal de San Antonio de Putina-Puno tiene elementos químicos con la concentración más elevada de sodio, potasio cloruro, sulfato y durante las cuatro estaciones del año presentan la mayor concentración media en verano y la menor concentración media en primavera.

**Palabras clave:** Agua termo mineral; químico; estación; ICP-MS.

## Abstract

Thermomineral waters are traditionally used by the Peruvian population for various diseases. **Objective:** To determine and compare the chemical components of the thermal water of San Antonio de Putina-Puno during the seasons of 2017. **Materials and methods:** non-experimental design, carried out according to the recommendations included in section 1060B of Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater in its 21 edition, Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC) and US Standard (EPA). Metal concentrations were determined by Inductively Coupled Mass Spectrometry (ICP-MS) and nonmetals by ion chromatography (EPA 300.1993 rev.2.1) ANOVA was applied considering  $p < 0.05$  for significance. **Results:** 52 chemical components were analyzed in each season, and the most important are the average sodium 1604 mg / L, chloride 1,829.83 mg / L sulfate 763.97 mg / L and potassium 74.92 mg / L: the average concentration of total the chemical components in summer (85.23 mg / L), autumn (83.7mg / dL), winter (84.12mg / dL) and spring (82.67 mg / L), no significant differences were found between the values of each season **Conclusions:** San Antonio de Putina-Puno thermal water has chemical elements with the highest concentration of sodium,

## Correspondencia:

Nombre: José Antonio Llahuilla Quea

Correo: josellahuillaquea@gmail.com

Recibido: 29/10/2018

Aceptado: 06/11/2019

## Citar como:

Llahuilla, J., y Arroyo, J. (2019). Estudio químico del agua termal de San Antonio de Putina-Puno durante las estaciones del año. Ciencia e Investigación 2019 22(2):3-8.

© Los autores. Este artículo es publicado por la Ciencia e Investigación de la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Este es un artículo de acceso abierto, distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons Atribución - No Comercia \_Compartir Igual 4.0 Internacional. (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>) que permite el uso no comercial, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada.

potassium chloride, sulfate and during the four seasons of the year they have the highest average concentration in summer and the lowest average concentration in spring.

**Keywords:** Thermal mineral water; chemical; station; ICP-MS.

## INTRODUCCIÓN

Las aguas termominerales con potencial terapéutico constituyen una alternativa farmacológica de interés en el tratamiento de muchas enfermedades (gastrointestinales, biliodigestivas, reumáticas) <sup>(1)</sup>, de ahí la importancia de realizar estudios de los componentes del agua y su comportamiento durante el año 2017 con el propósito de detectar posibles variaciones. En la actualidad existe poca información acerca de las concentraciones de metales y no metales de las aguas termominerales empleadas en la medicina alternativa o tradicional, como es el caso del agua termomineral de San Antonio de Putina-Puno, que se distribuye ampliamente en las diversas zonas de la ciudad y que es de elevado consumo no sólo por los lugareños. Además, la Organización Mundial de la Salud sobre medicina Tradicional estableció, como recurso a tener en cuenta, el tratamiento de diversas afecciones por medio de las aguas termales, por considerar que se trata de una de las actividades de “salud” más importantes para mejorar lo que se denomina “calidad de vida.” <sup>2</sup> Por tanto resulta de especial interés evaluar la concentración de los metales y no metales con potencial terapéutico para el ser humano. El objetivo de este trabajo fue determinar y comparar las concentraciones de los componentes químicos del agua termal de San Antonio de Putina Puno en las estaciones del año.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se recolectó la muestra de agua de la fuente termal Huayna Putina, a una altitud de 3,810 m.s.n.m. 14°54'40" latitud sur y 69° 51'57" longitud oeste del meridiano de

Greenwich de San Antonio de Putina-Puno. Para conservar y evitar su descomposición se transportó a una temperatura de 4-8°C hacia el laboratorio. <sup>3,4</sup> Para realizar los análisis se siguió principalmente las técnicas de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater en su 21 edición (SM). Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists(AOAC), y Norma US (EPA) <sup>5</sup> Para determinar metales totales se realizó por el método de espectrofotometría de masas ICP-MASAS, en el laboratorio SGS del Perú utilizando los estándares correspondientes, <sup>6</sup> los aniones (cloruros, sulfatos) por cromatografía de intercambio iónico <sup>7</sup> EPA 300.1993 rev. 2.1. y el Sulfuro de hidrogeno indisociable por Espectrofotometría, UV visible, EW\_APHA4500S-2BCD. <sup>5</sup> La descripción de variables se expresa en medias y desviación estándar; la comparación estadística de grupos, mediante ANOVA de una vía seguido de una prueba post-hoc de Tukey, se consideró significativo con un  $p < 0,05$  al intervalo de confianza de 95%. Se utilizó el programa estadístico SPSS versión 17.

## RESULTADOS

Ver las Tablas 1-3 y Figura 1. En Tabla 4 se puede apreciar los resultados del análisis que se realizó de las aguas termales de san Antonio de Putina durante las cuatro estaciones del año.

## DISCUSIÓN

Las fuentes termales se deben a factores geológico tectónicos, focos magmáticos y a la subducción de la Placa de Nasca, por efecto del gradiente geotérmico las compo-

**Tabla 1.** Análisis de metales totales por el método ICP-MS, durante las cuatro estaciones del año 2017, del agua termal de San Antonio de Putina Puno.

METALES TOTALES	UNIDAD	LD	M1	M2	M3	M4
			verano	otoño	primavera	invierno
Aluminio Total	mg/L	0.001	0.036	<0.001	<0.001	<0.001
Antimonio Total	mg/L	0.00567	0.0064	0.00567	0.00517	0.00525
Arsénico Total	mg/L	0.00003	0.04828	0.05111	0.04766	0.04952
Bario Total	mg/L	0.0001	0.0382	0.0383	0.0381	0.0381
Boro Total	mg/L	0.002	46.319	45.589	47.089	46.582
Cadmio Total	mg/L	0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
Calcio Total	mg/L	0.003	231.731	225.329	222.03	221.076
Cesio Total	mg/L	0.0001	2.5766	2.6632	2.6111	2.6832
Cobalto Total	mg/L	0.00001	0.00039	0.00038	0.00041	<0.00001
Estroncio Total	mg/L	0.0002	6.1224	5.7701	5.8301	5.7201
Germanio Total	mg/L	0.0002	0.0111	0.0108	0.0113	0.0107
Litio Total	mg/L	0.0001	22.3266	22.0742	21.9013	20.9051
Magnesio Total	mg/L	0.001	52.593	53.643	52.985	53.876

METALES TOTALES	UNIDAD	LD	M1	M2	M3	M4
			verano	otoño	primavera	invierno
Manganeso Total	mg/L	0.00003	0.20385	0.18846	0.18397	0.09197
Mercurio total	mg/L	1	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
Molibdeno Total	mg/L	0.00002	0.00452	0.00402	0.00401	0.00393
Plomo Total	mg/L	0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
Potasio Total	mg/L	0.04	78.2	75.59	71.42	74.49
Rubidio Total	mg/L	0.0003	0.2785	0.2612	0.2607	0.2564
Selenio Total	mg/L	0.0004	0.0025	0.0022	0.0029	0.0021
Silice Total *	mg/L	0.09	44.73	44.82	45.1	46.55
Silicio Total	mg/L	0.04	20.91	20.95	21.08	21.76
Sodio Total	mg/L	0.006	1,639.26	156,969	1,601.86	1,608.82
Talio Total	mg/L	0.00002	0.00033	0.00032	0.00032	0.00026
Titanio Total	mg/L	0.0002	0.0238	0.0227	0.0217	0.022

Tabla 2. Valores estadísticos de los resultados de metales del agua termal de San Antonio de Putina Puno en, mg/L según las estaciones del año 2017.

Estación	Estadístico	P
Verano	Media	85.8169
	Mediana	0.0483
	Mínimo	0
	Máximo	1639.26
Primavera	Media	82.6682
	Mediana	0.0511
	Mínimo	0
	Máximo	1569.69
Otoño	Media	83.6994
	Mediana	0.0477
	Mínimo	0
	Máximo	1601.86
Invierno	Media	84.1178
	Mediana	0.0495
	Mínimo	0
	Máximo	1608.82

\*P>0,05 no existe diferencias significativas en las variaciones de las concentraciones de los metales durante las cuatro estaciones del año 2017. según la Prueba de Kruskal Wallis<sup>8</sup>

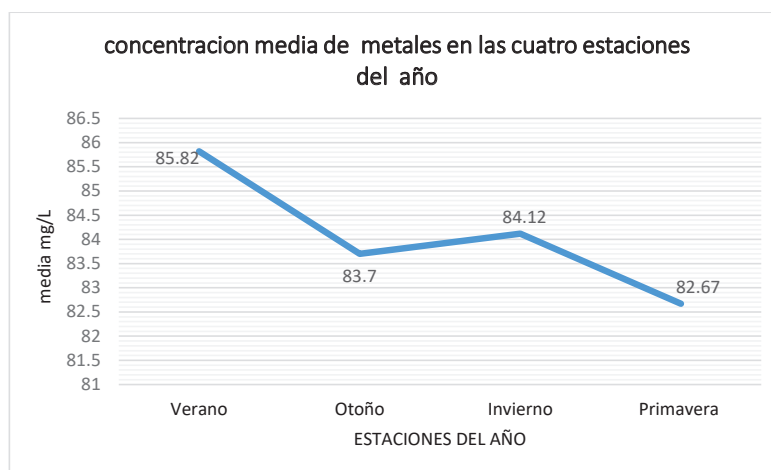


Figura 1. Representa la variación de la concentración media de los metales totales del agua termal de San Antonio de Putina-Puno, en las estaciones del año 2017 siendo la mayor en verano y la menor en primavera.

**Tabla 3.** Análisis de los, aniones y gas del agua termal de San Antonio de Putina Puno, durante las estaciones del año 2017.

Parámetro	Referencia	Unidad	LD	M1	M2	M3	M4
				verano	otoño	primavera	invierno
Sulfuro de hidrógeno indisociable	EW_APHA4500S2BCDH	mg/L	0.0004	<0.0004	<0.0004	<0.0004	<0.0004
<b>aniones</b>							
Cloruro	EW_EPA300_0	mg/L	0.025	1,753.60	1,868.16	1,833.74	1,863.80
sulfatos	EW_EPA300_0	mg/L	0.01	728.45	781.87	766.34	779.23

**Tabla 4.** promedio y los miliequivalentes de los cationes, aniones durante los cuatro estaciones del año 2017 del Agua Termal de San Antonio de Putina-Puno.

Cationes	mg/L	meq/L	% meq	Aniones	mg/L	meq/L	% meq
Na <sup>+</sup>	1,604,91	69,78	77,1	Cl <sup>-</sup>	1,829.83	51.62	72
K <sup>+</sup>	74,925	1,94	2,14	F <sup>-</sup>		0	0
Li <sup>+</sup>	21,8	3,15	3,47	Br <sup>-</sup>		0	0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		0	0	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		0	0
Ca <sup>++</sup>	225,04	11,23	12,41	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>		0	0
Mg <sup>++</sup>	53,27	4,39	4,85	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		0	0
Ba <sup>++</sup>		0	0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	0	0
Sr <sup>++</sup>		0	0	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	763.97	15.91	22.18
Zn <sup>++</sup>		0	0	HS <sup>-</sup>		0	0
Fe <sup>++</sup>	0	0	0	PO <sub>4</sub> <sup>---</sup>		0	0
Suma cationes	1,979,94	90,49	100	Suma aniones	2,593.8	67.53	94.18

ciones mineralógicas de las rocas encajonantes presentan mayor contenido de calcio, bicarbonato y/o sulfato y las aguas al pasar hacia la superficie han sido influenciadas tanto por rocas sedimentarias y metamórficas, mostrando relaciones similares en sus composiciones geoquímicas e hidroquímicas.<sup>9</sup> Raimondi A.(1902), realizó el análisis químico de las aguas termales de San Antonio de Putina -Puno en donde reporta la presencia de sulfato de soda 0,2871 g, cloruro de sodio 3,1955 g entre otras<sup>10</sup>. la Municipalidad de San Antonio de Putina en el año 2000, solicitó al laboratorio SGS el análisis químico de cuatro muestras de agua y según el informe de ensayo O/L ECO-200625-A, reporta potasio 57.69 mg/L, sodio 1350 mg/L<sup>11</sup> Huamaní A. en su estudio realizado en el año 2001, menciona que “*las aguas termales y minerales de San Antonio de Putina son cloruradas sódicas y sulfatadas*”<sup>9</sup> Llahuilla J. en estudio de la evaluación químico toxicológico de litio encontró en el agua termal 15,95 mg/L de dicho elemento<sup>12</sup> Llahuilla J. en el año 2013 afirma que el agua termal de San Antonio de Putina Puno presenta sodio 1693,50, cloruro 1985,83 y sulfato 849.58 mg/L<sup>13</sup> sin embargo en nuestro estudio que se realizó se encontró sodio 1,829.83 mg/L de sulfato 763.9725 potasio 74,92 cloruro 1604 mg/L ,con respecto a los estudios anteriores las concentraciones de sodio se incrementaron en 26 % y potasio en 23 % a través del tiempo, sin embargo las concentraciones de sulfatos disminuyeron en 10 % y cloruros en 19 % disminuyendo a medida que va transcurriendo el tiempo, probablemente se dé por la degradación de las rocas volcánicas ígneas entre otras. En la tabla 1 se puede apreciar

los resultados de algunos metales totales por encima de los límites de detección (LD) de los 52 metales analizadas, durante las cuatro estaciones del año 2017, resaltando algunos metales de interés toxicológico arsénico, cadmio, mercurio, plomo sodio y potasio sin embargo al realizar las comparaciones de los valores en diferentes estaciones del año no hay diferencia significativa entre ellos. En la tabla 2 se puede observar que la media de los metales en la estación de verano es mayor y la media de los valores de los metales correspondientes a la primavera son más bajas y probablemente varíen con los movimientos telúricos, degradación de las rocas internas o en su defecto con las lluvias que arrastran minerales a la napa freática, sin embargo, esas diferencias no son significativas  $p > 0,005$ . En la figura 1 se observa que los promedios de las medias de las concentraciones tienen tendencia a disminuir, o la variación entre las estaciones del año sin embargo esa diferencia no es significativa  $p > 0.05$  y con respecto a los gases sulfuro de hidrogeno aniones como sulfatos y cloruros la variación es insignificante ver tabla 3. Además, en la tabla 4 se puede apreciar los valores de las concentraciones de los elementos químicos que indican la clasificación de las aguas y su equivalente químico de interés bioquímico y terapéutico considerando la concentración mayor de 1 g/L u 80 meq/L tiene aplicabilidad terapéutica<sup>14,15</sup>. Cuando un ion es mayor que 20 mEq /L, esto le da la clasificación al agua. Según la composición iónica predominante, las aguas minerales se clasifican en: aguas con cloruro de sodio aguas sulfatadas<sup>16,17</sup>.

## CONCLUSIÓN

El agua termal de San Antonio de Putina-Puno tiene elementos químicos con alta concentración de sodio, potasio cloruro y sulfato, durante las cuatro estaciones del año presentan la mayor concentración media en verano y la menor concentración media en primavera a su vez los miliequivalentes de los elementos químicos de alta concentración clasifican para la aplicabilidad terapéutica.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aguas termales: la alternativa natural y saludable para combatir el estrés durante las vacaciones citado 17 de setiembre del 2018, disponible en : <https://www.infobae.com/.../aguas-termales-la-alternativa-natural-y-saludable-para-co>.
2. Estrategia de la Organización Mundial de la Salud sobre medicina Tradicional 2013-2023 citado el 11 de febrero del 2019, disponible en: <http://apps.who.int/medicinedocs/documents/s21201es.pdf>.
3. Estadística poblacional de San antonio de Putina Puno [https://www.inei.gov.pe/media/MenuRecursivo/publicaciones.../Est/.../puno\\_21\\_3.xls](https://www.inei.gov.pe/media/MenuRecursivo/publicaciones.../Est/.../puno_21_3.xls).
4. Convenio N° 772-2017-INEI, citado el 17 de setiembre 2018 disponible en : <http://inei.inei.gov.pe/DOCUMENTOS/CV2017772.pdf>.
5. Maraver F. Armijo F. Vademecum II de aguas mineromedicinales españolas 1ra edición España 2010.
6. Espectrometría de Masas de Plasma (ICP-MS) Universidad de Burgos citado 13 de enero del 2019 disponible en <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/espectrometria/espectrometria-de-masas-de-plasma-icp-ms>.
7. Fundamento científico cromatografía iónica (aniones y cationes) citado el 16 de mayo del 2019, disponible en : [http://ftp.murciaeduca.es/programas\\_educativos/Nuevo1/LIBROET-SIA/23\\_analisis\\_de\\_aguas\\_cromatografa\\_inica\\_aniones\\_y\\_cationes.html](http://ftp.murciaeduca.es/programas_educativos/Nuevo1/LIBROET-SIA/23_analisis_de_aguas_cromatografa_inica_aniones_y_cationes.html).
8. Anova un factor y Kruskal-Wallis, citado 04 de febrero 2019 disponible en : [https://previa.uclm.es/profesorado/mdsalvador/58109/teoria/anova\\_un\\_factor-lectura.pdf](https://previa.uclm.es/profesorado/mdsalvador/58109/teoria/anova_un_factor-lectura.pdf).
9. Huamani H. Riesgo Volcánico e Hidrotermalismo en el Perú aguas minerales en el sur oriente del Perú (Dptos. Apurímac, Cuzco, Madre de Dios y Puno ) Boletín N° 24 mayo 2001, INGEMET Lima-Peru
10. Raimondi A. (1902), El Perú estudio mineralógico y geológico, sociedad geográfica de Lima Perú 1902 tomo IV p.357.
11. Aparicio R. informe de ensayo O/L ECO 200625-A análisis químico de las Aguas termales de San Antonio de Putina, SGS laboratorios del Peru SAC Callao Peru 2000 p.1-3.
12. Llahuilla J. 2007, Evaluación químico toxicológico de litio en la piscina termo medicinal de San Antonio de Putina (Puno) y en la orina de las personas que la utilizan Lima, 2007. Tesis (Químico Farmacéutico)-Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Farmacia y Bioquímica.
13. Llahuilla J. (2013) Efecto antioxidante y toxicidad aguda oral de las aguas termales de San Antonio de Putina Tesis (Mg. en Toxicología)-Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Farmacia y Bioquímica. Escuela de Post-Grado.
14. Yupanqui Torres (2006) Análisis fisicoquímico de fuentes de Aguas Termo minerales del Callejón de Huaylas [tesis maestría] Lima: Universidad Católica Facultad de Química.
15. Composición química de las aguas subterráneas naturales, citado 07-de enero 19, disponible en: [aguas.igme.es/igme/publica/libro43/pdf/lib43/1\\_1.pdf](http://aguas.igme.es/igme/publica/libro43/pdf/lib43/1_1.pdf).
16. Libros virtuales, [https://www.intramed.net/sitios/librovirtual8/pdf/8\\_05.pdf](https://www.intramed.net/sitios/librovirtual8/pdf/8_05.pdf)
17. Constantino M, Giuberti G, Garaglia M, Lombardi A, (2008), Posible Rol antioxidante de la Balneoterapia con agua mineromedicinal sulfurada-cloruro-bicarbonatada. vademécum II de las aguas mineromedicinales españolas editorial. ucm, com-plutense pág. 38.
18. Mineral and Thermal Water Classification citado 04 de febrero 2019, disponible en: <http://www.cicosped.it/en/inhalation-therapies/thermal-water-classification.html>.

**Conflicto de intereses:** Los autores declaran no tener conflictos de interés.

**Fuente de financiamiento:** Autofinanciado

