

# ANÁLISIS COMPARATIVO DEL CONTENIDO EN OLIGOELEMENTOS ESENCIALES DE DIFERENTES AGUAS ENVASADAS

OLIVER-RODÉS, BENITO Y BORRELL, ANTONIO

Laboratorio Dr. Oliver Rodés, Barcelona.

## RESUMEN

Se ha realizado el estudio de los niveles de oligoelementos esenciales presentes en aguas envasadas españolas. Consideramos oligoelementos esenciales a los siguientes: Co, Cu, Cr, F, I, Fe, Mn, Mo, Se y Zn, aunque actualmente se tiende a ampliar esta lista. Los oligoelementos que se encuentran con mayor frecuencia en aguas envasadas son F, Fe, Mn y Zn. La mayoría de ellos se han determinado mediante espectroscopia de absorción atómica, mientras que el F y el I se determinan mediante utilización de electrodos selectivos.

*Palabras clave:* oligoelementos, aguas envasadas

## RÉSUMÉ

On a réalisé l'étude des niveaux d'oligo-éléments essentiels présents dans les eaux de boisson embouteillées en Espagne. Les oligo-éléments essentiels considérés sont les suivants: Co, Cu, Cr, F, I, Fe, Mn, Mo, Se et Zn, bien que actuellement on tend à agrandir la liste. Les oligo-éléments essentiels qui se trouvent le plus souvent dans les eaux de boisson embouteillées sont: F, Fe, Mn et Zn. On a déterminé la plupart d'eux par spectrophotométrie d'absorption atomique, sauf le F et le I qui sont déterminés à l'aide d'électrodes spécifiques.

*Mots clef:* oligo-éléments, eaux de boisson embouteillées

## SUMMARY

The study of the essential trace elements levels in the Spanish bottled drinking-waters has been performed. We consider the essential trace elements the

next: Co, Cu, Cr, F, I, Fe, Mn, Mo, Se and Zn; although at present this list tends to be enlarged. The essential trace elements that we often find in drinking-waters are F, Fe, Mn and Zn. Most part of them have been determined by atomic absorption spectrometry, while F and I have been analysed using selective electrodes.

*Key words:* essential trace elements, bottled drinking-waters

## INTRODUCCIÓN

### Definición de oligoelementos

En hidrología, se definen generalmente los oligoelementos, microelementos o elementos traza como aquellas sustancias minerales que se encuentran en las aguas naturales, a una concentración inferior a 1 mg/L.

Desde un punto de vista geológico, las aguas que proceden de terrenos sedimentarios y arcillosos suelen ser ricas en oligoelementos, mientras que en las que emergen a través de areniscas y rocas graníticas se encuentran en cantidades inferiores.

De ellos se consideran oligoelementos esenciales aquellos que son imprescindibles para la vida del ser humano. Los humanos y animales necesitan un cierto número de esos oligoelementos para efectuar un crecimiento adecuado y desarrollar su función biológica. Entre los microminerales u oligoelementos esenciales para el ser humano se encuentran: Co, Cu, Cr, F, I, Fe, Mn, Mo, Se y Zn.

Los oligoelementos se presentan en los tejidos a unas determinadas concentraciones o "valores normales", para desempeñar sus funciones biológicas en el organismo.

Si la concentración es más alta de lo normal, el elemento puede tener propiedades tóxicas. Algunos elementos, por ejemplo, el Hg, sólo se caracterizan por sus efectos tóxicos.

De otros oligoelementos se desconoce si son esenciales *per se* o bien, están presentes accidentalmente en el organismo, aunque actualmente se tiende a incluirlos en este grupo. Entre ellos podemos citar: Si, V y Ni.

Otros oligoelementos como el As, Al, Sn, Pb, etc. son actualmente objeto de minuciosos estudios para investigar su posible esencialidad.

### Oligoelementos en aguas envasadas

Existe una gran diversidad de opiniones referentes a qué oligoelementos se podrían considerar esenciales o cuáles son tóxicos, lo que es un magnífico ejemplo del enunciado de Paracelso según el que "la dosis hace al veneno".

La Legislación vigente actualmente (R.D. 1138/1990 y R.D. 1164/1991 Anexo D) considera como sustancias tóxicas los siguientes: As, Be, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se y V. En este trabajo nos referimos al estudio de los oligoelementos esenciales definidos previamente en el apartado anterior, incluyendo algunos de los que la Legislación señala como tóxicos indicando para cada uno de ellos la concentración máxima admisible.

Los oligoelementos esenciales que se pueden encontrar en aguas envasadas se exponen en la Tabla I junto con su función bioquímica.

| Tabla I. Oligoelementos esenciales y su función bioquímica. |                                                                   |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Oligoelemento esencial                                      | Función bioquímica                                                |
| Co                                                          | Componente de la vitamina B12                                     |
| Cu                                                          | Grupo prostético de la citocromo oxidasa                          |
| Cr                                                          | Regulación del consumo de glucosa                                 |
| F                                                           | Formación adecuada de huesos y dientes                            |
| I                                                           | Componente de hormonas tiroideas                                  |
| Fe                                                          | Grupo prostético de hemoenzimas                                   |
| Mn                                                          | Cofactor de la arginasa y otras enzimas                           |
| Mo                                                          | Cofactor de la xantina oxidasa                                    |
| Se                                                          | Cofactor de la glutatión peroxidasa                               |
| Zn                                                          | Cofactor de deshidrogenasas, DNA polimerasa y anhidrasa carbónica |

El Cu suele presentarse en las aguas minerales a concentraciones relativamente bajas. Su aumento puede ser debido a contaminación producida por la corrosión del interior de las tuberías de cobre. Las concentraciones de Cu en agua potable son muy bajas y normalmente no superan algunos  $\mu\text{g/L}$ .

El Cr procede de la disolución de rocas y de sus minerales y en general se encuentra en pequeñas cantidades presentándose en las formas tri y hexavalente.

En aguas minerales, la concentración de F es normalmente inferior a 1,5  $\text{mg/L}$  aunque en regiones ricas en minerales con F puede llegar a ser de 25  $\text{mg/L}$ .

El I se encuentra de forma escasa e irregular en la corteza terrestre. En el organismo humano tiende a concentrarse en la glándula tiroidea. Se puede encontrar en aguas de bebida.

El Fe es uno de los metales más abundantes de la corteza terrestre. Se encuentra disuelto en las aguas procedente de la descomposición de las piritas, o disuelto en forma de bicarbonato, a concentraciones que varían entre 0,5 y 50  $\text{mg/L}$ .

La geoquímica del Mn es semejante a la del hierro, aunque siempre figura en concentraciones más bajas. En general, el Mn acompaña al Fe en las aguas minerales.

El Zn también se presenta en cantidades muy pequeñas, si bien algo superiores en aguas sulfatadas. El contenido en Zn de aguas de superficie y de aguas subterráneas generalmente no supera los 0,01 y 0,05  $\text{mg/L}$  respectivamente.

El Co procede de la disolución y alteración de rocas, fundamentalmente eruptivas. Los contenidos de cobalto de las aguas naturales son nulos o muy bajos y siempre inferiores a 10  $\mu\text{g/L}$ .

Los niveles de Mo en las aguas de bebida normalmente son inferiores a 10  $\mu\text{g/L}$ .

El Se también se encuentra en muy baja concentración en la Naturaleza y repartido de forma irregular, como el I. En las aguas de bebida normalmente no supera los 10  $\mu\text{g/L}$ .

## RESULTADOS

**Presencia de oligoelementos esenciales en Aguas Minerales Naturales, Aguas de Manantial y Aguas Potables Preparadas en España**

Tabla 2. OLIGOELEMENTOS ESENCIALES EN AGUAS ENVASADAS

| Nº muestra | F (mg/L) | I (mg/L) | Fe (mg/L) | Mn (mg/L) | Zn (µg/L) | Co (µg/L) | Cu (µg/L) | Mo (µg/L) | Cr (µg/L) | Se (µg/L) |
|------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1          | 0,40     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 2          | --       | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 3          | 1,60     | --       | 0,120     | 0,040     | 540       | --        | --        | --        | --        | --        |
| 4          | 0,30     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 5          | --       | --       | --        | --        | --        | --        | 27        | --        | --        | --        |
| 6          | --       | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 7          | 0,10     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 8          | --       | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 9          | 0,10     | --       | --        | --        | 70        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 10         | --       | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 11         | --       | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 12         | --       | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 13         | --       | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 14         | 0,60     | --       | 0,050     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 15         | --       | --       | 0,100     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 16         | 0,50     | --       | 1,420     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 17         | 4,60     | --       | 1,440     | 0,040     | --        | --        | 105       | --        | --        | --        |
| 18         | 1,50     | --       | 0,020     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 19         | --       | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 20         | 0,11     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 21         | --       | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 22         | 0,60     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 23         | 0,50     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 24         | 0,30     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 25         | 0,10     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 26         | 0,27     | --       | 0,030     | 0,480     | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 27         | 0,22     | --       | --        | 0,240     | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 28         | 1,30     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 29         | 0,90     | --       | 0,040     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 30         | 0,50     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 31         | 0,50     | --       | --        | --        | 10        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 32         | --       | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 33         | --       | --       | 0,040     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |

Tabla 2 (continuación). OLIGOELEMENTOS ESENCIALES EN AGUAS ENVASADAS

| Nº muestra | F (mg/L) | I (mg/L) | Fe (mg/L) | Mn (mg/L) | Zn (µg/L) | Co (µg/L) | Cu (µg/L) | Mo (µg/L) | Cr (µg/L) | Se (µg/L) |
|------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 34         | 0,30     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 35         | --       | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 36         | 0,46     | --       | 0,250     | --        | 20        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 37         | 0,17     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 38         | 0,20     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 39         | 0,20     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 40         | 0,20     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 41         | 0,10     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 42         | 0,20     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 43         | 0,20     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 44         | 0,20     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 45         | 0,40     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 46         | 8,50     | --       | --        | 0,160     | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 47         | 0,24     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 48         | 0,20     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 49         | 2,30     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 50         | 13,00    | --       | 0,900     | 0,030     | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 51         | --       | --       | --        | 0,230     | 100       | --        | --        | --        | --        | --        |
| 52         | --       | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 53         | 0,40     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 54         | 3,40     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 55         | 0,70     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 56         | 0,60     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 57         | --       | --       | --        | 0,150     | --        | --        | 15        | --        | --        | --        |
| 58         | 0,20     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 59         | 1,80     | --       | 0,150     | --        | 50        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 60         | 0,70     | --       | --        | 0,030     | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 61         | 0,10     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 62         | 0,60     | --       | 0,520     | 0,090     | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 63         | 0,30     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 64         | 0,11     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 65         | 0,20     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 66         | 0,40     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |

Tabla 2. (continuación). OLIGOELEMENTOS ESENCIALES EN AGUAS ENVASADAS

| Nº muestra | F (mg/L) | I (mg/L) | Fe (mg/L) | Mn (mg/L) | Zn (µg/L) | Co (µg/L) | Cu (µg/L) | Mo (µg/L) | Cr (µg/L) | Se (µg/L) |
|------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 67         | 0,20     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 68         | 0,80     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 69         | 0,20     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 70         | 0,20     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 71         | 0,20     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 72         | 7,80     | --       | 0,180     | 0,020     | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 73         | 0,15     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 74         | 0,20     | --       | 0,034     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 75         | 0,30     | --       | 2,870     | 0,190     | 10        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 76         | 0,20     | --       | 0,100     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 77         | 0,20     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 78         | --       | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 79         | 0,20     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 80         | 0,20     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 81         | 0,20     | --       | 0,040     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 82         | 0,30     | --       | --        | --        | 10        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 83         | --       | --       | --        | 0,030     | --        | --        | 10        | --        | --        | --        |
| 84         | 0,30     | --       | 0,012     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 85         | 0,26     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 86         | 7,20     | --       | 0,340     | 0,026     | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 87         | 0,60     | --       | 0,300     | 0,030     | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 88         | 0,10     | --       | 0,060     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 89         | --       | --       | 0,015     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 90         | --       | --       | 0,016     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 91         | --       | --       | 0,011     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 92         | 0,10     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 93         | 0,33     | --       | --        | --        | 25        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 94         | 0,20     | --       | --        | --        | 21        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 95         | 0,20     | --       | 0,020     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 96         | 0,60     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 97         | 0,80     | --       | 0,016     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 98         | 0,30     | --       | 0,480     | 0,200     | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 99         | 2,10     | --       | 0,340     | 1,060     | --        | --        | --        | --        | --        | --        |

| Tabla 2. (continuación). OLIGOELEMENTOS ESENCIALES EN AGUAS ENVASADAS |          |          |           |           |           |           |           |           |           |           |
|-----------------------------------------------------------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| N° muestra                                                            | F (mg/L) | I (mg/L) | Fe (mg/L) | Mn (mg/L) | Zn (µg/L) | Co (µg/L) | Cu (µg/L) | Mo (µg/L) | Cr (µg/L) | Se (µg/L) |
| 100                                                                   | --       | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 101                                                                   | 0,17     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 102                                                                   | 0,30     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 103                                                                   | 0,10     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 104                                                                   | 1,00     | --       | 0,020     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 105                                                                   | 0,54     | --       | 0,050     | 0,050     | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 106                                                                   | 7,70     | 0,05     | 0,350     | 0,020     | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 107                                                                   | 3,00     | --       | 0,400     | 2,780     | 78        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 108                                                                   | 0,10     | --       | --        | --        | 24        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 109                                                                   | --       | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 110                                                                   | 0,30     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 111                                                                   | --       | --       | --        | --        | 10        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 112                                                                   | 1,00     | --       | 0,130     | 0,130     | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 113                                                                   | 0,20     | --       | 0,030     | --        | 10        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 114                                                                   | --       | --       | 0,010     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 115                                                                   | 0,10     | --       | 0,040     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 116                                                                   | 0,10     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 117                                                                   | 0,10     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 118                                                                   | 0,60     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 119                                                                   | 0,30     | --       | --        | 0,220     | 20        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 120                                                                   | 0,30     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 121                                                                   | --       | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 122                                                                   | 7,80     | --       | 0,070     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 123                                                                   | 7,30     | --       | 0,100     | 0,019     | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 124                                                                   | 0,50     | --       | --        | --        | 10        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 125                                                                   | 1,00     | --       | 0,010     | 0,020     | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 126                                                                   | 0,70     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 127                                                                   | 1,10     | --       | 0,020     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 128                                                                   | 2,00     | --       | 0,010     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 129                                                                   | 0,60     | --       | 0,010     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 130                                                                   | 2,90     | --       | 1,060     | 0,330     | --        | --        | --        | --        | --        | 9         |
| 131                                                                   | 0,10     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 132                                                                   | 0,10     | --       | 0,070     | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| 133                                                                   | 0,20     | --       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |



El Laboratorio Dr. Oliver Rodés, S.A. realiza los preceptivos análisis tipo "quinquenal" (R.D. 1164/1991, Art. 12.1.3.1.) de cerca del 90% de las aguas envasadas que se comercializan en España.

En estos análisis completos se lleva a cabo también la determinación de oligoelementos, incluidos en los Anexos C y D del R.D. 1138/1990.

Durante el período de tiempo comprendido entre 01.01.1996 y 30.06.2001, se han analizado 133 muestras de las que 109 (82%) son aguas minerales naturales, 16 (12%) son aguas de manantial y 8 (6%) son aguas potables preparadas.

De las 133 muestras analizadas, el oligoelemento que se encuentra con mayor frecuencia es el F (79,7%), el cual presenta un rango de valores entre 0,01 y 13 mg/L. En un 84,9% de los casos, se halla a concentraciones entre 0,1 y 1,5 mg/L. A continuación, 45 (33,8%) contienen el oligoelemento Fe, con unos valores que oscilan entre 0,01 y 2,87 mg/L. Cabe destacar que de ellas, 41 (91,1%) presentaron valores de Fe entre 0,01 y 1 mg/L. El Mn ocupa el tercer lugar con un 18,8%, con un valor mínimo y máximo de 0,019 y 2,78 mg/L. La mayoría de las muestras que lo contienen (92%), presentan unos valores entre 0,019 y 0,48 mg/L. El Zn se presenta en el 12% de las aguas analizadas, con unos resultados que varían entre 0,01 y 0,54 mg/L. La mayor parte de las aguas (68,8%), presentaron unos valores entre 10 y 25 µg/L.

Los restantes oligoelementos esenciales se encuentran presentes en alguna muestra puntual, o bien en concentraciones tan bajas que no se detectan mediante los métodos analíticos utilizados. De esta manera, el Cu se ha identificado en el 3% de las muestras, con unos valores entre 10 y 105 µg/L. El I se ha identificado solamente en una muestra, con una concentración de 0,05 mg/L. En el caso del Se, se ha identificado únicamente en una de las muestras, a una concentración de 9 µg/L, por debajo de la concentración máxima admisible (10 µg/L).

No se ha encontrado ninguna muestra que presente Cr (límite de cuantificación: 5 µg/L). En el caso del Co y el Mo, no se ha identificado ninguna muestra que los contenga, al menos en cantidades superiores a 100 y 200 µg/L, respectivamente, que son los límites de cuantificación de la técnica utilizada. No puede descartarse su presencia, aunque en todo caso se encontrarían en cantidades muy pequeñas.

En la Tabla 2 se detallan los resultados obtenidos para cada oligoelemento esencial en las diferentes muestras analizadas.

## MÉTODOS

En aguas envasadas, los elementos Cr, Cu, Fe y Mn se analizan habitualmente mediante espectroscopia de absorción atómica con cámara de grafito.

El Co y el Zn se determinan normalmente mediante espectroscopia de absorción atómica con atomización por llama. La llama se obtiene mediante la utilización de aire y acetileno.

El Mo se determina por absorción atómica con atomización por llama obtenida por aire y óxido nítrico.

El Se se analiza por generador de hidruros y el hidruro es purgado de forma continua con argón a un espectrofotómetro de absorción atómica.

Los límites de cuantificación, utilizando las técnicas descritas anteriormente son los siguientes:

**Tabla 3. Determinación de oligoelementos mediante absorción atómica**

| Elemento | Límite de cuantificación (µg/L) |
|----------|---------------------------------|
| Co       | 100                             |
| Cr       | 5                               |
| Cu       | 10                              |
| Fe       | 10                              |
| Mn       | 5                               |
| Se       | 5                               |
| Mo       | 200                             |
| Zn       | 50                              |

Tanto la cámara de grafito como la llama de aire-acetileno se pueden aplicar indistintamente para analizar los elementos anteriores. La cámara se utiliza cuando se requiere detectar niveles inferiores.

El F y el I se determinan mediante potenciometría utilizando electrodos selectivos y sus límites de cuantificación son los siguientes:

**Tabla 4. Determinación de oligoelementos mediante absorción atómica**

| Elemento       | Límite de cuantificación (µg/L) |
|----------------|---------------------------------|
| F <sup>-</sup> | 200                             |
| I              | 50                              |

El F también se puede determinar mediante cromatografía iónica con un límite de cuantificación de 0,1 mg/L.

## LEGISLACIÓN

La legislación vigente en relación a los oligoelementos en aguas envasadas es el *Real Decreto 1164/1991, de 22 de julio, por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria para la elaboración, circulación y comercio de aguas de bebida envasadas* (BOE 26 julio 1991) armonizado con la *Directiva 80/777/CEE del Consejo, de 15 de julio de 1980, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre explotación y comercialización de aguas minerales naturales* (DOCE 30 agosto 1980).

Este R.D. en su Anexo I: *Características exigidas a los diferentes tipos de aguas*, remite para su cumplimiento a los Anexos B, C y D del *Real Decreto 1138/1990, de 14 de setiembre, por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público* (BOE 20 setiembre 1990).

Dichos Anexos fijan los "caracteres físico-químicos", los "caracteres relativos a sustancias no deseables" y los "caracteres relativos a las sustancias tóxicas". Entre los parámetros considerados se incluyen parte de los oligoelementos esenciales: Cr, Fe, F, Mn y Se. En el caso del Cu y el Zn recomienda un nivel guía pero no fija una concentración máxima admisible. En cambio, la Legislación no fija máximos para el Co, I y Mo, quizás por su escasa presencia en las aguas de bebida.

Sin embargo, en un reciente proyecto de nuevo R.D. para aguas envasadas, que sustituirá al R.D. 1164/1991, se establece una nueva relación de "parámetros químicos" en la que la concentración máxima admisible para diferentes oligoelementos queda fijada, tal como establece la *Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano* (DOCE 5 diciembre 1998).

Los límites respecto a los oligoelementos esenciales son idénticos a los anteriores, excepto para el caso del Cu quedando fijado su "valor paramétrico" (valor máximo).

En la Tabla 5 se compara el actual R.D. con la citada Directiva Europea.

Finalmente, la constante tendencia a reducir la concentración máxima admisible de determinadas sustancias en las aguas en relación a su posible efecto contraproducente a la salud del consumidor, en muchos casos consecuencia del llamado "Principio de Precaución", ha afectado directamente al concepto tradicional de Agua Mineral Natural.

En efecto, cada una de las aguas minerales naturales ha sido estudiada particularmente y declarada como tal, y por tanto apta para el consumo, sin limitaciones en cuanto a su contenido en sustancias minerales disueltas.

**Tabla 5. Límites de la Legislación actual para aguas envasadas y de la nueva Directiva Europea respecto a los diferentes oligoelementos esenciales**

| Elemento | Según R.D. 1164/1991           |          | Según Directiva Europea |          |
|----------|--------------------------------|----------|-------------------------|----------|
|          | Concentración máxima admisible | Unidades | Valor paramétrico       | Unidades |
| Co       | --                             |          | --                      |          |
| Cr       | 50                             | µg/L     | 50                      | µg/L     |
| Cu       | --                             |          | 2,0                     | mg/L     |
| F        | (8-12°C) 1500                  | µg/L     | 1,5                     | mg/L     |
|          | (25-30°C) 700                  |          |                         |          |
| Fe       | 200                            | µg/L     | 200                     | µg/L     |
| I        | --                             |          | --                      |          |
| Mo       | --                             |          | --                      |          |
| Mn       | 50                             | µg/L     | 50                      | µg/L     |
| Se       | 10                             | µg/L     | 10                      | µg/L     |
| Zn       | --                             |          | --                      |          |



Esta situación llevó a la Comunidad Económica Europea a publicar la nueva *Directiva 96/70/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 28 de octubre de 1996 por la que se modifica la Directiva 80/777/CEE del Consejo relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre la explotación y comercialización de aguas minerales* (DOCE 23 noviembre 1996). En ella se expone que se permite la separación de elementos inestables (hierro, manganeso, azufre), así como otros "no deseados" (arsénico y otros) mediante sistemas físicos que no alteren la composición fundamental del agua en lo que respecta a sus componentes esenciales.

Estos tratamientos estarán sujetos a estrictos controles que quedan todavía para concretar en otra Directiva Europea, actualmente en preparación, que fijará además menciones obligatorias en el etiquetado y determinará definitivamente el listado de parámetros que quedarán limitados en las aguas minerales naturales.

Otros elementos traza considerados como oligoelementos esenciales según algunos autores, presentes en las aguas envasadas.

Como ya se ha comentado en el primer apartado de este trabajo, existen una serie de elementos que podrían funcionar como oligoelementos esenciales, aunque se discute todavía hoy su esencialidad o indispensabilidad. Las aguas envasadas tienen cantidades importantes de algunos de ellos, por lo que no se puede descartar que afecten de una forma directa a la salud de la persona. Estos son: Al, As, B, Ba, Br, Cs, Li, Ni, Sb, Si, Sr y V.

## CONCLUSIONES

Existe unanimidad en considerar los oligoelementos esenciales a los Co, Cu, Cr, F, I, Fe, Mn, Mo, Se y Zn; si bien se discute todavía ese carácter para otros oligoelementos como Al, As, B, Ba, Br, Cs, Li, Ni, Sb, Si, Sr, V, etc., que también se encuentran en algunas aguas minerales naturales envasadas. No se consideran en este trabajo parámetros tóxicos como el Hg, Pb y otros.

Tal como se indica en el apartado de Legislación, la situación legal actual es confusa, ya que por una parte sigue vigente el R.D.1164/1991 y por otra existe el proyecto de nuevo R.D. de aguas envasadas simultáneamente con la preparación de una nueva Directiva Europea para aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas.

En las aguas envasadas en España se comprueba que los niveles de oligoelementos esenciales no sobrepasan las concentraciones máximas admisibles, salvo en algún caso en el que la reciente legislación vigente admite su reducción o eliminación.

Los oligoelementos esenciales presentes en las aguas envasadas en mayor cantidad son F, Fe, Mn y Zn. También se ha detectado en casos aislados la presencia de Cu, I y Se. Sin embargo, no se descarta que otros oligoelementos presentes en las aguas, todavía no considerados como esenciales, sean imprescindibles para el mantenimiento de la función bioquímica de la salud humana.

## BIBLIOGRAFÍA:

CASARES, R., GARCÍA-OLMEDO, R., GARCÍA-PUERTAS, P. (1986). Elementos minerales en las aguas españolas minero-medicinales envasadas. *Anal. Bromatol.* XXXVIII-2, 139-151.

FARRÉ ET AL. (1985). Contaminación metálica de los alimentos: cromo y cobalto. *Alimentaria*, sept.85, 41-49.

FOS CLAVER, S. et al. (2000). Concentraciones de cobre en agua potable y su repercusión en la salud humana. *Tecnología del Agua* 206, 36-42.

GÓMEZ ARTOLA, C. et al. (2001). Estudio preliminar del fondo hidrogeoquímico de algunos elementos traza en dos zonas del acuífero detrítico de Madrid. *Tecnología del Agua*, 209: 49-55.

*Guidelines for drinking-water quality*. 2nd edition. (1996). World Health Organization, Geneva.

LEHNINGER, A. (1988). *Principios de Bioquímica*. Ed. Omega, S.A. Barcelona.

LINDER, M.C. (1988). *Nutrición. Aspectos bioquímicos, metabólicos y clínicos*. Ed. Universidad de Navarra, S.A. (EUNSA). Pamplona.

NEGRETTE DE BRÄTTER, V., BRÄTTER, P., MOHN, L. y SITZER, G. (1995). *Minerales y oligoelementos*. Ed. Fundación Bertelsmann.

OLIVER-RODÉS CLAPÉS, BENITO. (2000). Control de calidad de las aguas minero-medicinales. En: *Panorama actual de las aguas minerales y minero-medicinales en España*. Ed. Instituto Tecnológico Geominero de España.

SAN JOSÉ ARANGO, CARMEN. (1999). Selenio: oligoelemento fundamental en la lucha fisiológica contra los radicales libres. *Bol. Soc. Esp. Hidrol. Med.* Vol. XIV, nº1, p.31-32.

SAN MARTÍN, JOSEFINA. (1995). Manganeso en aguas minerales. *Bol. Soc. Esp. Hidrol. Med.* Vol. X, nº 3.