

# Estudio de la migración de compuestos químicos en las aguas embotelladas

Ioana CRETU<sup>(1)</sup>, Marco GARRANZO<sup>(1)</sup>, Miguel MONGE<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Grado de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Facultad de Veterinaria, Universidad Complutense, Madrid (España)  
icretu@ucm.es

Recibido: 07-06-18

Aceptado: 20-06-18

## Resumen

El consumo de agua embotellada ha aumentado considerablemente en las últimas décadas. Con ello se ha ido desarrollando la tecnología del envasado, que evoluciona en base a las necesidades del sector y a medida que el mercado crece. El agua se embotella en vidrio y sobre todo en plástico, con tapas metálicas o plásticas, de formas y colores diferentes, y se almacena a temperaturas variables y durante largo tiempo. Los materiales de envasado pueden ceder compuestos perjudiciales para la salud humana a través de un fenómeno denominado migración. Se hace necesario por tanto asegurar que los numerosos efectos beneficiosos que poseen las aguas minerales se mantengan en el tiempo y que no se generen nuevos peligros. En el presente estudio se evalúan los fenómenos de migración del material de los envases y su repercusión en la salud humana.

**Palabras claves:** agua mineral natural; agua embotellada; vidrio; polietileno tereftalato; policarbonato; migración

## Study of the migration of chemical compounds in bottled waters

### Abstract

In recent decades the consumption of bottled water has increased considerably. The bottling technology has been developed based on the needs of the sector and the growing market. The water is bottled in glass and especially in plastic, with metal or plastic caps, of different shapes and colors, and stored at variable temperatures for a long time. Bottling materials can yield compounds that are harmful to human health through a phenomenon called migration. It is therefore necessary to ensure that the numerous beneficial effects of mineral waters are maintained over time and that no new hazards are generated. In the present study the phenomena of migration of the material of the containers and their repercussion in the human health are evaluated.

**Key words:** natural mineral water; bottled water; glass; polyethylene terephthalate; polycarbonate; migration

## REFERENCIA NORMALIZADA

Cretu I, Garranzo M, Monge M. Estudio de la migración de compuestos químicos en las aguas embotelladas. Bol Soc Esp Hidrol Med. 2018; 33(2): 173-189. DOI: 10.23853/bsehm.2018.0572

## INTRODUCCIÓN

El agua, un recurso escaso, distribuido de manera desigual en el tiempo y el espacio. El bienestar humano depende sin lugar a dudas de esta singular molécula. Es indispensable para la vida tal y como la conocemos.

En base a la legislación de la Unión Europea (Reglamento 178/200.) el agua envasada se considera por definición como un alimento (28). Existen varios **tipos de aguas envasadas**:

*Aguas minerales naturales*: “Aquellas microbiológicamente sanas que tengan su origen en un estrato o yacimiento subterráneo y que broten de un manantial o puedan ser captadas artificialmente mediante sondeo, pozo, zanja o galería, o bien, la combinación de cualquiera de ellos. Éstas pueden distinguirse claramente de las restantes aguas de bebida ordinarias: 1º por su naturaleza, caracterizada por su contenido en minerales, oligoelementos y otros componentes y, en ocasiones, por determinados efectos, 2º por su constancia química y 3º por su pureza original, características estas que se han mantenido intactas, dado el origen subterráneo del agua que la ha protegido de forma natural de todo riesgo de contaminación” (28).

*Aguas de manantial*: Son las de origen subterráneo que emergen espontáneamente en la superficie de la tierra o se captan mediante labores practicadas al efecto, con las características naturales de pureza que permiten su consumo; características que se conservan intactas, dado el origen subterráneo del agua, mediante la protección natural del acuífero contra cualquier riesgo de contaminación. Para la utilización de esta denominación, las aguas deberán cumplir las características establecidas en el Real Decreto 1798/2010 para este tipo de aguas, así como las condiciones de explotación y comercialización (28).

*Potables preparadas*: Aquellas que pueden tener cualquier tipo de procedencia, subterránea o superficial y que han sido sometidas a tratamiento para que sean potables (29).

*Aguas de consumo público envasadas*: Aquellas distribuidas mediante red de abastecimiento público y las procedentes de este origen, envasadas conforme a la normativa para su distribución domiciliaria y gratuita, con el único objeto de suplir ausencias o insuficiencias accidentales de la red pública, que deben cumplir el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad de las aguas de consumo (29).

Las personas necesitamos aproximadamente entre 1,5 y 3 litros de agua diariamente, dependiendo de la edad y la actividad física, entre otros factores. El agua envasada nos permite disponer de un agua para bebida de gran calidad.

Para poder estimar las posibles **beneficios de las aguas minerales naturales** sobre el organismo debemos conocer con exactitud sus elementos mineralizantes principales, y su residuo seco (ver Tabla 1).

**Tabla 1** - Exigencias específicas del etiquetado de las aguas minerales naturales (28)

Menciones	Criterios para efectuar las menciones en base a contenidos
De mineralización muy débil.	Hasta 50 mg/l de residuo seco.
Oligometálicas o de mineralización débil.	Hasta 500 mg/l de residuo seco.
De mineralización media.	Desde 500 mg/l hasta 1.500 mg/l de residuo seco.
De mineralización fuerte.	Más de 1.500 mg/l de residuo seco.
Bicarbonatada.	Más de 600 mg/l de bicarbonato.
Sulfatada.	Más de 200 mg/l de sulfatos.
Clorurada.	Más de 200 mg/l de cloruro.
Cálcica.	Más de 150 mg/l de calcio.
Magnésica.	Más de 50 mg/l de magnesio.
Fluorada, o que contiene flúor.	Más de 1 mg/l de flúor.
Ferruginosa, o que contiene hierro.	Más de 1 mg/l de hierro bivalente.
Acidulada.	Más de 250 mg/l de CO <sub>2</sub> libre.
Sódica.	Más de 200 mg/l de sodio.
Indicada para la preparación de alimentos infantiles.	
Indicada para dietas pobres en sodio.	Hasta 20 mg/l de sodio.
Puede tener efectos laxantes.	
Puede ser diurética.	

*Aguas oligominerales u oligometálicas:* Estimulan la función renal, son diuréticas, reducen el riesgo de formación de cálculos y están indicadas para la preparación de alimentos infantiles (28,32).

*Aguas bicarbonatadas:* El anión bicarbonato es el predominante, Para mencionarlo en el etiquetado debe de tener más de 600 mg/l de bicarbonato. Son las más empleadas como aguas de mesa. Están indicadas en procesos dispépticos hipersecretores, enfermedades hepáticas, procesos metabólicos que cursen con hiperglucemia o con hiperuricemia, etc., pero, dado su frecuente alto contenido en sodio, se evitará su utilización en enfermos cardíacos, renales, hipertensos y, en general, en los que esté contraindicado el aporte de este catión. Facilitan la digestión, Tienen propiedades antiácidas y alcalinizantes. Son beneficiosas en caso de gastritis, acidez de estómago, hernia de hiato y trastornos de la vesícula biliar (28,30).

*Aguas sulfatadas:* El anión sulfato es predominante. Para mencionarlo en el etiquetado debe de tener más de 200 mg/l de sulfatos. Son beneficiosas para combatir el estreñimiento y favorecer la eliminación de ácido úrico. Son diuréticas y útiles para la gastritis y alteraciones intestinales. En particular, las sódicas magnésicas se utilizan por vía oral como laxantes o purgantes y como colagogas o coleréticas

favorecen el peristaltismo intestinal ayudando a reducir el estreñimiento protegen el hígado, son útiles para aliviar problemas digestivos y trastornos biliares (28,11).

*Aguas cloruradas:* El anión cloruro es predominante. Para poder llevar esta mención deben de tener más de 200 mg/l de cloruros. Son estimulantes de la función gástrica, hepática y biliar. Si contienen sodio, se suman, además, propiedades antiinflamatorias (28,30).

*Aguas cálcicas:* Más de 150 mg/l de calcio. Una ingesta suficiente de calcio permite corregir la mineralización ósea. La biodisponibilidad del calcio en el agua es similar al de la leche (28,34).

*Aguas carbónicas o carbogaseosas:* Contienen gas carbónico, bien de forma natural (el agua brota así del manantial), o bien porque ha sido añadido. Su consumo estimula la secreción de jugos gástricos y facilita la digestión, aunque está contraindicado para aquellas personas que padezcan gases (28,32).

*Aguas magnésicas:* Más de 50 mg/l de magnesio. El agua mineral natural contribuye a una ingesta adecuada de magnesio. Ayuda a prevenir aterosclerosis, eclampsia y resistencia a la insulina, y mantener la salud ósea, evitando así la aparición de osteoporosis (28,23).

*Aguas fluoradas:* Más de 1 mg/l de flúor. Tanto pediatras como odontólogos recomiendan las aguas fluoradas como tratamiento preventivo de la caries dental. A las concentraciones adecuadas tiene un efecto beneficioso contrastado, pero en concentraciones superiores puede producir fluorosis (28,33).

*Aguas ferruginosas:* Más de 1 mg/l de hierro bivalente. Favorecen la regeneración de la sangre, especialmente indicadas en casos de anemia ferropénica, además de colaborar en regímenes adelgazantes. Ayudan a reducir la fragilidad de uñas y cabello (28,30,32).

## **Materiales de Envasado**

Los materiales empleados en el envasado de aguas embotelladas son fundamentalmente el vidrio y los plásticos.

### ***Vidrio***

La composición del vidrio es variable, pero el vidrio para envases, o vidrio sódico-cálcico, está formado fundamentalmente por arena (dióxido de silicio, SiO<sub>2</sub>), caliza (CaCO<sub>3</sub>, aportará CaO al evaporarse CO<sub>2</sub>) y carbonato sódico (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, aportará Na<sub>2</sub>O al evaporarse CO<sub>2</sub>), aunque diferentes compuestos también se pueden adicionar para impartir propiedades especiales. Las materias primas se calientan en un horno hasta alcanzar la temperatura de fusión. Una de las razones por la que se añade el carbonato sódico se debe a que el sodio interrumpe la estructura tridimensional y permite reducir la temperatura de fusión. El carbonato cálcico añadido, por otra parte, aporta resistencia al vidrio. Una vez en estado líquido, a

partir de una gota del material fundido, éste se moldea hasta la forma deseada, bien por soplado y soplado, presión, o presión y soplado. Una vez obtenida la forma deseada, ésta se debe enfriar rápidamente por debajo de su temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . El enfriamiento debe reducir la movilidad molecular lo suficientemente rápido para impedir la formación de una red cristalina ordenada. Se obtiene un sólido vítreo, en el cual la disposición de los átomos es desordenada (15).

El vidrio es un material inerte, transparente, resistente a las altas temperaturas (pero no a cambios bruscos de temperaturas) e impermeable. También cabe destacar que los compuestos usados en la fabricación del vidrio presentan escasa toxicidad. Sin embargo, el vidrio presenta dos grandes limitaciones: su elevado peso y su fragilidad. Su elevado peso supone un mayor coste de transporte y una mayor incomodidad para llevar la botella en la mano. Su fragilidad requiere por otro lado un especial cuidado en su manejo. Estas limitaciones han hecho que el vidrio sea desplazado por los plásticos. Las botellas de vidrio han quedado relegadas prácticamente al sector HORECA (8).

### **Plástico**

Los plásticos son polímeros sintéticos, derivados del petróleo, obtenido por la unión de sus unidades básicas, denominados monómeros, que se repiten a lo largo de toda la cadena polimérica. Estos monómeros se unen entre sí mediante reacciones de adición o de condensación. Un plástico puede estar formado por un único monómero, en cuyo caso se denominaría homopolímero, o por varios monómeros, llamados entonces copolímeros o heteropolímeros. Tras la síntesis de las cadenas poliméricas, ya sea por adición o condensación, se obtienen *pellets* de plásticos. Estos *pellets* se introducen en un extrusor donde se funden y salen por la boca del extrusor, cuya forma determinará la forma del plástico. Para la fabricación de botellas se fabrica primero una preforma. Esta preforma se introduce posteriormente en un molde donde aire a presión obliga al plástico a adoptar la forma del molde (8).

Los monómeros que forman parte del plástico, así como la disposición espacial de los átomos, determinarán las propiedades físicas y químicas del plástico. Además, es frecuente la utilización de aditivos para mejorar las propiedades del envase. El uso de los plásticos como material de envasado ha ido aumentando desde el último siglo debido a su gran versatilidad, bajo peso y gran resistencia a los choques. En los plásticos pueden estar presentes numerosos compuestos tóxicos para el ser humano, y la posibilidad de su transferencia a los alimentos ha dado lugar a una gran polémica sobre la seguridad de estos envases (8,20).

En la síntesis de los polímeros es frecuente el uso de catalizadores para acelerar las reacciones de adición o condensación para que éstas puedan ocurrir a una velocidad, temperatura y presión aceptables. Además, preocupa la posible migración de

monómeros sin reaccionar, impurezas de las materias primas, oligómeros o productos secundarios derivados de dichas reacciones (4).

Los plásticos no presentan en estado sólido una estructura cristalina como tal, sino que, en función de las características de la cadena polimérica y la historia térmica presentan zonas cristalinas y zonas amorfas (sólido semicristalino). Por debajo de la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , los plásticos se comportan como un vidrio, duros y frágiles. Sin embargo, entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión el plástico se encuentra en estado amorfo, donde sus cadenas presentan una gran movilidad molecular. En este estado los plásticos son flexibles y resistentes a los choques. Determinados aditivos, denominados plastificantes, se añaden para reducir la  $T_g$  de los polímeros para que éstos se encuentran en estado amorfo a las temperaturas deseadas (8,20).

Los materiales plásticos pueden sufrir degradaciones oxidativas, fotodegradaciones e incluso fotooxidaciones. Dichas degradaciones cursan a través de un mecanismo en cadena en la que intervienen radicales libres. Para frenar la oxidación se emplean aditivos antioxidantes, compuestos capaces de neutralizar los radicales libres. Para ello se recurren a compuestos fenólicos (25).

#### PET (tereftalato de polietileno)

El PET se obtiene mediante la condensación (en este caso una esterificación) del etilenglicol con ácido tereftálico o dimetiltereftalato (DMT), éster del ácido tereftálico. La síntesis a partir del DMT requiere un paso adicional de inter-esterificación, para el cual se recurren a sales de cobalto o titanio de ácidos orgánicos, y genera metanol como subproducto. Si se sintetiza a partir del ácido tereftálico se usa antimonio en forma de glicolato o trióxido de antimonio. El trióxido de antimonio durante el proceso se transformará en glicolato, aunque puede existir una pequeña cantidad de  $SbO_3$  en el polímero. Conocer la forma en la que está presente el antimonio es importante ya que las formas orgánicas del antimonio presentan menor toxicidad que las formas inorgánicas, y el Sb (III) es más tóxico que el Sb (V) (7).

Por otro lado, la degradación térmica del PET produce compuestos como el acetaldehído o el formaldehído que pueden acabar migrando. El acetaldehído es un compuesto de olor afrutado pero totalmente indeseado en el agua embotellada. En algunos casos se está usando secuestrantes de acetaldehído para evitar su migración. (7).

#### PVC (policloruro de vinilo)

Se trata de un homopolímero. Se obtiene a partir del cloruro de vinilo mediante adición. Antes, las botellas de agua eran fundamentalmente de este plástico, pero con el tiempo han sido desplazadas por el PET.

Debido a la polaridad del enlace carbono-cloro, las diferentes cadenas se encuentran atraídas entre sí mediante fuerzas dipolo-dipolo, lo que confiere al PVC

puro una gran rigidez. Para aumentar la flexibilidad, al PVC se le añaden plastificantes de la familia de los ftalatos (35).

El cloruro de vinilo es un agente cancerígeno tipo 1 reconocido por la IARC. La presencia y migración de cloruro de vinilo sin reaccionar en el plástico también ha sido causa de preocupación y estudio (17).

### PVC (policloruro de vinilo)

Obtenido a partir del bisfenol A y el fosgeno, reacción que libera dos moléculas de ácido clorhídrico. Se usa en la fabricación de biberones, algunas botellas para deportistas y para las garrafas de agua. Se trata de un plástico fuerte, duradero y resistente térmicamente. La principal preocupación de este plástico es la presencia y migración de BPA sin reaccionar, conocido disruptor endocrino, al agua (8).

### **Migración**

La migración es la transferencia de materia que se produce entre el envase y el alimento. Aunque puede producirse en ambos sentidos, en el caso del agua embotellada la preocupación se centra en la transferencia de compuestos tóxicos del envase al agua. Además de suponer un posible problema para la salud, la calidad organoléptica del agua puede verse afectada por la migración, como ocurre en el caso del acetaldehído en el PET (4).

El *Real Decreto 866/2008*, establece los límites de migración del material de envasado al alimento, así como las condiciones de ensayo para su determinación. Establece dos tipos de límites: el límite de migración total, y el límite de migración específico. El primero es simplemente un límite de la cantidad de materia que se podrá transferir al alimento, independientemente de su naturaleza. Sin embargo, debido a que no todos los compuestos que pueden estar presentes en el envase presentan las mismas consecuencias a nivel de salud o calidad, para determinados componentes se establecen límites específicos (27).

Para garantizar la seguridad del consumidor, las condiciones de migración exigidas a nivel legal serán por regla general más restrictivas a las presentes realmente (29).

Los mecanismos de migración dependerán del material de envasado, el compuesto migrante y el alimento en cuestión. En el caso de envases impermeables, como es el caso del vidrio, únicamente compuestos presentes en la cara interna del envase (en contacto directo con el contenido) podrán migrar. En el caso los plásticos, cuyos constituyentes poliméricos presentan un grado apreciable de movilidad molecular, se permite la migración de compuestos presentes en todo el envase. Por último, envases porosos también permiten la migración de compuestos externos al envase hacia su interior (4).

A la hora de determinar la problemática de migración de materiales del envase a los alimentos, es importante que primero se determine que compuestos pueden estar

presentes en el envase. Un compuesto que no esté presente no puede migrar, y conocer por qué un compuesto está presente en un determinado envase es un paso clave para empezar a controlar su presencia (4).

Una vez conocidos los materiales que están presentes en el envase se debe conocer su migración al alimento, y para ello se debe hacer la distinción entre dos parámetros: el coeficiente de reparto,  $K_{sp}$ , y el coeficiente de difusión,  $D$ . El primero hace referencia a la solubilidad desde el punto de vista termodinámico, es decir, la concentración de un compuesto A en el alimento cuando se alcanza el equilibrio. El segundo hace referencia a como de rápido un compuesto A se difundirá a través del material de envase hacia el alimento (4).

## **Objetivos**

1. Conocer los materiales más utilizados en el envasado de aguas minerales naturales.
2. Describir el fenómeno de la migración, así como los factores que influyen en este proceso.
3. Realizar una valoración integral de la calidad y seguridad del agua embotellada en cuanto a la migración de componentes del envase y su repercusión en la salud humana.

## **MATERIAL Y MÉTODO**

Para la búsqueda de información básica acerca de la migración de los materiales utilizados en el envasado de las aguas minerales naturales, que son principalmente el vidrio y del plástico, hemos consultado libros, artículos y trabajos publicados relacionados con la migración en los envases alimenticios y publicaciones introductorias a la ciencia de los polímeros y los plásticos. Se buscaron los artículos y libros más recientes que versaran sobre los mecanismos de migración, la fabricación de envases y las características físicas y químicas de los mismos.

Además, se ha realizado una revisión bibliográfica en los principales buscadores, PubMed, Google Scholar, Scopus y ELSEVIER. Las principales palabras clave utilizadas han sido: “agua mineral natural”, “agua embotellada”, “migración de compuestos al agua”, “PET”, “vidrio”, “policarbonato”, “PVC”, “formaldehído”, “acetaldehído”, “oligómeros”, “antimonio” y “bisfenol A”, en las combinaciones adecuadas. De los artículos encontrados, se han seleccionado los más actuales, (entre los años 2000-2018), exceptuando algunos, más antiguos, sobre plásticos que ya no se utilizan en el envasado de agua actualmente.



## RESULTADOS-DISCUSIÓN

### PET

Los principales compuestos que pueden migrar del PET son: antimonio, acetaldehído, formaldehído y oligómeros.

#### *Antimonio (Sb)*

En la elaboración del PET se utiliza el trióxido de antimonio como catalizador de la reacción, aunque se considera tanto aditivo como catalizador.

El antimonio es un elemento traza, potencialmente tóxico para el medio ambiente y la salud. Su función fisiológica es desconocida. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC por sus siglas en inglés), ha clasificado el  $\text{SbO}_3$  como un posible cancerígeno, tras realizar experimentos sobre animales. En la Unión Europea, el límite máximo admisible de Sb en el agua de bebida es de 5  $\mu\text{g}$  Sb/l de agua. La exposición a corto plazo a concentraciones de Sb superiores a 6  $\mu\text{g}$  Sb/l de agua, pueden causar náuseas, vómito y diarrea. La exposición crónica podría causar niveles elevados de colesterol y niveles bajos de azúcar en sangre (6).

Por estos motivos, la migración de este compuesto del PET al agua envasada ha sido objeto de estudio en los últimos años.

En el año 2006, Shotyk et al. (31) publicaron un estudio acerca de la concentración de Sb en agua embotellada de Canadá y de varios países europeos. En este estudio, se evaluaron 12 muestras de agua embotellada en Canadá y 48 muestras de agua embotellada en diferentes países de Europa. Una conclusión fue muy clara: existe migración de Sb de las botellas de PET al agua. La comparación entre las concentraciones de Sb en el agua embotellada y en el agua en origen también indicó que había una migración del envase al agua. Quedó claro que el origen era el PET ya que también se estudió la concentración de Sb en agua embotellada en vidrio y en polipropileno. En ambos casos las concentraciones de este compuesto han resultado ser inferiores a aquellas encontradas en el agua embotellada en PET. En este mismo estudio se concluyó que el tiempo de almacenamiento es un factor muy importante, ya que el contenido de Sb se incrementó un 75% después de almacenarse el agua envasada en PET 3 meses a temperatura ambiente.

En otro estudio más reciente publicado en 2016 por Chapa-Martínez et al., se evaluó también la migración del antimonio del PET utilizado para embotellar agua. Se tuvieron en cuenta varios factores que pueden afectar la cantidad de Sb que migra, tales como la temperatura, el pH y el tiempo de almacenamiento (6). Se concluyó que la temperatura es uno de factores más relevantes que afectan la migración del Sb del envase al agua.

El hecho de que la temperatura tenga un efecto tan pronunciado sobre la migración del Sb cobra mayor importancia en países donde la temperatura ambiente

puede alcanzar los 45-50°C (2). El pH por otra parte no parece tener un efecto relevante en la liberación de Sb, sobre todo los comprendidos entre 6 y 8, rango más habitual en el agua de consumo (6).

### ***Compuestos carbonilos***

Los compuestos carbonilos que migran con mayor facilidad del PET al agua son el acetaldehído (AA) y el formaldehído (FA). Los límites máximos de migración de estos compuestos son 6 mg/kg y 15 mg/Kg, respectivamente, según la Directiva 2002/72/CE, relativa a los materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con los productos alimenticios.

La formación de estos compuestos se debe en gran parte a la degradación del polímero PET durante el calentamiento a altas temperaturas. Se ha visto que las preformas que se utilizan para elaborar las botellas tienen concentraciones especialmente altas de acetaldehído (hasta 50 mg/kg). Este compuesto se mantiene en la estructura del polímero y durante la etapa de almacenamiento del agua embotellada migra de la pared al agua (12).

La migración del acetaldehído es de especial interés, ya que a bajas concentraciones (10-20 ppm), este compuesto puede originar cambios sensoriales, como un sabor afrutado, indeseado en las aguas minerales (12).

Existen varios factores que influyen en la migración de los aldehídos al agua. El principal factor es la concentración de estos compuestos en el material utilizado para embotellar el agua, según un estudio publicado en el año 2003 en la revista *Food Additives & Contaminants*. En este estudio se comparó la cantidad de acetaldehído y formaldehído presente en agua embotellada en PET y en vidrio, y se vio que, en el primer caso, la concentración de estos compuestos era bastante superior. También se comparó la cantidad de acetaldehído que migraba al agua en dos preformas, una con mayor concentración de AA en su pared y se vio que, efectivamente, cuanto mayor es la cantidad de AA en la pared, mayor será la cantidad de este compuesto que migra al agua (9).

Un estudio posterior, del año 2006, publicado en esta misma revista, llegó a esta misma conclusión mediante otro experimento. En este estudio se compararon los niveles de FA y AA en el material PET y en el agua contenida, de varias botellas de Japón, Europa y Norteamérica. Se observó que una mayor cantidad de FA y AA migraba de las botellas japonesas, cuyo contenido en estos compuestos era superior al de las botellas de Europa y Norteamérica. Una posible explicación es que en Japón se utilizan temperaturas más altas en la fabricación de las botellas de PET, lo cual provocaría una mayor cantidad de AA y FA en el material final (24,35).

Otro factor muy importante es la presencia de CO<sub>2</sub> en el agua. Varios estudios coinciden en que existe una correlación positiva entre la cantidad de CO<sub>2</sub> contenida en el agua y el contenido final de AA y FA en el agua embotellada (5).

También se ha investigada la influencia de la luz sobre la migración de aldehídos. En un estudio publicado en el año 2015 se realizó un experimento para determinar la influencia de la exposición a la luz solar en la migración de aldehídos en aguas embotelladas en envases de PET. Para ello, un grupo de botellas se almacenaron a oscuras y otro grupo se almacenó en el tejado del laboratorio, expuesto a la luz, durante 1, 7, 14, 29, 46, 70, 82 y 100 días. Con este experimento se determinó tanto la influencia de la luz solar como la del tiempo de almacenamiento. Ambos factores tienen una correlación positiva con la migración de AA y FA del envase al agua que contiene (1).

Baumjohann et al. (5) simularon condiciones más extremas que la luz solar. Para inducir la migración se utilizó una lámpara de radiación UVA y UVB, ya que se considera que, en la luz natural, la radiación UV es la que mayor efecto tiene sobre la migración de acetaldehído. Además, también se comprobó si la exposición a esta radiación tiene un efecto sinérgico con el aumento de temperatura. Se utilizaron dos tipos de agua: carbonatada y de carbonatación media. Los resultados obtenidos concuerdan con aquellos obtenidos en el estudio anterior, ya que se ha visto que la exposición a la luz incrementa la migración de acetaldehído. De este estudio concluimos además que un incremento en la temperatura supone también un incremento en la liberación de aldehídos.

### ***Oligómero***

Los oligómeros pueden estar presentes debido a una polimerización incompleta o ser generados por degradación de las cadenas poliméricas durante el procesado o el reprocesado del polímero. En el PET se han detectado 3 tipos de oligómeros, uno de ellos con igual número de unidades de etilen-glicol y ácido tereftálico, en otra una unidad de etilen-glicol es reemplazada por una unidad de dietilenglicol y en el último tipo dos unidades de etilenglicol son reemplazadas por dos unidades de dietilenglicol. El dietilenglicol es un subproducto que se genera durante la producción del PET (16).

Hoppe et al., en 2017 cuantificaron la cantidad de estos oligómeros en PET y determinaron sus coeficientes de difusión. Los coeficientes de difusión fueron mayores para los oligómeros de menor peso molecular como cabe de esperar. Debido a que ninguno de estos oligómeros presenta límites de migración específica, y las concentraciones totales están muy por debajo del límite de migración total de 10 mg/dm<sup>2</sup>, la migración de estos componentes en principio no plantea un problema (16).

### ***Ftalatos***

Los ftalatos, o ésteres del ácido benceno-1,2-dicarboxílicos, son un grupo amplio de compuestos sintéticos, usados como plastificantes en la elaboración de productos

plásticos. Algunos de ellos, como el DBP (dibutilftalato), DEP (dietilftalato) DEHP [(ftalato de bis (2-etilhexilo)] y el BBP (ftalato de bencilo y butilo) son disruptores endocrinos, es decir, pueden interferir con el sistema endocrino y causar efectos anti-androgénicos o pro-estrogénico en el cuerpo. Por este motivo, la exposición a los ftalatos se ha estudiado ampliamente. Estos compuestos se han relacionado también con problemas de cardiotoxicidad, nefrotoxicidad, y hepatotoxicidad (18). La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA), ha establecido valores de dosis diaria tolerable (TDI) sólo para BBP, DBP y DEHP (18).

En un estudio realizado por Silvia Keresztes et al. (19), se llevaron a cabo varios experimentos para determinar en qué medida influyen la temperatura, el pH, el tiempo de almacenamiento y la superficie de contacto en la migración de varios ftalatos del PET al agua. Se vio que el ftalato más abundante y el que más migraba con el paso del tiempo era el DEHP. Un claro incremento en la concentración de esta sustancia se vio analizando la muestra a los 44 días de ser embotellada y posteriormente, a los 1200 días tras su embotellamiento.

En un estudio realizado por Silvia Keresztes et al. (19), se llevaron a cabo varios experimentos para determinar en qué medida influyen la temperatura, el pH, el tiempo de almacenamiento y la superficie de contacto en la migración de varios ftalatos del PET al agua. Se vio que el ftalato más abundante y el que más migraba con el paso del tiempo era el DEHP. Un claro incremento en la concentración de esta sustancia se vio analizando la muestra a los 44 días de ser embotellada y posteriormente, a los 1200 días tras su embotellamiento.

## **Antioxidantes**

Entre los antioxidantes fenólicos empleados se encuentran el BHT, BHA, el AO 2246. Entre los fosfitos empleados se destaca el uso de fosfito del tris (nonilfenilo) (TNPP), cuya degradación puede generar nonilfenoles (NP). Los NP también pueden proceder de la descomposición de etoxilatos de alquifenoles, surfactantes no iónicos empleados en operaciones de limpieza y que pueden acabar contaminando el agua. (10,13,21).

Loyo-Rosales et al. (21) analizaron la presencia de NP en agua mineral de Estados Unidos en envases de PVC, HDPE y PET. Para determinar si el NP provenía del agua o del plástico, primero analizaron la presencia de NP en agua mineral envasada y después realizaron un ensayo de migración con agua desionizada. En el agua mineral se detectó una mayor concentración de NP en agua envasada de PVC frente a HDPE, pero no se detectó en PET

## **Policarbonato**

El policarbonato (PC) se usa habitualmente para el embotellado de aguas minerales en gran formato, como son los dispensadores de oficina y enfriadores. El

principal problema que supone el uso de este material es la migración de Bisfenol A (BPA).

### ***Bisfenol A (BPA)***

El bisfenol A es un compuesto orgánico con dos grupos funcionales fenol, se trata de un monómero utilizado para la elaboración de plásticos, como son el policarbonato y las resinas epoxi. Según los estudios realizados sobre este compuesto se le clasifica como un disruptor endocrino, y está relacionado con el aumento de la incidencia de cáncer de mama y de próstata y cada vez hay más evidencia científica sobre sus efectos negativos en la salud humana (26).

Se ha demostrado mediante ensayos de laboratorio que este compuesto puede migrar al agua eventualmente, ya sea durante el embotellado, o durante el almacenamiento. En el estudio se analizan 20 muestras procedentes de agua embotellada en PC de distintos volúmenes y con diferentes tiempos de almacenamiento. El estudio establece que el BPA fue el compuesto más ubicuo, detectándose en la mayoría de las muestras, un 60 % en un principio y en un 95 % después de un año de almacenamiento. Por lo que se evidencia que el tiempo de almacenamiento es un punto clave (14).

### **Vidrio**

En cuanto a la presencia de ftalatos en aguas embotelladas en vidrio, un estudio determinó que las aguas envasadas con material de vidrio y con tapa metálica de cierre corona presentaban una migración mayor de estos componentes que aguas envasadas en vidrio con tapa metálica tipo twist off e incluso con tapas de polietileno de baja o alta densidad. En este estudio se analizaron 85 muestras de agua envasada en vidrio con tapa corona, de las cuales en 56 se detectaron DEHP, y en 20 de ellas se detectó también BPA. Este estudio también estableció que la migración era mayor en aguas carbonatadas frente a aguas no carbonatadas. De las 85 muestras analizadas, 31 (36%) eran carbonatadas, y éstas correspondían al 43% de muestras positivas al DEHP. Ceretti et al., por otro lado, no fueron capaces de detectar ftalatos en botellas de vidrio.

De todo lo anterior, puede deducirse que es indiscutible que a través de los materiales de envasado se transfieren compuestos al agua que pueden resultar nocivos para la salud. No obstante de los valores obtenidos en los trabajos estudiados, cabe destacar que en ningún caso se sobrepasa la ingesta diaria tolerable (TDI). El agua mineral aporta cantidades insignificantes (<1% del TDI) de nonilfenol, DEHP, cloruro de vinilo o BHT.

En el caso del BPA en policarbonato los valores de TDI cubiertos son mayores, pero siguen siendo bajos y no cubren el 20%. Debe tenerse en cuenta que el policarbonato no es un material usual para la fabricación de botellas de plástico, limitándose a las garrafas de oficina. Este porcentaje de consumo se puede alcanzar en días calurosos para aquellas personas que trabajen muchas horas en la oficina.

En cuanto a los factores que afectan a la migración, la temperatura es de los más importantes, teniendo por regla general siempre mayores migraciones a mayores temperaturas. Un descenso de la migración al aumentar la temperatura se puede deber a una relación inversa entre coeficiente de reparto y la temperatura, por la degradación de los migrantes, o por la generación de compuestos secuestrantes a partir de la degradación del polímero. El tiempo de contacto es otro factor que se debe tener en cuenta. En la mayoría de los casos se observa una relación positiva entre la concentración de migrantes y el tiempo de contacto, pero no en todos, por los mismos motivos que la temperatura.

El tipo de agua embotellada también influye en la migración. El compuesto del agua que mayor influencia puede tener sobre la migración es el CO<sub>2</sub>. La presencia de CO<sub>2</sub> favorece la migración del antimonio, pero por otra parte también se ha visto que las aguas carbonatadas tienen menores concentraciones de ftalatos. Las aguas carbonatadas presentan valores inferiores de pH y esto hacía pensar que las diferencias en la migración se debían a ello. Sin embargo, se ha visto que el pH no influye en la migración en los rangos habituales del agua (pH entre 6 y 8).

La influencia del material de envasado también se ha evaluado. La migración suele asociarse con los plásticos en vez de con el vidrio. La migración de antimonio, ftalatos y aldehídos ha demostrado ser superior en los envases de PET, aunque otras sustancias como el DEHP y BPA son más abundantes en envases de vidrio con tapa metálica de corona, debido al plastisol usado. Esto demuestra la importancia de tener en cuenta tanto el material de la botella como el del tapón. Esto se aplica también a los envases de PET, que en un principio no deberían contener ftalatos.

## CONCLUSIONES

1. Las aguas minerales naturales embotelladas forman parte de la dieta, y su consumo aumenta progresivamente.
2. Hay evidencias claras que demuestran que existe migración de compuestos del envase al agua, tales como: antimonio, aldehídos (formaldehído y acetaldehído), oligómeros, ftalatos (DBP, DEP, DEHP, BBP), antioxidantes (BHT, BHA, nonilfenol), bisfenol A y cloruro de vinilo.
3. Algunos compuestos del material de los envases que migran al agua pueden afectar a la salud humana. Está demostrado que tanto los ftalatos como el bis-

- fenol A son disruptores endocrinos, el antimonio es un posible cancerígeno y algunos antioxidantes pueden provocar la formación de tumores.
4. Las diferentes condiciones de almacenamiento, la composición del agua y la composición del material utilizado, afectan al proceso de migración. Las condiciones que pueden aumentar la migración son: las temperaturas elevadas, el almacenamiento prolongado, un grado elevado de carbonatación del agua, la exposición a la luz solar y las altas concentraciones de los compuestos en el material de envasado.
  5. La cantidad de compuestos químicos liberados por el envase al agua es insignificante cuando se compara con los datos promedios de Ingesta Diaria Tolerable; por tanto no supone riesgo para la salud humana en la mayoría de los casos.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Abboudi M, Odeh A. Impact of sunlight/dark storage on natural spring water bottled in polyethylene terephthalate. *J Water Supply Res Technol - Aqua*. 2015; 64(2): 149-56.
2. Al-Otoum F, Al-Ghouti MA, Costa OS Jr, Khraisheh M. Impact of temperature and storage time on the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) containers into bottled water in Qatar. *Environ Monit Assess*. 2017; 189(12): 631.
3. Andersen L, Cardona C, Granado SD, Doyle AS, Valdivia MA. Agua [Internet]. Institute for Advanced Development Studies; 2016: 17-24. Disponible en: <https://econpapers.repec.org/bookchap/advchaptr/201601a.htm>
4. Barnes K, Sinclair R, Watson D. *Chemical Migration and Food Contact Materials*. Woodhead Publishing, 2006. 481 p.
5. Baumjohann N, Harms D. Development of an LC-MS/MS method for studying migration characteristics of acetaldehyde in polyethylene terephthalate (PET)-packed mineral water. *Food Addit Contam Part Chem Anal Control Expo Risk Assess*. 2015; 32(9): 1552-60.
6. Chapa-Martínez CA, Hinojosa-Reyes L, Hernández-Ramírez A, Ruiz-Ruiz E, Maya-Treviño L, Guzmán-Mar JL. An evaluation of the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. *Sci Total Environ*. 2016; 565: 511-8.
7. Cobos RR. El polietilén tereftalato (PET) como envase de aguas minerales. *Bol Soc Esp Hidrol Med*. 2016; 31(2): 179-90.
8. Coles R (editor). *Food packaging technology*. Oxford: Blackwell Publ. 2003. 346 p.
9. Darowska A, Borcz A, Nawrocki J. Aldehyde contamination of mineral water stored in PET bottles. *Food Addit Contam*. 2003; 20(12): 1170-7.
10. Dopico-García MS, López-Vilariño JM, González-Rodríguez MV. Antioxidant Content of and Migration from Commercial Polyethylene, Polypropylene, and Polyvinyl Chloride Packages. *J Agric Food Chem*. 2007; 55(8): 3225-31.

11. Dupont C, Campagne A, Constant F. Efficacy and safety of a magnesium sulfate-rich natural mineral water for patients with functional constipation. *Clin Gastroenterol Hepatol*. 2014;12(8):1280-7.
12. Ewender, JWF. Determination of the migration of Acetaldehyde from PET bottles into Non-carbonated and carbonated mineral water [Internet]. 2018. Disponible en: [https://www.ivv.fraunhofer.de/content/dam/ivv/en/documents/Forschungsfelder/Produkt-sicherheit-und-analytik/Determination\\_of\\_the\\_Migration\\_of\\_Acetaldehyde.pdf](https://www.ivv.fraunhofer.de/content/dam/ivv/en/documents/Forschungsfelder/Produkt-sicherheit-und-analytik/Determination_of_the_Migration_of_Acetaldehyde.pdf)
13. Fernandes AR, Rose M, Charlton C. 4-Nonylphenol (NP) in food-contact materials: analytical methodology and occurrence. *Food Addit Contam Part Chem Anal Control Expo Risk Assess*. 2008; 25(3): 364-72.
14. Guart A, Bono-Blay F, Borrell A, Lacorte S. Effect of bottling and storage on the migration of plastic constituents in Spanish bottled waters. *Food Chem*. 2014; 156: 73-80.
15. Harraz H. Silica sand and glass industry [Internet]. Science 2011. Disponible en: <https://www.slideshare.net/hzharraz/silica-sand-and-glass-industry>
16. Hoppe M, Fornari R, de Voogt P, Franz R. Migration of oligomers from PET: determination of diffusion coefficients and comparison of experimental versus modelled migration. *Food Addit Contam Part Chem Anal Control Expo Risk Assess*. 2017; 34(7): 1251-60.
17. IARC. Vinyl Chloride [Internet]. 2018. Disponible en: <http://monographs.iarc.fr/-ENG/Monographs/vol100F/mono100F-31.pdf>
18. Jeddi MZ, Rastkari N, Ahmadkhaniha R, Yunesian M. Concentrations of phthalates in bottled water under common storage conditions: Do they pose a health risk to children? *Food Res Int*. 2015; 69: 256-65.
19. Keresztes S, Tatár E, Czégény Z, Záray G, Mihucz VG. Study on the leaching of phthalates from polyethylene terephthalate bottles into mineral water. *Sci Total Environ*. 2013; 458-460: 451-8.
20. Lopez-Serrano F, Mendizabal E. Introducción a la ciencia de los polímeros. Guadalajara: Universidad de Guadalajara, 2015.
21. Loyo-Rosales JE, Rosales-Rivera GC, Lynch AM, Rice CP, Torrents A. Migration of nonylphenol from plastic containers to water and a milk surrogate. *J Agric Food Chem*. 2004; 52(7): 2016-20.
22. Maraver F, Michán A. ¿Es igual el agua del grifo que el agua envasada? No, sin duda, no. *Med Clin (Barc)*. 2010; 134(1) :40-2.
23. Maraver F, Vitoria I, Ferreira-Pêgo C, Armijo F, Salas-Salvadó J. Magnesium in tap and bottled mineral water in Spain and its contribution to nutritional recommendations. *Nutr Hosp*. 2015; 31(5): 2297-312.
24. Mutsuga M, Kawamura Y, Sugita-Konishi Y, Hara-Kudo Y, Takatori K, Tanamoto K. Migration of formaldehyde and acetaldehyde into mineral water in polyethylene terephthalate (PET) bottles. *Food Addit Contam*. 2006; 23(2): 212-8.
25. Otero Huerta E. Corrosión y degradación de materiales. Madrid: Síntesis, 2012. 432 p.
26. Picirc J. ¿Qué es el Bisfenol A (BPA)? Conoce todos los riesgos [Internet]. 2014. Disponible en: <https://www.conasi.eu/blog/consejos-de-salud/bisfenol-a-bpa/>
27. Real Decreto 866/2008, de 23 de mayo, por el que se aprueba la lista de sustancias permitidas para la fabricación de materiales y objetos plásticos destinados a entrar en



- contacto con los alimentos y se regulan determinadas condiciones de ensayo. BOE. 2008; 131: 25070-25120
28. Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano. BOE. 2011; 16: 6111-6133.
  29. Real Decreto 1799/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano. BOE. 2011; 17: 6292-6304.
  30. Rodríguez Míguez L. Agua. Efectos terapéuticos de las aguas según su composición. *Fisioterapia*. 2002; 24: 22-8.
  31. Shotyk W, Krachler M, Chen B. Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers. *J Environ Monit*. 2006; 8(2): 288-92.
  32. Soteras A. ¿Qué tipo de agua mineral es la mejor según su composición? [Internet]. *EfeSalud*. 2013. Disponible en: <https://www.efesalud.com/elige-tu-agua-mineral/>
  33. Vitoria I, Maraver F, Almerich-Silla JM. Flúor en aguas de consumo público españolas y prevención de la caries dental. *Gac Sanit*. 2014; 28(3): 255-6.
  34. Vitoria I, Maraver F, Ferreira-Pêgo C, Armijo F, Moreno Aznar L, Salas-Salvadó J. The calcium concentration of public drinking waters and bottled mineral waters in Spain and its contribution to satisfying nutritional needs. *Nutr Hosp*. 2014; 30(1): 188-99.
  35. Wilkes CE, Summers JW, Daniels CA, Berard MT. *PVC handbook*. Munich - Cincinnati: Hanser, 2005.

