

revista del  
**Comité**  
**Científico** de la aecosan

Nº 20

agencia española de consumo, seguridad alimentaria y nutrición  
**agencia española de consumo, seguridad alimentaria y nutrición**  
agencia española de consumo, seguridad alimentaria y nutrición  
**agencia española de consumo, seguridad alimentaria y nutrición**  
agencia española de consumo, seguridad alimentaria y nutrición



Revista del Comité Científico de la AECOSAN

Madrid, 2014



revista del  
**Comité**  
**Científico** de la aecosan

**Nº 20**

Nota: los informes que se incluyen a continuación son el resultado de las consultas que la Agencia Española de Consumo, Seguridad Alimentaria y Nutrición (AECOSAN) y otras instituciones hacen al Comité Científico. Esta revista y sus informes se presentan conforme a normas de presentación y publicación de bibliografía

científica internacionalmente aceptadas. De ello se deriva, entre otras, la necesidad de abordar su estudio e interpretación desde la consideración ineludible de las citas bibliográficas referenciadas en el texto y enumeradas en el apartado "Referencias" que incluye al final de los informes. Lo contrario, además de difi-

cultar su comprensión integral, pudiera llevar a extraer, conclusiones parciales o equivocadas, divergentes del informe en su conjunto.

## **Consejo Editorial Científico**

### **Sección de Seguridad Alimentaria y Nutrición**

#### **Presidente**

Emilio Martínez de Victoria Muñoz

#### **Vicepresidente**

Antonio Martínez López

José Manuel Barat Baviera

María Antonia Ferrús Pérez

Guillermina Font Pérez

Arturo Hardisson de la Torre

Antonio Herrera Marteache

Félix Lorente Toledano

Ascensión Marcos Sánchez

Amelia Marti del Moral

María Rosario Martín de Santos

María Rosa Martínez Larrañaga

Cristina Nerin de la Puerta

Gaspar Pérez Martínez

Catalina Picó Segura

Rosa María Pintó Solé

Antonio Pla Martínez

José Luis Ríos Cañavate

Jordi Salas Salvadó

Jesús Simal Gándara

#### **Secretario técnico**

Vicente Calderón Pascual

#### **Coordinadores de la edición**

### **Sección de Seguridad Alimentaria y Nutrición**

Ricardo López Rodríguez

Marta Pérez González

#### **Edita**

AECOSAN

Alcalá, 56. 28071. Madrid

Correo electrónico: [evaluacionriesgos@msssi.es](mailto:evaluacionriesgos@msssi.es)

#### **Diseño y maquetación**

Montserrat Gómez

**NIPO: 690-14-005-X**

**ISSN: 2386-5342**

## Índice

Prólogo	9
<b>Sección de Seguridad Alimentaria y Nutrición</b>	
Informe del Comité Científico de la Agencia Española de Consumo, Seguridad Alimentaria y Nutrición (AECOSAN) sobre los criterios necesarios para poder efectuar en las aguas minerales naturales la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles"	11
<b>Colaboración</b>	
Validación de un método analítico para la determinación de residuos de compuestos de amonio cuaternario en matrices de origen animal y vegetal por LC-MS/MS	45



Este vigésimo número de la Revista del Comité Científico de la Agencia Española de Consumo, Seguridad Alimentaria y Nutrición (AECOSAN) es un signo de su continuidad y de la vitalidad de la labor evaluadora del Comité Científico desde su constitución hace diez años. No es fácil mantener un nivel de actividad tan elevado durante tanto tiempo y su éxito se debe, principalmente, a todos aquellos científicos que durante este tiempo han formado parte de él y han prestado su colaboración desinteresada.

Tal como establece la Ley 17/2011 de seguridad alimentaria y nutrición, la AECOSAN es responsable de impulsar, coordinar y aunar las actuaciones en materia de evaluación de riesgos alimentarios y, en esa tarea, el trabajo del Comité Científico y, en concreto, de su Sección de Seguridad Alimentaria y Nutrición ha sido y continúa siendo imprescindible, ya que sus informes son la base de la toma de decisiones por parte de los órganos de gestión de la Agencia.

Buen ejemplo de la utilidad de sus informes es el que se publica en este número de la Revista. Es necesario establecer criterios para poder utilizar la indicación referente a la preparación de alimentos infantiles prevista en el 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, en las aguas minerales naturales procedentes del territorio nacional. El informe del Comité proporciona una base sólida a partir de la que se podrán establecer dichos criterios y, como ha sucedido con otros muchos informes del Comité, facilita la toma de decisiones basadas en la mejor evidencia científica.

El próximo año se cumplen diez años de la publicación de la Revista del Comité Científico y estamos seguros de que, dada la importancia de la labor del Comité y con la incorporación de la nueva Sección de Consumo, su continuidad está garantizada.

Sólo cabe agradecer a los actuales miembros del Comité Científico y a los que lo fueron anteriormente su trabajo y dedicación a la promoción de la seguridad alimentaria y a la protección de los consumidores.

*Rosa Sanchidrián Fernández*  
*Subdirectora General de Promoción de la Seguridad Alimentaria de la AECOSAN*



# Informe del Comité Científico de la Agencia Española de Consumo, Seguridad Alimentaria y Nutrición (AECOSAN) sobre los criterios necesarios para poder efectuar en las aguas minerales naturales la mención “indicada para la preparación de alimentos infantiles”

## Sección de Seguridad Alimentaria y Nutrición

José Manuel Barat Baviera, María Antonia Ferrús Pérez, Guillermina Font Pérez, Arturo Hardisson de la Torre, Antonio Herrera Marteache, Félix Lorente Toledano, Ascensión Marcos Sánchez, Amelia Marti del Moral, María Rosario Martín de Santos, M<sup>a</sup> Rosa Martínez Larrañaga, Antonio Martínez López, Emilio Martínez de Victoria Muñoz, Cristina Nerín de la Puerta, Gaspar Pérez Martínez, Catalina Picó Segura, Rosa María Pintó Solé, Antonio Pla Martínez, José Luis Ríos Cañavate, Jordi Salas Salvadó, Jesús Simal Gándara

## Secretario técnico

Vicente Calderón Pascual

Número de referencia: AECOSAN-2014-004

Documento aprobado por la Sección de Seguridad Alimentaria y Nutrición del Comité Científico en su sesión plenaria de 19 de noviembre de 2014

## Grupo de trabajo

Antonio Pla Martínez (Coordinador)  
María Antonia Ferrús Pérez  
Arturo Hardisson de la Torre  
Félix Lorente Toledano  
Antonio Martínez López  
Jesús Simal Gándara

## Resumen

La Directiva 2009/54/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de junio de 2009, sobre explotación y comercialización de aguas minerales naturales establece en su artículo 9.3 que los Estados miembros podrán adoptar disposiciones que regulen el uso –tanto sobre los envases o etiquetas como en la publicidad– de menciones que hagan referencia a la idoneidad de un agua mineral natural para la alimentación infantil.

No obstante, el 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 que transpone la misma no ha desarrollado los criterios por los que pueda ser utilizada la mención del anexo III “indicada para la preparación de alimentos infantiles” en las aguas minerales naturales procedentes del territorio nacional.

La Dirección Ejecutiva de la Agencia Española de Consumo, Seguridad Alimentaria y Nutrición (AECOSAN) ha solicitado al Comité Científico que establezca los criterios necesarios para poder efectuar en las aguas minerales naturales la mención “indicada para la preparación de alimentos infantiles”.

En la propuesta de los criterios para que se pueda utilizar la mención especial “indicada para la preparación de alimentos infantiles” en las aguas minerales naturales se han tenido en cuenta, principalmente:

- Criterios toxicológicos, derivando un valor de referencia (VR) de acuerdo con la ingesta diaria tolerable (TDI) para el parámetro en cuestión y considerando para el lactante un peso medio de 5 kg y un consumo de agua de 750 ml/día. Para el cálculo se ha considerado una contribución del agua a la ingesta diaria de la sustancia considerada del 50 %.
- Criterios normativos. Como norma básica se ha tenido en cuenta el último informe de la Organización Mundial de la Salud “*Guideline for Drinking Water Quality*” 4ª edición así como la “Norma

Codex para aguas minerales naturales". A nivel nacional se ha considerado lo establecido en el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano y el 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. Además se ha tenido en cuenta la normativa francesa que es la más completa existente en Europa en este sentido.

En la elaboración de este informe se han considerado aquellos parámetros que tienen establecidos niveles en aguas minerales naturales superiores a los del agua de consumo y otros que no están fijados en las aguas minerales naturales y que deberían tenerse en cuenta a la hora de valorar la salud de los lactantes. No se han considerado aquellos parámetros que tienen establecidos niveles en aguas minerales naturales que se consideran suficientes para proteger la salud del lactante y aquellos otros cuya concentración máxima o su ausencia es una condición exigida en la normativa vigente sobre aguas minerales naturales.

De acuerdo con las consideraciones expuestas en el informe para cada uno de los parámetros considerados, el Comité considera que para preservar adecuadamente la salud de los lactantes:

1. Las aguas minerales naturales que utilicen la mención especial "indicada para la preparación de alimentos infantiles" deben cumplir las especificaciones relativas a los parámetros químicos establecidos en el anexo IV, apartado 1, parte B del Real Decreto 1798/2010 y el Reglamento (UE) N° 115/2010.
2. Igualmente deben cumplir las condiciones organolépticas y de pureza especificadas en el anexo I del Real Decreto 1798/2010.
3. Además de lo indicado en los puntos 1 y 2, las aguas minerales naturales que utilicen la mención especial "indicada para la preparación de alimentos infantiles" deberían tener en cuenta las especificaciones de valores de referencia que se indican para los siguientes parámetros químicos: boro (0,5 mg/l), calcio (150 mg/l), cianuros (10 µg/l), cloruro (100 mg/l), CO<sub>2</sub> (250 mg/l), cobre (0,2 mg/l), cromo (5 µg/l), fluoruro (0,5 mg/l), magnesio (50 mg/l), manganeso (50 µg/l), níquel (20 µg/l), nitrato (10 mg/l), residuo seco (1 000 mg/l), sodio (100 mg/l), sulfatos (200 mg/l), uranio (2 µg/l) y zinc (0,1 mg/l).

### Palabras clave

Aguas minerales naturales, valores de referencia, parámetros químicos, alimentos infantiles.

### Report of the Scientific Committee of the Spanish Agency for Consumer Affairs, Food Safety and Nutrition (AECOSAN) on the criteria necessary to apply the indication "Suitable for the preparation of infant food" to natural mineral waters.

### Abstract

Article 9.3 of Directive 2009/54/EC of the European Parliament and the Council, of 18 June 2009, on the exploitation and marketing of natural mineral waters establishes that Member States may adopt provi-

sions that regulate the use –both on packaging or labels and in advertising– of indications referring to the suitability of a natural mineral water for infant food.

However, Royal Decree 1798/2010 of 30 December, which regulates the exploitation and marketing of natural mineral waters and spring waters bottled for human consumption, and transposes the Directive, has not developed the criteria under which the indication “Suitable for the preparation of infant food” set out in Annex III can be used for natural mineral waters from the national territory.

The Executive Director of the Spanish Agency for Consumer Affairs, Food Safety and Nutrition (AECOSAN) has requested that the Scientific Committee establish the criteria necessary to apply the indication “Suitable for the preparation of infant food” to natural mineral waters.

In the proposal of the criteria to use the special indication “Suitable for the preparation of infant food” for natural mineral waters, note was taken mostly of the following:

- a) Toxicological criteria, deriving a reference value (RV) according to the tolerable daily intake (TDI) for the parameter in question, assuming for infants a mean weight of 5 kg and a daily water consumption of 750 ml. The contribution from water to daily intake of the substance used for the calculation was 50 %.
- b) Normative criteria. As a basic rule, the latest report of the World Health Organisation on “Guidelines for drinking-water quality” (4th edition) was taken into account along with the “Codex standard for natural mineral waters”. In the national sphere the provisions of Royal Decree 140/2003 of 7 February, establishing the sanitary standards for the quality of water for human consumption, were considered, as well as Royal Decree 1798/2010 of 30 December, which regulates the exploitation and marketing of bottled natural mineral waters and spring waters for human consumption. French legislation, the most thorough in Europe on these matters, was also taken into consideration.

In drawing up this report, parameters with established levels in natural mineral waters above those in water for human consumption were considered, along with others that are not fixed in natural mineral waters and should be taken into account when evaluating the health of infants. Parameters with established levels in natural mineral waters considered sufficient to protect the health of infants and those whose maximum concentration or lack thereof is a required condition in current legislation on natural mineral waters were not included.

In accordance with the considerations set out in the report for each of the parameters considered, the Committee believes that in order to adequately preserve the health of infants:

1. Natural mineral waters using the special indication “Suitable for the preparation of infant food” must meet the specifications on the chemical parameters laid out in Annex IV, Paragraph 1, Part B of Royal Decree 1798/2010 and Regulation (EU) No 115/2010.
2. They must also meet the organoleptic and purity conditions specified in Annex I of Royal Decree 1798/2010.
3. In addition to that established in Points 1 and 2, natural mineral waters using the special indication “Suitable for the preparation of infant food” should take into account the reference value specifications indicated for the following chemical parameters: boron (0.5 mg/l), calcium (150 mg/l), cyanides

(10 µg/l), chloride (100 mg/l), CO<sub>2</sub> (250 mg/l), copper (0.2 mg/l), chromium (5 µg/l), fluoride (0.5 mg/l), magnesium (50 mg/l), manganese (50 µg/l), nitrate (10 mg/l), nickel (20 µg/l), dry residue (1 000 mg/l), sodium (100 mg/l), sulphates (200 mg/l), uranium (2 µg/l) and zinc (0.1 mg/l).

### **Key words**

Natural mineral waters, reference values, chemical parameters, infant food.

## 1. Introducción

La Directiva 2009/54/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de junio de 2009, sobre explotación y comercialización de aguas minerales naturales establece en su artículo 9.3 que los Estados miembros podrán adoptar disposiciones que regulen el uso –tanto sobre los envases o etiquetas como en la publicidad– de menciones que hagan referencia a la idoneidad de un agua mineral natural para la alimentación infantil (UE, 2009). Dichas disposiciones podrán fijar, asimismo, las propiedades que deberá tener el agua para que pueda hacerse uso de las citadas menciones.

No obstante, dada esa previsión contenida en la Directiva el 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 que transpone la misma no ha desarrollado los criterios por los que pueda ser utilizada la mención del anexo III “indicada para la preparación de alimentos infantiles” en las aguas minerales naturales procedentes del territorio nacional (BOE, 2010).

En este contexto, la Agencia Española de Consumo, Seguridad Alimentaria y Nutrición (AECOSAN) considera necesario que se regulen estos criterios con el objeto de proteger este grupo de población infantil dada su especial vulnerabilidad. Ante esta situación, la Dirección Ejecutiva de la AECOSAN ha solicitado al Comité Científico que establezca los criterios necesarios para poder efectuar en las aguas minerales naturales la mención “indicada para la preparación de alimentos infantiles”.

## 2. Términos de referencia

Se solicita al Comité Científico que establezca los valores de referencia de parámetros químicos de las aguas que permitan asegurar la calidad y seguridad de las aguas minerales naturales que lleven la mención especial “indicada para la preparación de alimentos infantiles”, teniendo en cuenta que puede ser la principal fuente de agua para la preparación de dichos alimentos.

## 3. Definición y características de las aguas minerales naturales según el Real Decreto 1798/2010

El Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales y aguas de manantial envasadas para consumo humano, define en su artículo 2 las aguas minerales naturales como “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” (BOE, 2010).

Éstas pueden distinguirse claramente de las restantes aguas de bebida ordinarias:

- por su naturaleza, caracterizada por su contenido en minerales, oligoelementos y otros componentes y, en ocasiones, por determinados efectos,
- por su constancia química y
- por su pureza original,

características éstas que se han mantenido intactas, dado el origen subterráneo del agua que la ha protegido de forma natural de todo riesgo de contaminación.

Para la utilización de esta denominación, las aguas deberán cumplir las características establecidas en la parte A del anexo I y los requisitos de declaración y autorización fijados en el artículo 3 para este

tipo de aguas, así como las condiciones de explotación y comercialización establecidas en el capítulo II de esta disposición.

En dicho anexo I (parte A) se indica que las aguas minerales naturales deberán cumplir las especificaciones que a continuación se indican:

### 1. Características generales

- a) Además de las características indicadas en el apartado a) del artículo 2 de la presente disposición, la composición, la temperatura y las restantes características esenciales del agua mineral natural deberán mantenerse constantes, dentro de los límites impuestos por las fluctuaciones naturales.
- b) A los efectos de esta disposición, se entenderá por composición constante la permanencia del tipo de mineralización, característica determinada por los componentes mayoritarios y, en su caso, por aquellos otros parámetros que caractericen el agua.
- c) Asimismo, se admiten los efectos derivados de la evolución normal del agua, tales como la variación de temperatura, radiactividad, gases disueltos y precipitados de sales.

### 2. Especificaciones de diversa naturaleza

a) Organolépticas: no deberán presentar ninguna anomalía desde el punto de vista considerado, olor, sabor, color, turbidez o sedimentos, ajenos a las características propias de cada agua.

b) Microbiológicas y parasitológicas:

- i. En los puntos de alumbramiento, el contenido total de microorganismos revivificables de un agua mineral natural deberá ajustarse a su microbismo normal y manifestar una protección eficaz del manantial contra toda contaminación. El contenido total de microorganismos revivificables no debería normalmente superar, respectivamente, 20 colonias por mililitro después de incubación a 20-22 °C durante 72 horas y 5 colonias por mililitro después de incubación a 37 °C durante 24 horas, dando por supuesto que estos valores deberán considerarse como datos y no como concentraciones máximas. El recuento deberá efectuarse en las 12 horas siguientes al envasado; durante este tiempo, el agua deberá mantenerse a una temperatura entre 4 °C y 1 °C.
- ii. Tras el envasado, el contenido total de microorganismos no deberá exceder el contenido en el punto de alumbramiento en 100 colonias por mililitro después de incubación a 20-22 °C durante 72 horas en placas de agar y en 20 colonias por mililitro después de incubación a 37 °C durante 24 horas en placas de agar. El recuento deberá efectuarse en las 12 horas siguientes al envasado; durante este tiempo, el agua deberá mantenerse a una temperatura entre 4 °C y 1 °C.
- iii. Tanto en los puntos de alumbramiento como durante su comercialización un agua mineral natural deberá estar exenta de:
  - Parásitos y microorganismos patógenos,
  - *Escherichia coli* y otros coliformes, y de estreptococos fecales, en 250 mililitros de la muestra examinada,
  - Anaerobios sulfito reductores esporulados, en 50 mililitros de la muestra examinada y
  - *Pseudomonas aeruginosa*, en 250 mililitros de la muestra examinada.

iv. Sin perjuicio de lo establecido en los anteriores apartados y en el artículo 4, durante la fase de comercialización el contenido total de microorganismos revivificables del agua mineral natural sólo podrá resultar de la evolución normal del contenido en gérmenes que tuviera en los puntos de alumbramiento.

c) Químicas:

i. Deberán cumplir, al menos, las especificaciones relativas a los parámetros químicos establecidos en la parte B del apartado 1 del anexo IV.

En dicho anexo IV, apartado 1, parte B del Real Decreto 1798/2010 se fijan los parámetros y valores paramétricos para las aguas minerales naturales en lo que se refiere a parámetros químicos (Tabla 1).

**Tabla 1.** Especificaciones relativas a los parámetros químicos

Parámetro	Valor paramétrico	Unidad	Notas
Antimonio	5,0	µg/l	
Arsénico total	10	µg/l	
Bario	1,0	mg/l	
Benceno	1,0	µg/l	
Benzo(a)pireno	0,010	µg/l	
Cadmio	3,0	µg/l	
Cromo	50	µg/l	
Cobre	1,0	mg/l	
Cianuro	70	µg/l	
Fluoruro	5,0	mg/l	
Plomo	10	µg/l	
Manganeso	0,5	mg/l	
Mercurio	1,0	µg/l	
Níquel	20	µg/l	
Nitrato	50	mg/l	
Nitrito	0,1	mg/l	
Selenio	10	µg/l	
Plaguicidas	0,10	µg/l	Notas 1 y 2
Total plaguicidas	0,50	µg/l	Notas 1 y 3
Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos	0,10	µg/l	Suma de concentraciones de compuestos especificados (nota 4)

Nota 1: Por «plaguicidas» se entiende: insecticidas orgánicos, herbicidas orgánicos, fungicidas orgánicos, nematocidas orgánicos, acaricidas orgánicos, algicidas orgánicos, rodenticidas orgánicos, molusquicidas orgánicos, productos relacionados (entre otros, reguladores de crecimiento) y sus pertinentes metabolitos y productos de degradación y reacción. Sólo es preciso controlar aquellos plaguicidas que sea probable que estén presentes en un suministro dado.

Nota 2: El valor paramétrico se aplica a cada uno de los plaguicidas. En el caso de aldrin, dieldrin, heptacloro y heptacloroepóxido, el valor paramétrico es de 0,030 µg/l. Nota 3: Por «total plaguicidas» se entiende la suma de todos los plaguicidas detectados y cuantificados en el procedimiento de control. Nota 4: Los compuestos especificados son:

benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno e indeno (1,2,3-cd)pireno. **Fuente:** (BOE, 2010).

ii. Cuando la autoridad sanitaria competente estime que alguna de las particularidades de un agua determinada pueda resultar contraindicada para un sector de la población, podrá denegar su autorización de envasado u obligar a efectuar la advertencia en el etiquetado prevista en el anexo III. En dicho anexo III se establecen las exigencias específicas del etiquetado de las aguas minerales naturales, complementarias de las generales establecidas en el artículo 2 del Real Decreto 1798/2010. Asimismo se autoriza la utilización de menciones, siempre que respeten los correspondientes criterios fijados y a condición de su establecimiento sobre la base de análisis fisicoquímicos y, si fuera necesario, de exámenes farmacológicos, fisiológicos y clínicos efectuados según métodos científicamente reconocidos, con arreglo a lo dispuesto en el apartado 1 del anexo II (Tabla 2).

<b>Tabla 2.</b> Criterios para efectuar las menciones en base a contenidos	
<b>Menciones</b>	<b>Criterios para efectuar las menciones en base a contenidos</b>
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	-

**Fuente:** (BOE, 2010).

d) De pureza. No excederán de los límites de detección las siguientes sustancias: cloro residual, compuestos fenólicos, agentes tensioactivos, difenilos clorados, aceites, grasas y cualquier otro producto no contemplado en la parte B del apartado 1 del anexo IV de la presente disposición, en cuanto sean indicadores de posible contaminación exógena de origen no subterráneo.

El anexo V del Real Decreto 1798/2010 indica las especificaciones para el análisis de los parámetros y, concretamente, establece los límites de detección.

Finalmente, el anexo VI del Real Decreto 1798/2010 establece los “Límites máximos para los subproductos de las técnicas autorizadas para las aguas minerales naturales y de las aguas de manantial”, refiriéndose concretamente a la técnica de aire enriquecido con ozono, con los siguientes valores paramétricos (Tabla 3):

<b>Tabla 3.</b> Límites máximos para los subproductos de las técnicas autorizadas	
<b>Subproductos de la técnica</b>	<b>Límites máximos (µg/l)</b>
Ozono disuelto	50
Bromatos	3
Bromoformos	1

**Fuente:** (BOE, 2010).

En cuanto a tratamientos autorizados, el Reglamento (UE) N° 115/2010 (UE, 2010) autoriza el tratamiento de las aguas minerales naturales y de las aguas de manantial con alúmina activada para la eliminación de los fluoruros. En su anexo se especifica que la cantidad total de iones de aluminio en el agua tratada como consecuencia de la liberación de aluminio, que es el principal componente de la alúmina activada, no superará los 200 µg/l, conforme a la Directiva 98/83/CE (UE, 1998).

#### **4. Legislación existente respecto a los límites máximos para aguas minerales naturales “indicadas para la preparación de alimentos infantiles”**

Si bien en el anexo III del Real Decreto 1798/2010, se recoge la posibilidad de la mención “indicada para la preparación de alimentos infantiles”, en España no existe una normativa específica para las aguas minerales naturales con dicha mención. La legislación más completa para este tipo de aguas es, sin duda alguna, la francesa (Arrêté, 2010), fijándose límites de calidad para un total de 44 parámetros (incluyendo parámetros radioactivos). Alemania sólo establece niveles para 8 parámetros (Alemania, 1984).

En la tabla 4 se comparan los 8 parámetros que fija Alemania para las aguas minerales naturales “indicadas para la preparación de alimentos infantiles” con la propuesta de Francia y con los valores admitidos en España para las aguas minerales naturales en general.

**Tabla 4.** Comparación de niveles de parámetros químicos en aguas minerales naturales (AMN)

Parámetros	AMN envasadas España (BOE, 2010)	AMN y de manantial Lactantes, Francia (Arrêté, 2010)	Aguas minerales y aguas de mesa. Lactantes, Alemania (Alemania, 1984)
Arsénico	10 µg/l	10 µg/l	5 µg/l
Fluoruro	5 mg/l	0,5 mg/l (0,3 mg/l)*	0,7 mg/l
Manganeso	500 µg/l	50 µg/l	50 µg/l
Nitrato	50 mg/l	10 mg/l	10 mg/l
Nitrito	0,1 mg/l	0,05 mg/l	0,02 mg/l
Sodio	-	200 mg/l	20 mg/l
Sulfato	-	140 mg/l	240 mg/l
Uranio	-	-	2 µg/l

\*Con suplementación médica.

Otra consideración a tener en cuenta sería las distintas menciones para las aguas minerales naturales recogidas en el anexo III del Real Decreto 1798/2010. Estos tipos de aguas contienen minerales (o alguno de ellos) en cantidades muy superiores a las exigidas para las aguas minerales naturales “en general” (Tabla 5).

**Tabla 5.** Contenido de minerales en aguas minerales naturales (AMN), AMN con “mención especial” y niveles de parámetros químicos en aguas “indicadas para la preparación de alimentos infantiles”

Parámetros	AMN envasadas España (BOE, 2010)	AMN y de manantial Lactantes, Francia (Arrêté, 2010)	AMN envasadas con mención, España (BOE, 2010)
Bicarbonato	-	-	>600 mg/l (bicarbonatada)
Sulfatos	-	140 mg/l	>200 mg/l (sulfatada)
Cloruros	-	250 mg/l	>200 mg/l (clorurada)
Calcio	-	100 mg/l	>150 mg/l (cálcica)
Magnesio	-	50 mg/l	>50 mg/l (magnésica)
Fluoruros	5 mg/l	0,5 mg/l (0,3 mg/l)*	>1 mg/l (fluorada)
Hierro	-	-	>1 mg/l (ferruginosa)
CO <sub>2</sub>	-	250 mg/l	>250 mg/l (acidulada)
Sodio	-	200 mg/l	>200 mg/l (sódica)

\*Con suplementación médica.

## 5. Propuesta de criterios para poder utilizar en las aguas minerales naturales la mención “indicada para la preparación de alimentos infantiles”

### 5.1 Consideraciones previas

En la propuesta de los criterios para que se pueda utilizar la mención especial “indicada para la preparación de alimentos infantiles” en las aguas minerales naturales se han tenido en cuenta:

a) **Criterios toxicológicos**, derivando un valor de referencia de acuerdo con la ingesta diaria tolerable (TDI) para el parámetro en cuestión y considerando para el lactante un peso medio de 5 kg y un consumo de agua de 750 ml/día (WHO, 2011a). Para el cálculo se ha considerado una contribución del agua a la ingesta diaria de la sustancia considerada del 50 % (que es la que utiliza la Organización Mundial de la Salud en la derivación del valor guía (VG) para niños en el caso del plomo).

#### i. Cálculo de los valores guía a partir de la ingesta diaria tolerable (TDI)

La OMS (Organización Mundial de la Salud) ha publicado recomendaciones sobre la calidad de las aguas de bebida y ha propuesto límites de calidad (VG) de aplicación a las sustancias químicas que pueden estar presentes en el agua (WHO, 2011a).

- Para las sustancias no cancerígenas (con una dosis umbral) el VG se calcula a partir de la TDI según:

$$VG = TDI \times \text{peso corporal} \times P / C$$

Siendo C el consumo diario de agua (litros) y P la fracción de la TDI atribuible al agua, es decir, la contribución del agua a la ingesta diaria total de la sustancia considerada.

En el caso de un adulto, los valores por defecto considerados por la OMS son de 2 litros/día para el consumo de agua y 60 kg de peso. Para los niños se asume un peso de 10 kg y un consumo de 1 litro/día y para lactantes se considera un peso de 5 kg y un consumo de 0,75 litros/día.

En cuanto a la contribución del agua a la ingesta diaria de la sustancia (P) la OMS considera para un adulto un valor estándar del 20 % (WHO, 2011a). No obstante, en algunos casos particulares utiliza una contribución menor (ejemplo: 10 %) o mucho más elevada (ejemplo: 80 %). En el documento de la OMS se indica el valor de P utilizado en cada caso. Para niños sólo especifica el valor de P en el caso del plomo (P=50 %), que es el utilizado por AFSSA (2003a) y que utilizaremos nosotros en nuestros cálculos para lactantes.

Según lo anterior, el cálculo de los VG para lactantes (para P=50 % y P=80 %) vendrá dado por:

$$VG_{\text{lactantes/50 \%}} = TDI \times 5 \times 0,50 / 0,75 = 3,3 \text{ TDI}$$

$$VG_{\text{lactantes/80 \%}} = TDI \times 5 \times 0,80 / 0,75 = 5,33 \text{ TDI}$$

Y para adultos, según el valor de P considerado

$$VG_{\text{adultos/10 \%}} = TDI \times 60 \times 0,10 / 2 = 3 \text{ TDI}$$

$$VG_{\text{adultos/20 \%}} = TDI \times 60 \times 0,20 / 2 = 6 \text{ TDI}$$

$$VG_{\text{adultos/40 \%}} = TDI \times 60 \times 0,40 / 2 = 12 \text{ TDI}$$

$$VG_{\text{adultos/80 \%}} = TDI \times 60 \times 0,80 / 2 = 24 \text{ TDI}$$

De ahí se deduce que los VG calculados por la OMS para adultos no siempre van a ser adecuados para lactantes.

- Para las sustancias cancerígenas, los VG se presentan como las concentraciones en agua de bebida asociadas con una estimación de riesgo de cáncer de  $1 \times 10^{-5}$  (un caso adicional de cáncer por cada 100 000 individuos que consuman agua conteniendo la sustancia a una concentración igual al VG durante 70 años) (WHO, 2011a). Este no es el número de casos de cáncer causados por la exposición a la sustancia a la concentración del VG, sino tan sólo el máximo riesgo potencial, teniendo en cuenta grandes incertidumbres. Es muy probable que el riesgo real sea mucho menor, incluso cercano a cero. Evidentemente el riesgo aceptable para derivar los VG puede fijarse en otros niveles ( $1 \times 10^{-4}$  ó  $1 \times 10^{-6}$ ), teniendo en cuenta que un riesgo de  $1 \times 10^{-6}$  se considera despreciable. Los VG derivados con esta metodología deben interpretarse de forma diferente a los derivados de la TDI (en el caso de no cancerígenos) por la falta de precisión de los modelos en que se basan.

b) **Criterios normativos.** Como norma básica se ha tenido en cuenta el último informe de la OMS "Guidelines for Drinking Water Quality" 4ª edición (WHO, 2011a) así como la "Norma Codex para aguas minerales naturales" (Codex, 2011). A nivel nacional se ha considerado lo establecido en el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano (BOE, 2003) y el 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 embotelladas para consumo (BOE, 2010). Además se ha tenido en cuenta la normativa francesa (Arrêté, 2010) que es la más completa existente en Europa en este sentido.

c) **Criterios utilizados por la Agencia Francesa de Seguridad Alimentaria (AFSSA)** en diferentes informes (AFSSA, 2003a,b, 2008a,b) relativos a las aguas minerales naturales "indicadas para la preparación de alimentos infantiles".

d) **Composición de la leche materna** (Maldonado et al., 2010) (Bueno et al., 2012) (EFSA, 2013a).

e) **Consumo de agua por lactantes y niños.** El agua puede ser consumida directamente o servir para la preparación de biberones con leche en polvo (fórmulas infantiles). Un hecho interesante y a tener en cuenta es que en Francia (AFSSA, 2003a) las encuestas muestran que el 28,6 % de los niños menores de 1 año consumen únicamente agua de red. La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) considera un consumo de 700-1 000 ml/día adecuado para la mayoría de los niños con una edad de 0-6 meses y de 800-1 000 ml/día para niños de 6-12 meses (EFSA, 2013a). Dichos valores son parecidos a los considerados por la OMS para lactantes de 750 ml/día (WHO, 2011a). Aunque el consumo puede llegar a un máximo de 1 200 ml/día, en nuestros cálculos se ha utilizado el valor de 750 ml/día propuesto por la OMS.

Para elaborar nuestra discusión y propuesta de valores de referencia para aguas minerales naturales con la mención especial "indicada para la preparación de alimentos infantiles" se ha tomado como referencia

la legislación francesa (Arrêté, 2010) al tratarse de la más completa que establece los requisitos para poder utilizar dicha mención especial.

Bajo la premisa de que el agua de consumo humano se considera apta para la preparación de alimentos infantiles (de hecho en Francia se utiliza en casi un 30 % de los casos) al agua "mineral natural" no se le debería exigir más que al agua de consumo, salvo en los casos en que la legislación fije un valor específico para el agua mineral natural o se considere que puede resultar perjudicial para los lactantes. Pero, de cualquier modo, el mínimo exigible sería el establecido para las aguas de consumo.

Podemos distinguir varios tipos de parámetros (AFSSA, 2003a) (UE, 2003) (WHO, 2011a) que han determinado la metodología para proponer un valor de referencia:

- Parámetros que pueden estar presentes de forma natural en las aguas minerales naturales. Algunos de estos parámetros no tienen límites fijados en las aguas minerales naturales ni en las aguas de consumo.

En este grupo de parámetros el criterio básico para establecer un valor de referencia en aguas minerales naturales "indicadas para la preparación de alimentos infantiles" ha sido toxicológico. También se ha tenido en cuenta la concentración de la sustancia que se encuentra habitualmente en las aguas minerales naturales y aspectos analíticos como el límite de detección (LOD) o el límite de cuantificación (LOQ) de los métodos disponibles y aspectos organolépticos. En algún caso particular, al considerar que su presencia se puede deber a un problema de contaminación (pureza del agua mineral natural), se ha aplicado el criterio de no superar el LOD del valor paramétrico (Real Decreto 1798/2010, anexo IV, apartado 1, parte B).

Además, también se han tenido en cuenta los requerimientos diarios en lactantes y la concentración en la leche materna y leches artificiales.

- Parámetros indicadores de contaminación. Estos parámetros, en principio, no deben estar presentes en el agua. El criterio aplicado en estos casos ha sido la ausencia de la sustancia (<LOD), de acuerdo con el Real Decreto 1798/2010, anexo IV, apartado 1, parte B o bien el valor fijado para las aguas de consumo en la legislación española y/o europea, cuando se ha considerado suficiente por limitaciones analíticas. El *Codex Alimentarius* establece que, para las aguas minerales naturales, la pureza puede considerarse buena cuando la concentración de un determinado elemento es inferior al límite de cuantificación (<LOQ) en el método propuesto por la OMS (*Codex*, 2011). Para aquellas sustancias de este grupo incluidas en el anexo IV, apartado 1, parte B se han tenido en cuenta, además, criterios toxicológicos y aspectos analíticos (LOD de la técnica).
- Parámetros indicadores del tratamiento de las aguas. Los tratamientos de desinfección no están autorizados en las aguas minerales naturales, a excepción del tratamiento con ozono (en este caso los niveles de subproductos están especificados en la normativa de aguas minerales naturales). Igualmente, está autorizada la utilización de alúmina activada para la eliminación de fluoruros. Por tanto el criterio aplicado, en los demás casos, ha sido la ausencia (<LOD o LOQ).

## 5.2 Parámetros químicos a considerar en el presente informe

De acuerdo con lo indicado en el apartado anterior, en este informe se van a considerar aquellos parámetros que tienen establecidos valores paramétricos en aguas minerales naturales diferentes a los del

agua de consumo y otros que no están fijados en las aguas minerales naturales y que deberían tenerse en cuenta a la hora de valorar la salud de los lactantes. No se van a considerar aquellos parámetros que tienen establecidos valores paramétricos en aguas minerales naturales que se consideran suficientes para proteger la salud del lactante y aquellos otros cuya concentración máxima o su ausencia es una condición exigida en la normativa vigente sobre aguas minerales naturales.

En las tablas 6 y 7 se recogen los límites de calidad establecidos por la legislación francesa (Arrêté, 2010) para las aguas minerales naturales y de manantial "indicadas para la preparación de alimentos infantiles" en comparación con la composición de las aguas minerales naturales envasadas en nuestro país de acuerdo con el Real Decreto 1798/2010 y la Norma Codex (2011). También se muestran los niveles recomendados para aguas de consumo (BOE, 2003) (WHO, 2011a). En la última columna se presenta nuestra propuesta para que las aguas minerales naturales puedan utilizar la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles".

### 5.2.1 Parámetros para los que se rebajan los niveles establecidos en aguas minerales naturales

Para todos los parámetros recogidos en la tabla 6 existen niveles establecidos tanto para aguas minerales naturales como para aguas de consumo. Podemos considerar varios subgrupos:

1. **Cromo y nitrato**, en los cuales el valor paramétrico para aguas de consumo y aguas minerales naturales es el mismo, pero la propuesta de Francia para aguas minerales naturales "indicadas para la preparación de alimentos infantiles" rebaja dicho valor entre 5 y 10 veces.
2. **Cianuros, fluoruro, manganeso y níquel**, en los que el valor paramétrico en aguas minerales naturales es mayor que en aguas de consumo. En estos casos la propuesta de Francia para aguas minerales naturales "indicadas para la preparación de alimentos infantiles" rebaja los valores de las aguas minerales naturales.
3. **Cobre**, en el que el valor paramétrico en aguas minerales naturales (1 mg/l) es menor que en aguas de consumo (2 mg/l) y Francia propone rebajar el valor para las aguas minerales naturales indicadas para la preparación de alimentos infantiles.

Para los parámetros de este grupo, a excepción del níquel, nuestra propuesta (ver anexo I) coincide con la de Francia. Con los valores de referencia propuestos para todos los parámetros incluidos en este apartado, que en ningún caso superan los establecidos para el agua de consumo humano (BOE, 2003), no existiría, en principio, riesgo para los lactantes (0-12 meses) considerando que el agua de consumo humano es apta para la preparación de alimentos infantiles. En la mayoría de los casos, la ausencia de riesgo se confirma atendiendo a criterios toxicológicos.

No obstante, que un agua sea "apta" no es suficiente razón para que se pueda usar la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles". El uso de esa mención especial, como su nombre indica supone un valor añadido para el agua mineral natural y por lo tanto, parece razonable ser más exigente en los criterios químicos que debe cumplir. Este planteamiento es el que se ha seguido en las propuestas de valores de referencia para los parámetros de este grupo.

**Tabla 6.** Parámetros químicos en los que se rebajan los niveles de las aguas minerales naturales (AMN)<sup>a</sup>

Parámetros	AMN envasadas España (BOE, 2010)	AMN y de manantial Lactantes Francia (Arrêté, 2010)	AMN Norma Codex (Codex, 2011)	OMS Guidelines for drinking water quality (WHO, 2011a)	Aguas de consumo España (BOE, 2003)	Propuesta CC AECOSAN AMN "indicada para la preparación de alimentos infantiles" <sup>a</sup>
Cianuros	70 µg/l	10 µg/l	70 µg/l	No establece VG <sup>c</sup>	50 µg/l	10 µg/l
Cobre	1 mg/l	0,2 mg/l	1 mg/l	2 mg/l	2 mg/l	0,2 mg/l
Cromo	50 µg/l	5 µg/l	50 µg/l	50 µg/l	50 µg/l	5 µg/l
Fluoruro	5 mg/l Aguas fluoradas >1 mg/l	0,5 mg/l (0,3 mg/l) <sup>b</sup>	<1,5 mg/l	1,5 mg/l	1,5 mg/l	0,5 mg/l
Manganeso	500 µg/l	50 µg/l	400 µg/l	No establece VG <sup>d</sup>	50 µg/l	50 µg/l
Niquel	50 µg/l	2 µg/l	20 µg/l	70 µg/l	20 µg/l	20 µg/l
Nitrato	50 mg/l	10 mg/l	50 mg/l	50 mg/l	50 mg/l	10 mg/l

<sup>a</sup>Un análisis detallado de cada uno de los parámetros y la propuesta de "valor de referencia" puede consultarse en el anexo I. <sup>b</sup>Con suplementación médica. <sup>c</sup>No es de interés para la salud a niveles que causan problemas de aceptabilidad en el agua de bebida. <sup>d</sup>Las concentraciones presentes en agua de bebida suelen estar muy por debajo de las concentraciones de interés para la salud.

### 5.2.2 Parámetros químicos para los que no hay establecidos niveles en aguas minerales naturales

A diferencia de los parámetros analizados anteriormente, en este grupo incluimos aquellos que no tienen fijados niveles en las aguas minerales naturales (AMN) (BOE, 2010), aunque muchos de ellos sí tienen valores paramétricos en las aguas de consumo (Tabla 7).

Podemos considerar cuatro grupos de parámetros:

- 1. Cloruro y sodio**, para los cuales la legislación francesa fija los mismos límites de calidad que hay en el "agua de consumo". Nuestra propuesta para cloruro y sodio es bastante inferior (aproximadamente la mitad que la propuesta de Francia, que mantiene el mismo valor que en aguas de consumo).
- 2. Boro y sulfatos**, para los cuales los límites de calidad fijados por Francia son inferiores a los del "agua de consumo". En este caso nuestra propuesta de valor de referencia es ligeramente mayor, aunque se mantiene por debajo de los valores en aguas de consumo.
- 3. Calcio, CO<sub>2</sub>, magnesio y zinc**, para los cuales Francia establece unos límites de calidad que no están fijados en el "agua de consumo". Excepto en el caso del calcio, en el que nuestra propuesta es mayor que la de Francia, en el resto de parámetros de este grupo proponemos los mismos valores de referencia.

4. **Otros: residuo seco y uranio.** Nuestra propuesta para el residuo seco es la misma que propone Francia. En el caso del uranio, Francia no propone un límite de calidad, si bien nosotros en atención a la toxicidad y su amplia distribución proponemos un valor de referencia que coincide con el propuesto por Alemania.

Para todos los parámetros de este grupo, que no tienen establecidos niveles en las aguas minerales naturales, se ha tenido en cuenta de forma prioritaria la seguridad del lactante y adicionalmente las concentraciones habituales en las aguas minerales naturales españolas, cuando se ha dispuesto de dicha información, sin superar en ningún caso los valores paramétricos en aguas de consumo (en los casos en que existían dichos valores).

<b>Tabla 7.</b> Parámetros químicos para los que se establecen valores de referencia "nuevos" <sup>a</sup>						
<b>Parámetros</b>	<b>AMN envasadas España (BOE, 2010)</b>	<b>AMN y de manantial Lactantes Francia (Arrêté, 2010)</b>	<b>AMN Norma Codex (Codex, 2011)</b>	<b>OMS Guidelines for drinking water quality (WHO, 2011a)</b>	<b>Aguas de consumo España (BOE, 2003)</b>	<b>Propuesta CC AECOSAN AMN "indicada para la preparación de alimentos infantiles"<sup>a</sup></b>
Boro	-	0,3 mg/l	5 mg/l	2,4 mg/l	1 mg/l	<b>0,5 mg/l</b>
Calcio	Aguas cálcicas >150 mg/l	100 mg/l	-	No considerado	-	<b>150 mg/l</b>
Cloruro	Aguas cloruradas >200 mg/l	250 mg/l	-	No establece VG <sup>b</sup>	250 mg/l	<b>100 mg/l</b>
CO <sub>2</sub>	Aguas aciduladas >250 mg/l	250 mg/l	-	No considerado	-	<b>250 mg/l</b>
Magnesio	Aguas magnésicas >50 mg/l	50 mg/l	-	No considerado	-	<b>50 mg/l</b>
Residuo seco	Mineralización muy débil <50 mg/l Débil 50-500 mg/l Media 500-1 500 mg/l Fuerte >1 500 mg/l	1 000 mg/l	-	-	-	<b>1 000 mg/l</b>
Sodio	Aguas sódicas >200 mg/l	200 mg/l	-	No establece VG <sup>b</sup>	200 mg/l	<b>100 mg/l</b>
Sulfatos	Aguas sulfatadas >200 mg/l	140 mg/l	-	No establece VG <sup>b</sup>	250 mg/l	<b>200 mg/l</b>
Uranio	-	-	-	30 µg/l	-	<b>2 µg/l</b>
Zinc	-	0,1 mg/l	-	No establece VG <sup>b</sup>	-	<b>0,1 mg/l</b>

<sup>a</sup>Un análisis detallado de cada uno de los parámetros y la propuesta de "valor de referencia" puede consultarse en el anexo I. <sup>b</sup>Las concentraciones presentes en agua de bebida suelen estar muy por debajo de las concentraciones de interés para la salud.

## Conclusiones del Comité Científico

De acuerdo con las consideraciones expuestas en el anexo I para cada uno de los parámetros considerados, el Comité Científico considera que para preservar adecuadamente la salud de los lactantes:

1. Las aguas minerales naturales que utilicen la mención especial “indicada para la preparación de alimentos infantiles” deben cumplir las especificaciones relativas a los parámetros químicos establecidos en el anexo IV, apartado 1, parte B del Real Decreto 1798/2010 y el Reglamento (UE) N° 115/2010.
2. Igualmente deben cumplir las condiciones organolépticas y de pureza especificadas en el anexo I del Real Decreto 1798/2010.
3. Además de las especificaciones recogidas en los puntos 1 y 2, las aguas minerales naturales (AMN) que utilicen la mención especial “indicada para la preparación de alimentos infantiles” deberían tener en cuenta las que se recogen en la tabla siguiente:

<b>Valores de referencia de parámetros químicos para las aguas minerales naturales que utilicen la mención especial "indicada para la preparación de alimentos infantiles"</b>			
<b>Parámetros</b>	<b>AMN envasadas España (BOE, 2010)</b>	<b>Aguas de consumo España (BOE, 2003)</b>	<b>Propuesta CC AECOSAN AMN "indicada para la preparación de alimentos infantiles"</b>
Boro	-	1 mg/l	<b>0,5 mg/l</b>
Calcio	Aguas cálcicas >150 mg/l	-	<b>150 mg/l</b>
Cianuros	70 µg/l	50 µg/l	<b>10 µg/l</b>
Cloruro	Aguas cloruradas >200 mg/l	250 mg/l	<b>100 mg/l</b>
CO <sub>2</sub>	Aguas aciduladas >250 mg/l	-	<b>250 mg/l</b>
Cobre	1 mg/l	2 mg/l	<b>0,2 mg/l</b>
Cromo	50 µg/l	50 µg/l	<b>5 µg/l</b>
Fluoruro	5 mg/l Aguas fluoradas >1 mg/l	1,5 mg/l	<b>0,5 mg/l</b>
Magnesio	Aguas magnésicas >50 mg/l	-	<b>50 mg/l</b>
Manganeso	500 µg/l	50 µg/l	<b>50 µg/l</b>
Níquel	50 µg/l	20 µg/l	<b>20 µg/l</b>
Nitrato	50 mg/l	50 mg/l	<b>10 mg/l</b>
Residuo seco	Mineralización muy débil <50 mg/l Débil 50-500 mg/l Media 500-1 500 mg/l Fuerte >1 500 mg/l	-	<b>1 000 mg/l</b>
Sodio	Aguas sódicas >200 mg/l	200 mg/l	<b>100 mg/l</b>
Sulfatos	Aguas sulfatadas >200 mg/l	250 mg/l	<b>200 mg/l</b>
Uranio	-	-	<b>2 µg/l</b>
Zinc	-	-	<b>0,1 mg/l</b>

## Referencias

- AFSSA (2003a). Agence française de sécurité sanitaire des aliments. Rapport du comité d'experts spécialisé "eaux" concernant les critères de qualité des eaux minérales naturelles et des eaux de source embouteillées permettant une consommation sans risque pour les nourrissons et les enfants en bas age. Septembre, 2003. *Saisine* N° 2001-SA-0257.
- AFSSA (2003b). Agence française de sécurité sanitaire des aliments. Avis de l' Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à la fixation des critères de qualité des eaux minérales naturelles et des eaux de source embouteillées permettant une consommation sans risque pour les nourrissons et les enfants en bas age. Decembre, 2003. *Saisine* N° 2001-SA-0257.

- AFSSA (2003c). Agence française de sécurité sanitaire des aliments. Rapport du comité d'experts spécialisé "eaux" concernant la proposition de fixation d'une valeur limite du fluor dans les eaux minérales naturelles. Juin 2001, réactualisation novembre 2003.
- AFSSA (2008a). Agence française de sécurité sanitaire des aliments. Avis de l'Agence française sur un Projet d'arrêté modifiant l'arrêté du 14 mars 2007 relatif aux critères de qualité des eaux conditionnées, aux traitements et mentions d'étiquetage particuliers des eaux minérales naturelles et des eaux de source conditionnées ainsi que de l'eau minérale distribué en buvette publique. Décembre, 2008. Saisine N° 2008-SA-0287.
- AFSSA (2008b). Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments. *Guidelines for the safety assessment of natural mineral waters*.
- Alemania (1984). Mineral- und Tafelwasser-Verordnung vom 1. August 1984 (BGBl. I S. 1036), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 1. Dezember 2006 (BGBl. I S. 2762) geändert worden ist\*.
- Arrêté (2010). Arrêté du 28 décembre 2010 modifiant l'arrêté du 14 mars 2007 relatif aux critères de qualité des eaux conditionnées, aux traitements et mentions d'étiquetage particuliers des eaux minérales naturelles et des eaux de source conditionnées ainsi que de l'eau minérale naturelle distribuée en buvette publique. *Journal Officiel de la République Française* du 8 janvier 2011.
- BOE (2003). Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE 45 de 21 de febrero de 2003, pp: 7228-7245.
- BOE (2010). 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 16 de 19 de enero de 2011, pp: 6111-6133.
- Bueno, M., Sarriá, A. y Pérez González, J.M. eds. (2012). En libro: *Nutrición en Pediatría*. 3ª edición. Editorial Ergon, Barcelona.
- Codex (2011). *Codex standard for natural mineral waters. Codex Stan 108-1981, Rev. 1-1997, amended in 2001, 2011*.
- EFSA (2009). European Food Safety Authority. Scientific opinion on uranium in foodstuffs, in particular mineral water. *The EFSA Journal*, 1018, pp: 1-59.
- EFSA (2013a). European Food Safety Authority. Scientific opinion on nutrient requirements and dietary intakes of infants and young children in the European Union. *The EFSA Journal*, 11 (10): 3408, pp: 1-103.
- EFSA (2013b). European Food Safety Authority. Scientific opinion on the re-evaluation of boric acid (E284) and sodium tetraborate (borax) (E285) as food additives. *The EFSA Journal*, 11 (10): 3407, pp: 1-52.
- EFSA (2013c). European Food Safety Authority. Scientific opinion on Dietary Reference Values for energy. *The EFSA Journal*, 11 (1): 3005, pp: 1-112.
- EPA (1999). US Environmental Protection Agency. Health effects from exposure to high levels of sulfate in drinking water study. Washington, DC, Office of Water (EPA 815-R-99-001).
- FAO/WHO (1982a). Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Summary of JECFA evaluations: copper. Disponible en: [http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec\\_453.htm](http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec_453.htm) [acceso: 18-11-14].
- FAO/WHO (1982b). Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Summary of JECFA evaluations: zinc. Disponible en: [http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec\\_2411.htm](http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec_2411.htm) [acceso: 18-11-14].
- FAO/WHO (1995). Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Summary of JECFA evaluations: nitrate. Disponible en: [http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec\\_1701.htm](http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec_1701.htm) [acceso: 18-11-14].
- Institute of Medicine (2006). Food and Nutrition Board. Dietary reference intakes. The essential guide to nutrient requirements. Washington: National Academic Press.
- Maldonado Lozano, J., Gil Campos, M. y Lara Villoslada, F. (2010). Nutrición del lactante. En libro: *Tratado de nutrición*. Vol III: Nutrición humana en el estado de salud. 2ª edición (Editor A. Gil). Editorial Médica Panamericana, Madrid. pp: 207-226.
- NAP (1997). National Academy Press. Dietary Reference Intakes for calcium, phosphorus, magnesium, vitamin D and fluoride. Disponible en: [http://www.iom.edu/Activities/Nutrition/SummaryDRIs/~media/Files/Activity%20Files/Nutrition/DRIs/New%20Material/6\\_%20Elements%20Summary.pdf](http://www.iom.edu/Activities/Nutrition/SummaryDRIs/~media/Files/Activity%20Files/Nutrition/DRIs/New%20Material/6_%20Elements%20Summary.pdf) [acceso: 18-11-14].

- NAP (2001). National Academy Press. Dietary Reference Intakes for vitamina A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium and zinc. Disponible en: [http://www.iom.edu/Activities/Nutrition/SummaryDRIs/~media/Files/Activity%20Files/Nutrition/DRIs/New%20Material/6\\_%20Elements%20Summary.pdf](http://www.iom.edu/Activities/Nutrition/SummaryDRIs/~media/Files/Activity%20Files/Nutrition/DRIs/New%20Material/6_%20Elements%20Summary.pdf) [acceso: 18-11-14].
- SCF (2003). Scientific Committee on Food. Annex XIV, Minutes' Statement of the Scientific Committee on Food Addressing the Limitations of Extrapolating Tolerable Upper Intake Levels of Nutrients for Children (Expressed on 4 April 2003). SCF/CS/NUT/UPPL/68 Final. In Minutes of the 137th Plenary Meeting of the Scientific Committee on Food held on 2-4 April 2003 in Brussels, SCF/CS/PLEN/MINS 137, 14 May 2003. Health & Consumer Protection Directorate-General, European Commission.
- UE (1998). Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. DO L 330 de 5 de diciembre de 1998, pp: 32-54.
- UE (2003). Directiva 2003/40/CE de la Comisión, de 16 de mayo de 2003, por la que se fija la lista, los límites de concentración y las indicaciones de etiquetado para los componentes de las aguas minerales naturales, así como las condiciones de utilización del aire enriquecido con ozono para el tratamiento de las aguas minerales naturales y de las aguas de manantial. DO L 126 de 22 de mayo de 2003, pp: 34-39.
- UE (2009). Directiva 2009/54/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de junio de 2009 sobre explotación y comercialización de aguas minerales naturales. DO L 164 de 26 de junio de 2009, pp: 45-58.
- UE (2010). Reglamento (UE) N° 115/2010 de la Comisión, de 9 de febrero de 2010, por el que se fijan las condiciones de utilización de alúmina activada para la eliminación de los fluoruros en las aguas minerales naturales y en las aguas de manantial. DO L 37 de 10 de febrero de 2010, pp: 13-15.
- Vitoria Miñana, I. y Arias Jordá, T. (2000). Importancia nutricional del agua de consumo público y del agua de bebida envasada en la alimentación del lactante. Estudio descriptivo de base poblacional. Nestlé. Barcelona, España.
- WHO (2003a). World Health Organization. Cyanide in drinking-water. Background document for preparation of WHO *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, (WHO/SDE/WSH/03.04/05).
- WHO (2003b). World Health Organization. Chloride in drinking-water. Background document for preparation of WHO *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, (WHO/SDE/WSH/03.04/03).
- WHO (2003c). World Health Organization. Chromium in drinking-water. Background document for preparation of WHO *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, (WHO/SDE/WSH/03.04/4).
- WHO (2003d). World Health Organization. Copper in drinking-water. Background document for preparation of WHO *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, (WHO/SDE/WSH/03.04/88).
- WHO (2003e). World Health Organization. Fluoride in drinking-water. Background document for preparation of WHO *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, (WHO/SDE/WSH/03.04/96).
- WHO (2003f). World Health Organization. Sodium in drinking-water. Background document for preparation of WHO *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, (WHO/SDE/WSH/03.04/15).
- WHO (2003g). World Health Organization. Zinc in drinking-water. Background document for preparation of WHO *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, (WHO/SDE/WSH/03.04/17).
- WHO (2004). World Health Organization. Sulfate in drinking-water. Background document for preparation of WHO *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, (WHO/SDE/WSH/03.04/114).
- WHO (2005). World Health Organization. Nickel in drinking-water. Background document for development of WHO *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, (WHO/SDE/WSH/05.08/55).
- WHO (2009a). World Health Organization. En libro: *Calcium and magnesium in drinking-water: public health significance*. Cotruvo, J. and Bartram, J. eds, Geneva.
- WHO (2009b). World Health Organization. Boron in drinking-water. Background document for preparation of WHO *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, (WHO/HSE/WSH/09.01/2).
- WHO (2011a). World Health Organization. *Guidelines for drinking-water quality*. Fourth edition. Geneva.

WHO (2011b). World Health Organization. Hardness in drinking-water. Background document for preparation of WHO *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, (WHO/HSE/WSH/10.01/10/Rev1).

WHO (2011c). World Health Organization. Manganese in drinking-water. Background document for preparation of WHO *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, (WHO/SDE/WSH/03.04/104/Rev1).

WHO (2011d). World Health Organization. Nitrate and nitrite in drinking-water. Background document for preparation of WHO *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, (WHO/HSE/AMR/07.01/16/Rev1).

### 1. Boro

Su presencia en el agua es resultado de la disolución de rocas y suelos conteniendo boratos y borosilicatos y, normalmente, su contenido es  $<0,5$  mg/l (WHO, 2009b). La OMS ha fijado un VG de 2,4 mg/l en aguas de bebida (de acuerdo con una TDI de 0,17 mg/kg/día y una contribución del agua del 40 %) (WHO, 2011a). Recientemente, EFSA (2013b) ha establecido la TDI para el boro en 0,16 mg/kg/día. Para lactantes (apartado 5.1.a) el VG sería de 0,5 mg/l.

En aguas de consumo el valor paramétrico es de 1 mg/l (BOE, 2003) y no está fijado para las aguas minerales naturales. Francia propone un valor límite en aguas minerales naturales y de manantial "indicadas para la preparación de alimentos infantiles" de 0,3 mg/l utilizando el mismo criterio que la OMS, pero considerando el valor más bajo propuesto para la TDI (0,1 mg/kg/día) (AFSSA, 2003a).

Desde un punto de vista toxicológico el VG estimado para lactantes (0,5 mg/l) sería suficiente para preservar la salud de los niños, por lo que esa es nuestra propuesta para las aguas minerales naturales que utilicen la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles".

### 2. Calcio

El contenido de calcio en las aguas minerales naturales es muy variable dependiendo del origen y la composición de las rocas (WHO, 2009a) (EFSA, 2013a). Para las aguas minerales la concentración media es de  $100 \pm 125$  mg, con un rango de 3-310 mg/l y la concentración mediana de 8 mg/l (WHO, 2009a). En España, la concentración media de calcio en aguas minerales naturales es de 55,9 mg/l y la mediana 54,1 mg/l (Vitoria y Arias, 2000). Por otra parte, las aguas minerales naturales se consideran "cálcicas" cuando la concentración de calcio es  $>150$  mg/l (BOE, 2010).

La ingesta adecuada de calcio para niños de 0-6 meses es de 210 mg/día y para 7-12 meses de 270 mg/día (WHO, 2009a). La ingesta dietética en Estados Unidos y Canadá es de 372-842 mg/día. En cuanto a la ingesta máxima diaria (UL: *Upper Level*), por encima de la cual pueden aparecer efectos adversos, los datos en niños son escasos y normalmente se obtienen por extrapolación de los datos en adultos. Para adultos el UL es de 2 500 mg/día (EFSA, 2013a) y en niños de 0-12 meses de 1 000-1 500 mg/día (Institute of Medicine, 2006).

La concentración de calcio en la leche materna está en el rango de 200 a 300 mg/l, por lo que la ingesta diaria de calcio en lactantes (250 mg/l x 0,8 l) se considera adecuada para la mayoría de lactantes de 0-6 meses (EFSA, 2013a). Por su parte, las leches artificiales para niños  $<6$  meses contienen unos 500 mg/l, lo que supone una ingesta diaria de calcio de 375 mg, igualmente suficientes para los requerimientos del lactante. Por ello, el agua utilizada para la preparación de los biberones no necesita aportar más calcio.

Teniendo en cuenta todos estos datos, se podría asumir un valor de referencia de 150 mg/l para las aguas minerales naturales con la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles". La ingesta adicional por el agua respecto al contenido que tienen las leches infantiles sería de unos 112 mg/día, lo que daría una ingesta dietética total para los lactantes de unos 490 mg/día, que estaría dentro del rango de 372-842 mg/día (Estados Unidos y Canadá).

De acuerdo con los datos expuestos, nuestra propuesta para las aguas minerales naturales con la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles" sería de 150 mg/l, que marca el límite de las

aguas con mención especial "cálcicas". El valor de referencia de 150 mg/l excluiría a las aguas cálcicas y, en principio, no representaría ningún riesgo de efectos adversos para el lactante.

### 3. Cianuro

Se considera un componente naturalmente presente en las aguas minerales naturales (UE, 2003) pero fundamentalmente procede de la contaminación industrial o de los tratamientos efectuados en el agua. Las concentraciones normales en aguas son muy bajas, aunque en aguas subterráneas se han llegado a detectar concentraciones elevadas (WHO, 2011a).

La OMS considera que no es necesario establecer un VG para las aguas de bebida porque no es de interés para la salud a concentraciones que causan problemas de aceptabilidad del agua (WHO, 2011a). Para las aguas minerales naturales el límite establecido es de 70 µg/l (Codex, 2011) (BOE, 2010) y en las aguas de consumo el valor paramétrico es de 50 µg/l (BOE, 2003).

El límite de 70 µg/l se basa en una TDI de 12 µg/kg/día y una contribución del agua del 20 % (WHO, 2003a) que se considera suficiente para proteger de los efectos agudos y crónicos.

Para lactantes (apartado 5.1.a) el valor guía sería:

$$VG_{\text{lactantes}} = 3,33 \times TDI = 3,33 \times 12 = 39,96 \mu\text{g/l} \sim 40 \mu\text{g/l}$$

Desde el punto de vista toxicológico ese valor sería suficiente para proteger a los lactantes de los efectos agudos y crónicos del cianuro.

Por otra parte, si consideramos el cianuro como contaminante de origen industrial, de acuerdo con los criterios de pureza del agua mineral natural, su concentración no debería superar el límite de cuantificación. El LOD para la determinación del cianuro en agua por técnicas titrimétricas y fotométricas es de 2 µg/l (WHO, 2003a) y, por tanto, el LOQ sería  $3 \times \text{LOD} = 6 \mu\text{g/l}$ . Si consideramos el LOD del 10 % del valor paramétrico fijado para las aguas de consumo (BOE, 2003) y aguas minerales (BOE, 2010) sería de 5-7 µg/l.

El límite de 10 µg/l propuesto por Francia (Arrêté, 2010) nos parece razonable y así, nuestra propuesta de "valor de referencia" para cianuro en aguas minerales naturales que utilicen la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles" es de 10 µg/l. Este valor representa un compromiso entre la toxicidad del cianuro ( $VG_{\text{lactantes}} = 40 \mu\text{g/l}$ ) y su carácter de contaminante (concentración <LOQ o <LOD, según el criterio aplicado).

### 4. Cloruro

El cloruro puede tener un origen natural o bien ser consecuencia de contaminación. La OMS no ha establecido ningún VG por considerar que está presente en agua de bebida a concentraciones inferiores a las de interés para la salud (WHO, 2011a). El contenido en cloruros de aguas no contaminadas suele ser <10 mg/l e incluso <1 mg/l (WHO, 2003b). En España, la concentración media de cloruros en aguas minerales naturales es de 36,6 mg/l y la mediana 11,75 mg/l (Vitoria y Arias, 2000). En aguas de consumo el límite es de 250 mg/l (BOE, 2003), el mismo que propone Francia (Arrêté, 2010) para las aguas minerales naturales "indicadas para la preparación de alimentos infantiles". El Real Decreto 1798/2010 considera la mención especial aguas minerales naturales "cloruradas" cuando el contenido en cloruros es >200 mg/l (BOE, 2010).

La ingesta diaria considerada adecuada para niños de 0-6 meses es de 300 mg/día y para 6-12 meses de 270-570 mg/día y el contenido medio de la leche materna de 400 mg/l (EFSA, 2013a). Por su parte las leches infantiles artificiales contienen 400-500 mg/l de cloruros, por lo que las aguas utilizadas para la preparación de biberones no necesitan aportar cloruros.

Si consideramos el cloruro como un componente natural (WHO, 2011a) y su baja toxicidad (WHO, 2003b) podríamos asumir para las aguas minerales naturales “indicadas para la preparación de alimentos infantiles” un valor de referencia de 200 mg/l, con lo que quedarían excluidas las aguas “cloruradas”. Si lo consideramos como contaminante, al no estar incluido en el anexo IV, apartado 1, parte B del Real Decreto 1798/2010 el límite sería el LOD de la técnica para la determinación de cloruro (25 mg/l), ya que según se especifica en el Real Decreto 140/2003 para el cloruro en aguas de consumo el LOD debe ser el 10 % del valor paramétrico (250 mg/l).

Según la información disponible, el 27,8 % de las aguas minerales naturales en España superarían el valor de 25 mg/l (Vitoria y Arias, 2000).

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se podría asumir un valor de referencia de 100 mg/l, para las aguas minerales naturales con la mención “indicada para la preparación de alimentos infantiles”.

De acuerdo con los datos expuestos y considerando el posible doble origen de los cloruros, nuestra propuesta de “valor de referencia” para las aguas minerales naturales con la mención “indicada para la preparación de alimentos infantiles” sería de 100 mg/l. Dicho valor excluiría a las aguas cloruradas y, en principio, no representaría ningún riesgo de efectos adversos para el lactante.

## 5. Cobre

Aunque es un componente naturalmente presente en las aguas minerales naturales (UE, 2003) procede esencialmente de la red de distribución del agua. La OMS ha establecido un VG de 2 mg/l para agua de bebida (WHO, 2011a), que se mantiene en las aguas de consumo (BOE, 2003) y se rebaja a 1 mg/l en aguas minerales naturales (BOE, 2010) (Codex, 2011).

El Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA) estimó una TDI de 0,05-0,5 mg/kg/día (por las incertidumbres respecto a la toxicidad de este metal) (FAO/WHO, 1982a) y de acuerdo con esa TDI el VG para adultos, considerando una contribución del agua a la ingesta diaria del 20 % (WHO, 2003d), sería (apartado 5.1.a):

$$VG_{\text{adultos}} = 6 \times TDI = 0,3-3 \text{ mg/l}$$

que estaría de acuerdo con la propuesta de la OMS de 2 mg/l. Y en el caso de lactantes:

$$VG_{\text{lactantes}} = 3,33 \times TDI = 0,16-1,7 \text{ mg/l}$$

Según estos cálculos, un VG de 1,7 mg/l no representaría un problema de salud para los lactantes. Además, el cobre es un nutriente esencial aunque un exceso puede producir efectos tóxicos. Así, por ejemplo, se ha establecido un límite máximo de 1 mg/día para niños de 1 a 3 años (EFSA, 2013a).

La ingesta media de cobre a través de la leche materna, en lactantes de 0-6 meses, es de 0,3 mg/día (350 µg/l x 0,8 l) (EFSA, 2013a) y se considera suficiente para estos niños. Para lactantes de 6-12 meses la ingesta recomendada es, igualmente, 0,3 mg/día.

Si tenemos en cuenta el contenido de cobre en las leches infantiles (500-580 µg/l) es evidente que el agua utilizada para la preparación de los biberones no necesita aportar ninguna cantidad de cobre para cumplir con los requerimientos en niños de 0-12 meses. Aunque, en principio, el máximo  $VG_{\text{lactantes}}$  calculado no supondría efectos tóxicos para el lactante, si tenemos en cuenta el aporte de las leches artificiales se podría superar el límite máximo recomendado de 1 mg/día (EFSA, 2013a).

Incluso el límite en aguas minerales naturales de 1 mg/l (BOE, 2010) (Codex, 2011) podría llevar a niveles de ingesta de cobre excesivos para los lactantes.

Considerando el valor más bajo del VG estimado para lactantes (0,16 mg/l) y el aporte de las leches artificiales, sí que estaríamos dentro de los márgenes de ingesta diaria recomendados para lactantes. Por otra parte, en aguas envasadas nunca se alcanza la concentración de 0,2 mg/l (AFSSA, 2003a).

En definitiva, el límite de 0,2 mg/l propuesto por Francia para las aguas naturales y de manantial "indicadas para la preparación de alimentos infantiles", atendiendo a criterios de pureza (igual que en el cromo y el níquel) nos parece adecuada para garantizar la salud de los lactantes. Nuestra propuesta de "valor de referencia" para el cobre en aguas minerales naturales que utilicen la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles" es de 0,2 mg/l.

## 6. Cromo

El cromo está ampliamente distribuido en la corteza terrestre (WHO, 2011a) aunque en las aguas embotelladas es aportado generalmente por las instalaciones (AFSSA, 2003a). Según la OMS, las concentraciones de cromo total en el agua de bebida son normalmente <2 µg/l, aunque pueden encontrarse concentraciones más elevadas (WHO, 2011a). Teniendo en cuenta que las técnicas analíticas determinan el cromo total (por la dificultad para analizar la forma hexavalente, que es la cancerígena), la OMS considera suficiente establecer un VG de 50 µg/l para cromo total. Este mismo valor está fijado para las aguas de consumo (BOE, 2003) y las aguas minerales naturales (BOE, 2010) (Codex, 2011).

Sin embargo Francia, aun admitiendo que esa concentración no representa riesgo para la salud, aplica el principio de precaución en el sentido de que "el agua utilizada para la alimentación de lactantes no debe contener trazas de contaminación de origen humano, agrícola o industrial", lo que le lleva a rebajar los límites de los parámetros correspondientes (AFSSA, 2003a). Al ser el cromo un contaminante aportado, generalmente, por las instalaciones, Francia propone un límite de cromo total de 5 µg/l para las aguas minerales naturales "indicadas para la preparación de alimentos infantiles" (10 veces menor que en las aguas de consumo y aguas minerales naturales). El LOD para el cromo total por EAA (Espectrofotometría de Absorción Atómica) es de 0,05-0,2 µg/l, por lo que técnicamente no hay problema en el análisis de esas concentraciones.

Siguiendo el mismo principio de precaución, nuestra propuesta de "valor de referencia" para cromo total en aguas minerales naturales que utilicen la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles" sería de 5 µg/l.

## 7. Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

AFSSA (2003a) considera que el agua con gas no debe utilizarse para la preparación de biberones, por el riesgo de generación de gases en el lactante. Por otra parte, el Real Decreto 1798/2010 considera como "aciduladas" las aguas minerales naturales que tienen >250 mg/l de CO<sub>2</sub> (BOE, 2010). Es evidente que las aguas para la preparación de alimentos infantiles no deben ser efervescentes y en consecuencia el contenido en CO<sub>2</sub> debería ser inferior a 250 mg/l. Nuestra propuesta de "valor de referencia" para aguas minerales naturales con la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles" es de 250 mg/l, con lo que quedarían excluidas las aguas aciduladas. Esta propuesta coincide con el límite que propone Francia para las aguas minerales naturales indicadas para la preparación de alimentos infantiles.

## 8. Fluoruro

El fluoruro es un componente natural de las aguas minerales naturales y su concentración en aguas subterráneas puede ser muy variable dependiendo de la naturaleza de las rocas y la presencia de minerales conteniendo flúor (WHO, 2011a). El agua constituye la mayor fuente de exposición a fluoruro. En España, la concentración media de fluoruro en aguas minerales naturales es de 0,36 mg/l y la mediana 0,2 mg/l (Vitoria y Arias, 2000).

Para el fluoruro, la OMS fija un valor guía de 1,5 mg/l en agua de bebida (WHO, 2011a) que es el mismo fijado para aguas de consumo en España (BOE, 2003). Este VG está calculado para adultos considerando una TDI de 0,122 mg/kg/día (WHO, 2003e) y una contribución del 40 %. Para lactantes, el VG (apartado 5.1.a) sería:

$$VG_{\text{lactantes}} = 3,33 \times TDI = 3,33 \times 0,122 = 0,4 \text{ mg/l}$$

Sin embargo, la legislación para aguas minerales naturales establece un valor paramétrico de 5 mg/l (BOE, 2010), especificando que si el contenido en fluoruro es >1 mg/l deben llevar el etiquetado de "aguas fluoradas". Según el Codex (2011), si la concentración de fluoruro en aguas minerales naturales es >1,5 mg/l debe indicarse en el etiquetado como "no adecuada para bebés y niños <7 años".

El VG propuesto por la OMS (WHO, 2011a) y el Real Decreto 140/2003 para aguas de consumo (BOE, 2003) no tiene en cuenta el posible riesgo para lactantes. AFSSA (2003c) emitió una opinión científica distinguiendo el caso de adultos y lactantes y para estos últimos la posibilidad de que el agua esté suplementada, por lo que Francia rebaja dicho límite en las aguas minerales naturales y de manantial "indicadas para la preparación de alimentos infantiles" a 0,5 mg/l (si no hay suplementación médica) y 0,3 mg/l (si hay suplementación médica).

Otra consideración a tener en cuenta sería el contenido de fluoruro en la leche materna y el aporte en las leches artificiales. El contenido de fluoruro en la leche materna es variable (0-100 µg/l). Tomando el valor máximo, la ingesta media de 80 µg/día (100 µg/l x 0,8 l/día) se considera adecuada para la mayoría de los lactantes de 0-6 meses (EFSA, 2013a), aunque según otras fuentes la ingesta adecuada para lactantes y niños sería de 50 µg/kg/día (EFSA, 2013c). Para lactantes de 6-12 meses la ingesta adecuada es de 0,4 mg/día. En un estudio llevado a cabo en Iowa, la ingesta diaria de flúor en niños de 0-6 meses fue de 300-350 µg (EFSA, 2013c). En cuanto a la ingesta máxima diaria (UL: *Upper Level*), por encima

de la cual pueden aparecer efectos adversos, ésta es de 700 µg/día para lactantes de 0-6 meses (NAP, 1997). En los leches artificiales el contenido de fluoruro es de 25-28 µg/l (EFSA, 2013a), por lo que en este caso el aporte de fluoruro en los lactantes sería fundamentalmente por el agua para la preparación de los biberones.

De acuerdo con las consideraciones anteriores nuestra propuesta de "valor de referencia" para fluoruro en aguas minerales naturales que utilicen la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles" sería de 0,5 mg/l. Este valor excluiría a las aguas minerales naturales fluoradas y representa un compromiso entre la seguridad para el lactante y los valores habituales en las aguas minerales naturales en España.

## 9. Magnesio

La exposición al magnesio se ha relacionado con alteraciones intestinales en los lactantes (AFSSA, 2003a). El contenido medio de magnesio en aguas minerales es de  $24 \pm 42$  mg/l (rango de 1-130 mg/l) y la concentración mediana de 7 mg/l (WHO, 2009a). En España, la concentración media de magnesio en aguas minerales naturales es de 16,1 mg/l y la mediana 10,3 mg/l (Vitoria y Arias, 2000). Cuando el contenido de magnesio es  $>50$  mg/l, las aguas minerales naturales se consideran "magnésicas" (BOE, 2010).

La ingesta adecuada para niños de 0-6 meses es de 25-30 mg/día y de 75-80 mg/día para 6-12 meses (WHO, 2009a) (EFSA, 2013a). La ingesta dietética en Estados Unidos y Canadá es de 33-140 mg/día. En cuanto a la ingesta máxima diaria (UL: *Upper Level*), por encima de la cual pueden aparecer efectos adversos, es de 250 mg/día para todos los grupos de edad (SCF, 2003).

La leche materna contiene una concentración mediana de 31 mg/l, por lo que el aporte de magnesio por la leche materna se considera suficiente para los requerimientos del lactante. Los leches infantiles contienen 60-80 mg/l, por lo que también en este caso el aporte de magnesio es suficiente. Igual que se ha dicho en el calcio, el agua para la preparación de los biberones no necesita aportar más magnesio.

Teniendo en cuenta todos estos datos, se podría asumir un valor de referencia de 50 mg/l para las aguas minerales naturales con la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles". La ingesta adicional por el agua respecto al contenido que tienen los leches infantiles serían unos 37 mg/día, lo que daría una ingesta dietética total para los lactantes de unos 97-117 mg/día que estaría dentro del rango de 33-140 mg/día (Estados Unidos y Canadá) (WHO, 2009a).

De acuerdo con los datos anteriores, nuestra propuesta para las aguas minerales naturales con la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles" sería de 50 mg/l, que marca el límite de las aguas con mención especial "magnésicas". Dicho valor de referencia, igual al propuesto por Francia (Arrété, 2010), excluiría las aguas "magnésicas" y, en principio, no representaría ningún riesgo de efectos adversos para el lactante.

## 10. Manganeso

El manganeso es uno de los metales más abundantes en la corteza terrestre y es un componente naturalmente presente en las aguas minerales naturales (UE, 2003).

Aunque la OMS no establece un VG, considera que podría derivarse un límite de 0,4 mg/l sin efectos adversos para la salud (WHO, 2011a), considerando una TDI de 0,06 mg/kg/día y una contribución del 20 % (WHO, 2011c). El VG para lactantes (apartado 5.1.a) sería:

$$VG_{\text{lactantes}} = 3,33 \times TDI = 3,33 \times 0,06 = 0,198 \approx 0,2 \text{ mg/l}$$

El valor paramétrico del manganeso en aguas minerales naturales es de 500 µg/l (BOE, 2010), aunque la Norma Codex fija un límite de 400 µg/l para las mismas aguas (Codex, 2011). El manganeso está presente de forma natural en las aguas subterráneas pudiendo alcanzar concentraciones elevadas, lo que justificaría el límite en aguas minerales naturales, 10 veces superior al de las aguas de consumo. En aguas de consumo el valor paramétrico es de 50 µg/l que es el límite propuesto por Francia (Arrêté, 2010) para las aguas minerales naturales y de manantial "indicadas para la preparación de alimentos infantiles".

Aunque desde el punto de vista toxicológico el VG estimado para lactantes sería de 200 µg/l, hay que tener en cuenta que las concentraciones superiores a 50 µg/l pueden provocar precipitados de dióxido de manganeso en las botellas y los consiguientes depósitos negros. En este caso, no se trataría de un problema de salud sino de caracteres organolépticos.

En consecuencia, nuestra propuesta de "valor de referencia" para el manganeso en las aguas minerales naturales que utilicen la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles" es de 50 µg/l, igual que en las aguas de consumo.

## 11. Níquel

Es un componente natural de las aguas y también puede proceder de la contaminación por las conducciones. La concentración de níquel en las aguas de bebida suele ser <0,02 mg/l. De cualquier modo la contribución del agua a la ingesta del níquel es mínima (WHO, 2005).

La OMS ha establecido un VG para el níquel en aguas de bebida de 70 µg/l (WHO, 2011a), basándose en la TDI de 12 µg/kg/día y considerando una contribución del 20 %. De acuerdo con lo indicado en el apartado 5.1.a:

$$VG_{\text{adultos}} = 6 \times TDI = 6 \times 12 = 72 \text{ µg/l}$$

y para lactantes:

$$VG_{\text{lactantes}} = 3,33 \times TDI = 39,36 \text{ µg/l} \sim 39 \text{ µg/l}$$

Es decir, que una concentración de níquel en agua de 39 µg/l no tendría consecuencias negativas para el lactante.

En aguas de consumo el valor paramétrico es de 20 µg/l (BOE, 2003), que sería suficiente para proteger la salud del lactante y en aguas minerales naturales la Norma Codex fija el mismo límite que para las aguas de consumo (20 µg/l) (Codex, 2011), aunque la legislación española para aguas minerales naturales considera un valor de 50 µg/l (BOE, 2010).

Francia propone un límite de calidad de 2 µg/l para las aguas minerales naturales “indicadas para la preparación de alimentos infantiles” (Arrêté, 2010). Desde el punto de vista toxicológico, el límite de las aguas de consumo (20 µg/l) sería asumible para las aguas minerales naturales “indicadas para la preparación de alimentos infantiles”, sin embargo, aun admitiendo que esa concentración no representa riesgo para la salud, Francia aplica el principio de precaución en el sentido de que “el agua utilizada para la alimentación de lactantes no debe contener trazas de contaminación de origen humano, agrícola o industrial”, lo que le lleva a rebajar los límites de los parámetros correspondientes (AFSSA, 2003a). Al ser el níquel un contaminante aportado, generalmente, por las instalaciones, Francia propone un límite 10 veces menor que en las aguas de consumo.

Teniendo en cuenta su posible doble procedencia y atendiendo a criterios de seguridad, nuestra propuesta de “valor de referencia” para níquel en aguas minerales naturales que utilicen la mención “indicada para la preparación de alimentos infantiles” sería de 20 µg/l.

## 12. Nitrato

Los nitratos son constituyentes naturales del agua de bebida aunque también pueden ser el resultado de contaminación. La principal fuente de exposición a nitratos es la dieta (vegetales y carnes). Sin embargo, en el caso de los lactantes el agua puede ser la mayor fuente de exposición (WHO, 2011d). En España, la concentración media de nitratos en aguas minerales naturales es de 5,7 mg/l y la mediana 2,9 mg/l (Vitoria y Arias, 2000).

La OMS establece un VG para el ión nitrato de 50 mg/l (WHO, 2011a), valor que se mantiene para el agua de consumo (BOE, 2003) y para las aguas minerales naturales (BOE, 2010) (Codex, 2011). Según la OMS, con este VG se protegería de la metahemoglobinemia a los lactantes (en exposiciones de corta duración) (WHO, 2011d).

El Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA) estableció una IDA de 0-3,7 mg/kg/día, aunque especificaba que este valor no era de aplicación para lactantes <3 meses (FAO/WHO, 1995). Si consideramos el valor máximo de la TDI (3,7 mg/l), el VG para lactantes (apartado 5.1.a) sería:

$$VG_{\text{lactantes}} = 3,33 \times TDI = 12,3 \text{ mg/l}$$

que para lactantes <3 meses debería rebajarse, por su mayor sensibilidad. No obstante, los datos epidemiológicos (WHO, 2011d) indican que en los casos descritos de metahemoglobinemia en lactantes <3 meses las cantidades de nitrato ingeridas fueron de 37,1-108,6 mg/kg, con un valor medio de 56,7 mg de nitrato/kg de peso. Según esos datos, el VG de 50 mg/l propuesto por la OMS sería suficiente.

La concentración natural de nitrato en aguas subterráneas en condiciones aeróbicas es de unos pocos mg/l y depende en gran medida del tipo de suelo y de la geología del terreno. Así, por ejemplo, en Estados Unidos los niveles naturales no suelen ser mayores de 4-9 mg/l (WHO, 2011d).

Si consideramos el nitrato como contaminante y basándonos en la propia definición de “agua mineral natural” (BOE, 2010) que señala como una característica diferencial su “pureza original”, la presencia de nitratos sería indicativa de contaminación incompatible con la definición de agua mineral natural. Bajo ese criterio, Francia propone un límite de nitratos de 10 mg/l (Arrêté, 2010).

Teniendo en cuenta el criterio de “pureza” de las aguas minerales naturales, el VG estimado para lactantes y las concentraciones naturales de nitrato en aguas minerales naturales, nuestra propuesta de “valor de referencia” para nitrato en aguas minerales naturales con la mención “indicada para la preparación de alimentos infantiles” sería de 10 mg/l. Alemania también propone para dichas aguas un límite de nitratos de 10 mg/l (Alemania, 1984).

### 13. Residuo seco

El agua mineral natural contiene un mínimo de sólidos disueltos de 250 mg/l (WHO, 2009a, 2011b). Atendiendo al principio general según el cual la leche reconstituida debe parecerse lo máximo posible a la leche materna y que ciertos elementos minerales deben estar limitados, AFSSA (2003a) propone que el residuo seco de las aguas debería ser inferior a 1 000 mg/l.

El Real Decreto 1798/2010, en su anexo III, define las aguas de mineralización muy débil como aquellas que tienen hasta 50 mg/l de residuo seco, de mineralización débil cuando el residuo seco es hasta 500 mg/l, de mineralización media de 500 a 1 500 mg/l y de mineralización fuerte más de 1 500 mg/l.

Por lo tanto, nuestra propuesta para las aguas minerales naturales con la mención “indicada para la preparación de alimentos infantiles” sería de un residuo seco máximo de 1 000 mg/l. Quedarían excluidas las aguas minerales naturales de mineralización fuerte.

### 14. Sodio

Se encuentra de forma natural en el agua de bebida y aunque las concentraciones son típicamente <20 mg/l (WHO, 2003f), en algunos lugares pueden ser mucho más elevadas. Algunos tratamientos también pueden incrementar el contenido de sodio, especialmente el uso de ablandadores del agua. La OMS no fija un VG para el sodio porque considera que las concentraciones habituales no son de interés para la salud (WHO, 2011a). En España, la concentración media de sodio en aguas minerales naturales es de 49,43 mg/l y la mediana de 13,1 mg/l (Vitoria y Arias, 2000).

En aguas de consumo el valor paramétrico es de 200 mg/l (BOE, 2003) que es el mismo que propone Francia para las aguas minerales naturales “indicadas para la preparación de alimentos infantiles”. El Real Decreto 1798/2010 considera la mención especial “aguas sódicas” cuando el contenido en sodio es >200 mg/l y concentraciones >150 mg/l pueden afectar a las propiedades organolépticas (BOE, 2010).

La ingesta diaria considerada adecuada para niños de 0-6 meses es de 120 mg/día y de 170-370 mg/día para 6-12 meses (EFSA, 2013a). El contenido medio de la leche materna es de 140-160 mg/l. Por su parte las leches infantiles artificiales contienen 170 mg/l de sodio (0-6 meses) y 370 mg/l (>6 meses), por lo que las aguas utilizadas para la preparación de biberones no tienen por qué aportar sodio.

Si consideramos el sodio como un componente natural (WHO, 2011a) y desde el punto de vista de seguridad para los lactantes, podríamos asumir para las aguas minerales naturales “indicadas para la preparación de alimentos infantiles” un límite de 200 mg/l, con lo que quedarían excluidas las aguas “sódicas”. De cualquier modo, el contenido de sodio va ligado al de cloruro y debería ser lo más bajo posible (AFSSA, 2003a).

Según la información disponible, el 42 % de las aguas minerales naturales en España superan los 20 mg/l (Vitoria y Arias, 2000).

Teniendo en cuenta todo lo anterior, nuestra propuesta de “valor de referencia” para sodio en las

aguas minerales naturales con la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles" sería de 100 mg/l. Este valor excluiría a las aguas sódicas y, en principio, no representaría ningún riesgo de efectos adversos para el lactante. En este parámetro encontramos grandes discordancias en la legislación existente. Así, mientras Francia propone un límite de 200 mg/l (igual que para las aguas de consumo) (Arrêté, 2010), Alemania propone un límite máximo de 20 mg/l (Alemania, 1984). Con ese límite, sólo podrían considerarse "indicadas para la preparación de alimentos infantiles" las aguas "indicadas para dietas pobres en sodio" según especifica el Real Decreto 1798/2010. Teniendo en cuenta el valor paramétrico en el agua de consumo (considerada apta para la preparación de alimentos infantiles), dicho límite nos parece demasiado restrictivo.

Nuestra propuesta tiene en cuenta la seguridad para el lactante y está en consonancia con el contenido medio de las aguas minerales naturales en nuestro país.

## 15. Sulfatos

Se encuentran de forma natural en el agua de bebida, aunque algunos tratamientos pueden incrementar el contenido de sulfatos. Las mayores concentraciones se observan, generalmente, en aguas subterráneas y son de origen natural. La OMS no fija un VG para sulfatos porque considera que las concentraciones habituales no son de interés para la salud (WHO, 2011a).

En aguas de consumo el valor paramétrico es de 250 mg/l (BOE, 2003) y concentraciones >250 mg/l pueden afectar a las propiedades organolépticas (WHO, 2004). En aguas minerales naturales no hay establecido un valor paramétrico y deben llevar la mención especial "aguas sulfatadas" cuando el contenido es >200 mg/l (BOE, 2010). En España, la concentración media de sulfatos en aguas minerales naturales es de 52,7 mg/l y la mediana 19,8 mg/l (Vitoria y Arias, 2000).

Si consideramos los sulfatos como un componente natural (WHO, 2011a) podríamos asumir para las aguas minerales naturales "indicadas para la preparación de alimentos infantiles" un límite de 200 mg/l, con lo que quedarían excluidas las aguas "sulfatadas".

Un exceso de sulfatos en el agua puede causar diarrea en los niños y disminuir la absorción de calcio (AFSSA, 2003a), por lo que Francia propone para las aguas minerales naturales "indicadas para la preparación de alimentos infantiles" no superar el contenido en sulfatos de la leche materna (140 mg/l) (Bueno et al., 2012). Sin embargo, sin descartar la posibilidad de una relación de los casos de diarrea con la exposición a sulfatos en el agua de bebida, los estudios realizados no son concluyentes y en todo caso se trataría siempre de dosis muy elevadas (EPA, 1999).

Teniendo en cuenta todo lo anterior, nuestra propuesta de "valor de referencia" para sulfatos en las aguas minerales naturales con la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles" sería de 200 mg/l. El valor de 200 mg/l excluiría a las aguas minerales naturales "sulfatadas" y, en principio, no representaría ningún riesgo de efectos adversos para el lactante.

## 16. Uranio

Atendiendo a los términos de referencia, el uranio se considera en este informe desde el punto de vista químico sin tener en cuenta sus propiedades radioactivas. El uranio no está considerado en la normativa española de aguas de consumo (BOE, 2003) ni de aguas minerales naturales (BOE, 2010). Tampoco la

Norma Codex hace referencia a este parámetro en las aguas minerales naturales (Codex, 2011). Francia no incluye este parámetro en su propuesta de límites de calidad para aguas minerales naturales y de manantial "indicadas para la preparación de alimentos infantiles" (Arrêté, 2010).

No obstante, la OMS establece un VG provisional de 30 µg/l (WHO, 2011a). EFSA (2009) emitió una opinión científica sobre el uranio en productos alimenticios y aguas minerales en particular, considerando solo la toxicidad química del uranio.

Considerando la TDI de 0,6 µg/kg/día (EFSA, 2009) y una contribución del agua del 50 %, el VG para adultos sería de 9 µg/l y para lactantes de 2 µg/l (apartado 5.1.a). Si se asume una contribución del agua del 80 % los VG para adultos y lactantes serían de 15 µg/l y 3,2 µg/l, respectivamente. Teniendo en cuenta el contenido medio de uranio en agua embotellada de 1,83 µg/l (EFSA, 2009) y un consumo de 0,75 l/día, la ingesta diaria de uranio por los lactantes sería de 1,37 µg/día (0,27 µg/kg/día) que supone un 45 % de la TDI.

Teniendo en cuenta su amplia distribución en la naturaleza, nuestra propuesta de "valor de referencia" para las aguas minerales naturales con la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles" sería 2 µg/l, que corresponde a la concentración media que suele haber en las aguas minerales naturales en Europa. Alemania propone, igualmente, un límite de 2 µg/l para las aguas minerales naturales "indicadas para la preparación de alimentos infantiles" (Alemania, 1984).

## 17. Zinc

El zinc puede tener un doble origen: natural en las aguas subterráneas y por la degradación de las conductiones. En aguas minerales naturales su presencia, por tanto, sería de origen natural.

La OMS considera que a las concentraciones encontradas en aguas de consumo no es de interés para la salud y no fija un VG para el zinc (WHO, 2011a). La concentración en aguas subterráneas es de 10-40 µg/l (WHO, 2003g). En aguas de consumo no existe un valor paramétrico para el zinc y tampoco se ha establecido para las aguas minerales naturales.

En la leche materna la concentración media de zinc es de 2,5 mg/l y en las leches infantiles la concentración es de 6-7 mg/l (EFSA, 2013a). Es evidente que la leche materna o las leches artificiales aportan suficiente zinc, ya que la ingesta diaria recomendada es de 2-4 mg/día para niños de 0-6 meses y de 6-12 meses, respectivamente (EFSA, 2013a). Por esa razón, el aporte de zinc por el agua para la preparación de biberones es innecesario. Por otra parte, la ingesta diaria máxima (UL: *Upper Level*) es de 4 y 5 mg/día para niños de 0-6 meses y 6-12 meses, respectivamente (NAP, 2001).

Desde un punto de vista toxicológico, considerando la PMTDI (*Provisional Maximum Tolerable Daily Intake*) de 1 mg/kg/día (WHO/FAO, 1982b) y de acuerdo con lo expuesto en el apartado 5.1.a, el VG para lactantes sería de 3 mg/l. Esta concentración no tendría consecuencias negativas para el lactante, aunque podría afectar a las características organolépticas del agua (WHO, 2003g), haciéndola inaceptable para el consumo.

Teniendo en cuenta el contenido normal de zinc, los requerimientos diarios del lactante y aspectos toxicológicos, nuestra propuesta para las aguas minerales naturales con la mención "indicada para la preparación de alimentos infantiles" sería de 0,1 mg/l, igual a la propuesta de Francia (AFSSA, 2003a) basada en que la concentración de zinc en aguas envasadas es claramente inferior a dicha concentración.



# Validación de un método analítico para la determinación de residuos de compuestos de amonio cuaternario en matrices de origen animal y vegetal por LC-MS/MS

Irene Jiménez, Eduardo Perogordo, Natividad Andrés y Begoña Galíndez.

Centro Nacional de Alimentación. Agencia Española de Consumo, Seguridad Alimentaria y Nutrición

## Resumen

El objetivo de este trabajo es el desarrollo y la validación de un método para el análisis de residuos de compuestos de amonio cuaternario. Para ello se ha realizado la correspondiente validación de dicho método y se ha comprobado su aplicabilidad tanto a muestras de origen animal como vegetal.

El procedimiento analítico consiste en una extracción de los residuos basada en el método QuEChERS y una detección, cuantificación y confirmación por LC-MS/MS.

## Palabras clave

Validación, residuos, amonio cuaternario.

## Validation of an analytical method for analyzing residues of quaternary ammonium compounds in animal and plant samples by LC-MS/MS.

## Abstract

The aim of this work is to develop and validate a method for analyzing residues of quaternary ammonium compounds. A validation has been carried out and the application has been tested in both animal and plant samples.

The analytical procedure consists of an extraction based on the QuEChERS method and a detection, quantification and confirmation by LC-MS/MS.

## Key words

Validation, residues, quaternary ammonium.

## Abreviaturas

Compuestos de amonio cuaternario:

- BAC: cloruro de benzalconio y derivados (cloruro de bencildimetildodecilamonio -BAC 12-, cloruro de miristalconio -BAC 14-, cloruro de cetalconio -BAC 16-).
- DDAC: cloruro de didecilmetilamonio.

CV: coeficiente de variación.

LC-MS/MS: cromatografía líquida con detector de masas triple cuadrupolo.

LD: límite de determinación.

LMR: límite máximo de residuos.

Método QuEChERS: *Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe method*.

## 1. Introducción

Los compuestos de amonio cuaternario son un grupo químico de compuestos que contienen un átomo de nitrógeno cuaternario catiónico, sustituido por cadenas radicales alquilo de longitud variable. Dentro de este grupo los más característicos son el BAC y el DDAC.

En el caso de los BAC los sustituyentes son dos metilos y dos cadenas lineales, de las cuales una es un grupo fenilo y la otra puede contener un número de átomos de carbono variable (n). Según sea este número se denominan:

- Cloruro de bencildimetildodecilamonio (BAC 12), n=12.
- Cloruro de miristalconio (BAC 14), n=14.
- Cloruro de cetalconio (BAC 16), n=16.

Cuando se inició este trabajo, no existía legislación europea específica para estos compuestos en relación con sus límites máximos de residuos permitidos; no obstante, debido a su posible uso como biocidas el Ministerio Alemán de Alimentación, Agricultura y Protección al Consumidor aplicaba, por defecto, un LMR de 0,01 mg/kg en frutas (Eurofins, 2012).

El 13 de julio de 2012, el Comité Permanente de la Cadena Alimentaria y de Sanidad Animal (CPCASA) de la Dirección General de Salud y Consumidores de la Comisión Europea (DG SANCO) publicó una guía (SCFAH, 2012), indicando que los alimentos y piensos de origen animal o vegetal con un nivel de DDAC superior a 0,5 mg/kg (límite provisional) no debían comercializarse, deberían retirarse y ser eliminados de forma segura, a la espera de una decisión posterior del CPCASA.

Posteriormente, la Asociación Europea de Productos Frescos (FRESHFEL) alertó de que en un estudio hecho en Alemania se encontraron residuos de estos compuestos DDAC y BAC en alimentos de origen animal y vegetal en cantidades considerables, procedentes tanto de países pertenecientes a la Unión Europea como de países que no pertenecen a ella.

Cabe señalar que con posterioridad al estudio realizado, se publicó el Reglamento (UE) N° 1119/2014 de la Comisión, de 16 de octubre de 2014, que recoge un límite máximo permitido para la presencia de estos compuestos en alimentos de 0,1 mg/kg (UE, 2014).

## 2. Materiales y equipos

### 2.1 Materiales de referencia

Se utilizó el material de referencia certificado para DDAC de la marca Dr. Ehrenstorfer y un valor certificado de pureza del 88 %  $\pm$  2,0 %, y materiales de referencia para BAC 12, 14 y 16 de la marca Aldrich con una pureza del 99 % sin certificar. A partir de ellos se prepararon soluciones reserva de 1 mg/ml en metanol. Partiendo de estas soluciones se prepararon soluciones de trabajo en acetonitrilo de diferentes concentraciones.

### 2.2 Equipos

- Agitador mecánico.
- Balanza y granatario.
- Centrífuga que incluya en su rango 2 500 rpm.

- Columna: Phenomenex SYNERGI MAX-RP 4 $\mu$  150 mm x 2,00 mm.
- Precolumna: Phenomenex MAX-PP.
- Equipo de cromatografía LC-MS/MS que consta de los siguientes módulos: equipo ALIANCE (inyector, columna, horno de columna) (WATERS), detector Q-MICRO (WATERS) y sistema de tratamiento de datos.
- Sistema de evaporación con baño termostatzado y corriente de nitrógeno.

## 2.3 Reactivos

- Ácido fórmico (riqueza mínima del 95 %).
- Agua MilliQ.
- Citrato sódico dibásico sesquihidratado (riqueza mínima del 98 %).
- Citrato sódico tribásico dihidratado (riqueza mínima del 99 %).
- Cloruro sódico (riqueza mínima del 99,5 %).
- Metanol LC-MasScan.
- PSA: amina primaria secundaria.
- Sulfato magnésico (riqueza mínima del 98 %) tratado en mufla a 650 °C durante 12 h.
- Mezclas de sales (preparación para el análisis de 10 muestras)(Tablas 1 y 2):

Matriz	Sulfato magnésico anhidro	Cloruro sódico	Citrato sódico dihidratado	Citrato sódico dibásico sesquihidratado
Origen animal	40,0 $\pm$ 2,0	10,0 $\pm$ 0,5	10,0 $\pm$ 0,5	5,00 $\pm$ 0,25
Origen vegetal	48,0 $\pm$ 2,4	12,0 $\pm$ 0,6	12,0 $\pm$ 0,6	6,0 $\pm$ 0,3

Matriz	PSA	Sulfato magnésico anhidro
Origen animal	2,1 $\pm$ 0,1	12,7 $\pm$ 0,6
Origen vegetal	2,40 $\pm$ 0,12	14,5 $\pm$ 0,7

## 3. Método

### 3.1 Extracción

Se llevó a cabo mediante el método QuEChERS (Annastassiades et al., 2003). Paralelamente al análisis de una muestra, se realizó el análisis de un blanco de reactivos y de una muestra fortificada con una solución de trabajo a la concentración deseada (al límite de determinación de los compuestos analizados).

- Para matrices de origen animal: el mismo procedimiento que el indicado en el párrafo anterior (método QuEChERS) con las siguientes variaciones: se añaden 6,50 g  $\pm$  0,05 g de la primera mezcla de sales y 1,50 g  $\pm$  0,05 g de la segunda mezcla de sales.

- Para matrices de origen vegetal: en un tubo de centrifuga en el que se incluye un homegeneizador de cerámica, se pesan  $12,00 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$  de muestra homogeneizada y se adicionan 12 ml de acetonitrilo. Se añaden  $7,80 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$  de la primera mezcla de sales agitando manualmente durante 1 min. Se centrifuga 5 min a 2 500 rpm, recogiendo el sobrenadante y traspasándolo a otro tubo de centrifuga en el que se adicionan  $1,69 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$  de la segunda mezcla de sales. Se vuelve a agitar y a centrifugar. Se toman 3 ml del sobrenadante que se evaporan a sequedad. El extracto se redissuelve en 1 ml de mezcla acetonitrilo:agua (9:1) y se filtra a través de un filtro de muestras PVDF. Se inyectan 25  $\mu\text{l}$  de este extracto en el LC-MS/MS.

## 3.2 Análisis instrumental

### 3.2.1 Condiciones cromatográficas

- Fase móvil A: agua con 0,1 % ácido fórmico.
- Fase móvil B: acetonitrilo con 0,1 % ácido fórmico.

**Tabla 3.** Gradiente

Minutos	Fase móvil A (%)	Fase móvil B (%)	Curva
0	97	3	1
20	20	80	6
26	10	97	3
27,5	3	97	3
29	97	3	6
42	97	3	6

### 3.2.2 Condiciones MS/MS

**Tabla 4.** Condiciones MS/MS

Compuesto	Ión molecular	Transición 1	Voltaje de cono	Energía de colisión	Transición 2	Voltaje de cono	Energía de colisión
DDAC	326,3	186	50	25	57	50	40
BAC 12	304,2	90,6	40	26	212,3	40	20
BAC 14	332	90,5	38	25	240,3	28	22
BAC 16	360,3	90,5	35	50	268,4	35	43

## 4. Validación

### 4.1 Matrices utilizadas

Se realizó una validación completa en cuatro matrices de origen vegetal (lechuga, naranja, pera y tomate) y una validación complementaria en dos matrices (patata y repollo) y en seis matrices de origen animal (carne de pollo, filetes de panga, huevo, leche, nata y miel).

### 4.2 Niveles de fortificación

<b>Tabla 5.</b> Niveles de fortificación (mg/kg)		
<b>Compuesto</b>	<b>Primer Nivel (LD)</b>	<b>Segundo Nivel</b>
BAC 12	0,01	0,12
BAC 14	0,01	0,12
DDAC	0,01	0,12
BAC 16	0,01	0,12

### 4.3 Linealidad

Se ha calculado a partir de las rectas de calibración para cada compuesto.

En cada serie analítica se ha realizado una recta de calibración con al menos tres puntos que se ha obtenido mediante regresión lineal ajustando por el método de mínimos cuadrados. En todos los casos se ha cumplido con los criterios empleados para la evaluación de la linealidad:

- Coeficiente de determinación de las rectas de calibrado  $R^2 \geq 0,990$ .
- Coeficiente de linealidad de las rectas de calibrado  $C_m \geq 92 \%$ .

Se han preparado cuatro puntos de la recta de calibración con todos los materiales de referencia de los compuestos a estudiar y sobre cada una de las matrices, siendo el primer punto de la curva el LD (límite de determinación) de cada compuesto.

### 4.4 Exactitud

Se expresa como porcentaje de recuperación. Se establecen unos criterios de aceptación-rechazo previos a la validación de un 60-120 % de exactitud media (véanse tablas 7 y 8).

### 4.5 Precisión

Se expresa como coeficiente de variación (CV). Se establecen unos criterios de aceptación-rechazo previos a la validación que, en función de la exactitud obtenida, son (Tabla 6) (véanse tablas 7 y 8):

<b>Tabla 6.</b> Criterios de aceptación-rechazo	
Exactitud media (%)	Precisión CV (%)
70-120	25
60-70	15

#### 4.6 Resultados

<b>Tabla 7.</b> Muestras de origen vegetal. Estudio de la exactitud y precisión													
Compuesto	LD (mg/kg)	Pera		Tomate		Lechuga		Naranja		Repollo		Patata	
		Media R (%)	CV (%)										
BAC 12	0,01	104,0	10,3	105,0	1,6	100,7	1,3	109,1	8,1	102,5	7,5	112,7	0,9
BAC 14	0,01	109,0	14,0	104,6	1,6	100,7	1,3	107,8	7,3	105,1	7,9	105,5	3,4
DDAC	0,01	107,4	12,7	99,9	5,1	95,2	8,7	109,1	8,1	98,6	10,4	108,0	1,9
BAC 16	0,01	104,0	3,9	104,2	3,8	101,4	8,1	106,2	5,7	100,2	7,4	101,0	9,9

<b>Tabla 8.</b> Muestras de origen animal. Estudio de la exactitud y precisión													
Compuesto	LD (mg/kg)	Huevo		Leche		Panga		Pollo		Nata		Miel	
		Media R (%)	CV (%)										
BAC 12	0,01	112,6	8,7	107,9	14,2	109,4	4,8	111,2	7,1	93,3	4,9	74,0	16,0
BAC 14	0,01	111,2	7,6	106,3	16,2	109,5	5,5	109,3	5,2	95,2	2,1	79,1	13,7
DDAC	0,01	110,1	11,5	103,8	13,6	108,7	9,9	108,5	9,6	88,2	8,1	105,4	6,1
BAC 16	0,01	105,2	7,6	97,9	9,3	103,1	4,9	103,0	4,7	90,5	6,5	90,8	4,7

#### 4.7 Incertidumbre de los resultados

Conforme a lo recomendado en el documento SANCO/12571/2013 se acepta una incertidumbre del 50 % (SANCO, 2013).

#### 4.8 Confirmación

Se han seleccionado dos transiciones distintas de cada ión molecular y se han comparado los valores del ión ratio de los materiales de referencia con los de las muestras, aceptándose una desviación para los valores según la siguiente tabla de tolerancias del documento SANCO (2013):

<b>Tabla 9.</b> Tabla de tolerancias	
<b>Intensidad relativa (% de pico base)</b>	<b>Tolerancia</b>
0,50-1,00	± 30 %
0,20-0,50	± 30 %
0,10-0,20	± 30 %
<0,10	± 30 %

#### 4.9 Resultados de la validación

Los resultados obtenidos para los parámetros de validación cumplen con los criterios exigidos mencionados anteriormente, por lo que la validación se considera correcta y el método analítico se considera adecuado para el fin previsto.

### 5. Aplicabilidad

Se ha comprobado la aplicabilidad del método analítico validado tanto a muestras de origen animal (distintos tipos de pescado: perca, fletan, trucha, panga) como a muestras de origen vegetal (frutas y hortalizas), con resultados satisfactorios.

### Referencias

- Annastasiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D. y Schenck, Fj. (2003). Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (QuEChERS) approach for the determination of pesticide residues. *Journal of AOAC International*, 86, pp: 412-413.
- Eurofins (2012). Global control GMBH. Grossmoobogen 25 Hamburg.
- SANCO (2013). DG Health & Consumers. Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. SANCO/12571/2013.
- SCFCAH (2012). Standing Committee on the Food Chain and Animal Health. Guidelines as regards measures to be taken as regards the presence of DDAC in or on food and feed agreed by the Standing Committee of the Food Chain and Animal Health (SCFCAH) on 13 July 2012.
- UE (2014). Reglamento (UE) N° 1119/2014 de la Comisión, de 16 de octubre de 2014, que modifica el anexo III del Reglamento (CE) N° 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo relativo a los límites máximos de residuos de cloruro de benzalconio y cloruro de didecildimetilamonio en determinados productos. DO L 304, de 23 de octubre de 2014, pp: 43-74.

---

Si desea citar un Informe del Comité Científico de la AECOSAN en una publicación científica, le sugerimos que siga este modelo, adaptándolo al estilo de citación requerido por la publicación de destino.

Rodríguez-Ferri, E., Badiola-Díez, J.J., Cepeda-Sáez, A., Domínguez-Rodríguez, L., Otero-Cardalleira, A. y Zurera-Cosano, G. Grupo de trabajo. (2009). Informe del Comité Científico de la Agencia Española de Consumo, Seguridad Alimentaria y Nutrición (AECOSAN) sobre la evisceración de los lagomorfos. *Revista del Comité Científico de la AECOSAN*, 9, pp: 31-38.

Abreviatura revista: Rev. Com. Cient. AECOSAN

