

Caracterización fisicoquímica (parámetros generales y componentes mayoritarios) de las aguas minerales naturales envasadas de España.

**Gutiérrez Reguera, F., Seijo Delgado, I., Montoya Mayor, R.
y Ternero Rodríguez, M.***

**Departamento de Química Analítica. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. C/ Profesor
García González 1, Campus Científico de Reina Mercedes, 41012 Sevilla-España.**

Physicochemical characterization (general parameters and major constituents) of bottled natural mineral waters of Spain

Caracterització fisicoquímica (paràmetres generals i components majoritaris) de les aigües minerals naturals envasades d'Espanya

Recibido: 14 de marzo de 2012; revisado: 29 de julio de 2012; aceptado: 30 de julio de 2012

RESUMEN

En el presente trabajo se ha realizado un estudio sobre las características fisicoquímicas de 201 marcas de aguas minerales naturales comercializadas en España. Las características estudiadas han sido parámetros generales (pH, conductividad, residuo seco y potencial redox) y componentes mayoritarios (bicarbonatos, cloruros, sulfatos, nitratos, fluoruros, calcio, magnesio, sodio, potasio y litio). Las muestras estudiadas se han catalogado en las zonas geológicas en que se encuentran respecto a litología general de España y sus acuíferos.

En base a los datos analíticos obtenidos se ha realizado un estudio estadístico elemental de la totalidad de las muestras, permitiendo establecer los parámetros estadísticos más relevantes. Se han establecido diferentes clasificaciones con objeto de catalogar las muestras en base a una calidad específica. Las clasificaciones fisicoquímicas se han realizado en base a criterios analíticos como residuo seco, dureza, menciones de etiquetado y facies hidroquímica. Se han realizado también estudios de correlación, observando relaciones lineales de variables analíticas en base a parejas esenciales de macroelementos.

Para cada uno de los estudios citados, se han realizado estudios comparativos en base a los datos a nivel nacional y los datos a nivel de las comunidades autónomas.

Palabras clave: Aguas minerales naturales, residuo seco, dureza, menciones de etiquetado, facies hidroquímica, clasificaciones hidroquímicas

SUMMARY

In the present work, a study on physicochemical characteristics of 201 brands of bottled natural mineral waters commercialized in Spain was carried out.

The general parameters (pH, electrical conductivity, dry residue and redox potential) and major constituents (bicarbonates, chlorides, sulphates, nitrates, fluorides, calcium, magnesium, sodium, potassium and lithium) were studied. The samples studied are listed in geological areas that are

found regarding general lithology of Spain and their aquifers.

Using the obtained analytical data, an elementary statistical analysis of all the samples was performed, allowing to establish the most relevant statistical parameters. Different classifications have been established to catalogue the samples based on a specific quality. Physicochemical classifications were made based on analytical criteria as a dry residue, hardness, labeling information and hydrochemical facies. Correlation studies were also carried out, observing linear relationships between macroelements pairs.

Comparative studies were performed for each of the cited studies, based on national and regional data.

Keywords: Natural mineral waters, dry residue, hardness, labeling information, hydrochemical facies, hydrochemical classifications

RESUM

En aquest treball s'ha realitzat un estudi sobre les característiques fisicoquímiques de 201 marques d'aigües minerals naturals comercialitzades a Espanya. Les característiques estudiades han estat paràmetres generals (pH, conductivitat, residu sec i potencial redox) i components majoritaris (bicarbonats, clorurs, sulfats, nitrats, fluorurs, calci, magnesi, sodi, potassi i liti). Les mostres estudiades s'han catalogat en les zones geològiques en que es troben respecte a la litologia general d'Espanya i els seus aqüífers.

D'acord amb les dades analítiques obtingudes s'ha realitzat un estudi estadístic elemental de la totalitat de les mostres, permetent establir els paràmetres estadístics més rellevants. S'han establert diferents classificacions per tal de catalogar les mostres d'acord amb una qualitat específica. Les classificacions fisicoquímiques s'han realitzat sobre la base de criteris analítics com residu sec, dureza, mencions d'etiquetatge i facies hidroquímica. S'han

*Autor para la correspondencia: ternero@us.es

realitzat també estudis de correlació, observant relacions lineals de variables analítiques basades en parelles essencials de macroelements.

Per a cadascun dels estudis esmentats, s'han realitzat estudis comparatius sobre la base de les dades a nivell nacional i els les dades a nivell de les comunitats autònomes.

Paraules clau: Aigües minerals naturals, residu sec, duresa, mencions d'etiquetatge, fàcies hidroquímica, classificacions hidroquímiques

INTRODUCCIÓN

Las aguas minerales naturales (AMN) pueden definirse como aquellas que, teniendo un origen subterráneo, presentan una mineralización o temperatura característica¹ que las hace apropiadas para determinados aprovechamientos económicos, tales como hidroterapia, envasado y comercialización como agua de bebida y recuperación de sustancias químicas². Dentro de las aguas minerales³, las aguas de bebida envasadas son un producto cuyas propiedades fisicoquímicas tienen que cumplir una serie de requisitos para que se adquiera la denominación de agua mineral natural, respecto a la temperatura, el pH, el potencial redox (E_{redox}), la conductividad eléctrica (CE), el residuo seco (RS) y los componentes mayoritarios y microelementos así como los parámetros microbiológicos⁴. A efectos legales se distinguen tres tipos de aguas de bebida envasadas (R.D. 1074/2002 y modificación R.D. 1744/2003), de las que por las características que presentan de naturaleza y pureza original, las que dominan el mercado internacional por su calidad son las AMN que se distinguen claramente de las otras aguas por su naturaleza – contenido en minerales, oligoelementos y otros componentes y por determinados efectos – y por su pureza original⁵. Esto hace necesario realizar estudios tendentes a caracterizar cualidades de constancia que las hagan buenas al paladar en todo momento y lugar, y se pueda conseguir catalogarlas para conocerlas mejor.

Aunque las reacciones y procesos químicos que se desarrollan de manera natural son muy variados, como norma general, se observa que las aguas subterráneas con menor recorrido y menor tiempo de permanencia en el subsuelo son generalmente bicarbonatadas. Después predominan los sulfatos, y las aguas más salinas son cloruradas. Esta evolución se denomina Secuencia de Chevetareb⁶.

España es uno de los países con mayor riqueza de agua subterránea de Europa, con una gran variedad que depende de las rocas que constituyen los acuíferos, de manera que las aguas pueden ser bicarbonatadas cálcicas, como las procedentes de los grandes acuíferos de Asturias, Cantabria o la Cordillera Ibérica, o ricas en sílice, como las que circulan por los granitos de Cataluña, Galicia o la Cordillera Central⁷.

Los antecedentes bibliográficos sobre estudios hidroquímicos realizados sobre la totalidad de las AMN de España son escasos. Se ha realizado un estudio basándose en el influjo de la situación geográfica litológica de los mantos en las AMN en cuanto a mineralización, dureza, contenido en sílice y potasio, donde se analiza la variación en composición de las AMN⁸.

A nivel europeo se han realizado algunos estudios destacando los que citan a continuación. En Alemania⁹ se realizó un estudio en el que se analizaron 71 parámetros en

1785 muestras de agua envasada de 40 países europeos. Por otra parte, en el Proyecto Europeo "TRACE" (Rastreo de productos alimenticios en Europa, VI Programa Marco)¹⁰, y en los estudios realizados en Italia¹¹ (siendo el país con la mayor producción y consumo de agua envasada del mundo) se llevaron a cabo análisis de propiedades físico-químicas, composición química y microbiológica del agua. También se han realizado estudios similares en otros países como: Turquía^{12,13}, Estonia¹⁴, Líbano¹⁵ y Arabia Saudí¹⁶, donde realizan estudios no solo del agua envasada, sino de los manantiales, aguas subterráneas, aguas del grifo, con el objetivo de caracterizar su composición y procedencia. La evaluación de calidad del agua subterránea es importante para garantizar el uso sostenible de agua potable. En muchas regiones como la de Gabes (Túnez), donde las aguas subterráneas representan la principal fuente de abastecimiento de agua para beber, la agricultura y la industria, debido a la escasez de agua superficial.¹⁷

En el marco de un proyecto internacional, llevada a cabo por Expertos "EuroGeoSurveys", se obtuvieron 36 botellas de agua de fuentes públicas en mercados de Hungría con el fin de determinar su composición hidrogeoquímica, para investigar la posible relación entre la litología de las aguas subterráneas del acuífero y el procesado y comercialización del agua envasada, con el fin de realizar una clasificación de las aguas envasadas¹⁸.

Se han estudiado igualmente los efectos sobre la salud, debido a que el agua es esencial para la vida y contiene minerales que juegan un papel importante en la nutrición humana. Dependiendo de las características del agua pueden tener efectos beneficiosos para la salud, como por ejemplo, las aguas aciduladas¹⁹ estimulan la secreción y la movilidad del aparato digestivo. En balnearios también introducen una vasodilatación, efecto debido a la penetración del gas carbónico en la piel y su contacto con las paredes vasculares. En cantidades apropiadas de flúor y calcio en el agua, son beneficiosas para ayudar a evitar las caries en los dientes y la descalcificación de los huesos.²⁰

Los principales **objetivos** que se pretenden en este trabajo son, en primer lugar, la recopilación de información sobre las marcas de AMN envasadas en España y registradas en el DOCE (DO C 297 de 20-11-2008) y el estudio de su distribución geográfica por comunidades autónomas y provincias con objeto de catalogar las muestras en las zonas geológicas en que se encuentran respecto a la litología general de España y sus acuíferos⁸. En segundo lugar, se pretende la realización de un estudio hidroquímico en base a parámetros generales y componentes mayoritarios consistente en un estudio estadístico elemental y a clasificaciones en base a RS, dureza, menciones de etiquetado según R.D. y facies hidroquímica, para catalogar las AMN en base a una calidad específica. Por último, se pretende realizar un estudio de correlaciones entre variables que permita establecer en dichas aguas la relación lineal de algunas parejas de variables.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los datos analíticos correspondientes a los parámetros generales y componentes mayoritarios fueron recopilados a partir de la información proporcionada por el fabricante. Para los parámetros pH, conductividad eléctrica, poten-

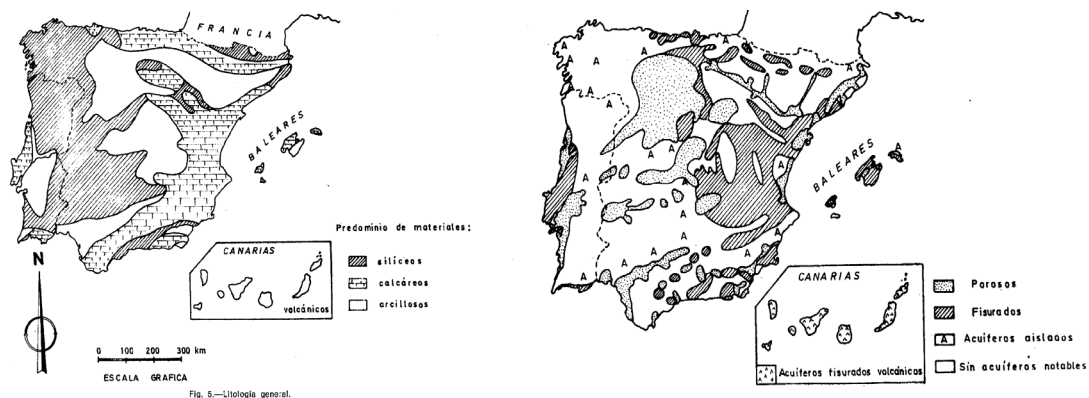


Figura 1. Mapa de litología general y síntesis de acuíferos

cial redox y nitratos (NO_3^-) para muchas de las muestras fue necesario completar dicha información y para ello se recogieron muestras y se realizaron mediciones en el laboratorio del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla. Para dichas medidas fueron utilizados métodos estándares²¹. Se han empleado diversos métodos para el tratamiento de resultados, entre ellos el programa Excel 2007 del paquete Microsoft Office para la realización del análisis estadístico así como de las distintas clasificaciones hidroquímicas y el estudio de correlaciones entre variables.

Según el RS o la CE, las aguas se clasifican como de mineralización muy débil ($\text{RS} \leq 50 \text{ mg/l}$), mineralización débil (RS entre 50 y 500 mg/l), mineralización media (RS entre 500 y 1500 mg/l) y mineralización fuerte ($\text{RS} \geq 1500 \text{ mg/l}$). Según la dureza se clasifican como aguas blandas ($\leq 50 \text{ mg/l}$), aguas algo duras (entre 50 y 100 mg/l), aguas duras (entre 100 y 200 mg/l), aguas muy duras (entre 200 y 1000 mg/l) y aguas extremadamente duras ($\geq 1000 \text{ mg/l}$).

El R.D. 1074/2002 establece que, según las concentraciones de determinadas sustancias disueltas, las aguas reciben una serie de menciones que deberán aparecer en el etiquetado de los envases de las aguas envasadas. Tales menciones son recibidas cuando la concentración característica supera una cantidad establecida, determinada para cada sustancia en particular. Estas menciones aparecen en el R.D., y son: bicarbonatada ($\geq 600 \text{ mg/l}$), sulfatada ($\geq 200 \text{ mg/l}$), clorurada ($\geq 200 \text{ mg/l}$), fluorada ($\geq 1 \text{ mg/l}$), ferruginosa ($\geq 1 \text{ mg/l}$ de Fe II), cálcica ($\geq 150 \text{ mg/l}$), magnésica ($\geq 50 \text{ mg/l}$), sódica ($\geq 200 \text{ mg/l}$), dietas pobres en sodio ($\leq 20 \text{ mg/l}$) y aciduladas ($\geq 250 \text{ mg/l}$ de CO_2 libre).

Para la clasificación de la facies hidroquímica según el diagrama de Piper fue utilizado el programa "STATISTICA" para el diagrama triangular donde se representan los componentes mayoritarios, como el trío de aniones Cl^- , SO_4^{2-} y $(\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-)$ para la facies aniónica y el trío de cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} y $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ para la facies catiónica, y el programa "S-PLUS 6.1" para un diagrama romboidal donde se representan tanto los aniones como los cationes conjuntamente, resultando la facies global aniónica-catiónica del agua mineral natural correspondiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dada la gran cantidad de datos obtenidos no es posible la inclusión de todos ellos en el presente trabajo, aportán-

dose los resultados resumidos para cada uno de los estudios realizados. Se realiza en primer lugar un estudio de la distribución espacial de las marcas de AMN estudiadas. A continuación se realiza el estudio hidroquímico a nivel global para toda España y para las distintas comunidades autónomas. El estudio hidroquímico ha consistido en la realización del análisis estadístico elemental, establecimiento de clasificaciones y estudio de correlaciones entre variables.

1. Estudio de la distribución geográfica de las muestras de AMN

Se ha recopilado información relativa al manantial de procedencia y lugar del envasado de las 201 muestras de AMN estudiadas. Con objeto de explicar esta distribución espacial, en la Figura 1, se ha representado la litología general de la zona en la que se encuentran los manantiales correspondientes de cada provincia y el tipo de acuíferos que se encuentran en la susodicha zona.

En la Figura 2 se han representado los valores del número de marcas existentes en cada una de las comunidades autónomas, con sus porcentajes. Se observa que Catalunya es la comunidad con el mayor número de marcas (37, el 18,4%) y le siguen Castilla y León (26, el 12,9%), Castilla La Mancha (21, el 10,4%) y Andalucía (el 10,4%).

En las diferentes comunidades hay que destacar que existe concentración de manantiales en zonas muy diversas, sin resultar homogéneo el reparto. Así, en la Tabla 1 se pueden observar las zonas a destacar en cada una de las comunidades y si comparamos con la Figura 1, podre-

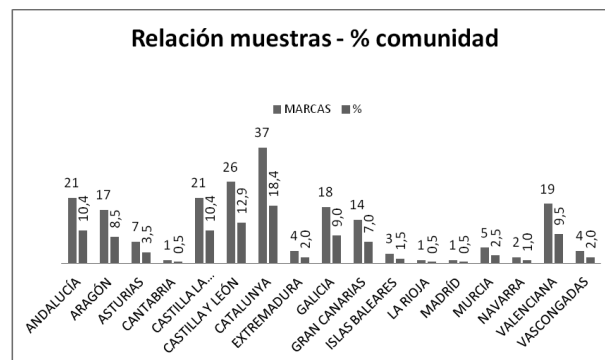


Figura 2. Número de marcas por comunidades con porcentajes

mos localizar las diferentes zonas litológicas y de acuíferos que conforman las sucesivas provincias de la comunidad⁸. Se puede observar que, en Catalunya, Girona es la provincia con el mayor número de marcas (27 marcas, que representa el 73% de la comunidad). En las demás comunidades, también las marcas están concentradas en determinadas provincias; así, en Castilla y León, León y Salamanca (24%), en Castilla La Mancha, Toledo (38%) y Albacete (28,6%), en Andalucía, Granada (43%) y Jaén (33,3%), en Galicia, Lugo (44,4%), en la Valenciana, Valencia (68,4%), en Aragón, Huesca (47,1%), en VascoNavarraRioja, Guipúzcoa (57,1%) y Navarra (28,6%), en AsturiasCantabria, Asturias (87,5%) y en las Islas Canarias, Las Palmas (71,4%). Le siguen Murcia, Extremadura e islas Baleares.

Tabla 1. Número de muestras en las distintas provincias de diferentes comunidades

CATALUNYA

PROVINCIAS	MARCAS	%
BARCELONA	1	2,7
GIRONA	27	73,0
LLEIDA	5	13,5
TARRAGONA	4	10,8

CASTILLA Y LEÓN

PROVINCIAS	MARCAS	%
ÁVILA	1	4
BURGOS	4	16
LEÓN	6	24
PALENCIA	1	4
SALAMANCA	6	24
SEGOVIA	2	8
SORIA	3	12
VALLADOLID	1	4
ZAMORA	2	8

CASTILLA LA MANCHA

PROVINCIAS	MARCA	%
ALBACETE	6	28,6
CUENCA	5	23,8
GUADALAJARA	2	9,5
TOLEDO	8	38,1

ANDALUCÍA

PROVINCIAS	MARCAS	%
ALMERÍA	2	9,5
CÓRDOBA	1	4,8
GRANADA	9	42,9
JAÉN	7	33,3
MÁLAGA	2	9,5

GALICIA

PROVINCIAS	MARCA	%
LA CORUÑA	1	5,6
LUGO	8	44,4
OURENSE	5	27,8
PONTEVEDRA	4	22,2

ARAGÓN

PROVINCIAS	MARCA	%
HUESCA	8	47,1
TERUEL	4	23,5
ZARAGOZA	5	29,4

VALENCIA

PROVINCIAS	MARCA	%
CASTELLÓN	6	31,6
VALENCIA	13	68,4
ALICANTE	0	0,0

CANARIAS

PROVINCIA	MARCA	%
FUERTEVENTURA	1	7,1
LAS PALMAS	10	71,4
TENERIFE	3	21,4

ASTURIASCANTABRIA

PROVINCIAS	MARCA	%
GUIPUZCOA	4	57,1
LA RIOJA	1	14,3
NAVARRA	2	28,6

VASCONAVARRARIOJA

PROVINCIA	MARCAS	%
ASTURIAS	7	87,5
CANTABRIA	1	12,5

2. Análisis estadístico elemental.

2.1. Estudio global

Se ha observado que existen valores máximo muy elevados que se dan en muy pocas muestras (23 muestras, que suponen un 11,4% del total). Estas corresponden a algunos de estos tipos: 10 muestras muy mineralizadas, 11 muestras de mineralización media, y 2 muestras sin valor de RS y que presentan valores de cloruro y sulfato muy alto, la primera, y la otra con bicarbonato y sodio muy altos.

Si eliminamos estas 23 muestras nos resulta una descripción estadística global más representativa de la mayoría de las muestras, que se indica en la **Tabla 2**. Este análisis estadístico elemental de los datos analíticos a nivel nacional ha puesto de manifiesto que debido a la gran amplitud o recorrido de los datos es la mediana el valor más representativo para poder comparar las distintas series de resultados. Se exceptúan, entre otros, los parámetros pH y E_{redox} que presentan un coeficiente de variación bajo y unos valores de mediana y media bastante similares, siendo el pH neutro/básico y su rH entre 27 y 30, medio oxidante.

En cuanto a aniones mayoritarios, bicarbonatos, sulfatos y cloruros, presentan medianas a nivel nacional de 206,60; 16,15 y 12,45 mg/l, respectivamente, valores indicativos de una salinidad general baja, mientras que para cationes mayoritarios, calcio, magnesio y sodio, de 51,30; 11,10 y 10,00 respectivamente, igualmente indicativo de baja sali-

Tabla 2. Análisis estadístico elemental global de los parámetros fisicoquímicos y componentes mayoritarios en las AMN.

PARÁMETROS QUÍMICOS/PARAMETROS ESTADÍSTICOS	pH	C.E. $\mu\text{s/cm}$	E_{redox} mV	R.S mg/L	HCO_3^- mg/L	$\text{SO}_4^{=}$ mg/L	Cl ⁻ mg/L	NO_3^- mg/L
Nº DE DATOS DE LA COLUMNA	76	73	68	146	168	162	170	127
VALOR MÁXIMO	9,05	894,00	230,00	599,00	675,00	446,90	236,20	34,30
VALOR MÍNIMO	5,36	30,20	181,00	22,00	2,40	1,20	0,40	0,02
AMPLITUD O RANGO	3,69	863,80	49,00	577,00	672,60	445,70	235,80	34,28
MEDIANA	7,97	342,00	208,00	229,50	206,60	16,15	12,45	3,39
PROMEDIO O MEDIA ARITMÉTICA	7,84	367,31	209,01	238,90	205,05	28,02	21,96	6,92
DESVIACIÓN ESTANDAR (s)	0,68	189,18	11,96	114,61	113,89	46,09	30,39	7,34
VARIANZA (s ²)	0,46	35788,71	142,97	13135,28	12971,55	2124,48	923,37	53,85
COEFICIENTE DE VARIACIÓN(s/PROM)	0,09	0,52	0,06	0,48	0,56	1,65	1,38	1,06

Tabla 2 (Continuación)

PARÁMETROS QUÍMICOS/PARAMETROS ESTADÍSTICOS	F ⁻ mg/L	Dureza mg/L CaCO ₃	Ca ⁺² mg/L	Mg ⁺² mg/L	Na ⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	SiO ₂ mg/L	Li ⁺ mg/L
Nº DE DATOS DE LA COLUMNA	95	178	178	173	175	119	76	73
VALOR MÁXIMO	2,90	921,44	367,40	101,20	108,50	14,50	118,00	1,21
VALOR MÍNIMO	0,06	4,13	0,50	0,10	0,60	0,20	1,90	0,00
AMPLITUD O RANGO	2,84	917,31	366,90	101,10	107,90	14,30	116,10	1,21
MEDIANA	0,20	177,55	51,30	11,10	10,00	1,20	8,60	0,02
PROMEDIO O MEDIA ARITMÉTICA	0,33	192,83	53,19	14,97	19,35	2,11	16,59	0,10
DESVIACIÓN ESTANDAR (s)	0,39	137,00	41,05	13,93	22,08	2,53	21,11	0,27
VARIANZA (s ²)	0,15	18769,70	1685,30	194,06	487,53	6,39	445,44	0,07
COEFICIENTE DE VARIACIÓN(s/PROM)	1,18	0,71	0,77	0,93	1,14	1,20	1,27	2,67

nidad. Los valores mediana de aniones y cationes indican que se cumple la secuencia de Chevotareb. El valor de la mediana para el RS indica una mineralización débil, lo que está de acuerdo con la salinidad indicada.

2.2. Estudio espacial

Se han realizado los estudios parciales para las AMN procedentes de las distintas comunidades autónomas. Con objeto de poder comparar algunos de dichos parámetros, se han resumido los valores de la mediana para las distintas comunidades autónomas de los distintos parámetros generales y componentes mayoritarios. Para una mejor discusión de los resultados, en las siguientes representaciones de la **Figura 3** se indican los valores de las medianas de cada comunidad para cada uno de los parámetros generales y componentes mayoritarios.

El pH presenta valores entre 7,6 y 8,3; igual que a nivel nacional, aguas entre neutras y medianamente básicas y el Eredox valores entre 194 y 227 mV, indicativas de aguas oxidantes. Los valores del RS indican aguas de mineralización débil, salvo Extremadura con un valor muy bajo próximo a mineralización muy débil. Para los aniones, los bicarbonatos están entre Extremadura, muy bajo (6,40 mg/l) y Baleares, con el valor más alto (352,15 mg/l); los sulfatos entre Extremadura (4,90 mg/l) y Murcia (62,00 mg/l) y los cloruros entre Aragón (3 mg/l) y Baleares (64 mg/l). Y para cationes, el calcio está entre Extremadura (6,14 mg/l) y Valencia (88,70 mg/l), el magnesio entre Extremadura (1,50 mg/l) y Murcia (35 mg/l) y el sodio entre Aragón (1,50 mg/l) y Canarias (41,75 mg/l).

3. Clasificaciones hidroquímicas.

Se han realizado clasificaciones hidroquímicas de las 201 muestras de aguas minerales naturales en base a los siguientes criterios: RS y/o la CE, dureza, menciones de etiquetado según R.D. 1074/2002 y facies hidroquímicas, indicadas en las gráficas sucesivas de la **Figura 4**.

3.1. Residuo seco

La clasificación hidroquímica basada en los valores de residuo seco y/o CE para toda España indica que la mayoría de las aguas (81,7%) son de "mineralización débil" seguidas de las de "mineralización media" (7,4%), aunque existe un valor superior al 5% para Mineralización muy débil y fuerte (**Figura 4.a**).

En el estudio por comunidades autónomas, para comparar mejor entre las distintas comunidades, podemos considerar las gráficas que representan para cada tipo de mineralización el número de muestras (**Figura 5**). Con esta gráfica de conjunto podemos apreciar una idea sobre cada tipo de mineralización de aguas y comparar con las comunidades. Se puede ver que de mineralización muy débil hay pocas muestras, que corresponden a Extremadura, con 2 muestras de un total de 4, Galicia con otras 2 muestras de un total de 17, y Castilla y León con otras 2 muestras pero de un total de 25. De mineralización débil, la mayoría, también se cumple que a nivel de comunidades también son mayoría, salvo Extremadura. De mineralización media existen 3 en Valencia y 3 en Vasco-NavarraRioja, 2 en Catalunya y 2 en Aragón. De mineral-

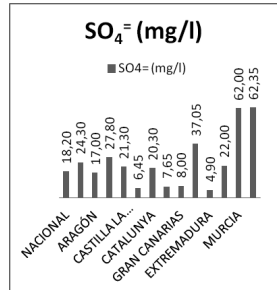
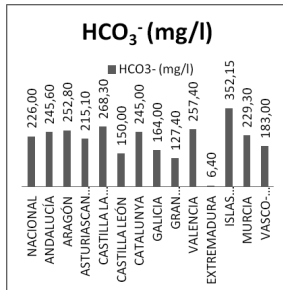
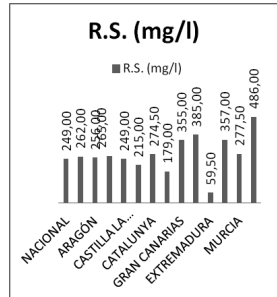
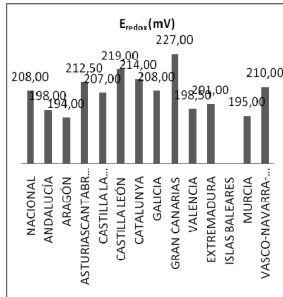
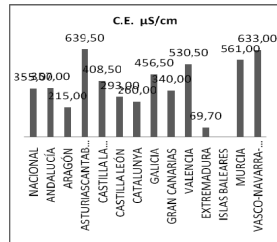
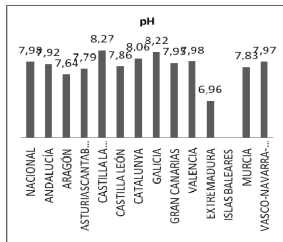


Figura 3 (primera parte). Representación de los valores de las medianas de cada comunidad para los parámetros generales y componentes mayoritarios.

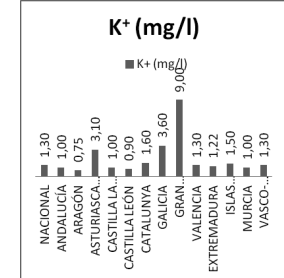
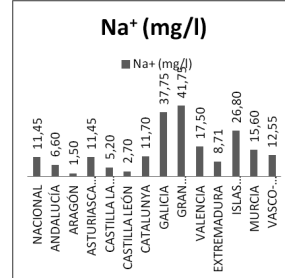
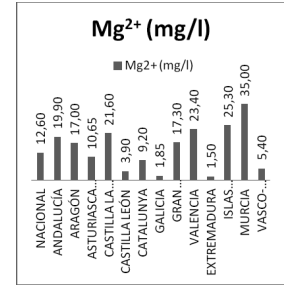
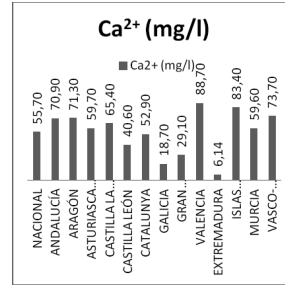
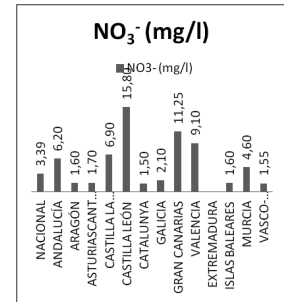
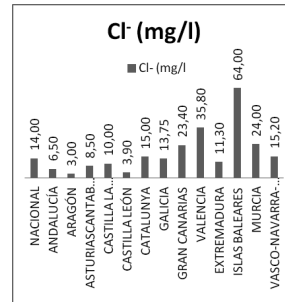


Figura 3 (segunda parte). Representación de los valores de las medianas de cada comunidad para los parámetros generales y componentes mayoritarios.

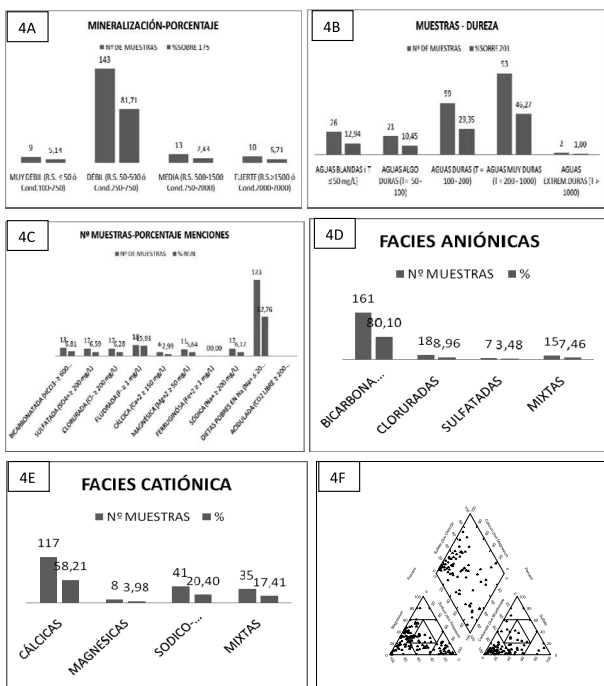


Figura 4. Número de muestras y porcentajes de las AMN según mineralización, dureza, menciones de etiquetado y facies hidroquímica con diagrama de Piper.

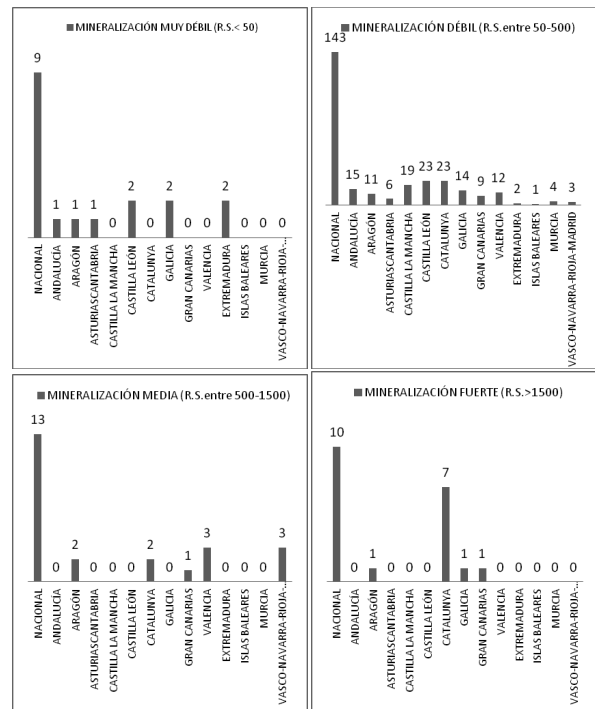


Figura 5 (primera parte). Estudio comparativo de la mineralización y la dureza de las AMN para las distintas comunidades autónomas.

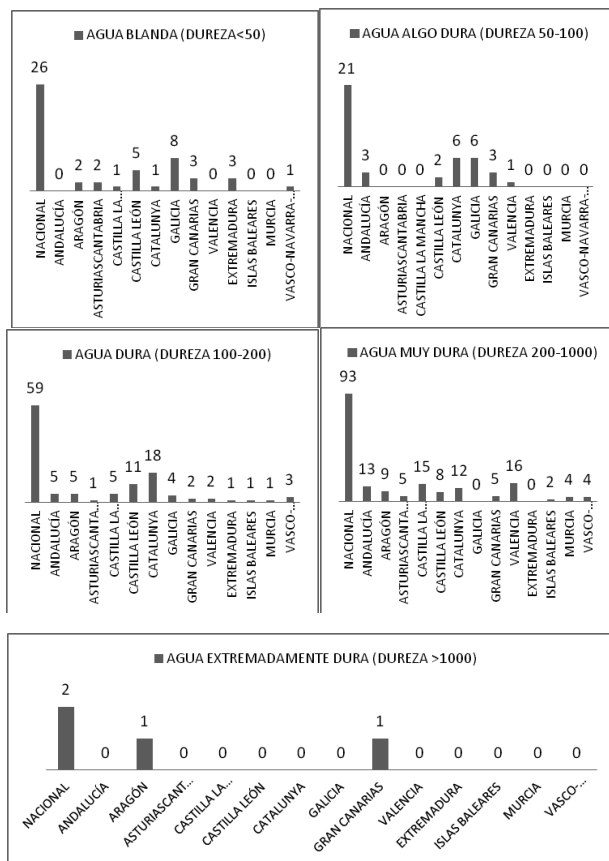


Figura 5 (segunda parte). Estudio comparativo de la mineralización y la dureza de las AMN para las distintas comunidades autónomas

ización fuerte destaca Catalunya con 7 muestras, mientras que las otras 3 muestras restantes están en Aragón, Galicia y Canarias.

3.2. Dureza

Se observa que a nivel nacional, la mayoría son aguas muy duras (46,27%) y duras (29,35%), existiendo de todas formas un 10,45% de aguas algo duras y un 12,94% de aguas blandas (Figura 4. b).

Para el estudio espacial se sigue una sistemática similar a la seguida en el residuo seco. Se han representado también las graficas con los datos parciales para cada tipo de dureza en las distintas comunidades (Figura 5). Se observa que las dos muestras extremadamente duras están en Aragón y Canarias, mientras que de aguas duras y muy duras, que son la mayoría, está muy repartido por todas las comunidades, también en mayoría. Es de destacar las 18 muestras de Catalunya en aguas duras y las 16 de Valencia y 15 de Castilla La Mancha en aguas muy duras. De aguas algo duras destacan las 6 de Catalunya y Galicia, y de aguas blandas, repartido por todas las comunidades destacando las 8 muestras de Galicia

3.3. Menciones de etiquetado

A nivel nacional, predominan las dietas pobres en sodio, con el 62,76%, aunque existen de todas las clases de menciones en porcentajes del 6% de media, salvo las fluoradas con el 15,93% (Figura 4.c).

En el estudio espacial, se trata de comparar muestras que presentan algún tipo de mención de etiquetado según R.D. 1074/2002. Hay que tener en cuenta que se habían eliminado las muestras con valores extremos, que son al fin y al cabo las que presentan algún tipo de mención. Por cada tipo de menciones concretas, podemos realizar gráficas que relacionen el número de menciones para las

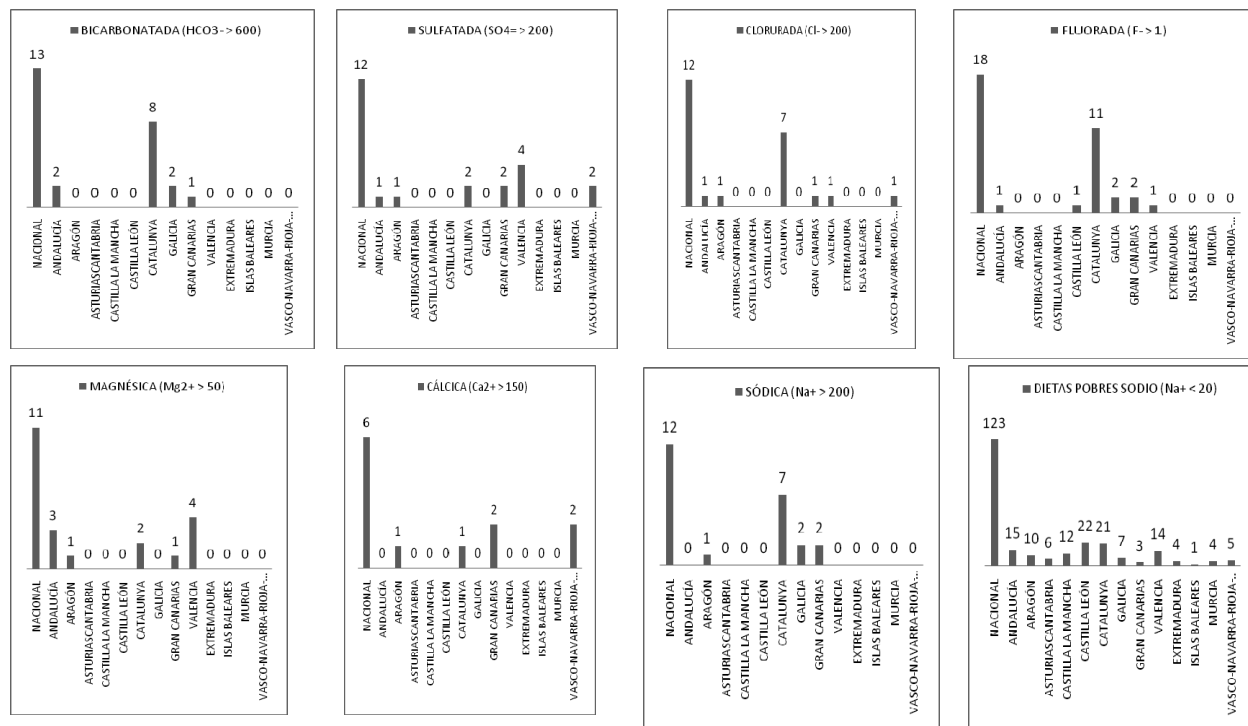


Figura 6 (primera parte). Estudio comparativo de las menciones de etiquetado y de las facies hidroquímicas de las AMN para las distintas comunidades autónomas

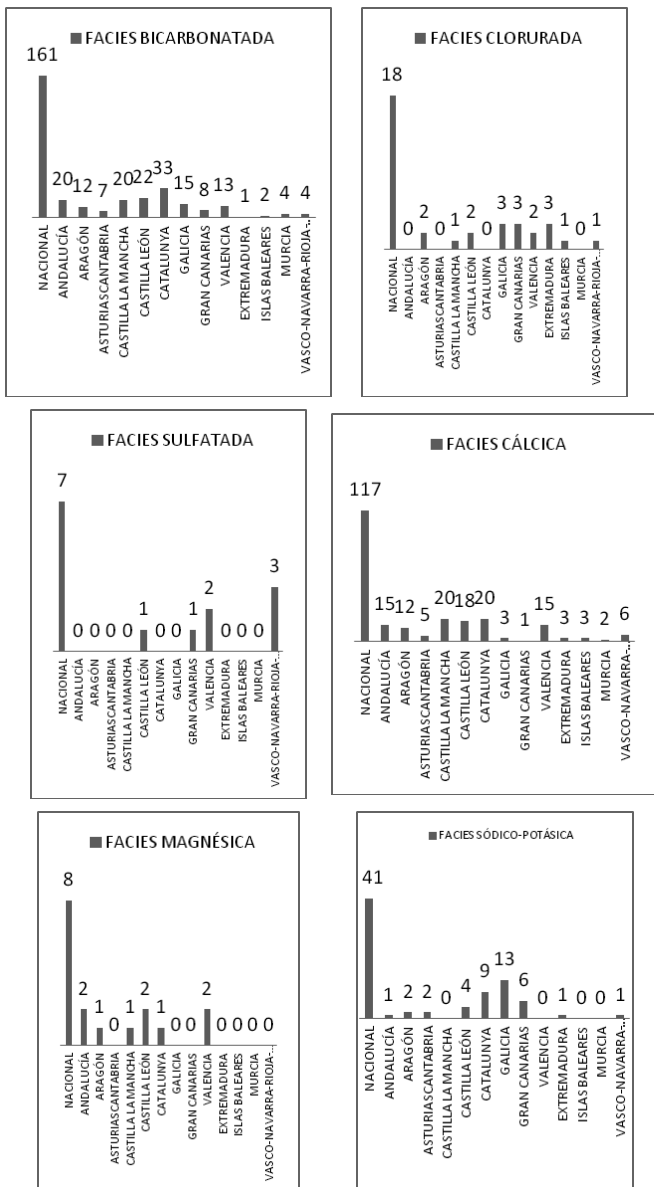


Figura 6 (segunda parte). Estudio comparativo de las menciones de etiquetado y de las facies hidroquímica de las AMN para las distintas comunidades autónomas

distintas comunidades (Figura 6). Destaca Catalunya con el mayor número de menciones, 8 bicarbonatadas, 7 cloruradas, 11 fluoradas, 7 sódicas y 21 dietas pobres en sodio; solo 2 sulfatadas, 1 cálcica y 2 magnésicas. Valencia destaca con 4 muestras sulfatadas y 4 magnésicas. Por supuesto las dietas pobres en sodio son la mayoría a nivel de comunidades.

3.4. Facies hidroquímica

De facies aniónica predomina la bicarbonatada (80,10%) seguida de clorurada (8,96%) y mixtas (7,46%) (Figura 4.d) y de facies catiónica la cálcica con el 58,21%, seguida de la sódico-potásica (20,40%) y mixtas (17,41%) (Figura 4.e). El diagrama de Piper romboidal indica que la mayoría de las muestras son bicarbonatada cálcicas (38,81%), bicarbonatada cálcica-magnésica (19,4%), bicarbonatada sódico-potásica (14,43%), clorurada sódico-potásica (5%), bicarbonatada cálcica sódico-potásica (4%), sulfatada cálcica (3%), y el resto por debajo del 2% (Figura 4.f).

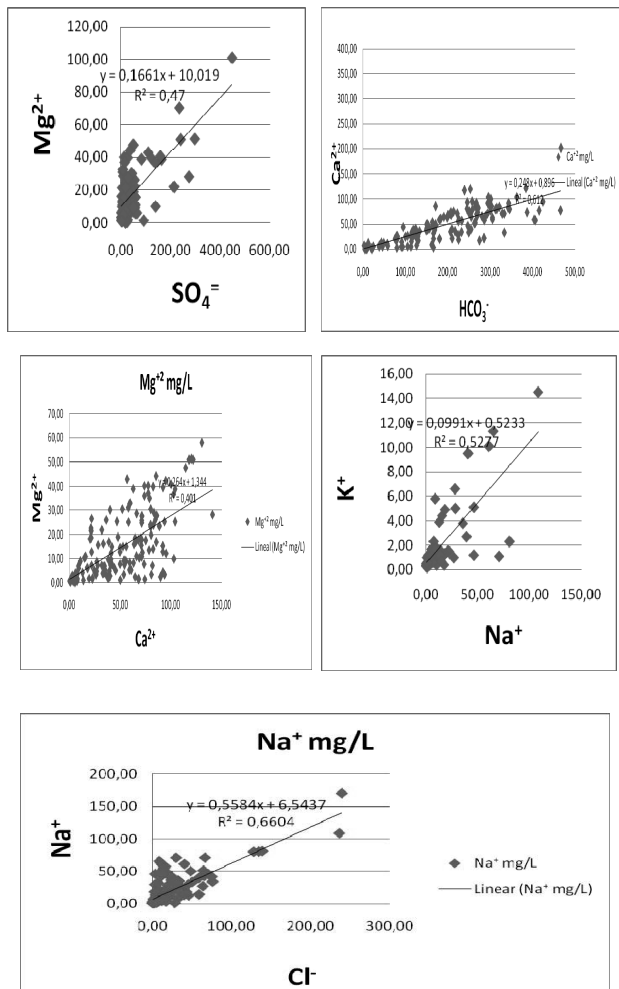


Figura 7. Gráfica de las rectas de regresión de las distintas parejas de variables con ecuación y valor de R^2

En el estudio comparativo entre comunidades autónomas, se ha determinado para cada facies las comunidades que destacan en número de muestras (Figura 6). De facies bicarbonatada destaca Catalunya con 33 muestras y de facies cálcica destacan Catalunya y Castilla La Mancha con 20 muestras cada una. De facies sodico-potásica destaca Galicia con 13 muestras.

3.5. Estudio de correlaciones entre variables.

Se ha realizado un estudio de correlaciones al objeto de detectar la existencia de relaciones entre distintas variables. Se han estudiado las correlaciones entre las siguientes parejas de variables: HCO_3^- / Ca^{2+} ; Cl^- / Na^+ ; SO_4^{2-} / Mg^{2+} ; Ca^{2+} / Mg^{2+} y Na^+ / K^+ . Se han obtenido los datos de R y las ecuaciones de las rectas de regresión de las cinco parejas de variables estudiadas. En definitiva, se puede concluir que los coeficientes de correlación (R^2) de las diferentes parejas de variables varían desde 0,4 hasta 0,7, y para R entre 0,63 y 0,82. Las sucesivas rectas de regresión se reflejan en las gráficas de la Figura 7, donde podemos apreciar que las mejores rectas de regresión corresponden a las parejas HCO_3^- / Ca^{2+} ; Cl^- / Na^+ y Na^+ / K^+ . Se pretende comparar los valores de los coeficientes de correlación R^2 y el valor de R, significativos de la recta de regresión correspondiente a las parejas de variables estudiadas, entre España y las comunidades autónomas. Para

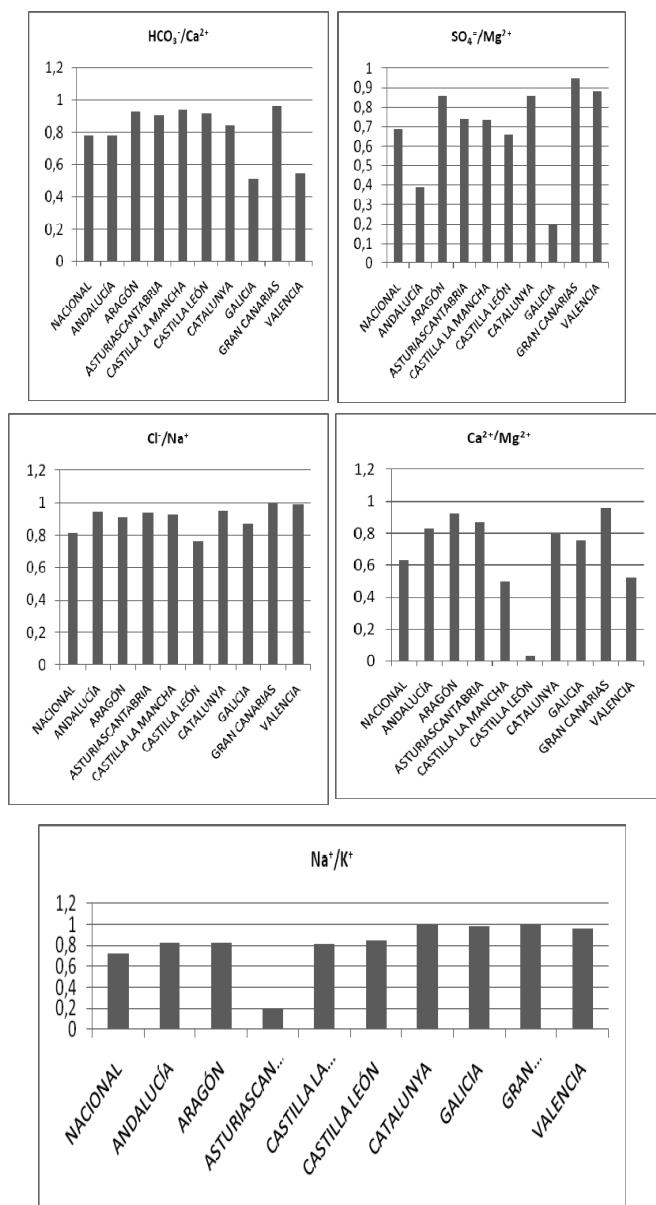


Figura 8. Estudio comparativo de los valores de R de cada pareja de variables para las comunidades autónomas y nacional.

poder hacer una comparación acorde con tantos datos nos conviene representar gráficamente los valores de R para cada pareja de variables frente a las comunidades y nacional, observándose las posibilidades de presentar rectas de regresión adecuadas a cada pareja (Figura 8). Se aprecia que los valores más bajos corresponden a las parejas $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ de Castilla y León, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Mg}^{2+}$ de Galicia y Andalucía y Na^+/K^+ de AsturiasCantabria. Se observan valores muy altos para todas las comunidades para las parejas $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$, Cl^-/Na^+ y Na^+/K^+ .

CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se ha realizado un estudio de la composición química de 201 muestras de aguas minerales naturales, en cuanto a los parámetros

generales y macroelementos, que nos permita una clasificación adecuada de dichas aguas según mineralización, dureza, menciones de etiquetado y facies hidroquímica, en cumplimiento del R.D. 1074/2002 y su modificación en R.D. 1744/2003.

Las principales conclusiones del presente trabajo son las siguientes:

1. El estudio sobre la distribución geográfica indica que Cataluña es la comunidad que posee mayor número de marcas (18,4%) y dentro de ella Girona es la provincia que predomina ampliamente con el 73%. En general, se observa que la distribución geográfica concuerda con la distribución de acuíferos existente.
2. El análisis estadístico elemental de los datos analíticos a nivel nacional refleja que los valores mediana de aniones y cationes indican que se cumple la secuencia de Chevotareb. En el estudio comparativo se observa que para gran parte de los aniones y cationes los valores más bajos se encuentran en Extremadura y los valores más altos en Baleares, Murcia y Valencia. Los valores mas bajos de cloruros y sodio se han encontrado en Aragón.
3. La clasificación hidroquímica basada en los valores de residuo seco y/o CE para toda España indica que la mayoría de las aguas (81,7%) son de "mineralización débil" seguidas de las de "mineralización media" (7,4%). Por comunidades, destaca con valor muy bajo Extremadura próximo a "mineralización muy débil" y con valor relativamente alto el conjunto Vasco-NavarraRioja próximo a "mineralización media".
4. Sobre la clasificación hidroquímica por dureza a nivel nacional, las aguas que predominan son las "muy duras" y "duras" con 75,6% entre las dos, seguidas de las "aguas blandas" el 26%. Por comunidades, los valores de medianas están en torno a "aguas muy duras", pero destacan con valor muy bajo Extremadura "agua blanda" y como valor relativamente alto Valencia "muy dura".
5. La clasificación hidroquímica por facies a nivel nacional, las bicarbonatadas representan el 80% y cálcicas el 58%. De las bicarbonatadas, según facies global, el 39% son bicarbonatadas cálcicas, el 19% bicarbonatadas cálcicas magnésicas, el 14% bicarbonatadas sulfatadas cálcicas y el 5% cloruradas sódico-potásicas. Solo el 3% son sulfatadas cálcicas. Por comunidades, de facies bicarbonatada destacan Cataluña y Castilla León; de facies clorurada Galicia, Canarias y Extremadura; de facies sulfatada Vasco-NavarraRioja y Valencia; de facies cálcica Cataluña, Castilla La Mancha y Castilla y León; de facies magnésica Andalucía y Castilla y León; de facies sódico-potásica Galicia, Cataluña y Canarias.
6. Sobre la clasificación hidroquímica por menciones de etiquetado, a nivel nacional, destacan la mención "dietas pobres en sodio", con un 63%, siguiéndole la mención fluorada con el 16%, sulfatada con el 6,6%, bicarbonatada con el 6,8%, clorurada con el 6,3%, sódica con el 6,1% y cálcica solo el 3%. Por comunidades, de mención bicarbonatada, destaca Cataluña; de mención sulfatada, Valencia, Cataluña y Canarias; de mención clorurada, Cataluña; de mención fluorada, Cataluña; de mención cálcica, Canarias y VascoNavarraRioja; de mención magnésica, Valencia y Andalucía; de mención sódicas, Cataluña; y de

“dietas pobres en sodio”, muy repartidas por todas las comunidades, pero destacando Castilla León, Cataluña, Andalucía y Valencia.

7. Sobre el estudio de correlaciones a nivel nacional podemos concluir que los coeficientes de correlación varían entre 0,63 y 0,82 para las 5 parejas establecidas, siendo la mejor correlación la de Cl^-/Na^+ , seguido de $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ y Na^+/K^+ con valores semejantes y las más bajas las de $\text{SO}_4^{2-}/\text{Mg}^{2+}$ y $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$. Por comunidades, se detecta que las parejas $\text{SO}_4^{2-}/\text{Mg}^{2+}$ y $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ son las que presentan peores correlaciones, especialmente Andalucía y Galicia. El resto tiene valores mejores que a nivel nacional, presentando valores próximos a 1 para alguna de las parejas.

BIBLIOGRAFÍA

(Endnotes)

1. M. Armijo Valenzuela, y J. San Martín Bacaicoa. *Curas Balnearias y Climáticas. Talasoterapia y Helioterapia*. Ed. Complutense. Capítulos 6, 8 y 9. (1994)
2. M. Donaire Márquez, y J. Almarza López. *Las aguas minerales en Andalucía*. Dirección General de Industria, Energía y Minas, Junta de Andalucía, Pag. 271.
3. I. Zafra. *Secretaría General de la Asociación Nacional de Empresas de Aguas de Bebida Envasadas (ANEA-BE). Aspectos Legales de las aguas de bebida envasadas*. Pag. 172. (2000)
4. Libro Blanco de las Aguas Subterráneas. Punto 1, 2.1, 2.2 y 2.3. Ministerio de Industria y Energía, Ministerio de Obras Públicas, Transporte y Medio Ambiente. Realizado por: La Dirección General de Obras Hidráulicas, de la Secretaría de Estado de Política Territorial y Obras Públicas; La Dirección General de Calidad de las Aguas, de la Secretaría de Estado de Medio Ambiente y Vivienda; y El Instituto Tecnológico y Geominero, (1995).
5. Real Decreto 1074/2002, de 18 de Octubre, por el que se regula el proceso de elaboración, circulación y comercio de las aguas de bebida envasadas, y su modificación en el Real Decreto 1744/2003.
6. J. Baeza Rodríguez-Caro, y J.A. Fernández Sánchez. Instituto Tecnológico Geominero de España. *Aspectos Legales y Técnicos en la Protección de las Aguas Minerales*. Pág. 252. (2000)
7. E. Custodio. *Las aguas subterráneas en España, Comisaría de aguas del Pirineo Oriental*. Pag.325. (1997)
8. J. Martín-Gil, P. Martín-Ramos, y F.J. Martín-Gil. “Sobre las aguas minerales naturales de España: Asociaciones entre su composición química y localización geográfica”. *Afinidad*, 37, 139-145, (1999)
9. M. Birke, C. Reimann, A. Demetriades, U. Rauch, H. Lorenz, B. Harazim, W. Glatte. Determination of major and trace elements in European bottled mineral water – Analytical methods. *Journal of Geochemical Exploration*, 107, 217–226, (2010)
10. D. Bertoldi, L. Bontempo, R. Larcher. Survey of the chemical composition of 571 European bottled mineral waters. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, 376–385, (2011)
11. V. Naddeo, T. Zarra, V. Belgiorno. A comparative approach to the variation of natural elements in Italian bottled waters according to the national and international standard limits. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21, 505–514, (2008)
12. C. Güler. Characterization of Turkish bottled waters using pattern recognition methods. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 86, 86–94, (2007)
13. C. Güler. Evaluation of maximum contaminant levels in Turkish bottled drinking waters utilizing parameters reported on manufacturer’s labeling and government-issued production licenses. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 262–272, (2007)
14. L. Bityukova, V. Petersell. Chemical composition of bottled mineral waters in Estonia. *Journal of Geochemical Exploration*, 107, 238–244, (2010)
15. L. A. Semerjian. Quality assessment of various bottled waters marketed in Lebanon. *Environ Monit Assess*, 172, 275–285, (2011)
16. A. Maqbool, A. S. Bajahlan. Quality comparison of tap water vs. bottled water in the industrial city of Yanbu (Saudi Arabia). *Environ Monit Assess*, 159, 1–14, (2009)
17. M. Ketata, F. Hamzaoui, M. Gueddari, R. Bouhlila, Luis Ribeiro. Hydrochemical and statistical study of groundwaters in Gabes-south deep aquifer (south-eastern Tunisia). *Physics and Chemistry of the Earth*, 36, 187–196, (2011)
18. U. Fugedi, L. Kuti, G. Jordan, B. Kerek. Investigation of the hydrogeochemistry of some bottled mineral waters in Hungary. *Journal of Geochemical Exploration*, 107, 305–316, (2010)
19. A. Valenzuela, M. Sanitary. Interest of carbonic, carbogaseous or acidulated waters [Interés sanitario de las aguas carbónicas, carbogaseosas o acidulas.] *Anales de la Real Academia Nacional de Medicina*, 119, Issue 1, 175-188; discussion 188, (2002)
20. A. Hardisson, M. I. Rodríguez, A. Burgos, L. Díaz Flores, R. Gutierrez, H. Varela. Fluoride Levels in Publicly Supplied and Bottled Drinking Water in the Island of Tenerife, Spain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 67, 163–170, (2001)
21. APHA-AWWA-WPCF. *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Editorial Díaz de Santos. Mary Ann H. Franson, directora de edición.