

Determinación de hierro, cobre, zinc y manganeso en bebidas alcohólicas por espectrometría de absorción atómica con atomización electro térmica

Iron, copper, zinc and manganese determination in alcoholic beverage by electrothermal atomization-atomic absorption spectrometry

CABRERA, C.; DE MENA, C. M.; LORENZO, M. L. y LÓPEZ, M. C.

Departamento de Nutrición y Bromatología. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada. 18071 Granada. España.

RESUMEN

En el presente trabajo se ha empleado la técnica de absorción atómica con atomización electro térmica para la determinación de hierro, cobre, zinc y manganeso en 120 muestras de bebidas alcohólicas de elevado consumo en Andalucía (vino, cerveza, sidra, cava, brandy, ron, whisky, ginebra, anís y diversos licores). Se han optimizado todos los parámetros instrumentales y analíticos que permiten el control de interferencias y la obtención de factores de exactitud y precisión apropiados. El método propuesto resulta adecuado para análisis de rutina en el control de calidad de estos productos. Los valores obtenidos oscilan entre 0.1 y 6.9 $\mu\text{g/L}$ para el Fe, entre no detectables y 1.2 $\mu\text{g/L}$ para el Cu, entre 0.05 y 1.06 $\mu\text{g/L}$ para el Zn, y entre no detectables y 1.43 $\mu\text{g/L}$ para el Mn, existiendo una amplia variabilidad entre las muestras analizadas.

Palabras clave: Hierro. Cobre. Zinc. Manganeso. Bebidas alcohólicas. Absorción atómica.

ABSTRACT

We used electrothermal atomization-atomic absorption spectrometry for iron, copper, zinc and manganese determination in 120 samples of alcoholic beverages widely consumed in Andalusia, Spain (wine, beer, cider, champagne, brandy, rum, whiskey, gin, anisette and several liqueurs). Instrumental and analytical parameters has been optimized to avoid interferences and to obtaine accurate and precise results. The proposed method is suitable for routine analysis in quality control of these and similar products. The values obtained ranged from 0.1 to 6.9 $\mu\text{g/L}$ for Fe, from not detectable to 1.2 $\mu\text{g/L}$ for Cu, from 0.05 to 1.06 for Zn, and from not detectable to 1.43 for Mn; we observed a wide variability of the data in the analyzed samples.

Key words: Iron. Copper. Zinc. Manganese. Alcoholic beverages. Atomic absorption.

Recibido: 6-2-1995.

Aceptado: 2-3-1995.

BIBLID [0004-2927(1995) 36:1; 81-91]

INTRODUCCIÓN

La determinación de minerales en vinos y bebidas alcohólicas en general, tanto de elementos mayoritarios (Mg, Fe, Na, K, Ca) como elementos traza (Mn, Cu, Zn, Pb), ha sido un tema de gran interés en enología y en el control de calidad de estos productos.

La calidad del vino, cerveza, sidra, brandy, etc., depende en gran medida de la presencia de estos elementos, que bien pueden proceder de las materias primas o pueden ser aportados en cantidades considerables durante los procesos de elaboración y envasado (1). Así, por ejemplo, elementos como Fe, Cu, Zn y Mn aparecen normalmente en la uva formando parte de ciertos enzimas, pero su contenido en vinos puede incrementarse por el tipo y pH del suelo, grado de madurez de la uva, condiciones climatológicas, residuos de productos agroquímicos, proximidad a fuentes de contaminación y, especialmente, por los procesos de vinificación, conservación y envasado (1-3).

La incidencia de los distintos procesos tecnológicos sobre el contenido de Fe, Cu, Zn y Mn en bebidas alcohólicas ha sido objeto de numerosos estudios. La adición de CuSO_4 a los mostos para prevenir la aparición de mohos, incrementa los niveles de Cu en el vino, aunque parte de este elemento se elimina durante la fermentación como CuS . El contacto de diversas bebidas (especialmente cerveza) con utensilios de cobre, estaño o bronce, eleva también el contenido de Cu en las mismas. Las cápsulas metálicas que cubren los tapones de corcho en el embotellado de vino, sidra, cava, etc., pueden ceder concentraciones elevadas de Cu, Zn y Mn, sobre todo si se deteriora el corcho (4-6). El empleo de botellas de cristal coloreado (adicionado de sales de Fe) para evitar la acción de las radiaciones ultravioleta sobre las bebidas durante el almacenamiento, incrementa considerablemente los niveles de Fe (5).

Las técnicas más utilizadas para la determinación de Fe, Cu, Zn y Mn en bebidas alcohólicas son la polarografía y la espectroscopía de emisión y de absorción atómica (2, 7-8). Entre las modalidades de esta última técnica, la atomización en llama ha sido la más empleada en este tipo de análisis por su sencillez y rapidez; sin embargo, la espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETA-AAS) permite la cuantificación de concentraciones muy bajas de estos elementos con una elevada exactitud y precisión, permite controlar interferencias de matriz y minimizar el tratamiento previo de las muestras.

En el presente trabajo se ha empleado la técnica de ETA-AAS para la determinación de Fe, Cu, Zn y Mn en 120 muestras de bebidas alcohólicas de consumo frecuente en Andalucía: vino, cerveza, sidra, cava, brandy, ron, whisky, ginebra, anís y diversos licores. Se han optimizado todos los parámetros instrumentales y analíticos que permiten el control de interferencias y la obtención de factores de exactitud y precisión apropiados. Todas las determinaciones han

sido efectuadas en la solución obtenida mediante mineralización de las muestras con HNO_3 y V_2O_5 a $120\text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados obtenidos han sido sometidos al correspondiente tratamiento estadístico para evaluar la incidencia de los distintos factores que pueden incrementar el contenido de estos metales en las bebidas analizadas (procedencia, envejecimiento, envasado, variedad, etc.). Además, se ha estimado la repercusión del consumo de dichas bebidas sobre la ingesta dietaria total de estos elementos.

MATERIAL Y MÉTODOS

Aparatos

- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer mod. 1100B (Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT 06856), equipado con corrector de fondo de deuterio.
- Horno de grafito Perkin-Elmer mod. HGA-700 (Perkin-Elmer Corp.), utilizando como gas interno argón de 99.999% de pureza (Sociedad Española de Oxígeno, SEO, Madrid).
- Tubos de grafito pirolítico con plataforma de L'vov (Perkin-Elmer).
- Lámparas de cátodo hueco de Cu, Fe, Zn y Mn (Perkin-Elmer).
- Bloque de digestión con control de temperatura Selecta (J. P. Selecta, S. A., Barcelona). Tubos Pyrex de tamaño apropiado.
- Bomba de digestión ácida por microondas Parr mod. 4782, de 45 ml de capacidad (Parr Instrument Co., Moline, Il).
- Horno microondas Moulinex, mod. FM-460 (600W) (Moulinex, S. A., Madrid).

Reactivos

- Ácido nítrico 65%, calidad reactivo analítico (E. Merck, Darmstadt, Germany).
- Pentóxido de vanadio, calidad reactivo analítico (E. Merck).
- Nitrato de magnesio, calidad reactivo analítico (E. Merck).
- Molibdato amónico, calidad reactivo analítico (E. Merck).
- Disoluciones estándar de Fe, Cu, Zn y Mn (1.00 ± 0.002 g) Titrisol (E. Merck).
- Todas las soluciones han sido preparadas con agua desionizada ($18\text{ M}\Omega$ cm, resistividad específica), obtenida mediante purificación de agua destilada a través de un sistema Milli-Q de Millipore mod. RO15 (Millipore, Gif-sur-Yvette, Francia), inmediatamente antes de su uso.

Material

- Botes de polietileno y material de vidrio de calidad contrastada.
- Micropipetas Pipetman con puntas desechables de teflón.

Para eliminar la absorbancia debida a contaminación por detergentes y muestras, todo el material de vidrio y polietileno ha sido enjuagado con HNO₃ 6N y con agua ultrapura, repetidas veces antes de su uso.

Muestras

Se han analizado 120 muestras de 10 bebidas alcohólicas diferentes: vino (blanco y tinto), cerveza, sidra, cava, brandy, ron, whisky, ginebra, anís y diversos licores. Estas bebidas han sido seleccionadas entre las de mayor aceptación y consumo en Andalucía. Se han analizado bebidas comerciales embotelladas y de fabricación propia, vendidas “a granel”; en el caso de las cervezas, se han tomado muestras de barril, embotelladas y enlatadas. Para estimar la cantidad de muestra a tomar, se han efectuado previamente los correspondientes ensayos que aseguren la homogeneidad y representatividad del producto a analizar.

Preparación de las muestras

Si las muestras contienen gas, resulta conveniente desgasificarlas antes de efectuar la mineralización de las mismas. Para efectuar dicha mineralización, se toman 5.0 ml de muestra y se introducen en los tubos del bloque de digestión, adicionando 1.0 ml de HNO₃ (65%) y unos microgramos de V₂O₅ como catalizador. La mezcla se calienta inicialmente a 60 °C durante 30 min, incrementando la temperatura despues hasta 120 °C; a esta temperatura se mantienen durante 1 h las muestras de vino, cerveza, sidra y cava, y durante 2 h las bebidas con elevada graduación alcohólica y/o alto contenido en azúcares y sustancias aromáticas (anís, brandy, ginebra, licores, etc.). La solución resultante se diluye a 10.0 ml con agua ultrapura. Todas las mineralizaciones se efectúan por triplicado y en las soluciones obtenidas se determinan Fe, Cu, Zn y Mn.

El procedimiento de mineralización de las muestras propuesto ha sido validado frente al procedimiento de digestión ácida por microondas empleando un reactor a presión de teflón (9-10); los resultados obtenidos por ambos métodos han sido sometidos al correspondiente tratamiento estadístico (F-test), no apareciendo diferencias significativas a un nivel de confianza del 95%.

Determinación de Fe, Cu, Zn y Mn por ETA-AAS

Se ha optimizado el programa temperatura-tiempo del horno de grafito para cada uno de los elementos considerados en este estudio, ensayando distintos modificadores de matriz en cantidades adecuadas. En todos los casos se ha comprobado que el empleo de tubos de grafito pirolítico con plataforma de L'vov (sistema STPF = Stabilized Temperature Platform Furnace) aporta mayor sensibilidad analítica y resultados más reproducibles. Para evitar la formación de carburos refractarios con el elemento, el tubo ha sido inicialmente tratado con una solución saturada de molibdato amónico. Las condiciones optimizadas aparecen recogidas en la Tabla 1.

Tabla 1.—Condiciones instrumentales para la determinación de Fe, Cu, Zn y Mn en bebidas alcohólicas por espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica

	<i>Hierro</i>	<i>Cobre</i>	<i>Zinc</i>	<i>Manganeso</i>
longitud de onda	248.3 nm	324.8 nm	213.9 nm	279.5 nm
rendija	0.2 nm	0.7 nm	0.7 nm	0.2 nm
mineralización	1400 °C	1200 °C	600 °C	1400 °C
atomización	2400 °C	2300 °C	1800 °C	2200 °C
volumen inyección	10 µL	20 µL	10 µL	10 µL
modificador matriz	50µg Mg(NO ₃) ₂		—	6µg Mg(NO ₃) ₂ 50µg Mg(NO ₃) ₂

Características analíticas

A fin de evaluar las características analíticas del método propuesto para cada uno de los elementos, se ha calculado el límite de detección según las indicaciones de la IUPAC (11), y la sensibilidad de la técnica expresada como masa de analito que proporciona 0.0044 unidades de absorbancia. La precisión (RSD, %) ha sido comprobada a partir de 10 determinaciones sucesivas sobre 5 muestras diferentes elegidas al azar entre el total muestreado; para establecer la exactitud se han efectuado ensayos de recuperación sobre 5 muestras de cada una de las bebidas analizadas. La selectividad de la técnica se ha comprobado mediante el método de adiciones patrón a 5 muestras de cada bebida; el cociente entre las pendientes blanco-muestra, ha sido en todos los casos muy próximo a 1, lo que demuestra que el método de adición de patrones puede obviarse, facilitando considerablemente el análisis. Los resultados obtenidos aparecen recogidos en la Tabla 2.

Tabla 2.—Características analíticas del método propuesto para la determinación de Fe, Cu, Zn y Mn en bebidas alcohólicas por espectrometría de absorción atómica con atomización electrotrémica

	<i>Límite de detección</i>	<i>Sensibilidad analítica</i>	<i>Recuperación media ± SD, %</i>	<i>Precisión RSD, %</i>	<i>Relación blanco/adición</i>
Fe	6.0 pg	6.0 pg	98.5 ± 0.7	4.1	0.996
Cu	4.0 pg	4.5 pg	99.0 ± 0.5	3.0	0.998
Zn	0.5 pg	0.5 pg	98.7 ± 1.0	3.5	1.100
Mn	2.0 pg	2.5 pg	98.6 ± 0.5	4.5	0.999

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El método propuesto es aplicable para la determinación de Fe, Cu, Zn y Mn en bebidas alcohólicas en general, resultando de gran utilidad en análisis de rutina para control de calidad de las mismas. La espectrometría de absorción atómica con atomización electrotrémica como técnica de cuantificación destaca por su sensibilidad, versatilidad, rapidez y especificidad; además, el empleo del sistema STPF (plataforma de L'vov) permite optimizar condiciones analíticas que aporten procedimientos extensibles a diversas matrices y minimizar el tratamiento previo de las muestras. El procedimiento de digestión ácida aplicado a las muestras es válido para la determinación de otros elementos, lo que permite efectuar análisis multielemental en la misma solución. Los factores de exactitud y precisión obtenidos en este estudio, resultan apropiados para el rango de concentraciones de Fe, Cu, Zn y Mn en las muestras problema (12).

Los niveles de Fe, Cu, Zn y Mn encontrados en las bebidas analizadas (vino, cerveza, sidra, cava, brandy, ron, whisky, ginebra, anís y diversos licores afrutados), aparecen recogidos en la Tabla 3, expresados como media ± desvia-

Tabla 3.—Niveles de Fe, Cu, Zn y Mn (media ± desviación estándar) en bebidas alcohólicas, determinados por espectrometría de absorción atómica con atomización atómica electrotrémica

	<i>Fe (mg/L)</i>	<i>Cu (mg/L)</i>	<i>Zn (mg/L)</i>	<i>Mn (mg/L)</i>
Vino				
Tinto	2.33±1.57	0.02±0.05	0.28±0.12	0.56±0.39
Blanco	2.40±1.25	0.06±0.05	0.29±0.09	0.46±0.11
Cerveza	0.35±0.40	0.01±0.03	0.11±0.08	0.10±0.10
Sidra	1.16±0.37	0.03±0.08	0.14±0.07	0.23±0.12
Cava	1.28±0.35	nd	0.29±0.12	0.34±0.05
Brandy	0.28±0.08	0.48±0.28	0.27±0.44	0.003±0.004
Ron	0.20±0.14	nd	0.13±0.12	nd
Whisky	0.24±0.05	0.10±0.22	0.16±0.07	0.02±0.01
Ginebra	0.25±0.06	0.03±0.05	0.18±0.11	nd
Anís	0.20±0.15	nd	0.05±0.03	0.01±0.01
Licores	0.70±1.12	0.02±0.04	0.16±0.08	0.68±0.13

ción estándar. La variabilidad de los resultados puede ser debida a la mayor o menor presencia de hierro, cobre, zinc y manganeso en las materias primas (uva, malta, frutas, aditivos, etc.), o a contaminaciones secundarias que tienen lugar durante los procesos de elaboración, conservación y envasado propios de cada producto.

Los niveles de hierro han oscilado entre 0.20 mg/L en muestras de ron y anís y 2.40 mg/L en vinos; los valores obtenidos en vinos blancos son ligeramente superiores a los obtenidos en tintos, probablemente debido a que la acidez suele ser superior en los primeros y facilita la disolución del metal (7); también, aparecen concentraciones elevadas de Fe en cava y sidra, con valores medios de 1.28 y 1.16 mg/L, respectivamente.

Los niveles de cobre han oscilado entre 0.48 mg/L en muestras de brandy, y concentraciones no detectadas por la técnica analítica en muestras de cava, ron y anís. Los niveles de Cu en vinos blancos, al igual que en el caso del Fe, son superiores a los encontrados en vinos tintos; tras someter los resultados obtenidos a un análisis de la varianza (ANOVA), se ha comprobado una correlación directa entre los contenidos de ambos elementos en todas las muestras analizadas, a un nivel de confianza del 95%.

Los niveles de zinc más altos se han encontrado en muestras de cava, con un valor medio de 0.29 mg/L; concentraciones similares se aprecian en vinos, tanto tintos como blancos (0.28 y 0.29 μ g/L, respectivamente). La presencia más elevada del elemento en cava y vino respecto al resto de las bebidas consideradas, puede ser debida al empleo de antiparasitarios que contienen el elemento, y de sulfato de zinc en el tratamiento de la vid (7).

Los niveles de manganeso oscilan entre 0.68 μ g/L en licores y valores no detectados en ginebra y ron. En vinos, el contenido medio de manganeso es superior en tintos (0.56 mg/L) que en blancos (0.46 mg/L), posiblemente porque en la elaboración del vino tinto, el mosto permanece durante un periodo de tiempo mayor en contacto con restos de las uvas, las cuales contienen cantidades considerables del metal (3, 7).

Una de las principales variables que afectan al contenido mineral de los vinos es su origen geográfico, dada la influencia de las características edáficas del terreno, climatología, prácticas agrícolas, etc., así como de la variedad de viñedo predominante en cada región. La Tabla 4 muestra los niveles de Fe, Cu, Zn y Mn en los vinos analizados, agrupados según su origen geográfico o procedencia. Se puede observar cómo los vinos de la Mancha muestran niveles más elevados de Fe, con una media de 3.03 mg/L, mientras que vinos con denominación de origen del Penedés aportan concentraciones bastante menores, con una media de 1.40 mg/L. Se puede apreciar un incremento en la concentración de Cu en vinos de la Alpujarra (0.04 \pm 0.05 mg/L), frente a vinos de la Mancha y del Penedés. Los niveles más elevados de Zn aparecen en vinos de la Alpujarra (0.45 \pm 0.05 mg/L) y los más bajos en los del Penedés (0.14 \pm

0.02). En cuanto al Mn, los vinos de la Rioja presentan concentraciones especialmente elevadas, que incluso triplican los valores aportados por vinos de la Mancha y del Penedés.

Estos datos ponen de manifiesto que, efectivamente, el contenido mineral de los vinos es un factor determinante para su caracterización, puesto que está íntimamente relacionado con su procedencia geográfica y con las técnicas enológicas aplicadas (1). Los niveles de estos metales en vinos son característicos de cada región vitivinícola; las cantidades de Fe, Cu, Zn y Mn en suelo y en los fertilizantes empleados son reflejadas después en el contenido final del vino. Además, Zn, Mn y Cu favorecen el desarrollo del viñedo e incrementan la cantidad y calidad de los frutos cosechados y de los vinos obtenidos. Los datos aportados por otros autores revelan contenidos diferentes de estos elementos en vinos de diferente origen a los considerados en este trabajo; por ejemplo, González *et al.* (7) en vinos de Méntrida detectan concentraciones de Fe entre 2.37-10.21 mg/L, para Cu entre valores no detectados por la técnica analítica (espectrometría de absorción atómica) y 6.210 mg/L, concentraciones de Zn de 0.18-2.73 mg/L y de Mn 0.4-2.55 mg/L, resultados estos que difieren significativamente de los obtenidos en este estudio.

Tabla 4.—Niveles de Fe, Cu, Zn y Mn (media \pm desviación estándar) en vinos, clasificados según su procedencia

<i>Origen</i>	<i>Fe (mg/L)</i>	<i>Cu (mg/L)</i>	<i>Zn (mg/L)</i>	<i>Mn (mg/L)</i>
Rioja	2.12 \pm 0.29	0.02 \pm 0.04	0.26 \pm 0.08	0.95 \pm 0.29
Alpujarra	1.72 \pm 0.78	0.04 \pm 0.05	0.45 \pm 0.05	0.87 \pm 0.44
Penedés	1.40 \pm 0.14	nd	0.14 \pm 0.02	0.31 \pm 0.05
Mancha	3.03 \pm 0.09	nd	0.35 \pm 0.09	0.33 \pm 0.08

Se ha puesto de manifiesto la influencia de las concentraciones de Fe, Cu, Zn y Mn en los procesos de fermentación, maduración y envejecimiento de diferentes bebidas alcohólicas, sobre su caracterización y tipificación, así como sobre sus propiedades organolépticas. Estos elementos pueden actuar como catalizadores enzimáticos y favorecer la acción de las levaduras en bebidas como vino, cava y sidra; además, pueden modificar el contenido en aminoácidos esenciales, aldehidos, azúcar y la relación etanol-acidez, con la consiguiente influencia sobre el aroma, sabor, estabilidad, color y claridad de los productos finales (1).

Se han realizado diversos estudios sobre la contribución de los procesos tecnológicos que sufren las bebidas alcohólicas antes de llegar al consumidor, y especialmente sobre el tipo de envase que se utilice en las mismas (1-6). En este estudio se ha comprobado que la presencia de Fe, Cu, Zn y Mn en vinos, cervezas y sidras varía en función del tipo de envase (Tabla 5).

Tabla 5.—Niveles de Fe, Cu, Zn y Mn (media \pm desviación estándar) en muestras de vino, cerveza y sidra, según el tipo de envase empleado

Envase	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)
<i>Vino</i>				
Botella	2.46 \pm 1.48	0.07 \pm 0.05	0.24 \pm 0.09	0.49 \pm 0.23
Cartón	3.64 \pm 1.18	0.02 \pm 0.04	0.35 \pm 0.07	0.44 \pm 0.25
Granel	2.46 \pm 0.92	0.04 \pm 0.09	0.45 \pm 0.05	0.87 \pm 0.44
<i>Cerveza</i>				
Lata	0.48 \pm 0.50	0.01 \pm 0.04	0.13 \pm 0.09	0.11 \pm 0.13
Botella	0.15 \pm 0.05	0.02 \pm 0.04	0.09 \pm 0.03	0.08 \pm 0.03
Granel	0.22 \pm 0.50	nd	0.09 \pm 0.04	0.12 \pm 0.04
<i>Sidra</i>				
Botella	1.15 \pm 0.48	nd	0.18 \pm 0.04	0.21 \pm 0.15
Granel	1.20 \pm 0.01	0.10 \pm 0.14	0.07 \pm 0.01	0.21 \pm 0.04

Respecto a los niveles de Fe en vino no aparecen diferencias notables en función del tipo de envase, si bien los vinos envasados en recipientes de cartón (envase tetrabrik) presentan niveles algo superiores que el resto, aunque hay que señalar que esta elevación puede ser debida a que todos ellos son vinos tintos; la uva negra presenta por lo general mayor contenido en hierro (1, 4). Este hecho se ha puesto de relieve analizando un mismo vino envasado en recipiente de cartón y en botella. El empleo de botellas coloreadas puede incrementar el contenido de Fe en bebidas con mayor acidez, caso de algunos vinos blancos y sidra. Tampoco se han observado diferencias notables en el contenido de Cu y de Zn como consecuencia del tipo de envase, posiblemente por la influencia paralela de otros factores; sólo en cervezas se ha detectado un incremento de las concentraciones de Zn en cervezas enlatadas frente a las mismas cervezas embotelladas.

Los niveles de Mn son superiores en vinos comercializados "a granel", probablemente porque corresponden a vinos tintos de la Alpujarra, donde los restos de las uvas permanecen un largo periodo de tiempo en contacto con el mosto.

Es bien conocida la relevancia del consumo de vino y otras bebidas alcohólicas en la dieta mediterránea; concretamente, España no sólo es uno de los países de la Unión Europea con mayor producción de vino, brandy y otras bebidas, sino que también es uno de los principales consumidores de las mismas. La producción comunitaria de vino supone la fracción más importante de la producción mundial; según datos referentes a 1991 esta producción supuso un 60% del total, tendiendo a incrementarse en la presente década (13). España es uno de los principales países productores y exportadores de diversos tipos de vino, de elevada cotización en el mercado internacional.

En cuanto al consumo medio actual de vinos en España, se ha establecido

en unos 37 litros/habitante/año, incluyendo vinos de calidad producidos en una región determinada (vinos con Denominación de Origen), vinos de mesa, cava, vinos generosos (finos, olorosos), vinos dulces y aromatizados, etc. En otros países de la Unión Europea, este consumo por habitante y año es de 21 litros en Bélgica y Luxemburgo, 20 litros en Dinamarca, 4 litros en Irlanda, 72 litros en Francia, 63 litros en Italia, 16 litros en Holanda, 54 litros en Portugal, 13 litros en el Reino Unido, 33 litros en Grecia y 26 litros en Alemania (13).

En base a estos datos y a los niveles de Fe, Cu, Zn y Mn encontrados en este estudio, podemos indicar que el vino proporciona un aporte considerable de estos elementos a la ingesta dietaria.

El consumo medio de cerveza se ha elevado de forma notable en las últimas décadas, debido sobre todo al aumento del consumo por adolescentes y al consumo estival. El valor medio se ha cifrado en unos 12 litros/habitante/año, siendo Andalucía una de las zonas geográficas más representativas. El consumo total de otras bebidas como brandy, ron, ginebra, whisky, sidra, licores, etc., también se ha visto incrementado, con un valor medio actual de 10 litros/habitante/año (14).

En conclusión, podemos decir que resulta de gran interés la determinación de hierro, cobre, zinc y manganeso en vino, cerveza y en bebidas alcohólicas en general no tanto desde el punto de vista nutricional como toxicológico si aparecen a elevadas concentraciones. Aunque existen datos fehacientes sobre el contenido de estos metales en bebidas (incluso reseñados en tablas de composición de alimentos y bebidas), no pueden generalizarse a cualquier producto, puesto que son muchos los factores que pueden influir y modificar su contenido. Resulta aconsejable un control de calidad de estos elementos, máxime por ir asociados normalmente a la presencia de metales tóxicos como plomo, cadmio o arsénico.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. (1988). "The importance of metallic elements in wine. A literature survey". *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **186**:295-300.
- (2) ALMEIDA, A.; CARDOSO, M. A. & LIMA, J. L. (1994). "Determination of copper in Port wine and Madeira wine by electrothermal atomization AAS". *Atom. Spectrosc.*, **3**:73-7.
- (3) HENICK-KLING, T. & STOEWSAND, G. S. (1993). "Lead in wine". *Am. J. Enol. Vitic.*, **44** (4):459-63.
- (4) ALMEIDA, A. A.; BASTOS, M. L.; CARDOSO, M. J.; FERREIRA, M. A.; LIMA, J. L. and SOARES, M. E. (1992). "Determination of lead and aluminium in Port wine by electrothermal atomic absorption spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**:1281-5.
- (5) FALCONE, F. (1991). "Migration of lead into alcoholic beverages during storage in lead crystal decanters". *J. Food Protec.*, **54** (5):378-80.

- (6) BOUDENE, C. (1990). "Toxicidad de los metales". Ed. Derache, J. *Toxicología y Seguridad de los alimentos*. Ed. Omega. Barcelona.
- (7) GONZÁLEZ, M. J.; MARTÍNEZ-PARA, M. C. and AGUILAR, M. V. (1988). "Determination of Fe, Cu, Zn, Mn and Pb in D.O.C. Menrtrida wines". *Z. Lebensm Unters Forsch.*, **187**:325-9.
- (8) AOAC (1990). *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, 15th ed. Helrich, L. Eds. Association of Official Analytical Chemists. Arlington, VA.
- (9) CABRERA, C.; LORENZO, M. L.; GALLEGU, C.; LÓPEZ, M. C. and LILLO, E. (1994). "Cadmium contamination levels in seafood determined by electrothermal atomic absorption spectrometry after microwave dissolution". *J. Anal. Food. Chem.*, **42**:126-8.
- (10) CABRERA, C.; GALLEGU, C.; LÓPEZ, M. C.; LORENZO, M. L. and LILLO, E. (1994). "Determination of levels of lead contamination in food and feed crops". *J. AOAC Int.*, **77** (5):1249-52.
- (11) LONG, G. L. and WINEFORDNER, J. D. (1983). "Limit of detection: a closer look at the IUPAC definition". *Anal. Chem.*, **55**:713.
- (12) HORWITZ, W. (1982). "Evaluation of analytical methods used for regulation". *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **65**:525-30.
- (13) CEE (1991). *Agraire annuaire*. Eurostat. Bruxelles.
- (14) MINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACIÓN (1991). *El consumo alimentario en España*. Gráficas Monterreina. Madrid.