

Trabajo de Fin de Máster

Aniones tóxicos en el agua de abastecimiento

Máster en Seguridad y Calidad de los Alimentos

Curso 2023-24

Adrian Méndez Guerra

Tutores:

Soraya Paz Montelongo

Juan Ramón Jáudenes Marrero

Contenido

Resumen	3
1. Introducción.....	5
1.1. Fluoruros.....	5
1.2. Nitratos.....	6
2. Objetivos	7
3. Material y Métodos.....	8
3.1. Reactivos	8
3.2. Material y equipo de laboratorio	8
3.3. Muestras	9
3.4. Procedimiento experimental.....	10
3.4.1. Cuantificación de fluoruros en aguas de abastecimiento	10
3.4.2. Cuantificación de nitratos en aguas de abastecimiento	11
3.4.3. Análisis estadístico	12
3.4.4. Estimación de la ingesta dietética.....	13
3.4.5. Evaluación de sistemas de purificación de agua	14
4. Resultados y Discusión	15
4.1. Concentración de fluoruros y nitratos en aguas de abastecimiento ...	15
4.1.1. Estudio estadístico de los resultados	17
4.1.2. Evaluación de riesgo toxicológico	18
4.1.3. Sistemas de purificación de agua de abastecimiento	21
5. Conclusiones.....	23
Bibliografía	25

Resumen

En este trabajo se ha llevado a cabo la evaluación de la exposición y caracterización del riesgo del aporte de aniones nitrato (NO_3^-) y fluoruro (F^-) por el consumo de agua de abastecimiento de la isla de Tenerife. Para ello, se analizaron un total de 79 muestras de aguas de consumo procedentes de diferentes zonas de la isla. La cuantificación de los nitratos se realizó por espectrofotometría UV-Vis, indicando que la mayor concentración de aniones nitrato se encontró en el municipio de Puerto de La Cruz (48.56 mg/L de NO_3^-). En el caso de los fluoruros la cuantificación se realizó por potenciometría. Los municipios localizados al noroeste de la isla son los que tienden a presentar altos contenidos de fluoruros, siendo La Guancha (4.67 mg/L de F^-) y Los Silos (7.08 mg/L de F^-) los municipios más destacados, ya que exceden significativamente el límite paramétrico de 1.5 mg/L. La evaluación del riesgo se realizó a través de la relación entre la Ingesta Diaria Estimada (IDE) y los niveles superiores de ingesta tolerable (UL Upper Level Intake), concluyendo que, en general, el consumo del agua puede conllevar un riesgo tóxico en niños, respecto al aporte de nitratos, y adultos y niños respecto al aporte de fluoruro. Por último, se estudiaron sistemas de purificación de agua y se evaluó su capacidad de filtración con el fin de disminuir el riesgo de exposición de los aniones. Los resultados del estudio indicaron que el Sistema de Ósmosis Inversa es el óptimo para la eliminación de fluoruros y nitratos filtrando hasta un 80 % y más del 50 % de los respectivos aniones. Se recomienda a la población de Tenerife el uso de agua embotellada o de la instalación de equipos de purificación de agua como el de Ósmosis Inversa.

Palabras clave: Fluoruro; Nitratos; Evaluación del riesgo; Agua de abastecimiento; Tenerife.

Abstract

In this work, the exposition and characterization of the risk of NO_3^- and F^- anions intake from the consumption of water supply of the island of Tenerife has been carried out. For this purpose, a total of 79 drinking water samples from different areas of the island were analyzed. Nitrate quantification was performed by UV-Vis spectrophotometry, indicating that the highest concentration of nitrate anions was found in the municipality of Puerto de La Cruz (48.56 mg/L of NO_3^-). In the case of fluorides, quantification was performed by potentiometry. The municipalities located in the northwest of the island are those that tend to present high fluoride contents, with La Guancha (4.67 mg/L of F^-) and Los Silos (7.08 mg/L of F^-) being the most outstanding municipalities, since they significantly exceed the parametric limit of 1.5 mg/L. The risk assessment was determined through the Estimated Daily Intake (EDI) and Tolerable Upper Levels Intake (UL Upper Level Intake), concluding that, in general, water consumption can lead to a toxic risk in children, with respect to nitrate intake, and adults and children with respect to fluoride intake. Finally, water purification systems were studied, and their filtration capacity was evaluated to reduce the risk of anion exposure. The results of the study indicated that the Reverse Osmosis System is the optimal system for the removal of fluorides and nitrates, filtering up to 80% and more than 50% of the respective anions. The use of bottled water or the installation of water purification equipment such as Reverse Osmosis is recommended to the population of Tenerife.

Keywords: Fluoride; Nitrate; Risk Assessment; Water supply; Tenerife.

1. Introducción

Los aniones tóxicos son iones con carga negativa que en presencia de ciertos elementos contribuyen a la formación de sustancias nocivas para la salud. Los aniones más comunes presentes en el agua de abastecimiento son los cloruros (Cl^-), fluoruros (F^-), nitratos (NO_3^-), nitritos (NO_2^-) y sulfatos (SO_4^{2-}) (1). En Canarias, debido a las condiciones del suelo, no existen ríos y todo el agua pluvial generada en el archipiélago es retenida en embalses o filtrada por suelo hasta las galerías, siendo la fuente principal de agua de abastecimiento los depósitos subterráneos seguida de los procesos de desalación de agua de mar (2). Sin embargo, la naturaleza volcánica de los suelos y la actividad agrícola de las islas provoca que estos depósitos de agua se encuentren expuestos continuamente a la presencia de aniones tóxicos, especialmente fluoruros y nitratos.

1.1. Fluoruros

Los fluoruros son compuestos aniónicos derivados del flúor, un elemento químico altamente reactivo que presenta una gran afinidad por los electrones, y está presente en muchos minerales de la corteza terrestre como la fluorita (CaF_2) o la fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) (3). La erosión y lixiviación de minerales de origen volcánico son la principal causa de contaminación y acumulación de fluoruros en aguas subterráneas. Además, actividades de origen antropogénico como el empleo de fertilizantes ricos en fluoruros o procesos industriales pueden incrementar su contenido en el ambiente (4,5).

La principal vía de absorción del fluoruro es la digestiva, siendo su principal fuente de aporte la ingesta de fluoruros en agua potable, el cual presenta una elevada biodisponibilidad (95-97 %) (6). Estos compuestos son absorbidos rápidamente por el intestino delgado y estómago y distribuidos por todo el organismo hasta reaccionar con los tejidos óseos y dientes, sustituyendo la hidroxiapatita por fluorapatita (6,7). A ciertos niveles de ingesta, proporciona efectos beneficiosos para la salud, disminuyendo el riesgo de desarrollo de

caries. Por ello, en regiones cuyos niveles de fluoruros son inferiores al 0.7 mg/L de F⁻ se le aplica una fluoración artificial del agua (o incluso otros alimentos) para mejorar la salud pública (8). No obstante, una ingesta superior a la recomendada puede alterar la composición de los huesos o de la capa protectora del esmalte dental, derivando en enfermedades denominadas fluorosis esquelética y fluorosis dental respectivamente (6,9).

1.2. Nitratos

El anión nitrato es una especie química comúnmente encontrada en la naturaleza en forma de sales solubles como el nitrato de sodio (NaNO₃), el nitrato de potasio (KNO₃) o el nitrato de amonio (NH₄NO₃). Principalmente, se producen a partir de la degradación de restos vegetales y animales, pero su concentración puede aumentar debido a la actividad antropogénica, como el uso excesivo de fertilizantes, la liberación de subproductos de procesos industriales o una mala gestión en el tratamiento de aguas residuales (10,11). En Canarias, la elevada actividad agrícola y uso de fertilizantes nitrogenados elevan el contenido de NO₃⁻ en el agua, excediendo la concentración máxima permitida (12).

La principal vía de exposición de los nitratos es a través de la ingesta de verduras y hortalizas y, en menor proporción, por el agua de consumo y otros alimentos (13). Por lo general, los nitratos son relativamente poco tóxicos debido a que su toxicidad viene determinada por su conversión a nitrito por reducción bacteriana en los alimentos o en el propio cuerpo humano (13). El consumo de altas cantidades de nitratos puede provocar cianosis o “síndrome del bebe azul”, una enfermedad frecuente en lactantes que provoca que la piel se torne azul debido a la falta de oxígeno (14). El mecanismo toxicodinámico por el que se produce esto es el siguiente: los nitratos ingeridos son transformados en nitritos por acción de las bacterias presentes en el tracto digestivo, los cuales son absorbidos y reaccionarán con la hemoglobina en los hematíes de la sangre para formar metahemoglobina, la cual presenta una capacidad de absorción de oxígeno menor que la hemoglobina. Esto ocasiona que disminuya el transporte de oxígeno en la circulación general, volviendo la sangre más azulada y provocando una vasoconstricción periférica debido a la hipoxia (15).

2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es estudiar los aniones tóxicos, concretamente los fluoruros y nitratos, provenientes del agua de abastecimiento. Para ello, se han establecido los siguientes objetivos secundarios:

1. Realizar una revisión bibliográfica acerca de los aniones fluoruros y nitratos, así como sus efectos en la salud.
2. Cuantificar el contenido de los aniones fluoruros y nitratos en muestras de agua de diferentes zonas de la isla de Tenerife.
3. Comparar los resultados obtenidos con los valores paramétricos establecidos en la legislación vigente.
4. Realizar el análisis estadístico de la relación entre la concentración de los aniones y las zonas de muestreo.
5. Evaluar el riesgo del aporte de los aniones fluoruros y nitratos presentes en el agua de abastecimiento
6. Evaluar la capacidad de eliminación de aniones fluoruros y nitratos de distintos sistemas de purificación de agua.

3. Material y Métodos

Para determinar el contenido de fluoruros y nitratos se han empleado los siguientes materiales, así como los correspondientes reactivos y muestras para preparar las disoluciones patrón, acondicionadora y problema.

3.1. Reactivos

Los reactivos empleados en la elaboración de las diferentes disoluciones para la cuantificación de los aniones fluoruros y nitratos son:

- Fluoruro de sodio/NaF (Merck), CAS 7681-49-4
- Nitrato de sodio/NaNO₃ (99%, Sigma-Aldrich) CAS 7631-99-4
- Ácido fosfórico/H₃PO₄ (85%, Honeywell-Fluka) CAS 7664-38-2
- Ácido clorhídrico/HCl (37%, Scharlab) CAS 7647-01-0

3.2. Material y equipo de laboratorio

Respecto al material y equipo utilizado, se empleó tanto material de vidrio como de plástico, ya que, debido a que los aniones fluoruros interaccionan con el vidrio e interfieren en su cuantificación, deberemos usar éste último en el tratamiento de sus disoluciones. El mismo se describe a continuación:

- Vasos de precipitados de vidrio y plástico 50 y 100 mL.
- Pipetas de vidrio de 1 y 10 mL
- Probeta de vidrio y plástico de 50 mL
- Matraces de vidrio 50, 100 y 1000 mL
- Matraces de plástico de 100 mL
- Jeringas de plástico de 10 mL
- Guantes de nitrilo
- Cucharillas y espátulas de acero inoxidable.
- Potenciómetro HACH SENSION-MM340
- Electrodo selectivo de ion fluoruro HACH ISE F-9655C
- Espectrofotómetro VWR modelo UV-3100PC

3.3. Muestras

Se analizaron un total de 79 muestras de suministros agua (Tabla 1) procedentes de diferentes zonas públicas (cementerios, parques, baños públicos, etc....) y privadas de la isla de Tenerife (Figura 1). El plan de muestreo se desarrolló acorde a las normas UNE-EN-ISO 5667-3 y UNE-ISO 5667-5. Las muestras fueron recogidas en botes de plástico estériles de 100 mL, purgando el agua durante varios minutos antes de la toma de muestra (16,17).

Tabla 1. Número de muestras analizadas en función del municipio

Zona	Municipio	Número de muestras
Sur	Santiago del Teide	3
	Guía de Isora	5
	Adeje	4
	Arona	4
	San Miguel de Abona	2
	Granadilla de Abona	2
	Güímar	3
	Candelaria	2
Metropolitana	Santa Cruz de Tenerife	5
	La Laguna	13
Norte	Tacoronte	2
	El Sauzal	2
	La Matanza	3
	Santa Úrsula	2
	La Orotava	2
	Puerto de La Cruz	3
	Los Realejos	2
	San Juan de la Rambla	3
	La Guancha	2
	Icod de los Vinos	2
	Garachico	4
	El Tanque	3
	Los Silos	3
	Buenavista	3

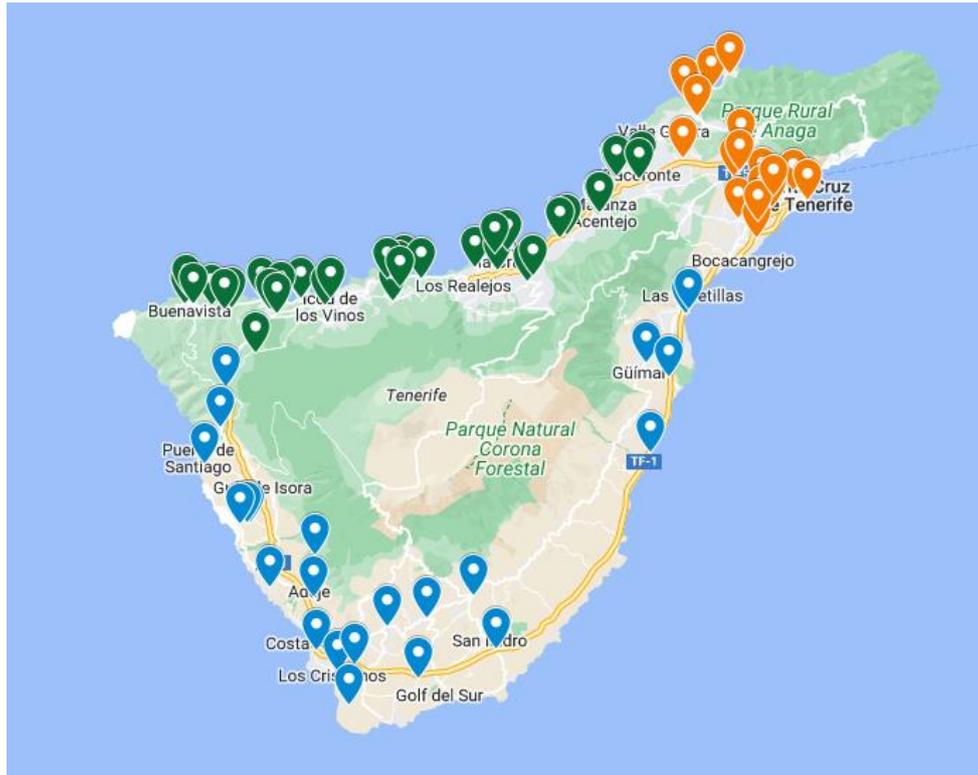


Figura 1. Puntos de muestreos de la zona norte (verde), sur (azul) y metropolitana (naranja) de la isla

3.4. Procedimiento experimental

3.4.1. Cuantificación de fluoruros en aguas de abastecimiento

La cuantificación de fluoruros se determinó por potenciometría basándose en la recomendación establecida por la norma UNE 77044-1 (Figura 2) (18). La única variación consistió en la sustitución de la disolución tampón por una disolución acondicionadora.

Para el desarrollo de la curva de calibrado (Figura 3), se establecieron 5 disoluciones patrón de concentración conocida (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M de F^-), empleando NaF como soluto y una disolución al 50:50 de H_3PO_4 0.75 M y agua destilada como disolvente. En el caso de las muestras, se prepararon por triplicado disoluciones 5:25 de la disolución H_3PO_4 0.75 M y muestra. Finalmente, se midieron por triplicado los potenciales de las disoluciones utilizando un electrodo selectivo de iones fluoruro (ISE).



Figura 2. Potenciómetro y electrodo selectivo de iones fluoruro (ISE)

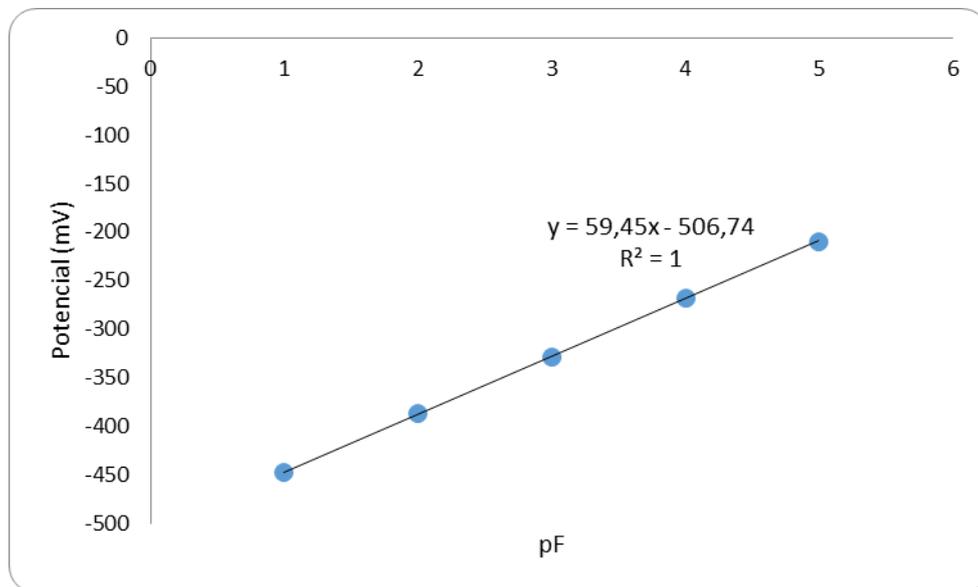


Figura 3. Calibrado de aniones fluoruros en función del pF

3.4.2. Cuantificación de nitratos en aguas de abastecimiento

La cuantificación de nitratos se determinó por medio de espectrofotometría basándose en la recomendación establecida por la Orden de 1 de Julio de 1987 (Figura 4) (19).

Para la curva de calibrado (Figura 5), se estableció una secuencia de disoluciones de concentración conocida compuesto por 7 patrones (0, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 mg/L de NO_3^-), las cuales se prepararon disolviendo NaNO_3 en agua

destilada. Tanto para las disoluciones de calibrado como para las muestras, se prepararon disoluciones 8:1 de la disolución o muestra y HCl 1 N. Finalmente se leyeron por triplicado las absorbancias a 220 y 275 nm de las disoluciones en un espectrofotómetro UV-Vis.



Figura 4. Espectrofotómetro UV-Vis

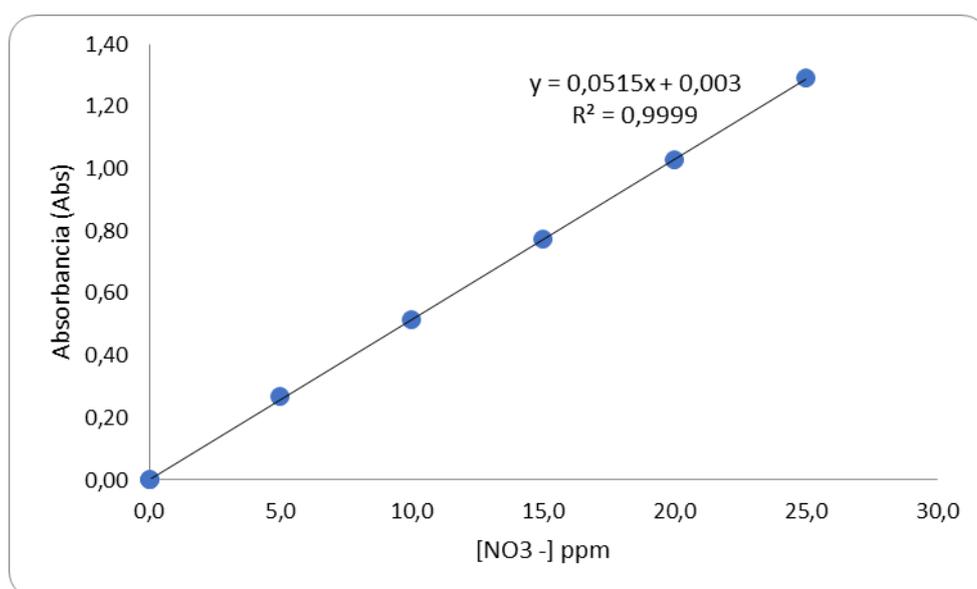


Figura 5. Calibrado de aniones nitrato en función de su concentración

3.4.3. Análisis estadístico

El estudio estadístico de las muestras se llevó a cabo utilizando el programa IBM SPSS Statistics para determinar si existen diferencias significativas entre las zonas de la isla de Tenerife (Sur, Metropolitana y Norte). Primero, debido al elevado número de muestras ($n = 79$), se realizó la Prueba de Kolmogorov-Smirnov para averiguar si el conjunto de datos presenta una distribución normal.

Tras comprobar la normalidad de los datos ($p > 0.05$ para una distribución normal de los datos), se realizó la prueba correspondiente a los resultados obtenidos en la Prueba de Kolmogorov-Smirnov (20). En el caso de que el conjunto de datos presentase una distribución normal, se realizaría el test ANOVA, una prueba paramétrica que permite determinar si diferentes grupos de datos pertenece a una misma población, mientras que en el caso contrario se realizaría la Prueba de Kruskal-Wallis, una prueba no paramétrica que determina si un conjunto de datos clasificado en 3 grupos o más pertenecen a una misma población (21).

3.4.4. Estimación de la ingesta dietética

La evaluación del riesgo del aporte de aniones por parte del agua de abastecimiento se realizó mediante la relación de la Ingesta Diaria Estimada (IDE) y el nivel superior de ingesta tolerable (UL). Para el cálculo de la IDE, se establecieron 3 escenarios de consumo (1, 1.5 y 2 L/día) para determinar el impacto que genera en el cuerpo en función de la concentración del anión.

$$IDE \left(\frac{mg}{día} \right) = [Concentración Anión] * Consumo diario$$

Con el UL, se establecen límites máximos de consumo para evitar posibles efectos en la salud. En el caso de los fluoruros, la EFSA (European Food Safety Authority) estableció que el valor para los niños (9-14 años) debía ser de 5 mg/día, mientras que para los adolescentes (15-17 años) y adultos debía ser 7 mg/día. Para los nitratos, estableció que un valor de 3.7 mg/kg p.c./día, suponiendo que el peso corporal (p.c.) promedio de un niño es aproximadamente 20 kg y la de un adulto es 70 kg. Para determinar el riesgo toxicológico, se calculó el porcentaje de la contribución de los aniones para cada escenario propuesto.

$$Contribucion (\%) = \frac{IDE \left(\frac{mg}{día} \right)}{UL \left(\frac{mg}{día} \right)} * 100$$

3.4.5. Evaluación de sistemas de purificación de agua

La evaluación de los sistemas de purificación se desarrolló mediante la comparación de la concentración de los aniones en las etapas previa y posterior del filtrado. La cuantificación de los fluoruros y nitratos se realizó empleando los procedimientos descritos en las secciones 3.4.1. y 3.4.2.. La siguiente ecuación describe el criterio establecido para evaluar los sistemas de purificación de agua.

$$\text{Filtración (\%)} = \frac{|\text{Anion}|_{\text{etapa previa}} (\text{mg/L}) - |\text{Anion}|_{\text{etapa posterior}} (\text{mg/L})}{|\text{Anion}|_{\text{etapa previa}} (\text{mg/L})} * 100$$

4. Resultados y Discusión

4.1. Concentración de fluoruros y nitratos en aguas de abastecimiento

En las Tablas 2 y 3 están representados los resultados de las concentraciones de fluoruros y nitratos respectivamente de las muestras analizadas en el estudio, clasificándolas en función del municipio a la que proceden. Todas las concentraciones fueron halladas con un LOQ aproximado de 0.23 mg/L para los aniones F⁻ y 1.84 mg/L para los aniones NO₃⁻.

Tabla 2. Concentración de F⁻ en función de los municipios de la isla de Tenerife

Zona	Municipio	N	Promedio	Mínimo	Máximo	Desviación
Sur	Santiago del Teide	3	0.81	0.52	1.05	0.27
	Guía de Isora	5	0.65	0.13	1.00	0.35
	Adeje	4	0.19	0.02	0.68	0.33
	Arona	4	0.76	0.22	1.78	0.71
	San Miguel de Abona	2	1.57	0.29	2.84	1.80
	Granadilla de Abona	2	0.99	0.18	1.80	1.15
	Güímar	3	0.58	0.44	0.86	0.24
	Candelaria	2	0.31	0.30	0.32	0.01
Metropolitana	Santa Cruz de Tenerife	5	0.79	0.02	2.63	1.08
	La Laguna	13	0.55	0.09	1.45	0.46
Norte	Tacoronte	2	0.23	0.19	0.26	0.04
	El Sauzal	2	0.19	0.19	0.19	0.00
	La Matanza	3	1.25	1.04	1.37	0.19
	Santa Úrsula	2	0.80	0.64	0.95	0.22
	La Orotava	2	0.46	0.39	0.53	0.10
	Puerto de la Cruz	3	0.41	0.35	0.45	0.05
	Los Realejos	2	0.79	0.64	0.94	0.21
	San Juan de la Rambla	3	1.15	0.74	1.56	0.41
	La Guancha	2	4.67	1.94	7.39	3.85
	Icod de los Vinos	2	2.59	2.42	2.75	0.23
	Garachico	4	1.24	1.07	1.69	0.30
	El Tanque	3	3.42	0.60	8.78	4.64
	Los Silos	3	7.08	1.49	18.10	9.54
	Buenavista	3	1.18	0.58	1.48	0.52

N: número de muestras

Tabla 3. Concentración de NO_3^- en función de los municipios de la isla de Tenerife

Zona	Municipio	N	Promedio	Mínimo	Máximo	Desviación
Sur	Santiago del Teide	3	7.13	6.65	7.44	0.42
	Guía de Isora	5	5.73	0.85	14.10	4.99
	Adeje	4	2.23	0.12	7.64	3.62
	Arona	4	3.10	0.51	5.98	2.75
	San Miguel de Abona	2	6.18	5.16	7.20	1.44
	Granadilla de Abona	2	4.01	2.22	5.79	2.52
	Güímar	3	26.39	8.50	35.34	15.50
	La Candelaria	2	11.06	8.24	13.87	3.98
Metropolitana	Santa Cruz de Tenerife	5	3.59	2.53	5.73	1.50
	La Laguna	13	12.52	3.47	26.43	7.56
Norte	Tacoronte	2	12.25	11.96	12.53	0.40
	El Sauzal	2	16.69	16.26	17.11	0.60
	La Matanza	3	13.55	11.39	14.65	1.87
	Santa Úrsula	2	7.32	3.72	10.91	5.08
	La Orotava	2	8.75	8.31	9.18	0.62
	Puerto de la Cruz	3	48.56	42.46	56.34	7.09
	Los Realejos	2	19.10	17.32	20.87	2.51
	San Juan de la Rambla	3	9.79	9.70	9.94	0.13
	La Guancha	2	3.43	0.55	6.31	4.07
	Icod de los Vinos	2	1.78	1.30	2.26	0.68
	Garachico	4	2.18	0.07	4.62	2.45
	El Tanque	3	4.58	2.61	5.67	1.71
	Los Silos	3	3.22	2.14	4.45	1.16
	Buenavista	3	3.17	0.06	7.30	3.73

N: número de muestras

Para los fluoruros, los valores de concentraciones varían en función de la zona de la isla, superando muchas muestras el límite de 1.5 mg/L de F^- establecido en el Real Decreto 3/2023 (22). Los municipios localizados al noroeste de la isla como La Guancha (4.67 mg/L), Icod de los Vinos (2.59 mg/L), Los Silos (7.08 mg/L) y el Tanque (3.42 mg/L) presentan un alto contenido de fluoruros, excediendo significativamente el límite legal. Por otra parte, los municipios localizados al sur de la isla presentan niveles inestables de fluoruros, dependiendo principalmente de la zona muestreada. Se puede observar este fenómeno en municipios como Arona, San Miguel de Abona y Granadilla de Abona, donde la concentración de fluoruros oscila entre niveles cercanos al LOQ y niveles significativamente superiores al límite de 1.5 mg/L.

Ninguno de los municipios estudiados superó el límite de 50 mg/L de NO_3^- establecido en el Real Decreto 3/2023, siendo el municipio de Puerto de la Cruz el más cercano al límite (48.56 mg/L) (22). Al comparar los datos obtenidos con un mapa de la isla, se pudo observar que existen 3 fuentes principales de nitratos en Tenerife, siendo la principal en el municipio de Puerto de la Cruz causado principalmente por el uso masivo de fertilizantes nitrogenados (23) y las otras dos, en menor proporción, en los municipios de La Laguna y Güímar.

4.1.1. Estudio estadístico de los resultados

En la Tabla 4 se muestra los resultados obtenidos en la Prueba de Kolmogorov-Smirnov, confirmando que ninguno de los conjuntos de datos presenta una distribución normal ($p < 0.05$).

Tabla 4. Prueba de Normalidad para los conjuntos de datos de nitratos y fluoruros

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Fluoruros	,305	79	<,001	,405	79	<,001
Nitratos	,195	79	<,001	,741	79	<,001

a. Corrección de significación de Lilliefors

Tras averiguar que los fluoruros y nitratos no presentan una distribución normal, se realizó la Prueba de Kruskal-Wallis para ambos conjuntos de datos (Tabla 5 y 6). Las pruebas determinaron que se acepta la hipótesis nula ($p > 0.05$) para los nitratos, indicando que la concentración promedio de las zonas Sur (8.23 mg/L), Metropolitana (8.03 mg/L) y Norte (11.02 mg/L) se pueden expresar como la concentración promedio de estas (9.10 mg/L), pues no se observa diferencias significativas. Sin embargo, para los fluoruros se rechaza la hipótesis nula, a pesar de que las zonas Sur y Metropolitana no difieren significativamente. Esto es debido a que la concentración promedio de la zona Norte (1.82 mg/L) excede considerablemente las concentraciones de las zonas Metropolitana y Sur (0.67 y 0.73 mg/L respectivamente).

Tabla 5. Prueba de Kruskal-Wallis para el conjunto de datos de fluoruros

Comparaciones por parejas de Zona

Sample 1-Sample 2	Estadístico de prueba	Error estándar	Estadístico de prueba estándar	Sig.	Sig. ajust. ^a
Metropolitana-Sur	-3,212	7,094	-,453	,651	1,000
Metropolitana-Norte	-19,653	6,624	-2,967	,003	,009
Sur-Norte	16,441	5,974	2,752	,006	,018

Cada fila prueba la hipótesis nula que las distribuciones de la Muestra 1 y la Muestra 2 son iguales.

Se muestran las significaciones asintóticas (pruebas bilaterales). El nivel de significación es de ,050.

a. Los valores de significación se han ajustado mediante la corrección Bonferroni para varias pruebas.

Tabla 6. Prueba de Kruskal-Wallis para el conjunto de datos de nitratos

Comparaciones por parejas de Zona

Sample 1-Sample 2	Estadístico de prueba	Error estándar	Estadístico de prueba estándar	Sig.	Sig. ajust. ^a
Sur-Norte	6,209	5,974	1,039	,299	,896
Sur-Metropolitana	8,737	7,094	1,232	,218	,654
Norte-Metropolitana	2,528	6,625	,382	,703	1,000

Cada fila prueba la hipótesis nula que las distribuciones de la Muestra 1 y la Muestra 2 son iguales.

Se muestran las significaciones asintóticas (pruebas bilaterales). El nivel de significación es de ,050.

a. Los valores de significación se han ajustado mediante la corrección Bonferroni para varias pruebas.

4.1.2. Evaluación de riesgo toxicológico

En las Tablas 7 y 8 están expuestos los resultados de la contribución al UL de los fluoruros y nitratos respectivamente aportados por el agua de abastecimiento para cada escenario de consumo (1 L/día, 1.5 L/día y 2 L/día) planteado en función de la concentración media de la misma en los municipios estudiados.

Tabla 7. Evaluación de riesgo de consumo de aniones F⁻

Zona	Municipio	EDI (mg/día)			Contribución al UL niños (%)			Contribución al UL adultos (%)		
		1 L/día	1.5 L/día	2 L/día	1 L/día	1.5 L/día	2 L/día	1 L/día	1.5 L/día	2 L/día
Sur	Santiago del Teide	0.81	1.22	1.62	16%	24%	32%	12%	17%	23%
	Guía de Isora	0.65	0.97	1.30	13%	19%	26%	9%	14%	19%
	Adeje	0.19	0.29	0.39	4%	6%	8%	3%	4%	6%
	Arona	0.76	1.13	1.51	15%	23%	30%	11%	16%	22%
	San Miguel de Abona	1.57	2.35	3.13	31%	47%	63%	22%	34%	45%
	Granadilla de Abona	0.99	1.49	1.98	20%	30%	40%	14%	21%	28%
	Güímar	0.58	0.87	1.16	12%	17%	23%	8%	12%	17%
La Candelaria	0.31	0.47	0.62	6%	9%	12%	4%	7%	9%	
Metropolitana	Santa Cruz de Tenerife	0.79	1.19	1.58	16%	24%	32%	11%	17%	23%
	La Laguna	0.55	0.83	1.11	11%	17%	22%	8%	12%	16%
Norte	Tacoronte	0.23	0.34	0.45	5%	7%	9%	3%	5%	6%
	El Sauzal	0.19	0.29	0.38	4%	6%	8%	3%	4%	5%
	La Matanza	1.25	1.88	2.51	25%	38%	50%	18%	27%	36%
	Santa Úrsula	0.80	1.19	1.59	16%	24%	32%	11%	17%	23%
	La Orotava	0.46	0.69	0.92	9%	14%	18%	7%	10%	13%
	Puerto de la Cruz	0.41	0.61	0.81	8%	12%	16%	6%	9%	12%
	Los Realejos	0.79	1.19	1.58	16%	24%	32%	11%	17%	23%
	San Juan de la Rambla	1.15	1.73	2.31	23%	35%	46%	16%	25%	33%
	La Guancha	4.67	7.00	9.33	93%	140%	187%	67%	100%	133%
	Icod de los Vinos	2.59	3.88	5.17	52%	78%	103%	37%	55%	74%
	Garachico	1.24	1.86	2.49	25%	37%	50%	18%	27%	36%
	El Tanque	3.42	5.13	6.84	68%	103%	137%	49%	73%	98%
	Los Silos	7.08	10.63	14.17	142%	213%	283%	101%	152%	202%
Buenavista	1.18	1.77	2.35	24%	35%	47%	17%	25%	34%	

Tabla 8. Evaluación de riesgo de consumo de aniones NO_3^-

Zona	Municipio	EDI (mg/día)			Contribución al UL niños (%)			Contribución al UL adultos (%)		
		1 L/día	1.5 L/día	2 L/día	1 L/día	1.5 L/día	2 L/día	1 L/día	1.5 L/día	2 L/día
Sur	Santiago del Teide	7.13	10.70	14.26	10%	14%	19%	3%	4%	6%
	Guía de Isora	5.73	8.60	11.46	8%	12%	15%	2%	3%	4%
	Adeje	2.23	3.34	4.45	3%	5%	6%	1%	1%	2%
	Arona	3.10	4.66	6.21	4%	6%	8%	1%	2%	2%
	San Miguel de Abona	6.18	9.27	12.36	8%	13%	17%	2%	4%	5%
	Granadilla de Abona	4.01	6.01	8.01	5%	8%	11%	2%	2%	3%
	Güímar	26.39	39.59	52.79	36%	54%	71%	10%	15%	20%
La Candelaria	11.06	16.58	22.11	15%	22%	30%	4%	6%	9%	
Metropolitana	Santa Cruz de Tenerife	3.59	5.39	7.19	5%	7%	10%	1%	2%	3%
	La Laguna	12.52	18.77	25.03	17%	25%	34%	5%	7%	10%
Norte	Tacoronte	12.25	18.37	24.49	17%	25%	33%	5%	7%	9%
	El Sauzal	16.69	25.03	33.37	23%	34%	45%	6%	10%	13%
	La Matanza	13.55	20.32	27.09	18%	27%	37%	5%	8%	10%
	Santa Úrsula	7.32	10.97	14.63	10%	15%	20%	3%	4%	6%
	La Orotava	8.75	13.12	17.49	12%	18%	24%	3%	5%	7%
	Puerto de la Cruz	48.56	72.84	97.12	66%	98%	131%	19%	28%	37%
	Los Realejos	19.10	28.64	38.19	26%	39%	52%	7%	11%	15%
	San Juan de la Rambla	9.79	14.69	19.58	13%	20%	26%	4%	6%	8%
	La Guancha	3.43	5.15	6.86	5%	7%	9%	1%	2%	3%
	Icod de los Vinos	1.78	2.67	3.56	2%	4%	5%	1%	1%	1%
	Garachico	2.18	3.27	4.37	3%	4%	6%	1%	1%	2%
	El Tanque	4.58	6.87	9.16	6%	9%	12%	2%	3%	4%
	Los Silos	3.22	4.84	6.45	4%	7%	9%	1%	2%	2%
Buenavista	3.17	4.75	6.33	4%	6%	9%	1%	2%	2%	

Para los fluoruros, los porcentajes de contribución de los municipios con un alto contenido de fluoruro (La Guancha, Icod de los Vinos, El Tanque, etc....) evidencian un riesgo toxicológico para la salud independientemente del escenario de consumo. Por otra parte, los municipios que presentan un contenido de fluoruros de 1-1.5 mg/L suponen un posible riesgo para la salud en función del EDI y grupo poblacional, mientras que un contenido inferior a 1 mg/L no influye significativamente en la salud.

En el caso de los nitratos, los porcentajes de contribución relativa al grupo poblacional de los adultos son relativamente bajos, indicando que los aniones nitratos no suponen riesgo significativo para la salud. Sin embargo, en municipios con un alto contenido en aniones nitratos, como Puerto de la Cruz y Güímar, el grupo poblacional de los niños presenta porcentajes significativos de contribución (98% y 54% respectivamente suponiendo un consumo de 1.5 L/día), indicando un riesgo para la salud. Además, el agua no suele ser la principal fuente de contaminación y otros alimentos como las verduras y hortalizas contribuyen más a la exposición de nitratos (13).

4.1.3. Sistemas de purificación de agua de abastecimiento

Para este estudio, se seleccionaron y evaluaron 2 sistemas de purificación de agua en función de popularidad de uso. El primero se basaba en un sistema de Filtración por membrana que se caracteriza por ser simple y económico, mientras que el segundo se basaba en un Sistema de Osmosis Inversa que emplea métodos más sofisticados para la purificación del agua. Los sistemas de Filtración por membrana presentan una serie de mallas que impiden el paso de partículas que posean un diámetro superior a 60 μm (24). Por otra parte, los Sistemas de Osmosis Inversa poseen una bomba que aplica presión (entre 3 y 10 bares) y fuerza la difusión del agua a través de una membrana semipermeable (25). Durante este proceso la presión aplicada es superior a la presión osmótica desplazando las moléculas de agua desde la zona más concentrada hasta la más diluida. En la Tabla 9 están representados los resultados de la evaluación

de los sistemas de purificación para la eliminación de los aniones fluoruros y nitratos presentes en el agua de abastecimiento.

Tabla 3. Evaluación de sistemas de purificación de agua

Muestra	Sistema de Purificación	F ⁻			NO ₃ ⁻		
		Sin Filtro	Con Filtro	Filtración	Sin Filtro	Con Filtro	Filtración
1	Filtración por membrana	1.04	0.87	16%	11.39	11.14	2%
2	Filtración por membrana	1.00	0.78	22%	5.59	5.38	4%
3	Filtración por membrana	0.11	0.09	18%	0.16	0.16	0%
4	Sistema de Osmosis Inversa	0.89	0.12	87%	3.74	0.53	86%
5	Sistema de Osmosis Inversa	0.72	0.12	83%	14.10	6.81	52%

Se puede observar que en la Filtración por membrana los aniones fluoruro y nitrato atraviesan fácilmente los poros de la membrana; sin embargo, algunos pueden quedar adsorbidos en la superficie de la membrana como es el caso de los fluoruros. Mientras que el Sistema de Osmosis Inversa es capaz de eliminar más del 50% de los aniones fluoruros y nitratos, difiriendo significativamente en el caso de los nitratos por la diferencia de presión aplicada.

5. Conclusiones

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este TFM se puede concluir que:

1. La comparación de los resultados obtenidos con los límites legales establecidos en el Real Decreto 3/2023 mostró que ningún municipio de la isla de Tenerife excede el límite legal de los nitratos de 50 mg/L.
2. Los municipios como San Miguel de Abona (1.57 mg/L), La Guancha (4.67 mg/L), Icod de los Vinos (2.59 mg/L), El Tanque (3.42 mg/L) y Los Silos (7.08 mg/L) exceden los límites paramétricos de fluoruros de 1.5 mg/L establecidos en el Real Decreto 3/2023.
3. El estudio estadístico mostró que el contenido de nitratos de la isla de Tenerife se puede expresar como la concentración promedio de las zonas Sur, Metropolitana y Norte de la isla (9.10 mg/L), ya que no presentan diferencias significativas entre sí.
4. Se observa que el contenido de fluoruros de la zona Norte de la isla de Tenerife (1.82 mg/L) excede considerablemente el contenido presente en las zonas Sur (0.73 mg/L) y Metropolitana (0.67 mg/L), mientras que estas dos últimas no presentan diferencias significativas.
5. La población infantil de los municipios como Güímar (26.39 mg/L) o Puerto de La Cruz (48.56 mg/L), con elevadas concentraciones de nitratos, puede presentar un riesgo tóxico en escenarios de consumo de 1.5 L/día o superiores (54% y 98% respectivamente).
6. Los municipios que excedieron los límites paramétricos de fluoruro contribuyen negativamente a la salud independientemente del grupo poblacional y escenario de consumo.

7. Entre los sistemas de purificación estudiados, el Sistema de Osmosis Inversa resulto ser el más eficiente, eliminando hasta un 50 % de los nitratos y un 85 % de los fluoruros.
8. Se recomienda a la población de Tenerife el consumo de agua embotellada o como alternativa el uso de un sistema de purificación de agua en los municipios que presentan una elevada concentración de los aniones fluoruros y/o nitratos.

Bibliografía

1. CUMINGS JN. Guidelines for Drinking-water Quality. Vol. 55, Proceedings of the Royal Society of Medicine. World Health Organization; 2017. 1023–1024 p.
2. Gobierno de Canarias. La procedencia del agua en Canarias. 2023.
3. Bracciaforte RA. Química Inorgánica: teoría y prácticos de laboratorio. Jorge Sarmiento Editor - Universitas; 2020. 369 p. Available from: <https://elibro.net/es/lc/bull/titulos/175188>
4. Jha, S. K., Mishra, V. K., Sharma, D. K., & Damodaran T. Fluoride in the Environment and Its Metabolism in Humans. Springer; 1987. 7823–7830 p.
5. Revelo-Mejía IA, Alejandro-Vega S, Paz-Montelongo S, Niebla-Canelo D, Cerdán-Pérez S, Rubio-Armendáriz C, et al. Fluoride Levels in Supply Water from the Canary Islands Region. *Foods*. 2023;12(4):1–15.
6. Gómez Santos G, Gómez Santos D, Martín Delgado M. Toxicidad del flúor en niños. *Dir Gen Salud Pública*. 2000;1–56.
7. Jáudenes Marrero JR, Hardisson De La Torre A, Gutiérrez Fernández AJ, Armendáriz CR, Gironés CR. Evaluación del riesgo tóxico por la presencia de fluoruro en aguas de bebida envasada consumidas en Canarias. *Nutr Hosp*. 2015;32(5):2261–8.
8. Olivier J. Flúor en aguas de consumo público españolas y prevención de la caries denta. *Gac Sanit*. 2014;28(3):254–5.
9. EFSA. Scientific Opinion on Dietary Reference Values for fluoride. *EFSA J*. 2013;11(8):1–46.
10. Baker JA, Gilron G, Chalmers BA, Elphick JR. Evaluation of the effect of water type on the toxicity of nitrate to aquatic organisms. *Chemosphere*. 2017;168:435–40. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.059>
11. Agarwal M, Singh M, Hussain J. Assessment of groundwater quality with special emphasis on nitrate contamination in parts of Gautam Budh Nagar district, Uttar Pradesh, India. *Acta Geochim [Internet]*. 2019;38(5):703–17. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11631-018-00311-z>
12. Caballero Mesa JM, Rubio Armendáriz C, Hardisson de la Torre A. Nitrate intake from drinking water on Tenerife island (Spain). *Sci Total Environ*. 2003;302(1–3):85–92.
13. Londoño Pereira M, Gómez Ramírez BD. Nitratos y nitritos, la doble cara de la moneda. *Rev Nutr Clínica y Metab*. 2021;4(1):110–9.
14. Dar IA, Dar MA, Sankar K. Nitrate contamination in groundwater of Sopore town and its environs, Kashmir, India. *Arab J Geosci*. 2010;3(3):267–72.
15. Basulto J, Manera M, Baladia E. Ingesta dietética de nitratos en bebés y niños españoles y riesgo de metahemoglobinemia. 2013;65–9.

16. Asociación Española de Normalización. Norma Española Calidad del agua Muestreo Parte 3 : Conservación y manipulación de las muestras de agua. 2019;3–6.
17. AENOR. UNE-ISO 5667-5 Calidad del agua Muestreo Parte 5: Orientación para el muestreo de agua potable procedente de instalaciones de tratamiento y redes canalizadas de distribución. 2021; Available from: www.une.org
18. AENOR. UNE 77044-1 Calidad del agua. Determinación de fluoruros. 2024;
19. Ministerio de Relaciones con las Cortes y Secretaria del Gobierno. ORDEN de 1 de julio de 1987 por la que se aprueban los métodos oficiales de análisis físico-químicos para aguas potables de consumo público. 1987;44120–31.
20. Bee Wah Y, Mohd Razali N. Power comparisons of Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov, Lilliefors and Anderson-Darling tests. *J Stat Model Anal.* 2011;2(November):21–33.
21. Kruskal WH, Wallis WA. Use of ranks in one-criterion variance analysis. *J Am Stat Assoc.* 1952;47(260):583–621.
22. Ministerio de la Presidencia. Real Decreto 3/2023, de 10 de enero, por el que se establecen los criterios técnico-sanitarios de la calidad del agua de consumo, su control y suministro. 2023;4253–354. Available from: <https://www.boe.es/eli/es/rd/2023/01/10/3>
23. Restricciones al consumo de agua del grifo para embarazadas y bebés en Puerto de la Cruz. *El Día.* 2023; Available from: <https://www.eldia.es/tenerife/2023/08/05/restricciones-consumo-agua-grifo-embarazadas-90671491.html>
24. Sistema de filtro de agua BRITA ON TAP V [Internet]. BRITA. 2023 [cited 2024 May 27]. Available from: <https://www.brita.es/sistema-de-filtrado-de-agua/on-tap/on-tap-v-sistema-de-filtracion-de-agua>
25. ¿Que es la osmosis inversa?. Pure Aqua Inc. [cited 2024 May 27]. Available from: <https://es.pureaqua.com/que-es-la-osmosis-inversa/>

