

Trabajo de Fin de Grado

# Nitratos y metales tóxicos en algas de Canarias

Mary Carmen García Meléndez

5º Grado en Farmacia

Curso 2017-2022

**Tutora:** Soraya Paz Montelongo

**Co-tutor:** Fernando Guillén Pino

**Departamento:** Obstetricia y Ginecología, Pediatría, Medicina Preventiva y Salud Pública, Toxicología, Medicina Legal y Forense y Parasitología.

## Resumen

Las algas son un alimento nutritivo y funcional que cada vez es más consumido por población occidental. Sin embargo, la contaminación de los océanos puede influir en la seguridad de estos alimentos liberando metales tóxicos dañinos para la salud, que son absorbidos y acumulados por las algas. Se ha determinado el contenido de metales tóxicos (Cd, Pb, Hg) y nitratos en 44 muestras de algas de la costa de Tenerife. La zona sur es en la que encontramos una mayor concentración de metales tóxicos. La especie *Gelidium spp* es la que mayor concentración de Cd (0,165 mg/kg) y Pb (1,564 mg/kg) posee, siendo la especie *Rhododymenia pseudopalmata* la que contiene una mayor concentración de Hg (0,06 mg/kg). En cuanto a los nitratos, la mayor concentración en el agua se encontró en la zona metropolitana (2,24 mg/L) y la especie de alga que posee mayor cantidad es la *Taonia atomaria* (5530 mg/kg). En caso de un consumo de 4 g/día de alga deshidrata, se obtuvieron porcentajes de contribución a los valores de referencia bajos. Por lo tanto, el consumo de algas procedentes de las aguas de la costa de Tenerife, no supondría un riesgo para la salud.

## Abstract

Algae are a nutritious and functional food that is increasingly consumed by the western population. However, ocean pollution can influence the safety of these foods as they could release toxic metals harmful to health, which are absorbed and accumulated by algae. Toxic metals (Cd, Pb, Hg) and nitrates were determined in 44 samples of algae from the coast of Tenerife. The southern area is where we found a higher concentration of toxic metals. *Gelidium spp.* has the highest concentration of Cd (0.165 mg/kg) and Pb (1.564 mg/kg), while *Rhododymenia pseudopalmata* has the highest concentration of Hg (0.06 mg/kg). As for nitrates, the highest concentration in the water was found in the metropolitan area (2.24 mg/L) and the algae species with the highest amount is *Taonia atomaria* (5530 mg/kg). In case of a consumption of 4 g/day of dehydrated seaweed, low percentages of contribution to the reference values were obtained. Therefore, the consumption of seaweed from Tenerife's coastal waters would not pose a health risk.

## ÍNDICE

<b>Introducción</b> .....	1
<b>Objetivos</b> .....	3
<b>Material y métodos</b> .....	3
Muestras y zona de muestreo.....	3
Localización de las muestras.....	4
Material, aparatos, instrumentación, programas y reactivos.....	5
<b>Determinación de nitratos</b> .....	6
Tratamiento y determinación de nitratos en agua.....	6
Tratamiento de las algas.....	7
Tratamiento y determinación de nitratos en algas .....	8
<b>Determinación de metales tóxicos</b> .....	9
<b>Análisis estadístico</b> .....	11
<b>Cálculo de la ingesta</b> .....	11
<b>Resultados y discusión</b> .....	12
Contenido de nitratos .....	12
Contenido de metales tóxicos.....	15
Evaluación del riesgo tóxico.....	18
<b>Conclusiones</b> .....	20
<b>Bibliografía</b> .....	22

## Introducción

Las algas se han empleado a lo largo de los años como un alimento básico, principalmente en los países asiáticos. En la actualidad se ha extendido su uso a los países occidentales debido al aumento del interés en dietas veganas y de la importancia de tener un estilo de vida más saludable (1). Su consumo moderado presenta beneficios para la salud debido a sus propiedades antiinflamatorias, anticoagulantes y antioxidantes (2).

En las Islas Canarias, podemos encontrar numerosas especies de algas, las cuales tienen gran arraigo en Canarias, ya que han sido utilizadas como abono en el cultivo (3) y para el mantenimiento del pescado en lonjas pesqueras, como es el caso de la especie *Cystoseira abies-marina* (4). En la actualidad, se busca poder emplear las especies en otros sectores como la alimentación, la farmacología y la cosmética. De esta manera, se podría contribuir a un desarrollo económico en las islas en vista de un posible interés comercial.

En cuanto a su composición, destacan los minerales esenciales, vitaminas y antioxidantes. Sin embargo, con motivo de su capacidad de absorción pueden acumular metales tóxicos, elementos traza y nitratos (5). Se han realizado estudios que demuestran una correlación entre el contenido de metales en sedimentos, algas y agua (6).

Las actividades humanas y las grandes industrias generan contaminantes en el medio marino, originando una degradación tanto ambiental como ecológica. Las algas, además, pueden ser útiles como biomarcadores de contaminación (7,8). Existen elementos con una relevancia toxicológica que se encuentran presentes en las algas, como puede ser el Cadmio (Cd), Plomo (Pb) y Mercurio (Hg), siendo estos algunos de los metales pesados con tendencia a causar problemas medioambientales (9).

El cadmio es un metal pesado cuya nefrotoxicidad ha sido demostrada, ocasionando un daño oxidativo en las proteínas de transporte y en las mitocondrias puesto que induce a la apoptosis de las células tubulares. Se asocia al cadmio, además, con nefrotoxicidad, osteoporosis y problemas cardiovasculares (10). El cadmio está clasificado como un agente cancerígeno según el Centro Internacional de Investigación sobre el Cáncer

(IARC) (11). Podemos encontrarlo en productos marinos como algas, pescados o mariscos. La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) establece que la ingesta semanal tolerable (IST) para el Cd sea de 2,5 µg/kg persona/semana (12).

El plomo otro metal pesado caracterizado por provocar efectos tóxicos sobre el SNC y periférico, el tracto gastrointestinal, nefropatías y enfermedad de Alzheimer (5). Según la IARC es considerado un agente cancerígeno (11). La exposición de la población al plomo es a través de la dieta. La EFSA, basándose en el BMDL (*Benchmark dose lower confidence limit*), establece una ingesta desde la cual el Pb comienza a presentar una toxicidad organoespecífica, manifestando nefrotoxicidad tras una ingesta diaria de 0,63 µg/kg de peso corporal y, efectos a nivel cardiovascular tras una ingesta diaria de 1,5 µg/kg de peso corporal (13).

El mercurio, metal pesado, presenta diferentes toxicidades según la especie química en la que se encuentre, siendo el mercurio elemental ( $Hg^0$ ) y el metilmercurio (MeHg) agentes neurotóxicos, mientras que las sales inorgánicas de mercurio son nefrotóxicas (14). La vía de acceso al organismo presenta un papel determinante. Cuando la entrada es a través del sistema digestivo el MeHg es el compuesto con mayor impacto, dada su lipofilia, este se acumula en los tejidos(5). La EFSA establece que la ingesta semanal tolerable (IST) de Hg inorgánico es de 4 µg/kg peso corporal y 1,3 µg/kg peso corporal para el metilmercurio (15).

Por otra parte, la contaminación medioambiental debida a los nitratos es una cuestión importante en aquellos países en desarrollo, incluso, en regiones como Canarias que abunda el cultivo. El aumento de  $NO_3^-$  se debe a la contaminación antropogénica (16). La principal fuente de exposición a los nitratos es el agua. Una vez ingeridos, los nitratos, se convierten en nitrito, por a la acción de las bacterias anaerobias presentes en el tracto gastrointestinal, un compuesto tóxico. La conversión de los compuestos de nitrógeno en nitrosaminas, aumenta la toxicidad al estar asociados al riesgo de cáncer gastrointestinal. Existen numerosos estudios que evidencian que los nitratos y nitritos pueden desencadenar cáncer gastrointestinal, cáncer colorrectal, cáncer esofágico, cáncer de tiroides, hipertiroidismo, metahemoglobinemia y cáncer de mama (17).

Las algas utilizan los nitratos y sus derivados con el fin de realizar su ciclo biológico, por ello, contienen un elevado nivel de estos compuestos (18). La ingesta diaria admisible (IDA) de nitratos establecida por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la EFSA ha sido de 3,7 mg/kg de peso corporal/día (19).

## Objetivos

Considerando el interés en el consumo de algas y la posibilidad de explorar algas comestibles de Canarias, se han establecido los siguientes objetivos:

- 1) Determinar el contenido de nitrato y de metales tóxicos (Cd, Pb y Hg) en las diferentes especies de algas.
- 2) Comparar el contenido de estos elementos en las distintas zonas de la costa de la isla de Tenerife.
- 3) Estimar y evaluar el riesgo tóxico derivado del consumo de las algas analizadas, teniendo en cuenta los valores de ingesta diaria admisible de nitratos, Cd, Pb y Hg.

## Material y métodos

### Muestras y zonas de muestreo

Se analizaron un total de 44 muestras de catorce especies diferentes, incluyendo algas verdes, pardas y rojas. Provenientes de las zonas geográficas de la isla de Tenerife. En la **Tabla 1** se detallan datos de interés sobre las muestras analizadas.

Tabla 1. Datos sobre las muestras de algas analizadas

Especie	Tipo de alga	Zona de la isla	Recolección	N.º de muestras
<i>Asparagopsis spp</i> (Comestible)	Roja	Sur	Playa la Ballena Playa Grande La Mareta Playa Cardones	9
		Norte	El Pris	
		Metropolitana	Punta del Hidalgo	
<i>Ceramium spp</i>	Roja	Metropolitana	Punta del Hidalgo	1
<i>Cladophora spp</i>	Verde	Metropolitana	Punta del Hidalgo	1

<i>Colponemia sinuosa</i>	Parda	Metropolitana	Punta del Hidalgo	1
<i>Corallina elongata</i>	Roja	Metropolitana	Playa la Ballena	1
<i>Cystoseira spp</i>	Parda	Metropolitana	Punta del Hidalgo	1
<i>Dictyota fasciola</i>	Parda	Sur	Playa la Ballena Playa Grande Puertito de Güimar La Mareta	5
		Norte	El Pris	
<i>Enteromorpha spp</i>	Verde	Sur	Playa la Ballena	6
		Metropolitana	Punta del Hidalgo	
		Norte	El Pris	
<i>Gelidium spp (Agar)</i>	Roja	Sur	Playa la Ballena	1
<i>Rhodymenia pseudopalmata</i>	Roja	Norte	El Pris	1
<i>Scinaia complanata</i>	Roja	Sur	Playa la Ballena	3
		Norte	El Pris	
		Metropolitana	Punta del Hidalgo	
<i>Taonia atomaria</i>	Parda	Sur	Playa la Ballena Playa Grande Puertito de Güimar Playa Cardones La Mareta	8
		Norte	El Pris	
<i>Ulva rotundata</i>	Verde	Sur	El Poris	2
<i>Zonaria tournefortii</i>	Parda	Sur	Playa la Ballena Playa Grande	3
		Metropolitana	Punta del Hidalgo	

### **Localización de muestreo**

Las zonas seleccionadas fueron siete localidades de la costa de la isla de Tenerife. El criterio para la elección de las zonas fue ver cómo afecta a la concentración de metales en las algas la presencia de fuentes de contaminación cercanas, la concurrencia y/o ausencia de población, así como, la accesibilidad y la zona geográfica (**Fig.1**).

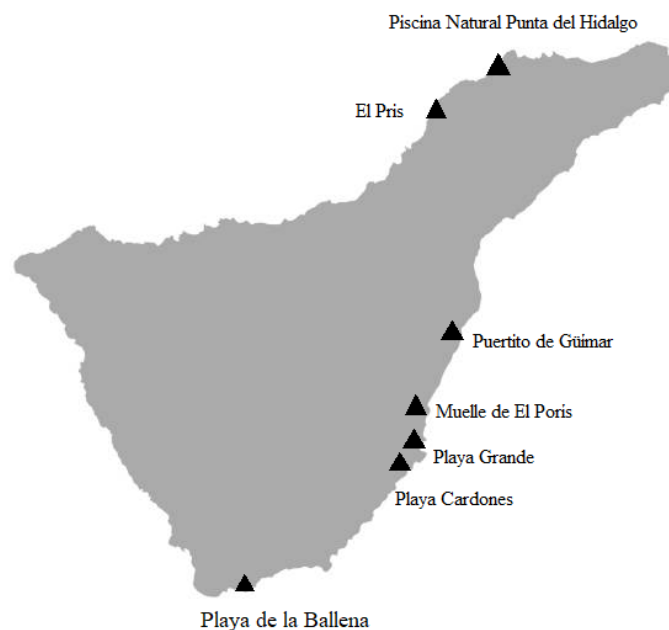


Figura 1. Isla de Tenerife. Zonas de muestreo.

**Material, aparatos, instrumentación, programas y reactivos**

El material, los aparatos, instrumentación y los programas utilizados tanto para la preparación de las muestras como para el posterior análisis se encuentran recogidos en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Material, aparatos, instrumentación, programas y reactivos utilizados

MATERIAL		
Cápsulas de porcelana	Vasos de precipitados	
Pipetas Pasteur	Matraz aforado de 10 ml	
Botes de muestras estériles	Espátulas de plástico	
Balanza analítica	Botellas estériles 2L	
Filtro de jeringuillas		
APARATOS E INSTRUMENTACIÓN		
Multiwave Go	Estufa de secado	Homogenizadora
Baño termostático	Horno Mufla	Cromatografía
Detector de matriz de fotodiodos (PDA)	Centrífuga	Espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío
Espectrómetro de absorción atómica	Espectrómetro de emisión óptica	
PROGRAMAS		



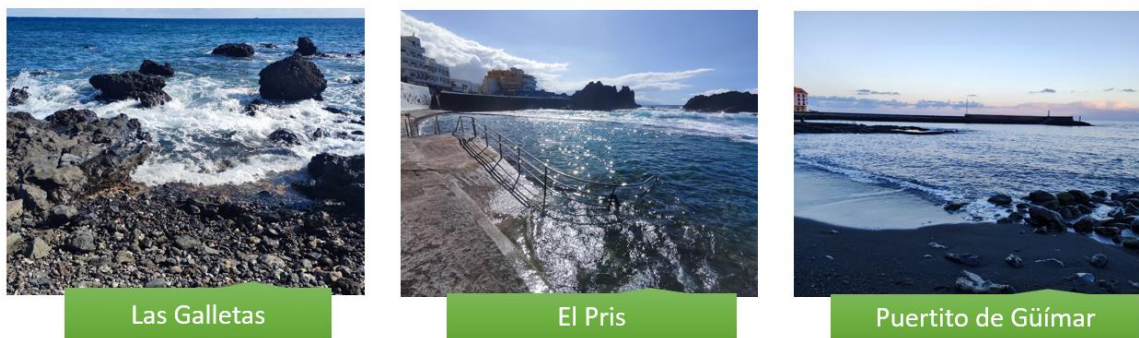
UV-Vis Analyst Version 5.44	Anton Par Multiwave GO	Graph Prism 8.01
<b>REACTIVOS</b>		
Agua Milli-Q® (Millipore, Burlington, MA, EE.UU.)	Peróxido de hidrógeno al 30% (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (Sigma Aldrich, Darmstadt, Alemania)	Ácido nítrico al 65% (HNO <sub>3</sub> ) (Sigma Aldrich, Alemania)
Tetraborato de sodio (Na <sub>2</sub> [B <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ]·8H <sub>2</sub> O) (Sigma Aldrich, Darmstadt, Alemania)	Metanol grado LC-MS (CH <sub>3</sub> OH) (Panreac, Barcelona, España)	Fosfato de potasio (H <sub>2</sub> KO <sub>4</sub> P) (Panreac, España)

### *Determinación de nitratos*

#### **Tratamiento y determinación de nitratos en agua**

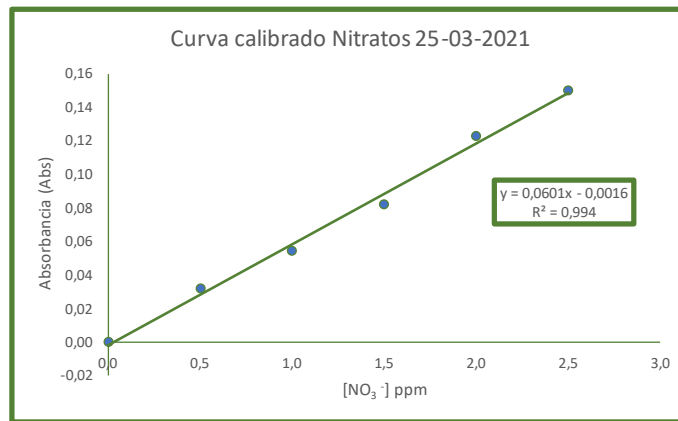
Para estudiar la relación de nitratos en las algas y en el entorno, se ha procedido a tomar muestras de agua en cada una de las zonas de recolección, introduciéndose en unas botellas esterilizadas de 2L. Algunas zonas de recolección se encuentran indicadas en la

**Figura 2.**



*Figura 2. Zonas de recolección*

A partir de un material certificado de concentración 443 mg/L de NO<sub>3</sub> se elabora una curva de calibrado con unas soluciones de trabajo de 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, y 3 ppm (**Fig. 3**).



*Figura 3. Curva de calibrado de nitratos en agua.*

Posteriormente se toman 25 ml de muestra y se adicionan 0,5 ml de HCl 0,1 N para inhibir las posibles interferencias. Se procede a realizar la lectura de las muestras con el espectrofotómetro UV-Vis a 220 y 275 nm, esta última longitud de onda nos permite eliminar cualquier interferencia debido a la presencia de resto de materia orgánica en las muestras. Se realizan tres mediciones de cada muestra para evaluar su repetitividad.

Una vez se obtienen las absorbancias corregidas se procede a determinar las concentraciones de las muestras empleando la recta de calibrado.

### ***Tratamiento de las algas***

Previo a la valoración del contenido de nitratos y metales tóxicos es necesario someter a las muestras a un pretratamiento. En primer lugar, se pesa en una balanza de precisión las cápsulas de porcelana previamente descontaminadas en el horno Mufla (Nabertherm, Alemania) a 800 °C, posteriormente se pesa las muestras para luego ser desecadas en la estufa a 80 °C durante 24 horas. Pasado este tiempo, las muestras se sacan, y una vez a temperatura ambiente se procede a pesar. Las muestras son homogenizadas y colocadas en botes de muestras, como se detalla en la **Figura 4**.



*Figura 4. Preparación de las muestras.*

#### ***Tratamiento y determinación de nitratos en las algas***

A una cantidad de aproximadamente 2 gramos de muestra homogenizada, se le añade 25 ml de agua ultrapura a 70 °C y 1,25 ml de una solución saturada de tetraborato de sodio ( $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Una vez mezcladas, las muestras se hierven durante 15 minutos en un baño termostático (Precistern 6000141, Selecta, Madrid, España).

Tras enfriarse, se añade agua ultrapura hasta alcanzar un peso de 61,5 gramos y, a continuación, se centrifuga a 4500 rpm durante 15 minutos (centrífuga Macrotronic BL, Selecta, Madrid, España). El sobrenadante se limpia empleando unos cartuchos C18 preacondicionados con 5 mL de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Los extractos purificados se diluyen 1:1 con agua ultrapura antes del análisis cromatográfico. En las muestras en las que se esperaba una alta concentración de nitrato (>625 mg/kg) se diluyen a 1:20 con agua ultrapura para ajustar al rango de medición. Antes de colocar las muestras en los viales de cromatografía, los extractos se filtran a través de filtros de jeringa de 0,2  $\mu\text{m} \times 47$  mm (VWR, Radnor, PA, USA). El análisis cromatográfico se realiza el mismo día de la extracción. Los extractos purificados se diluyen 1:1 con agua ultrapura (18).

Los extractos se someten a un análisis cromatográfico para su determinación cuantitativa utilizando un sistema Waters 2695 (Waters Corporation, Milford, MA, EE.UU.) compuesto por una bomba binaria, un detector de matriz de fotodiodos (PDA)

y una válvula de inyección Rheodyne con un bucle de inyección de 25 µL. El sistema estaba interconectado a un ordenador personal equipado con un software cromatográfico (Empower TM, Waters) para el control de la instrumentación, la adquisición de datos y el procesamiento. La columna cromatográfica era una IC-Pak aniónica (50 mm × 4,6 mm ID, 10 µm de tamaño de partícula), con volumen de inyección de 10 µL. Las fases móviles consistieron en un tampón fosfato 0,05 M (A) y agua ultrapura (B) y se realizaron en modo isocrático 1.0 mL/min a temperatura constante (25°C) (18).

El detector PDA se programó a una longitud de onda fija de 210 nm. El tiempo de retención del nitrato es de 11.51 minutos, y el límite de cuantificación es de 500 mg/kg. La incertidumbre relativa de medición dentro de todo el rango validado es del 14%. El porcentaje de recuperación del nitrato fue del 96,7-105,4%. (rango bajo: 500 mg/kg, 96,7%; rango medio I: 2000 mg/kg, 105,4%; rango medio II: 5000 mg/kg, 105,3%; rango alto: 8000 mg/kg, 103,2%)(18).

### *Determinación de metales tóxicos*

Una vez homogenizadas las muestras de algas, se procede a introducir aproximadamente medio gramo de muestra en los recipientes de digestión de Teflón (GO de Smart Vent, Anton Parr, Austria) y se enrasa al 65% con 2 ml de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y 4 ml de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). Los recipientes de digestión de Teflon se cierran y el proceso de digestión comienza en un horno de microondas (Multiwave Go, Anton Parr, Australia), aplicando el programa de digestión que aparece en la **Tabla 3.** (18). Se hicieron tres réplicas para cada muestra analizada. El proceso se encuentra esquematizado en la **Figura 5.**

Tabla 3. Condiciones instrumentales del proceso de digestión por microondas.

N.º	Rampa (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
1	15'00''	50	5'00''
2	5'00''	60	4'00''
3	5'00''	70	3'00''
4	3'00''	90	2'00''
5	20'00''	180	10'00''

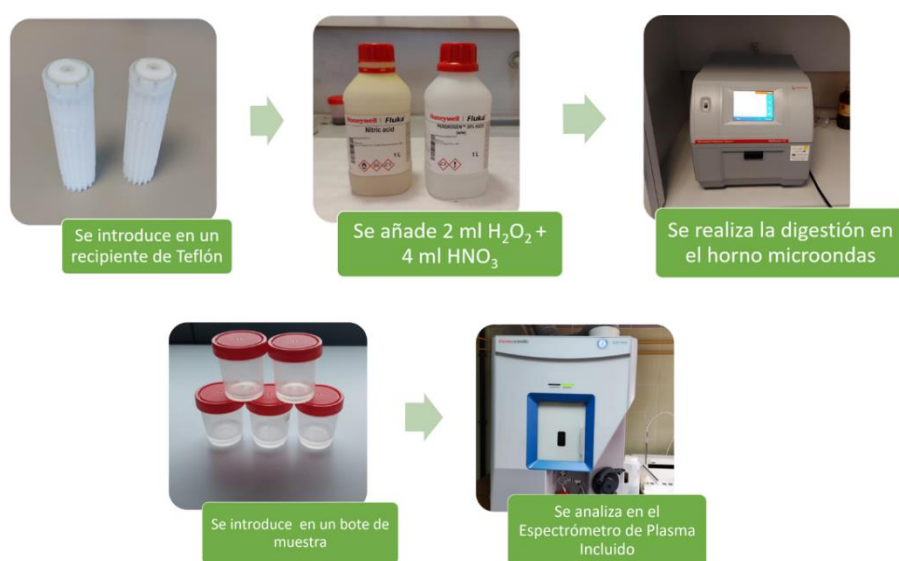


Figura 5. Procedimiento para la determinación de metales.

Tras la digestión, las muestras se transfieren a un matraz aforado de 10 ml y se llenan hasta el enrase con agua destilada de calidad Milli-Q®. Posteriormente, las muestras se depositan en vasos de plástico herméticos. Las muestras fueron analizadas utilizando un Espectrómetro de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (IPC-OES) modelo ICAP 6300 Duo Thermo Scientific utilizando un Auto Sampler (18).

La determinación de Cd y Pb se realizó mediante absorción atómica (AS-800, PerkinElmer, Waltham, MA, EE.UU.) con cámara de grafito (HGA-800, Perkin Elmer, USA) (GF-AAS). La determinación del Hg se llevó a cabo a través de espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío (AS-800, PerkinElmer, Waltham, MA, USA) (CV-AAS) con un sistema de inyección de flujo (FIMS-400, PerkinElmer, Waltham, MA, USA) (18).

La **Tabla 4** recoge las longitudes de onda instrumentales y los límites de cuantificación del método.

*Tabla 4. Longitudes de onda (nm) y límites de cuantificación (LOQ) del método empleado.*

<b>Metal tóxico</b>	<b>Longitudes de onda (nm)</b>	<b>LOQ (mg/kg)</b>
<b>Cd</b>	228,8	0,020
<b>Pb</b>	283,3	0,040
<b>Hg</b>	253,7	0,10

### **Análisis estadístico**

El análisis estadístico se realizó empleando el programa gráfico GraphPad 8.4.3 (GraphPad, San Diego, CA, EE.UU.). Se utilizó un conjunto de pruebas para verificar la normalidad de los datos analizados (Anderson- Darling, D'Agostino y Pearson, Shapiro-Wilk y Kolmogorov-Smirnov). Tras las cuales se comprueba que los datos obtenidos no siguen una distribución normal. Por eso, se aplicaron pruebas no paramétricas, la prueba de Mann-Whitney (de dos colas). Este análisis estadístico se realizó con el fin de confirmar la existencia o no de diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre las diferentes muestras según especie y origen.

### **Cálculo de la ingesta**

La evaluación de la ingesta dietética se basa en el cálculo previo de la ingesta diaria estimada (IDE) de cada uno de los metales tóxicos y de nitratos. El porcentaje de contribución se obtiene tomando los valores de ingesta diaria/semanal tolerable establecidos.

$$IDE = [\text{Metal tóxico o Nitratos}] \times \text{Consumo diario de alga}$$

El consumo medio de algas deshidratadas se establece en 4 g/día (20) y tomamos como peso medio de un adulto español de 70 kg.

$$\% \text{ Contribución} = \frac{IDE (\mu\text{g/día})}{IDA (\mu\text{g/día})} \times 100$$

Los valores de referencia para los metales tóxicos y nitratos utilizados se encuentran recogidos en la **Tabla 5**.

*Tabla 5. Valores de referencia para nitratos y metales tóxicos.*

	Límite	Valor de referencia	Organismo
Nitratos	IDA	3,7 mg/kg de peso corporal/día	EFSA (19)
Cd	IST	2,5 µg/kg persona/semana	EFSA (12)
Hg	IST	4 µg/kg peso corporal	EFSA (15)
Pb	BDML	Efectos nefrotóxicos: 0,63 µg/kg de peso corporal	EFSA (13)
		Efectos cardiovasculares: 1,5 µg/kg de peso corporal	

*IDA: Ingesta diaria admisible, IST: ingesta semanal tolerable, BDML: Dosis de Benchmark,*

## **Resultados y discusión**

### **Contenido de nitratos**

La **Tabla 6** muestra la concentración de nitratos en las aguas analizadas que se clasifican en función de la localización en las que fueron tomadas. Como puede observarse la zona del Puertito de Güímar presenta el mayor valor promedio de nitrato en el contenido de nitrato en agua (2,52 mg/L). Mientras que, el menor contenido se encuentra la zona de Playa Cardones (0,56 mg/L).

La mayor concentración de nitratos puede deberse a que el Puertito de Güímar es una zona muy frecuentada por las personas, a que es una zona en la que se encuentran numerosas algas en sus aguas que pueden usar este nitrato como parte de su ciclo biológico y a la cercanía del emisario de aguas residuales.

Tabla 6. Estadísticos descriptivos del análisis de nitratos (mg/L) en aguas de Tenerife

Localización	Media $\pm$ DE	Mínima	Máxima
Las Galletas	2,24 $\pm$ 0,12	2,15	2,38
Playa Grande	1,78 $\pm$ 0,08	1,71	1,87
El Poris	2,39 $\pm$ 0,09	2,32	2,49
Puertito de Güímar	2,52 $\pm$ 0,14	2,36	2,63
El Pris	2,13 $\pm$ 0,09	2,06	2,24
Punta del Hidalgo	2,24 $\pm$ 0,19	2,03	2,39
Playa Cardones	0,56 $\pm$ 0,02	0,55	0,59

DE: Desviación estándar

La **Tabla 7** muestra las concentraciones medias de nitratos en las algas, clasificadas por zonas, municipio, tipo de alga y especie. La especie *Taonia atomaria*, alga parda, procedente de la zona sur, presenta la mayor concentración de nitratos (5530 mg/kg). Entre las especies que presentan un menor contenido de nitratos (< 500 mg/kg) se encuentra *Asparagopsis spp*, *Ulva rotundata* entre otras. Estos cambios en la concentración de nitratos pueden deberse tanto, a la influencia de la zona de recolección, como de la propia especie.

Tabla 7. Concentración de nitratos (mg/kg) en algas, la desviación estándar (DE), la ingesta diaria estimada (IDE) y el porcentaje de contribución según los valores de referencia (19)

ZONA	MUNICIPIO	TIPO	Especie	Nitratos (mg/kg) $\pm$ DE
Sur	Arona	Roja	<i>Gelidium spp</i>	2844 $\pm$ 398
		Roja	<i>Sciniaia complanata</i>	< 500
		Roja	<i>Corallina elongata</i>	1404 $\pm$ 196
		Parda	<i>Taonia atomaria</i>	< 500
		Verde	<i>Enteromorpha spp</i>	
	Arico	Parda	<i>Zonaria tournefortii</i>	
		Parda	<i>Taonia atomaria</i>	
		Parda	<i>Taonia atomaria</i>	
		Parda	<i>Dictyota fasciola</i>	
		Parda	<i>Taonia atomaria</i>	
		Verde	<i>Ulva rotundata</i>	
		Verde	<i>Ulva rotundata</i>	
	Güímar	Parda	<i>Dictyota fasciola</i>	
		Parda	<i>Taonia atomaria</i>	5530 $\pm$ 774
		Parda	<i>Taonia atomaria</i>	5348 $\pm$ 748



Norte	Tacoronte	Verde	<i>Enteromorpha spp</i>	< 500
		Verde	<i>Enteromorpha spp</i>	
		Parda	<i>Dictyota fasciola</i>	
		Roja	<i>Asparagopsis spp</i>	
		Roja	<i>Asparagopsis spp</i>	
Metropolitana	La Laguna	Verde	<i>Cladophora spp</i>	< 500
		Roja	<i>Ceramium spp</i>	
		Parda	<i>Zonaria tournefortii</i>	
		Verde	<i>Enteromorpha spp</i>	640 ± 89
		Verde	<i>Enteromorpha spp</i>	580 ± 81
Sur	Arico	Parda	<i>Taonia atomaria</i>	<500
		Roja	<i>Asparagopsis spp</i>	
		Parda	<i>Taonia atomaria</i>	
		Roja	<i>Asparagopsis spp</i>	660 ± 92
		Parda	<i>Taonia atomaria</i>	< 500

La **Tabla 8** expone la comparativa entre las concentraciones de nitratos en aguas y en algas según la zona. La mayor concentración de nitratos en agua se encuentra en la zona metropolitana (2,24 mg/L), mientras que en las algas se detecta en la zona sur (2965 mg/L). Esto puede ser debido a que en la zona metropolitana hay una mayor concentración de zonas portuarias y población.

Es destacable que, la zona donde se encuentra la mayor concentración de nitratos en algas, coincide con la de menor concentración en aguas. Esto puede ser indicativo de que las algas presentes en estas localizaciones realizan un mayor aprovechamiento del nitrato del medio.

*Tabla 8. Comparativa entre las concentraciones medias de nitratos obtenidas en el agua y las concentraciones en las muestras de algas.*

ZONA	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] agua (mg/L)	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] algas (mg/kg)
Norte	2,13	<500
Sur	1,90	2965
Metropolitana	2,24	610

La **Tabla 9** muestra las correlaciones establecidas entre las concentraciones de nitrato en el agua y las algas. El estudio de correlaciones del contenido de nitrato en el agua y las algas de la zona del sur nos indica una correlación positiva pero baja ( $r=0,2928$ ), que significa que, al aumentar el contenido de nitratos en el agua, aumenta ligeramente el

contenido de nitratos en las algas. Según el estudio de correlaciones se tiene que en la zona metropolitana no hay datos de nitratos en las algas (concentración menor al límite de cuantificación) y en la zona norte son pocos los datos.

Tabla 9. Correlaciones entre el contenido de nitrato en agua y en algas de las diferentes zonas analizadas.

Estudio de correlaciones Spearman r	Sur (agua) vs. Sur (algas)	Metropolitana (agua) vs. Metropolitana (algas)	Norte (agua) vs. Norte (algas)
Valor de r	0,2928	-	-

### Contenido de metales tóxicos

La **Tabla 10** muestran las concentraciones de los metales tóxicos (Cd, Pb, Hg) junto a la desviación estándar (DE).

Tabla 10. Concentración de los metales tóxicos (mg/kg) y su desviación estándar (DE)

Especie	CADMIO	PLOMO	MERCURIO
	Concentración ± DE	Concentración ± DE	Concentración ± DE
<i>Asparagopsis spp</i>	0,1 ± 0,09	0,364 ± 0,48	0,0047 ± 0,89
<i>Ceramium spp</i>	0,042 ± 0,17	0,723 ± 0,443	0,003 ± 0,001
<i>Cladophora spp</i>	0,016 ± 0,06	0,156 ± 0,009	0,009 ± 0,002
<i>Colponemia sinuosa</i>	0,029 ± 0,12	< LOQ	0,006 ± 0
<i>Corallina elongata</i>	0,08 ± 0,32	0,997 ± 0,146	0,001 ± 0,003
<i>Cystoseira spp</i>	0,054 ± 0,22	0,05 ± 0	0,05 ± 0
<i>Dictyota fasciola</i>	0,139 ± 0,56	0,473 ± 0,67	0,016 ± 0,03
<i>Enteromorpha muscoides</i>	0,021 ± 0,08	0,235 ± 0,35	0,007 ± 0,009
<i>Gelidium spp</i>	0,165 ± 0,66	1,564 ± 1,613	0,004 ± 0,003
<i>Rhodomenia pseudopalmata</i>	0,062 ± 0,25	0,06 ± 0,827	0,06 ± 0
<i>Scinaia complanata</i>	0,086 ± 0,34	0,124 ± 0,1	0,034 ± 0,046
<i>Taonia atomaria</i>	0,093 ± 0,37	0,317 ± 0,33	0,002 ± 0,002
<i>Ulva rotundata</i>	0,031 ± 0,12	0,713 ± 1,191	0,004 ± 0
<i>Zonaria tournefortii</i>	0,08 ± 0,3	0,591 ± 0,58	0,0056 ± 1,07

<LOQ: 500 mg/kg.

En el cadmio destaca la especie *Gelidium spp* por contener la mayor concentración media (0,165 mg/kg) y la especie con menor concentración es *Cladophora spp* (0,016 mg/kg).

La especie *Gelidium spp* es la que presenta la mayor concentración media de plomo (1,564 mg/kg). Mientras que, la especie *Colponemia sinuosa* presenta la menor, encontrándose por debajo del límite de cuantificación.

Respecto al mercurio, la especie que manifiesta la mayor concentración media es *Rhodymenia pseudopalmata* (0,06 mg/kg). Por otra parte, la especie *Corallina elongata* presenta la menor (0,001 mg/kg).

En un estudio realizado en 2021 se analizaron algas procedentes de Asia. Se estimó el contenido de metales tóxicos (Cd, Pb y Hg) y se determinó que la concentración de metales tóxicos era superior que en algas procedentes de Europa (18). Si observamos algunos de los resultados obtenidos en ese estudio, concluimos que las cantidades de metales en las algas asiáticas (Cd= 1,196 mg/kg) fueron superiores a las obtenidas en este estudio.

Esto demuestra la posibilidad de cultivar y obtener algas con fines alimenticios en las Islas Canarias, pues la contaminación por metales tóxicos como mercurio, es baja.

En la **Figura 6** se muestra una comparativa del contenido de los metales tóxicos determinados en las diferentes especies de algas. Las diferencias entre las distintas especies se pueden deber a las características intrínsecas de cada especie, siendo algunas más propensas a acumular metales que otras.

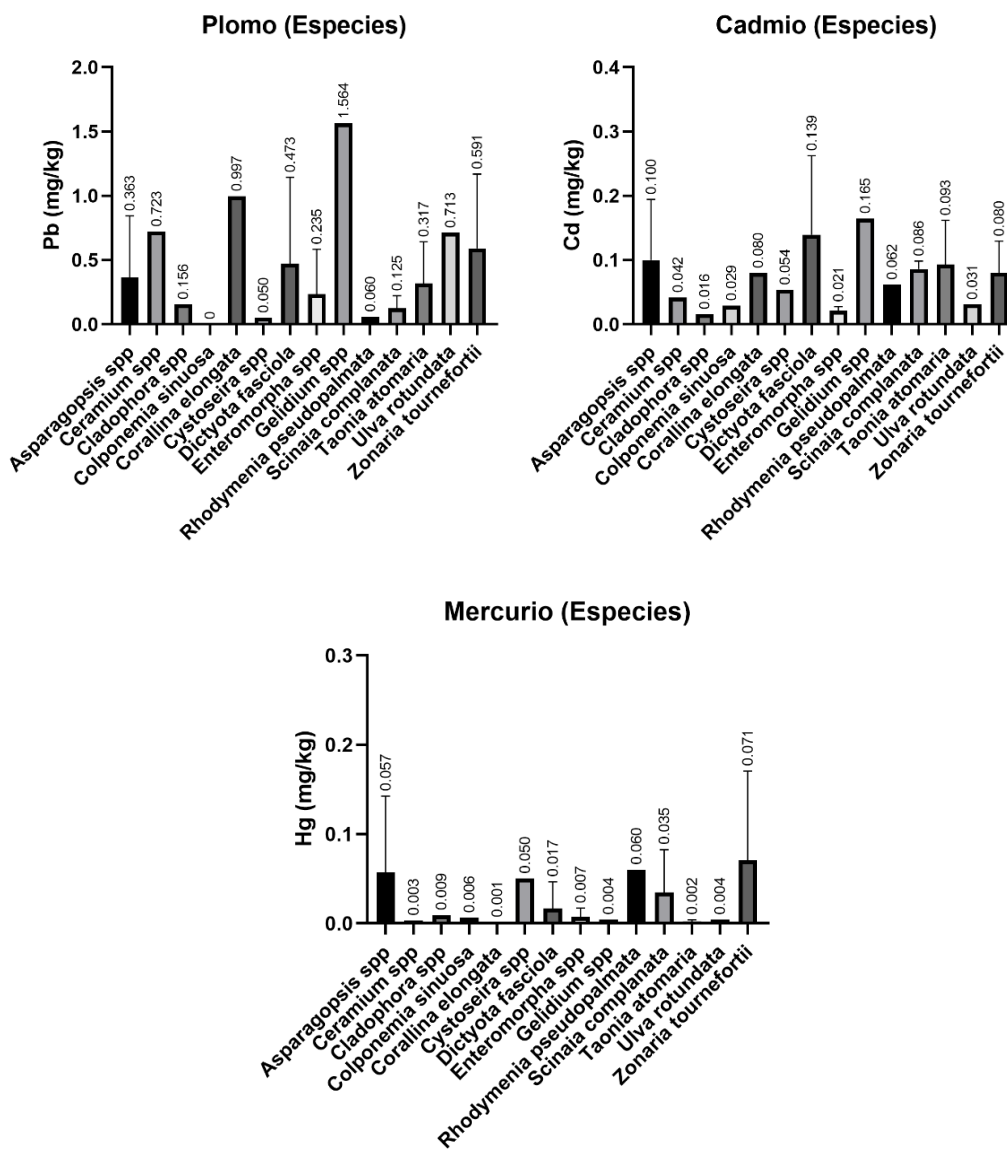


Figura 6. Comparación del contenido de metales tóxicos (Cd, Pb, Hg) de las diferentes especies de algas analizadas.

En la **Figura 7** se muestra la comparativa de las distintas zonas de la isla muestreadas (Metropolitana, Norte y Sur) con la cantidad de metales tóxicos encontrados. La zona sur es la que posee la mayor cantidad de cadmio (0,110 mg/kg), lo mismo ocurre con el plomo (0,455 mg/kg). Coincidiendo ambas zonas con la localización en la que se encuentra la especie con mayor cantidad de Cd y Pb, *Gelidium spp*. El mercurio también se puede encontrar con mayor concentración en la zona del sur de la isla. Se han detectado diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) en el contenido de Cd entre la zona norte

vs metropolitana y sur vs metropolitana. Esto puede indicar que existe una influencia de la acción antropogénica en la zona metropolitana.

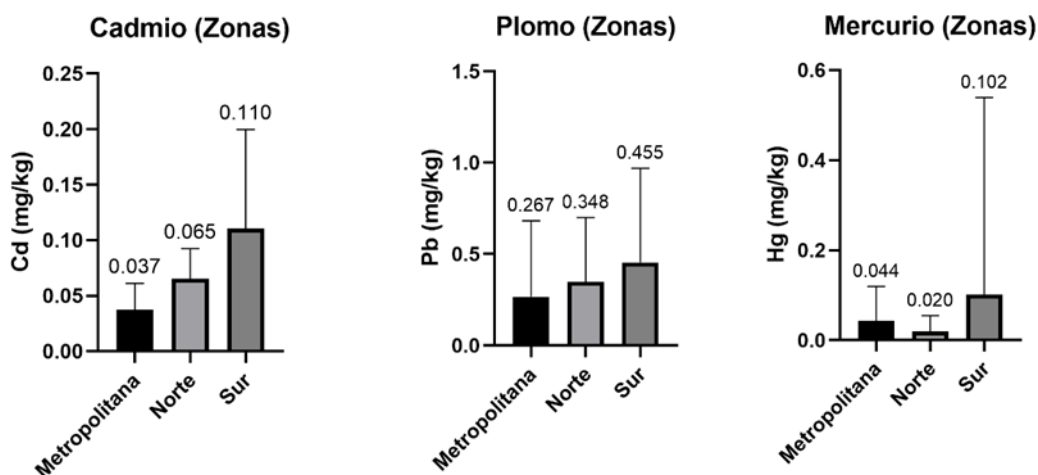


Figura 7. Comparación del contenido de metales tóxicos (Cd, Pb, Hg) de las diferentes zonas de la Isla de Tenerife analizadas.

### Evaluación del riesgo tóxico

La evaluación del riesgo se lleva a cabo para conocer si el consumo de algas analizadas presenta un riesgo para su salud.

La **Tabla 11** se recoge los resultados para los nitratos en las algas. Teniendo en cuenta el consumo recomendado por el fabricante de 4 gramos de alga al día, la concentración media de la especie *Taonia atomaria* (5530 mg/kg) representa un porcentaje de contribución a la IDA de nitratos (19) de 8,54%. Este valor no supone un riesgo para salud, aunque hay que tener en cuenta que la cocción de las algas o el almacenamiento pueden provocar la variación de nitratos a nitritos, que supondría un riesgo para la salud.

Tabla 11. Datos descriptivos de las muestras.

ZONA	MUNICIPIO	TIPO	Especie	Nitratos (mg/kg) ± DE	IDE (mg/día)	% Contribución
Sur	Arona	Roja	<i>Gelidium spp</i>	2844 ± 398	11,38	4,39
		Roja	<i>Scinaia complanata</i>	< 500	2,00	0,77
		Roja	<i>Corallina elongata</i>	1404 ± 196	5,62	2,17
	Arico	Parda	<i>Taonia atomaria</i>	< 500	-	-
		Verde	<i>Enteromorpha spp</i>		-	-
		Parda	<i>Zonaria tournefortii</i>		-	-
		Parda	<i>Taonia atomaria</i>		-	-

		Parda	<i>Taonia atomaria</i>		-	-	
		Parda	<i>Dictyota fasciola</i>		-	-	
		Parda	<i>Taonia atomaria</i>		-	-	
		Verde	<i>Ulva rotundata</i>		-	-	
		Verde	<i>Ulva rotundata</i>		-	-	
	Güimar	Parda	<i>Dictyota fasciola</i>	2072 ± 290	8,29	3,20	
		Parda	<i>Taonia atomaria</i>	5530 ± 774	22,12	8,54	
		Parda	<i>Taonia atomaria</i>	5348 ± 748	21,39	8,26	
<b>Norte</b>	Tacoronte	Verde	<i>Enteromorpha spp</i>	< 500	-	-	
		Verde	<i>Enteromorpha spp</i>		-	-	
		Parda	<i>Dictyota fasciola</i>		-	-	
		Roja	<i>Asparagopsis spp</i>		-	-	
		Roja	<i>Asparagopsis spp</i>		-	-	
<b>Metropolitana</b>	La Laguna	Verde	<i>Cladophora spp</i>	< 500	-	-	
		Roja	<i>Ceramium spp</i>		-	-	
		Parda	<i>Zonaria tournefortii</i>		-	-	
		Verde	<i>Enteromorpha spp</i>		640 ± 89	2,56	0,99
		Verde	<i>Enteromorpha spp</i>		580 ± 81	2,32	0,90
<b>Sur</b>	Arico	Parda	<i>Taonia atomaria</i>	<500	-	-	
		Roja	<i>Asparagopsis spp</i>		-	-	
		Parda	<i>Taonia atomaria</i>		-	-	
		Roja	<i>Asparagopsis spp</i>	660 ± 92	2,64	1,02	
		Parda	<i>Taonia atomaria</i>	< 500	2	0,77	

La **Tabla 12** muestra los resultados de la IDE y porcentaje de contribución del cadmio. Si bien, la evaluación del riesgo requiere la exposición dietética total, es posible realizar una evaluación parcial de la contribución a los valores de referencia debido a la ingesta de un determinado grupo de alimentos.

Los porcentajes de contribución a la IST de Cd, establecida por la EFSA (12), para la población adulta, con un consumo de 4 g diarios con los datos de concentraciones obtenidos oscilan entre 0,26 % en *Cladophora spp* y 2,64% en *Gelidium spp*. También cabe destacar los porcentajes de concentración de la *Dictyota fasciola* (2,22%) y *Aparagopsis spp* (1,6%). El consumo de las algas estudiadas en las condiciones especificadas no supone un riesgo para la salud por ingesta de cadmio.

Tabla 12. IDE del Cd y su porcentaje de contribución a los valores de referencia (12)

CADMIO		
Especie	IDE ( $\mu\text{g}/\text{día}$ )	% Contribución
<i>Asparagopsis spp</i>	0,4	1,6
<i>Ceramium spp</i>	0,17	0,67
<i>Cladophora spp</i>	0,06	0,26
<i>Colponemia sinuosa</i>	0,12	0,46
<i>Corallina elongata</i>	0,32	1,28
<i>Cystoseira spp</i>	0,22	0,86
<i>Dictyota fasciola</i>	0,56	2,22
<i>Enteromorpha muscoides</i>	0,08	0,34
<i>Gelidium spp</i>	0,66	2,64
<i>Rhodomenia pseudopalmata</i>	0,25	0,99
<i>Scinaia complanata</i>	0,34	1,38
<i>Taonia atomaria</i>	0,37	1,49
<i>Ulva rotundata</i>	0,12	0,50
<i>Zonaria tournefortii</i>	0,3	1,28

La **Tabla 13** se muestran los resultados relativos al Pb. Hay que tener en cuenta los porcentajes de contribución a las dos BDML establecidos por la EFSA (13). La especie *Gelidium spp* es la que mayor porcentaje de contribución presenta, (nefrotoxicidad =14,19%; cardiotoxicidad = 5,96%). En ambos casos no existe riesgo por ingesta de Pb debido al consumo de algas.

Tabla 13. IDE del Pb y su porcentaje de contribución a los valores de referencia (13)

PLOMO			
Especie	IDE ( $\mu\text{g}/\text{día}$ )	% Contribución (Nefrotoxicidad)	% Contribución (Cardiotoxicidad)
<i>Asparagopsis spp</i>	1,456	3,30	1,39
<i>Ceramium spp</i>	2,892	6,56	2,75
<i>Cladophora spp</i>	0,624	1,41	0,59
<i>Colponemia sinuosa</i>	0	0,00	0,00
<i>Corallina elongata</i>	3,988	9,04	3,80
<i>Cystoseira spp</i>	0,2	0,45	0,19
<i>Dictyota fasciola</i>	1,892	4,29	1,80
<i>Enteromorpha muscoides</i>	0,94	2,13	0,90
<i>Gelidium spp</i>	6,256	14,19	5,96
<i>Rhodomenia pseudopalmata</i>	0,24	0,54	0,23
<i>Scinaia complanata</i>	0,496	1,12	0,47
<i>Taonia atomaria</i>	1,268	2,88	1,21
<i>Ulva rotundata</i>	2,852	6,47	2,72
<i>Zonaria tournefortii</i>	2,364	5,36	2,25

La **Tabla 14** recoge el porcentaje de contribución a la IST al Hg (15) más elevado se encuentra en la especie *Rhodymenia pseudopalmata* (1,85%), seguido de *Cystoseira spp* (1,54%). En ningún caso se observarían efectos adversos derivados de un consumo diario de 4 gramos de algas.

Tabla 14. IDE del Hg y su porcentaje de contribución a los valores de referencia (15)

MERCURIO		
Especie	IDE (µg/día)	% Contribución
<i>Asparagopsis spp</i>	1,864	0,143
<i>Ceramium spp</i>	0,012	0,092
<i>Cladophora spp</i>	0,036	0,28
<i>Colponemia sinuosa</i>	0,024	0,185
<i>Corallina elongata</i>	0,004	0,031
<i>Cystoseira spp</i>	0,2	1,54
<i>Dictyota fasciola</i>	0,064	0,492
<i>Enteromorpha muscoides</i>	0,028	0,215
<i>Gelidium spp</i>	0,016	0,123
<i>Rhodymenia pseudopalmata</i>	0,24	1,85
<i>Scinaia complanata</i>	0,136	1,05
<i>Taonia atomaria</i>	0,008	0,062
<i>Ulva rotundata</i>	0,016	0,123
<i>Zonaria tournefortii</i>	2,22	0,171

### Conclusiones

1. Se ha determinado el contenido de metales tóxicos (Cd, Pb y Hg) en algas de la costa de Tenerife.
2. La zona que registra la mayor concentración de metales tóxicos es la sur. Se detectaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) en el contenido de Cd entre la zona metropolitana vs norte y metropolitana vs sur.
3. La especie que contiene la mayor concentración de Cd (0,165 mg/kg) y de Pb (1,564 mg/kg) es *Gelidium spp*, en cuanto al Hg la mayor concentración (0,06 mg/kg) se encontró en la especie *Rhodymenia pseudopalmata*.
4. La zona que contiene una mayor concentración de nitratos en agua es en la zona metropolitana (2,24 mg/L), siendo la zona del sur la que contiene la mayor cantidad de nitratos en algas (2965 mg/kg).



5. La especie de alga que contiene una mayor concentración de nitratos es la especie *Taonia atomaria* (5530 mg/kg).
6. Se obtuvo una correlación positiva, aunque baja ( $r=0,2928$ ) entre el contenido de nitratos en agua y las algas de la zona del sur de la isla de Tenerife.
7. Estudiando las ingestas diarias estimadas y los porcentajes de contribución a los valores establecidos, aun tomando los mayores valores se mantiene la seguridad.
8. Las algas de Canarias presentan menores concentraciones de metales tóxicos que las algas de otras zonas geográficas como Asia, pudiendo ser las islas zonas óptimas para la producción de estas algas para el sector industrial.

### **Bibliografía**

(1) Sá Monteiro M, Sloth J, Holdt S, Hansen M. Analysis and Risk Assessment of Seaweed. EFSA Journal 2019;17.

(2) Paz S, Rubio C, Frías I, Luis-González G, Gutiérrez AJ, González-Weller D, et al. Human exposure assessment to macro- and trace elements in the most consumed edible seaweeds in Europe. Environmental Science and Pollution Research 2019;26(36):36478-36485.

(3) Díaz Pérez SF, Hardisson de la Torre, Arturo, Real Hardisson F. La utilización del alga *C. abies-marina* como abono orgánico. Cultivo y operac. apli. a las algas. Horticultura: Revista de industria, distribución y socioeconomía hortícola: frutas, hortalizas, flores, plantas, árboles ornamentales y viveros 1988(41):25-29.

(4) Soraya Paz, Hardisson de la Torre, Arturo, Inmaculada Frías Tejera. Determinación de metales y elementos traza en algas evaluación nutricional y toxicológica Universidad de La Laguna; 2018.

(5) Paz S, Rubio C, Frías I, Gutiérrez AJ, González-Weller D, Martín V, et al. Toxic metals (Al, Cd, Pb and Hg) in the most consumed edible seaweeds in Europe. Chemosphere (Oxford) 2019 Mar;218:879-884.

(6) Akcali I, Kucuksezgin F. A biomonitoring study: Heavy metals in macroalgae from eastern Aegean coastal areas. Mar Pollut Bull 2011;62(3):637-645.

(7) Żbikowski R, Szefer P, Latała A. Comparison of green algae *Cladophora* sp. and *Enteromorpha* sp. as potential biomonitors of chemical elements in the southern Baltic. The Science of the total environment 2007;387(1):320-332.

- (8) Shams El-Din NG, Mohamedein LI, El-Moselhy KM. Seaweeds as bioindicators of heavy metals off a hot spot area on the Egyptian Mediterranean Coast during 2008–2010. *Environ Monit Assess* 2014 May 21,;186(9):5865-5881.
- (9) Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Metales pesados. Available at: [https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/prob-amb/metales\\_pesados.aspx](https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/prob-amb/metales_pesados.aspx). Accessed May 05, 2022.
- (10) Bernhoft RA. Cadmium Toxicity and Treatment. *The Scientific World Journal* 2013 Jun 03,;2013:394652-7.
- (11) International Agency fo Research on Cancer, World Health Organization. IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans. Available at: <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications/>. Accessed Apr 29, 2022.
- (12) European Food Safety Authority, (EFSA). Cadmium in food - Scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. *EFSA Journal* 2009;7(3):980.
- (13) EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain, (CONTAM). Scientific Opinion on Lead in Food. *EFSA Journal* 2010;8(4):1570.
- (14) Carocci A, Rovito N, Sinicropi MS, Genchi G. Mercury Toxicity and Neurodegenerative Effects. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Cham*: Springer International Publishing; 2013. p. 1-18.
- (15) EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain, (CONTAM). Scientific Opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food. *EFSA Journal* 2012;10(12):2985.
- (16) Singh S, Anil AG, Kumar V, Kapoor D, Subramanian S, Singh J, et al. Nitrates in the environment: A critical review of their distribution, sensing techniques, ecological effects and remediation. *Chemosphere (Oxford)* 2022 Jan;287:131996.
- (17) Karwowska M, Kononiuk A. Nitrates/Nitrites in Food-Risk for Nitrosative Stress and Benefits. *Antioxidants* 2020 Mar 16,;9(3):241.
- (18) Martín-León V, Paz S, D'Eufemia PA, Plasencia JJ, Sagratini G, Marcantoni G, et al. Human Exposure to Toxic Metals (Cd, Pb, Hg) and Nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) from Seaweed Consumption. *Applied sciences* 2021 Jul 28,;11(15):6934.
- (19) Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Meeting (49th : 1997: Rome, Italy), World HO, Food and Agriculture Organization of the, United Nations, International Programme on, Chemical Safety. Safety evaluation of certain food additives and contaminants / prepared by the forty-ninth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JEFCA). 1998.

(20) Zava TT, Zava DT. Assessment of Japanese iodine intake based on seaweed consumption in Japan: A literature-based analysis. *Thyroid Research* 2011 Oct 05;;4(1):14.