

Higiene y Sanidad Ambiental, **14** (3): 1213-1217 (2014)

Determinación del ciclo de nitrógeno en diferentes aguas utilizadas para el consumo humano

DETERMINATION OF THE NITROGEN CYCLE IN DIFFERENT WATERS USED FOR HUMAN CONSUMPTION

Miriam MARTÍNEZ VARONA, Daniel PALACIO ESTRADA, Ricardo CANGAS RANCAÑO, Marta FERNÁNDEZ NOVO, Nadiecha COTARELO GÓNGORA

Instituto Nacional de Higiene, Epidemiología y Microbiología. Infanta 1158 e/ Llinás y Clavel. Código postal 10300. Ciudad de La Habana, Cuba. Correo-e: mmartinez@sinha.sld.cu

RESUMEN

Los riesgos para la salud derivados de la exposición a nitratos, no sólo están vinculados con su concentración, sino también con la presencia o ausencia de condiciones favorables, para su reducción a nitritos en el tracto gastrointestinal. El nitrito es formado en las aguas, por oxidación de compuestos de amonio y por reducción de nitratos. Se seleccionó un universo de estudio de 64 muestras de aguas procedentes de diferentes fuentes, las mismas fueron recibidas y analizadas en el laboratorio de Química del Instituto Nacional de Higiene Epidemiología y Microbiología (INHEM), conforme a los Standard Methods for the examination of water and wastewater, 2012. Los datos primarios fueron procesados mediante MS EXCEL 2000 y posteriormente procesados mediante el sistema SPSS 11.5. El análisis estadístico incluyó el cálculo de los valores de tendencia central. Se obtuvieron valores de Amoniaco y nitritos que superan a los máximos permitidos por las normas vigentes en nuestro país.

Palabras clave: Nitrógeno amoniacal, nitrato y nitritos.

INTRODUCCIÓN

En las aguas naturales y residuales las formas del nitrógeno son de gran interés, en el orden de decrecimiento del estado de oxidación: nitrato, nitrito, amonio, nitrógeno orgánico. Todas bioquímicamente interconvertibles y son componentes del ciclo del nitrógeno¹.

Los nitratos constituyen el producto final de la estabilización aeróbica del nitrógeno Orgánico y el hombre está expuesto a ellos, principalmente por conducto del agua y los alimentos. Las concentraciones de nitratos en aguas superficiales y subterráneas, pueden variar según las condiciones geoquímicas, los procedimientos de evacuación de desechos humanos y animales, de una intensa fertilización durante años en áreas de riego así como de las descargas industriales de compuestos nitrogenados (Tesis de Suárez Roxana M. Niveles de nitratos en

agua y de metahemoglobina en sangre, en grupos de población de Guira de Melena. INHEM, 1985).

Los riesgos para la salud derivados de la exposición a nitratos, no sólo están vinculados con su concentración, sino también con la presencia o ausencia de condiciones favorables, para su reducción a nitritos en el tracto gastrointestinal.

El nitrito es formado en las aguas por oxidación de compuestos de amonio y por reducción de nitratos. Como un estado intermedio del ciclo del nitrógeno, es inestable. Se ha encontrado que en individuos sanos, el nitrito se absorbe rápidamente en el sistema gastrointestinal, reacciona con la hemoglobina para formar metahemoglobina, que en el adulto se convierte en oxihemoglobina, por la acción de sistemas reductores como la NADH-metahemoglobina reductasa. Este sistema enzimático no está completamente desarrollado en lactantes menores de 3 meses de edad, por lo que constituyen el grupo de mayor

susceptibilidad (Tesis de Pellón Janet M, Valdés Álvarez M. Análisis de nitritos en aguas de consumo por el método de diazotación. INHEM 1995)

El nitrógeno amoniacal se encuentra presente en concentraciones variables en aguas superficiales y profundas, siendo un producto de la actividad microbológica. Cuando se encuentra en aguas superficiales, se acepta a veces que es una evidencia química de contaminación sanitaria. Su presencia en aguas profundas es bastante general, como resultado de procesos naturales de reducción².

El nitrógeno orgánico incluye proteínas, péptidos, ácidos nucleicos, urea y numerosos materiales orgánicos sintéticos.

La toxicidad de nitratos y nitritos se manifiesta principalmente en dos aspectos fundamentales: 1) Formación de compuestos N-nitrosos (nitrosaminas y nitrosamidas), catalogados como cancerígenos; 2) Formación de metahemoglobina, pigmento carmelítico derivado de la oxidación del ión ferroso, constituyente de la hemoglobina y la incapacidad de transportar oxígeno a los tejidos. La acumulación de esta sustancia da origen a la metahemoglobinemia, que afecta a infantes y embarazadas^{3,4}.

Se ha señalado la formación de nitrosaminas *in vitro* e *in vivo* al hacer reaccionar nitritos y aminos. Los trabajos de Alam y Sandor han confirmado este hecho, incluso otros autores observaron que en los jugos gástricos de pH bajo ocurre una mayor formación de estos compuestos⁵.

Se puede hablar de dos tipos de fuentes de contaminación de las aguas naturales por compuestos nitrogenados: La contaminación puntual y la dispersa. El primer caso se asocia a actividades de origen industrial, ganadero o urbano (vertido de residuos industriales, aguas residuales urbanas o efluentes orgánicos de las explotaciones ganaderas, lixiviación de vertederos, etc.), mientras que la contaminación dispersa o difusa es causada por la actividad agrónoma principalmente⁶.

Si bien las fuentes de contaminación puntual pueden ejercer un gran impacto sobre las aguas superficiales o sobre localizaciones concretas de las aguas subterráneas, las prácticas de abono con fertilizantes (orgánicos o inorgánicos) son generalmente las causantes de la contaminación generalizada de las aguas subterráneas^{7,8}.

Determinados procesos de potabilización de aguas naturales destinadas al abastecimiento de la población, tal como pasa en la desinfección, producen la oxidación de los compuestos nitrogenados (como el amonio y los nitritos) que se convierten en nitratos. Por lo tanto, en las aguas de consumo público, la presencia de nitratos es consecuencia del contenido de este compuesto en las aguas naturales y de la transformación de los otros compuestos nitrogenados en nitratos, a causa de la necesaria desinfección. Los nitratos son uno de los más frecuentes contaminantes de aguas subterráneas en áreas rurales⁹.

Para reducir el riesgo en la población general, se recomienda que el agua no tenga un exceso de nitratos. Valores por encima de 45 mg/L, no producen efecto agudo o grave en el ser humano adulto pero puede ser mortal para los niños menores de tres meses^{10,11}.

La presencia de nitrógeno en el agua a tratar es un indicador de una posible contaminación por bacterias, aguas residuales o desechos de origen animal, y de su estado de oxidación.

Un exceso de nitrógeno orgánico y/o amoniacal puede poner en peligro la eficacia de la desinfección, dar lugar a la formación de nitritos y nitratos en los sistemas de distribución, deteriorar los filtros para la eliminación de manganeso y crear problemas de sabor y de olor^{10,11}.

El objetivo de este trabajo fue determinar la concentración de nitratos, nitritos y amonio en el agua de consumo, correspondiente a diversas fuentes recibidas en el INHEM procedentes todas de La Habana.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se seleccionó un universo de estudio de 64 muestras de aguas procedentes de diferentes fuentes, las mismas fueron recibidas en el Laboratorio de Química de Agua del Instituto Nacional de Higiene Epidemiología y Microbiología (INHEM). De las muestras recibidas en el año 2013 se analizaron: 5 muestras de Control Sanitario Internacional (CSI), 13 muestras de la Zona de Desarrollo del Mariel (ZDM) y 46 muestras de diferentes orígenes, todas son aguas de consumo.

Toma de muestras de agua, preservación y conservación

Previo a la extracción de las muestras de agua, se procedió a dejar que el agua circule por la cañería con el fin de que la misma sea representativa del abasto.

Las muestras de agua fueron preservadas y conservadas de acuerdo con "Toma de Muestras de Agua y Líquidos Residuales" (Standard methods for the examination of water and wastewater, 2012). El empleo de este método garantizó la no degradación de las muestras de agua extraídas, su apropiada conservación y un análisis de las mismas dentro del período de tiempo establecido^{12,13}.

Métodos de análisis

El análisis de las muestras de agua para la determinación de la concentración de nitratos, nitritos y amonio, fue realizado en el Laboratorio de Química del INHEM, se emplearon los siguientes métodos: Determinación nitrógeno Amoniacal, método de nesslerización directa; Determinación de nitrato en aguas de consumo, método espectrofotométrico ultravioleta; Determinación de nitrito, método espectrofotométrico; todos conforme a los Standard

methods for the examination of water and wastewater (2012) y al Manual de Métodos de Análisis para la Determinación de Parámetros Físico Químicos (INHEM, 2011).

Los datos primarios fueron introducidos mediante MS EXCEL 2000 y posteriormente procesados mediante el sistema SPSS 11.5. El análisis estadístico incluyó el cálculo de los valores de tendencia central (media aritmética y mediana) y el porcentaje de trasgresión de la norma. Se tomaron como *Límites máximos admisibles* (LMA) los referidos en la NC: 827:2012. *Agua Potable. Requisitos Sanitarios*¹⁴. Esta norma establece los siguientes LMA: nitrato: 45 mg/L, nitritos: 0.01 mg/L, amoníaco: no presencia.

En el laboratorio, con anterioridad, se había realizado la validación de estos métodos, y se obtuvieron los Límites de Cuantificación del método (LQM), que se reflejan más abajo, en el caso que al analizar las muestras se obtenían valores menores que el (LQM), reportábamos el valor como <LQM, para realizar el análisis estadístico.

Límites de cuantificación obtenidos en la validación de los métodos. Valores utilizados para el análisis estadístico:

- LQM NH₃: 0.09
- LQM NO₂: 0.007
- LQM NO₃: 2.17

Se empleó la prueba de Kolmogorov para evaluar la normalidad de la distribución de los parámetros estudiados. Para evaluar la relación entre estos se aplicó el coeficiente de correlación de Spearman debido a la distribución no normal que mostró uno de los parámetros.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos de los análisis químicos de los iones mencionados (nitratos, nitritos y amonio), se muestran a continuación. Los resultados se presentan de forma general en las tablas 1 y 2; se

TABLA 1. Valores resúmenes de los parámetros estudiados en las 64 muestras analizadas.

Parámetros	Mín	Media	Máx.	% que supera los LMA
NH ₃ (mg/L)	0.09	0.14	0.84	25
NO ₃ (mg/L)	8.61	22.39	41.80	0
NO ₂ (mg/L)	0.01	0.01	0.320	1.7

Fuente: Registros laboratorio de química de agua INHEM

plantean en forma desglosada según el origen de las aguas.

En la tabla 1 se puede apreciar que de las 64 muestras analizadas un 25% superaron los LMA para el NH₃; en el caso de los nitritos se obtuvo un valor máximo de 0.320 mg/L; el 1,7 % transgreden la NC 827:2012, la cual plantea no presencia de amoníaco en las aguas de consumo, y como LMA 0,01 mg/L para nitritos.

Sin embargo la OMS en 1996 planteaba valores para amoníaco en agua de consumo de 1,5mg/L,¹³ aunque sugerían que estas concentraciones probablemente provoquen quejas de los consumidores; el Código Alimentario Argentino (2008) señala valores de 0.2 mg/L¹⁵.

En la tabla 2 se observa que las muestras recibidas del CSI cumplen todos los parámetros de la NC 827:2012, sin embargo en las muestras analizadas de la ZDM el 15 % de las muestras transgreden los LMA para el amoníaco, así como en el resto de las aguas analizadas superan los LMA un 30,4 % para amoníaco y 2,4 % para nitritos. En el Anexo 04 informe de avance proyectos sanitarios de potabilización se plantean los valores LMA por la OMS en 1996 para nitritos de 3 mg/L¹³, y el Código Alimentario Argentino (2008) plantean valores de 0.10, en ambos casos superiores a los valores de la NC827:2012.

TABLA 2. Valores resúmenes de los parámetros estudiados, según orígenes de las muestras.

Parámetros	Procedencia de las aguas								
	Agua ZDM			Agua CSI			Agua otras fuentes		
	Mín.	Media	Máx.	Mín.	Media	Máx.	Mín.	Media	Máx.
NH ₃ (mg/L)	0.09	0.11	0.24	0.09	0.09	0.09	0.09	0.15	0.84
NO ₂ (mg/L)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.32
NO ₃ (mg/L)	21.89	24.14	29.75	10.42	16.42	22.96	8.61	22.57	41.80

Fuente: Registros laboratorio de química de agua INHEM

FIGURA 1. Histograma del comportamiento de la normalidad del nitrito.

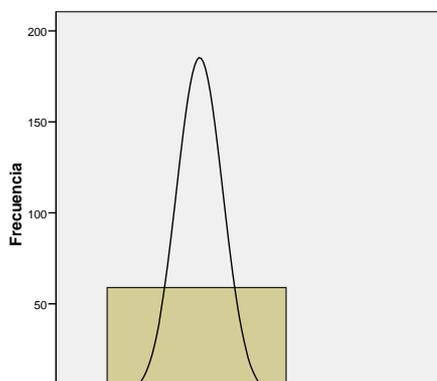


FIGURA 2. Histograma del comportamiento de la normalidad del amoníaco.

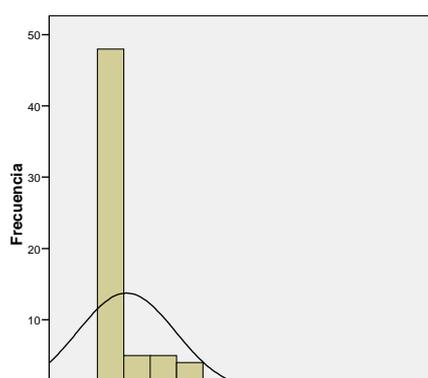
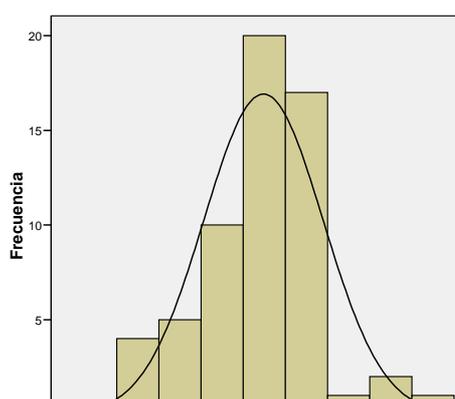


FIGURA 3. Histograma del comportamiento de la normalidad del nitrato.



cada parámetro, se realizó la distribución de frecuencias de los parámetros evaluados y al analizar la significación se apreció que en el amoníaco y los nitritos la $p < 0.05$, es decir, no existe una distribución normal y rechazamos la hipótesis nula como se muestra en las figuras 1 y 2, lo que se corroboró con la prueba de Kolmogorov – Smirnov ($p > 0.05$). El nitrato si presentó una distribución normal siendo la $p > 0.05$ (figura 3).

Se procedió a realizar la matriz de correlación entre los parámetros estudiados mediante el empleo del coeficiente de correlación (ρ) de Spearman debido que dos de los contaminantes mostraron una distribución no normal. Tal como muestra la tabla 3, se analizaron la significación y posteriormente la correlación. Se aprecia existe una asociación lineal entre los nitratos y el Amoníaco, esto se puede explicar porque se completa el ciclo del nitrógeno, todo el amoníaco se convierte en nitrato.

Para corroborar la correlación tan fuerte entre el amoníaco y los nitratos, a pesar de no proceder de las misma fuente se procedió a realizar una prueba de chi cuadrado realizando una tabla de contingencia, se tomó como valor para amoníaco de 0 hasta 0.09 el valor del límite de cuantificación del método para clasificarlo como *no*, para el criterio de *si* se asumió valores mayores que 0.1, por su parte en el nitrato asumimos para el *no* valores entre 2.1 y 25 y para el *si* valores entre 26 y 45 como se muestra en la tabla 4, se observa que el valor de chi cuadrado es de $\chi^2 = 10.419$ y la $p = 0.001$ lo que explica que existe una relación entre ambos parámetros en dependencia del origen de la muestra de agua.

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron valores de amoníaco y nitritos que superan a los máximos permitidos por las normas vigentes en nuestro país.
- Las aguas que al menos un parámetro no se cumplió se consideró no apta para el consumo.
- Los nitratos y los nitritos presentaron un comportamiento normal.
- Se observó una fuerte correlación entre el amoníaco y los nitratos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ryczel Mirta E. [Internet] Presencia en el agua de bebida de nitratos y nitritos y su impacto sobre la salud. ATA, Número 71 año 2006 [citado 12 de mayo 2014]. Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd63/presencia.pdf>
2. Nitratos y nitritos. [Internet] [citado 12 de mayo 2014]. Disponible en: <http://www.lenntech.es/>
3. El agua en Navarra. Parámetros que miden nutrientes. [Internet] [citado 12 de mayo 2014]. Disponible en: http://www.navarra.es/home_es/Temas/Medio+A

TABLA 3. Coeficiente de correlación (rho) de Spearman entre los parámetros.

Parámetro	NO ₂ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	NH ₃ (mg/L)
NO ₂ (mg/L)	-	0.154 <i>p</i> = 0.240	-
NO ₃ (mg/L)	-	-	0.403** P=0.001
NH ₃ (mg/L)	0.198 <i>P</i> = 0.129	-	-

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).
Fuente: Registros laboratorio de química de agua INHEM

TABLA 4. Tabla de contingencia NH₃ vs. NO₃

		NO ₃		Total
		No	Si	No
NH ₃	No	38	10	48
	Si	5	11	16
Total		43	21	64

ambiente/Agua/Documentacion/Parametros/ParametrosNutrientes.htm

- Determinación de los compuestos del nitrógeno. [Internet] [citado 12 de mayo 2014]. Disponible en: http://www.ambientum.com/enciclopedia/aguas/2.01.18.38_1r.html
- Fernández N. R. Estudio de la concentración de nitratos, nitritos y amonio en el agua de consumo del partido de Moreno – provincia de Buenos Aires. [Internet]. Trabajo de investigación de grado correspondiente a la carrera de Ingeniería en Ecología Universidad de Flores. Año 2005

- [citado 22 de abril 2014]. Disponible en: <http://institucional.uflo.edu.ar/2011/institucional/2011/files/varios/volumen4/trabajo%204/TRABAJO.pdf>
- Nitratos y nitritos en aguas de consumo humano. [Internet] [citado 12 de mayo 2014]. Disponible en: <http://www.hydrion-srl.com.ar/info5.php>
 - Barrenechea A. [Internet]. Capítulo 1: Aspectos fisicoquímicos de la calidad del agua [citado 12 de mayo 2014]. Disponible en: <http://cdam.minam.gob.pe:8080/bitstream/123456789/109/2/CDAM0000012-2.pdf>
 - La problemática de los nitratos y las aguas subterráneas. [Internet] [citado 12 de mayo 2014]. Disponible en: http://aguas.igme.es/igme/publica/libro102/pdf/lib102/in_02.pdf
 - Agua potable. [Internet] [citado 12 de mayo 2014]. Disponible en: http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/lb/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/schmidth/12.html
 - Nitratos en aguas de pozo. [Internet] [citado 12 de mayo 2014]. Disponible en: <http://www.healthlinkbc.ca/healthfiles/bilingua/spanish/hfile05a-S.pdf>
 - Guías para la Calidad del Agua Potable. 3ª Edición. Organización Mundial de la Salud (OMS). http://www.who.int/entity/water_sanitation_health/
 - APHA,AWWA,WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22 ed. 2012.
 - Organización Mundial de la Salud (OMS). 3ª ed. 2004. Volumen I. Recomendaciones.
 - NC: 827:2012. Agua Potable. Requisitos Sanitarios.
 - Ministerio de Salud. Código Alimentario Argentino Actualizado. Capítulo XII - Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. Art 982 - (Res MSyAS n° 494 del 7.07.94). Art. 942. www.anmat.gov.ar/codigoa/Capitulo_XII_Agua_2007-05.pdf