

PATROCINIO PEREZ TORIO



*Doctor en Ciencias Químicas
Técnico del Servicio de Higiene Industrial
Gabinete Técnico Provincial de Santander.*



MANUEL ARROYO GONZALEZ

*Doctor en Ciencias Químicas
Jefe del Servicio de Higiene Industrial del Gabinete
Técnico de Santander.*

estudio de una zona contaminada por fluoruros

INTRODUCCION

Los fluoruros comprenden un grupo de sustancias específicas cuya presencia en los efluentes de ciertas industrias es de sobra conocida, pudiendo contaminar los vegetales que crecen en las proximidades y, en consecuencia, existe riesgo de intoxicación para las colectividades humanas y los rebaños que vivan en las cercanías de la misma.

En el presente trabajo se realiza un estudio de fluoruros en las proximidades de una instalación industrial potencialmente contaminadora. La empresa está ubicada en una zona ganadera por lo que los terrenos circundantes están casi exclusivamente dedicados a pradería. Dentro de su área de influencia contaminadora, comprende una población de dimensiones reducidas.

La estimación de fluoruros se ha realizado en ambiente, aguas de bebida, orina de población civil y de trabajadores, ganado vacuno (leche, orina y hueso) y en pastos. Al objeto de facilitar la discusión de

resultados se han determinado, en los casos que se ha creído necesario, los valores normales para situaciones de no exposición.

EXPERIMENTAL

Todas las determinaciones han sido realizadas potenciométricamente, utilizando electrodo analizador de iones fluoruros orion 94-09 con electrodo de referencia 90-01 de unión simple y pH-metro milivoltímetro Beckman modelo 55-2 de escala expandida. En cada caso se ha utilizado el método de muestreo y tratamiento de la muestra más adecuada al parámetro objeto de estudio. Las referencias originales de los métodos utilizados se indican en la bibliografía: ambiente (1), aguas de bebida (2), orina (3) y pastos (4).

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Fluoruros en ambiente

En diferentes puntos próximos a la industria se

realizaron captaciones ambientales periódicamente. Los resultados obtenidos de todas las determinaciones realizadas, fueron prácticamente despreciables.

Fluoruros en agua

Se tomaron muestras de agua en diferentes puntos que una vez analizadas, dieron valores de fluoruros muy bajos.

Fluoruros en orina humana

Numerosos estudios (5), (6), (7) sobre el metabolismo humano, han demostrado que cuando fluoruros solubles llegan al canal gastrointestinal, se absorben más del 90%. La absorción de compuestos insolubles como el fluoropar y la criolita se ha estimado entre el 60 y 75%. Del fluoruro absorbido, una parte queda retenida en el hueso y otra parte aparece en la orina. De todo lo dicho se deduce que la magnitud de la exposición puede valorarse por la determinación de los fluoruros en orina.

Al objeto de disponer de unos valores normales de referencia, se determinó el contenido de fluoruros en orina de individuos no expuestos de las zonas próximas a la estudiada. Los valores encontrados en las doce determinaciones realizadas, estaban comprendidos entre 0,3 y 0,7 mgs fluoruros/litro de orina.

Se determinó el contenido de fluoruros en orina de la mayoría de los vecinos de la población, bajo el

TABLA I
CONCENTRACION DE FLUORUROS
EN ORINA DE POBLACION

Muestra número	Fluoruros orina (ppm)	Muestra número	Fluoruros orina (ppm)
1-1	0.32	1-11	0.30
1-2	0.52	1-12	0.35
1-3	0.45	1-13	0.40
1-4	0.55	1-14	1.90
1-5	0.35	1-15	0.55
1-6	2.60	1-16	0.55
1-7	0.55	1-17	0.35
1-8	0.45	1-18	0.40
1-9	0.42	1-19	0.40
1-10	2.97	1-20	0.30

área de influencia contaminante de la instalación industrial que nos ocupa.

Al objeto de no hacer innecesariamente larga la exposición de resultados, de las 186 muestras realizadas, se han tomado 20 al azar, que son las indicadas en la Tabla I.

TABLA II
CONCENTRACION DE FLUORUROS
EN ORINA DE TRABAJADORES
AJL antes de la jornada laboral
DJL despues de la jornada labaral

MUESTRA NUMERO	FLUORUROS EN ORINA (ppm)			
	1.ª determinación		2.ª determinación	
	AJL	DJL	AJL	DJL
2-1	1.80	2.50	2.20	2.25
2-2	2.50	2.80	2.25	3.01
2-3	1.90	2.30	2.20	2.68
2-4	2.16	3.00	2.10	2.57
2-5	2.10	2.70	2.30	2.90
2-6	2.60	3.10	2.30	2.50
2-7	1.35	1.72	2.50	2.50
2-8	2.80	3.10	2.35	2.57
2-9	2.10	2.60	2.57	3.20
2-10	2.97	3.51	2.80	3.34

Las orinas cuya concentración en fluoruros era superior al establecido como normal (muestras 1-6; 1-10 y 1-14 en la Tabla I) fueron identificadas, resultando que correspondían a individuos que trabajaban en la empresa, presumiblemente expuestos a concentraciones ambientales de fluoruros muy superiores a la de la población no trabajadora. Varios de estos productores fueron tomados como control, recogiendoles orina antes y después de la jornada laboral (la determinación); las pruebas se repitieron transcurrido un año (2ª determinación). Los resultados obtenidos se han ordenado en la Tabla II.

La relación entre fluoruros en orina y radiopacidad ósea incrementada, ha sido ampliamente estudiada por Largent, observando que no hay aumento de radiopacidad en sujetos cuyas orinas, después de la jornada laboral, contienen de 3,1 a 3,8 mgs. fluoru-

ros/litro de orina, pero que ésta se incrementa en sujetos con niveles más altos de fluoruros en orina. Otros autores han visto que la esteroesclerosis no se desarrolla cuando se mantienen las concentraciones de fluoruros en orina, por debajo de 5 mgs/litro de muestra, tomadas antes de la jornada laboral. De acuerdo con esto, el valor límite recomendado por la American Industrial Hygiene Association, es de 5 mgs fluoruro/litro de orina.

Fluoruros en pastos y ganado vacuno

El envenenamiento crónico con fluoruros o fluorosis, resulta del ataque de los tejidos dentarios y óseos, que merced a sus elevados contenidos de fosfatos y calcio, fijan selectivamente el metaloide.

Las alteraciones del tejido óseo pueden manifestarse, según las condiciones de la intoxicación y la naturaleza de los derivados fluorados en cuestión, en dos sentidos diferentes:

Hipercalcificación que entraña una densificación e incluso una marmolización general del esqueleto, denominada esteosclerosis, causada sobre todo por el fluoruro de calcio. El hueso pierde su flexibilidad y se pone quebradizo. Descalcificación del sistema óseo, que entraña la osteoporosis, el hueso se vuelve poroso y frágil, y en consecuencia, se producen fracturas espontáneas. Los fenómenos dolorosos asociados, se reflejan en trastornos en la marcha, que se hace envarada y penosa y se acompaña de cojera. La osteoporosis es causada por los derivados fluorados solubles.

Concentraciones de fluoruros de 0,6 mg/m³ presentes en la atmósfera bastan para lesionar a ciertas plantas. En el caso de otros contaminantes, las concentraciones necesarias para provocar los mismos daños, son considerablemente mayores, así para ozono 0,1 ppm., dióxido de nitrógeno 1 ppm., etc. La mayor susceptibilidad de las plantas a los fluoruros puede, en parte, ser asociado con la acumulación de fluoruros en los tejidos de las hojas y a la toxicidad metabólica de los compuestos de fluor.

Los fluoruros presentes en la atmósfera pueden ser clasificados en tres grupos: gaseosos, partículas solubles y partículas insolubles. Las formas principales de fluoruros gaseosos, generalmente emitidas en procesos químicos y de combustión, suelen ser ácido fluorhídrico y, con menor frecuencia, tetrafluoruro de silicio y ácido fluorsilícico. A la forma particulada pueden presentarse como sales solubles, tales como fluoruro sódico, o como complejos insolubles, tales como el fluorsilicato aluminico sódico (criolita). Las formas insolubles presentan poca actividad fitotóxica. Todos los fluoruros en partículas o en estado gaseoso pueden acumularse en el interior o en las hojas de las plantas empleadas para forraje hasta concentraciones de 30 a 50 o más ppm. Aún así, el forraje no suele presentar lesiones, pero su ingestión provoca, a veces, casos de fluorosis en el ganado vacuno.

Por todo lo anterior de las explotaciones próximas a la instalación industrial, se realizaron análisis de hierba al objeto de determinar su contenido en fluoruros. En cada parcela estudiada, se tomaron muestras de varios puntos que, una vez trituradas, mezcladas y homogeneizadas, dieron la muestra media de cada pastizal. Esta determinación fue repetida, en cada

caso, con cierta frecuencia a lo largo del estudio por lo que los valores que se reseñan en la Tabla IV, son valores medios de las mismas.

Periódicamente se tomaron muestras de leche y orina de vacas de las diferentes explotaciones, algunas de las cuales con posterioridad fueron sacrificadas por presentar clara sintomatología de fluorosis. De estos animales en el matadero, se tomaron muestras de maxilar inferior y, en algunos casos de costilla, se trataron adecuadamente y posteriormente fueron analizadas.

Dado que los datos bibliográficos respecto a los valores normales de fluoruros en leche, orina y hueso de vaca, presentan bastantes discrepancias de unos autores a otros, han sido establecidos por determinaciones realizadas de animales no expuestos. El valor normal de fluorosis en hueso fue establecido a partir de muestras de matadero de vacas de historial desconocido. Se realizaron para cada uno de los parámetros estudiados, veinte determinaciones. Los valores normales encontrados estaban comprendidos en el siguiente intervalo de valores:

En La Tabla IV se han ordenado los valores obtenidos de fluoruros en orina, leche, maxilar y costilla de vacas fluoróticas, indicándose en cada caso la edad del animal estudiado. Asimismo, para cada serie, se indica el contenido medio de fluoruros de la hierba donde pastaban.

TABLA III
INTERVALO DEL CONTENIDO DE
FLUORUROS EN LECHE, ORINA
Y HUESO DE VACA NO EXPUESTAS

MEDIO	FLUOROSIS (ppm)	
Leche	0.01	0.40
Orina	0.30	5.00
Hueso (maxilar)	100.00	500.00

DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Del estudio ambiental realizado, cuyos resultados han sido omitidos por razones de brevedad, se desprende que la concentración de fluoruros en el ambiente es prácticamente despreciable, claro índice de que las emisiones desde la instalación industrial son sumamente pequeñas. El contenido de fluoruros en agua tampoco resultó apreciable.

El análisis de orina practicado a parte de la población bajo el área de influencia contaminante de la instalación estudiada y que, como se ha indicado anteriormente puede considerarse uno de los mejores test de exposición, han dado valores dentro de lo nor-

TABLA IV
CONCENTRACION DE FLUORUROS EN ORINA, LECHE, MAXILAR Y COSTILLA
DE VACAS FLUOROTICAS

MUESTRA NUMERO	EDAD (MESES)	CONCENTRACION FLUORUROS (ppm)			
		Orina	Leche	Maxilar	Costilla
HIERBA = 130 ppm					
3-1	12	28.7	—	1.830	—
3-2	60	13.3	—	4.970	6.950
3-3	72	10.8	—	5.013	—
HIERBA = 180 ppm					
3-4	12	12.3	0.09	2.750	—
3-5	24	29.5	0.18	5.460	—
3-6	60	28.5	0.10	5.910	8.510
3-7	72	35.0	0.17	4.970	5.460
HIERBA = 220 ppm					
3-8	12	19.3	0.27	2.800	—
3-9	18	11.7	0.07	3.250	—
3-10	24	23.6	0.36	5.910	6.228
3-11	48	20.6	0.27	5.240	—
3-12	48	13.8	0.28	5.460	7.850
3-13	48	35.0	0.57	3.025	—
3-14	60	9.6	0.55	4.240	4.230
3-15	72	60.0	0.30	6.115	6.410
HIERBA = 250 ppm					
3-16	12	28.9	0.09	2.980	5.460
3-17	18	30.7	0.23	4.317	—
3-18	20	21.5	0.10	5.147	—
3-19	36	35.2	0.11	6.680	5.910
3-20	48	16.9	0.13	6.612	—
3-21	60	26.4	0.17	3.921	—
3-22	84	28.5	0.24	6.333	6.410
3-23	120	17.6	0.15	12.240	5.240
HIERBA = 400 ppm					
3-24	24	46.0	0.14	5.470	5.680
3-25	36	30.0	0.18	6.240	8.243
3-26	36	30.7	0.15	6.410	8.845
3-27	48	35.2	0.10	9.610	13.270
3-28	60	20.7	0.13	8.510	—

mal y para aquellos casos en que estos valores fueron ligeramente superados, resultó que eran orinas pertenecientes a productores de la empresa, los cuales por motivo de trabajo estaban sometidos a una exposición de fluoruros mucho mayor que el resto de la población. Estos valores no resultan representativos más que a efectos de exposición industrial.

De la determinación de fluoruros en orinas de trabajadores, se observa un efecto acumulativo al final de la jornada laboral; sin embargo, transcurrido un año los resultados permanecen prácticamente constantes.

En todos los casos, tanto en orinas de población, como de trabajadores, los valores encontrados son muy inferiores a los 5 mgs fluoruros/litro de orina, recomendado por la American Industrial Hygiene Association.

Los contenidos de fluoruros en hierba han resultado en todos los casos relativamente elevados, lo que en principio puede resultar contradictorio con los resultados ambientales anteriormente comentados.

La concentración de fluoruros en orina de vaca, ha sido en todos los casos superior al valor normal prouesto en el presente trabajo para la zona estudiada. No se ha encontrado una relación, siquiera aproximada, entre el contenido en orina y en el resto de los medios estudiados: hierba, leche, maxilar y costilla. Tampoco hay relación con el tiempo de exposición. Por todo lo anterior, no parece posible relacionar el contenido de fluoruros en orina de ganado vacuno, con nivel de exposición y/o impregnación del animal.

Los niveles encontrados en leche están, en todos los casos, dentro de lo normal. El estado fluorótico del animal no afecta, por tanto, los niveles normales de fluoruros en leche.

Respecto al contenido de fluoruros en maxilar y costilla, se han encontrado algunas relaciones. En la mayoría de los casos, en que han sido determinados ambos parámetros, se han obtenidos valores mayores en costilla que en maxilar. El contenido de fluoruros en la hierba y para un pastizal dado, con el tiempo de exposición del animal. Los valores de fluoruros en maxilar son muy superiores a los valores normales encontrados.

Como se ha indicado anteriormente, la concentración ambiental de fluoruros en aguas y en el ambiente, resultaron prácticamente despreciables. Asi-

mismo, los valores en orina de la población no trabajadora, están dentro de lo normal, lo que está en perfecto acuerdo con lo anterior. No hay, por tanto, contaminación por emisión ambiental a la atmósfera. Sin embargo, los valores en hierba son francamente elevados, lo que refleja una clara contaminación de la zona, confirmado por el elevado número de animales fluoróticos sacrificados.

En este punto y dado que la contaminación no procedía de las potenciales emanaciones a la atmósfera, ni de una posible contaminación por el agua, se procedió a un estudio más concienzudo de la zona y del único foco contaminador posible: La industria. Fruto de la encuesta realizada, que no pasamos a detallar por carecer de interés a los fines del presente trabajo, fue el localizar como fuente de contaminación el arrastre de materias primas por acción de los agentes atmosféricos, desde el parque de materiales a toda la zona circundante.

Este hecho viene a confirmar una vez más, que la lucha anticontaminación industrial debe estudiarse y planificarse en, y para, todas y cada una de las secciones en que puede considerarse dividida la empresa, y no, como viene siendo norma general, preocupándose única y exclusivamente de los productos de emisión final. En el caso que nos ocupa, un incorrecto almacenamiento de materias primas ha ocasionado, sobre la ganadería los mismos daños que los que podría haber ocasionado una emisión incontrolada al final del proceso.

Desde un punto de vista público deben tenerse en cuenta, como factor determinante, los riesgos que para la salud de los ciudadanos pueden entrañar las emisiones industriales. No obstante, las cargas sociales derivadas de los daños causados sobre la agricultura y la ganadería en zonas rurales, pueden adquirir proporciones particularmente importantes e incluso trágicas.

Finalmente queremos destacar las dificultades implícitas a todo estudio de contaminación, que, como en el caso expuesto, el control ambiental y de la población, no ha aportado, en ningún momento, los datos necesarios para el conocimiento del estado real de la zona. Un estudio completo y sistemático, posiblemente, habría permitido conocer en el momento oportuno, el grado de contaminación y las causas, y adoptar las medidas necesarias, amortiguándose la entidad de los daños causados.

* * *

BIBLIOGRAFIA

ELFERS, L.A. y DECKER, C.E. "Determination of Fluoride in air and Stock Gas Samples by Use of an Ion Specific Electrode. *Anal Chem.* 40 (11) pp 1658 (1968).

HARWOOD, Y.E. "The use of the Ion Selective Electrode for Routine Analysis on Water Samples". *National Institute for Water Research of the South African Council for Scientific and Industrial Research. P.O. Box 395, Pretoria (South Africa) Water Research. Pergamon. Press 1969, Vol. 3 pp. 273-280-6B.*

TULL, J. "Direct Determination of Fluoride in Human Urine Using Fluoride Electrode". *Clin. Chem.*

Acta 27, 1970 pp. 216-218.

REUSMANN, G. and WESTPHALEN, Y. "New Methods for Determination of Fluoride in Plant Substance by Means of a Fluoride Specific Electrode". *Staub-Reinhalt, der Luft 29: 413-415, 1969.*

SMITH, F.A. *Biological Monitorin Guides: Flurides Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1971, pp. 274-279.*

LARGEN, E.J.: *Fluorosis. The Health aspects of Fluoride Compounds. Ohio State University Press, Columbus, Ohio (1961).*

HODGE, H.C. and SMITH, F.A. *Fluoride Chemistry, Vol IV pp 51-58, editec by J.H. Simons, Academic Press, New York (1965).*