

EL FLUOR I EL BROM COM A CONTAMINANTS

Comunicació presentada el dia 27 de gener de 1977

pel

DEPARTAMENT DE BROMATOLOGIA, TOXICOLOGIA I ANALISI QUÍMICA APLICADA DE LA FACULTAT DE FARMÀCIA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA

INTRODUCCIÓ

El Departament de Bromatologia, Toxicologia i Anàlisi Química Aplicada de la Facultat de Farmàcia de Barcelona, ha seguit aquests darrers anys, i com a tasca iniciada per l'anterior titular de les esmentades assignatures, el professor MORENO MARTÍN, una investigació continuada dels oligoelements fluor, brom i bor, d'àmplia i universal distribució en els nostres aliments.

De tots és conegut que aquests oligoelements, possiblement essencials o tòxics, juguen un paper no gens menyspreable en l'harmoniosa fisiologia del nostre organisme. El paper que tenen els oligoelements sabem que està en relació amb la dosi. Per dessota la dosi òptima es presenten casos de carència i per damunt poden ja esperar-se efectes tòxics, intoxicacions a llarg terme, en molts casos insidioses i de difícil diagnosi. A l'interès inicial a conèixer els continguts normals respectius d'aquests elements en els aliments més usuals, s'afegiren, però, d'altres motivacions. Efectivament, mantes i repetides vegades ens hem trobat amb mostres que, de manera estranya, han demostrat continguts molt augmentats d'aquests elements.

Tots els casos estudiats responen típicament a les anomenades *intoxicacions alimentàries* resultat d'una addició externa, ja sigui voluntària o no, de l'element en qüestió. És un problema de contaminació ambiental tan important i preocupant com pugui ésser-ho qualsevol altre.

Tinguem present que els nostres aliments, ingerits de manera obligada i continuada, no permeten períodes d'ingestió discontinua en el temps, com passa amb un tractament terapèutic.

Entre els diversos exemples relatius als oligoelements esmentats podem indicar-ne dos referents al fluor (un d'ells també al bor) i set referents al brom.

FLUOR

a) *Estudi dels continguts de F (i B) en raïms i vins catalans*

L'any 1965 tinguérem ocasió de col·laborar amb la Càtedra de Patologia Mèdica de la Facultat de Medicina de la Universitat de Barcelona (dirigida aleshores pel doctor M. SORIANO) en un treball d'investigació i determinació sobre el contingut de fluor en nombroses mostres d'ossos, dents i orins de malalts internats a la Clínica Mèdica de l'esmentat professor.

El treball analític fou competència de la nostra càtedra sota la direcció del professor MORENO MARTÍN, que suggerí —i així ho poguérem comprovar— que l'etiologia d'unes «periostitis deformants» que presentaven alguns dels malalts estudiats eren conseqüència d'un consum elevat de vins amb alta proporció de fluor.⁹

Informada la D. G. S. de Barcelona de la transcendència del cas, remeté a la càtedra, perquè fossin analitzades, nombroses mostres de vins a l'engròs i embotellats de marca. Els resultats d'aquestes anàlisis es comunicaren amb data del 20 de novembre de 1965 i 20 de febrer de 1966. S'arribaren a trobar vins amb xifres de fluor de l'ordre de 50-70 p.p.m., mentre que el seu valor normal segons l'O. I. V. és de 5 ppm.⁸

Els resultats moltes vegades elevats, obligaren a considerar el problema en el sentit de determinar la xifra normal dels mosts i vins de les nostres principals regions vitivinícoles. D'aquesta manera analitzàrem el contingut de F i B de raïms, mosts i vins de les comarques catalanes. El bor es pot veure molt augmentat per tal com la xifra admesa per l'O. I. V. és de 80 ppm en bòric.

Els resultats per comarques són:

TARRAGONA ⁴

COMARQUES ESTUDIADAES: Baix Penedès, Alta Segarra, Conca de Barberà, Camp de Tarragona, Priorat, Baix Ebre.

Raïms (de l'Arboç): Sumoll, dues mostres; xarello, cinc mostres; macabeu, dues mostres; maduixar, pansa, francès i moscatell, una mostra de cada un; en total 13 mostres.

Mosts (de l'Arboç): xarello, francès, pansa, sumoll.

Vins: En total 122 (40 negres, 73 blancs i 9 rosats).

	<i>F ppm</i>	<i>H₃BO₃ ppm</i>
Valors mitjans dels negres	0,234	24,41
» » » blancs	0,197	38,04
» » » rosats	0,186	23,40

BARCELONA ⁵

COMARQUES ESTUDIADAES: Baix Llobregat, Garraf, Bages, Vallès Occidental, Maresme, Alt Penedès, Anoia.

Raïms: Moscatell, rosati, parellada rosa, malvasia, xarello vermell, xarello, macabeu, monastell, sumoll negre, Alphonse Lavellée, vinater valencià, francès gra gros, francès gra petit, sumoll blanc, subirat parent.

Vins: En total 72 (14 negres, 46 blancs, 12 rosats).

	<u>F ppm</u>	<u>H₃BO₃ ppm</u>
Valors mitjans dels negres	0,685	34,89
» » » blancs	0,360	32,81
» » » rosats	0,371	30,68

GIRONA ^{6, 7}

COMARQUES ESTUDIADAES: Alt Empordà.

Vins: En total 35 (11 negres, 10 blancs i 14 rosats).

	<u>F ppm</u>	<u>H₃BO₃ ppm</u>
Valors mitjans dels negres	0,440	49,24
» » » blancs	0,417	44,20
» » » rosats	0,247	43,62

LLEIDA ^{6, 7}

COMARQUES ESTUDIADAES: Segrià.

Vins: En total 8 (6 negres, 1 blanc i 1 rosat).

	<u>F ppm</u>	<u>H₃BO₃ ppm</u>
Valors mitjans dels negres	0,289	45,32
» » » blancs	0,162	54,04
» » » rosats	0,360	21,11

Les xifres aquí indicades permeten qualificar els vins analitzats com a correctes en relació a llurs continguts de F i BO₃H₃.

QUADRE 1

Família	Espècie	Part *	Localitat/ μ gF/Kg cendres						
			Montseny	Astúries	Tibidabo	L'Arboç	Sabadell Castellar-V.	Badalona	Mina Berta
Amarantàcies	<i>Amaranthus deflexus</i>	F	84,54					419,54	
Araliàcies	<i>Hedera helix</i>	F	62,08					885,65	418,19
»	»	Fruit							90,51
Artocarpàcies	<i>Ficus carica</i>	F	14,54	1.483,14					320,07
Cistàcies	<i>Cistus albidus</i>	F			214,92		138,16		516,57
Compostès	<i>Cynara scolimus</i>	F		668,07			119,23		
»	<i>Erigeron canadensis</i>	F			252,14	195,88		460,80	661,32
»	<i>Inula viscosa</i>	F	72,17				169,21		233,82
»	»	Tronc					66,20		
Fagàcies	<i>Quercus ilex</i>	F	36,94		152,98				382,75
Gramínies	<i>Zea mays</i>	F		791,14					
»	»	Fruit		87,36			32,80		
Lauràcies	<i>Laurus nobilis</i>	F		2.559,00	340,56				
»	»	Tronc		348,13					
Mirtàcies	<i>Eucaliptus globulus</i>	F		2.753,38	363,59				
»	»	Tronc		909,06					
Palmes	<i>Phoenix dactilifera</i>	F			132,03	56,08			
Papilionàcies	<i>Vicia faba</i>	F		553,40			83,30		
Rosàcies	<i>Prunus persica</i>	F	29,33			221,89			

* F = Fulles

b) *Contaminació atmosfèrica per F*

S'ha iniciat aquesta investigació (base d'un treball de Tesi Doctoral) pel problema que la pollució atmosfèrica suposa en els nostres dies.

Un primer contacte amb el Laboratori Municipal de Badalona va fer possible aprofitar-nos de les 9 estacions McLeod de què disposa el municipi distribuïdes en diferents llocs de la topografia urbana. No cal comentar el problema de la pollució a Badalona, tenint en compte la naturalesa de les indústries allí radicades: vidre, ceràmica, polifosfats, etcètera. Així es comprèn fàcilment la presència de F a l'atmosfera.

El control es féu durant els anys 74 i 75 i es va interrompre posteriorment per raons alienes a la nostra voluntat, la qual cosa féu que el treball hagués de replantejar-se de bell nou.

Considerant els accidents per fluorosi en el bestiar que es produïren a la zona asturiana, propera a Pràvia, com a conseqüència de l'existència d'una indústria d'alumini, hem dirigit la nostra atenció al control indirecte de la pollució, per anàlisi dels seus indicadors més definitius segons el nostre judici: les parts aèries dels vegetals (fulles i troncs).

Els nostres resultats responen bé en aquest fàcil supòsit i hem tingut ocasió d'analitzar mostres catalogades a les dues categories següents:

1. *Mostres vegetals de zones contaminades*

Astúries	18 mostres
L'Arboç del Penedès	22 »
Castellar del Vallès	28 »
Mina Berta (el Papiol-Rubí)	23 »
Badalona	11 »
Tibidabo	12 »

2. *Mostres vegetals de zones no contaminades*

Montserrat	22 mostres
------------------	------------

Si bé és lògic pensar que el contingut de F variarà en funció de l'espècie botànica, les xifres trobades (Quadre 1) són un indicatiu clar de la contaminació ambiental.

Pel que fa a les tècniques analítiques seguides aquestes han estat: volumetria de l'ió F amb nitrat de tori, com a indicador alizarin sulfonat sòdic, i determinació mitjançant l'elèctrode específic per a F. La primera tècnica obliga a l'obtenció de cendres alcalines i alliberament de les interferències iòniques (tant catióniques com amòniques) pel conegut mètode de WILLARD i WINTER (destil·lació a pH àcid de les cendres en corrent de vapor d'aigua).⁷

BROM

El brom és un element corrent molt abundant a la naturalesa; ha estat detectat en nombrosos productes vegetals i animals (marins i terrestres), així com en roques, sòls i aigües, variant les xifres segons l'espècie i la localitat.

Malgrat tot, el repartiment del brom en els nostres productes naturals és un camp poc explorat, ja que es tracta de petites quantitats de l'element i, per tant, són escasses les xifres que la bibliografia consigna.^{1, 3, 10}

Potser en part és degut a la poca significació que fins avui s'ha concedit a aquestes petites quantitats en els éssers vivents, i, en bona part, també per manca de mètodes amb suficient sensibilitat o perquè la pràctica dels existents ofereix certes dificultats.

Sota la direcció del professor MORENO MARTÍN arribarem a posar a punt una tècnica original, basada en l'oxidació del ió bromur amb bromat potàssic en presència de fucsina sulfúrica i determinació espectrofotomètrica a 570 nm del compost colorejat format. Llavors decidirem aplicar-la, per tractar d'aclarir tant com fos possible la presència i distribució del brom en els nostres productes. En tots els productes naturals analitzats —raïms, mosts, farines, aigües de beguda i mineromedicinals, fulles de tabac, taronges i llimones (suc)— es va demostrar l'existència de brom. En els que hi és esmentat com a component normal, la xifra trobada fou quasi sempre superior a la consignada a la bibliografia.

L'interès per conèixer el contingut natural de brom en aquests productes és degut a dues raons:

1) El brom inorgànic present als productes vegetals pot provenir tant de l'absorció dels propis bromurs del sòl, com de compostos orgànics bromats, que es fan servir de plaguicides en la fumigació de sòls i plantes. Entre els més freqüents esmentarem el bromur de metil, el dibromocloropropà, el dibromocloropropè, el bromoximil i el bromacil.

S'ha demostrat que les plantes no poden utilitzar el brom orgànic del sòl, però degut al fet que els fumigants són químicament inestables, immediatament després del tractament, sofreixen una biodeshalogenació, i el brom passa a bromur inorgànic, que ja no es pot diferenciar del bromur natural. Per això es suposa que tots dos són absorbits per les plantes de la mateixa manera i per tant la xifra natural de brom es troba incrementada.

2) Coneixent la xifra normal de brom en aquests productes, serà possible dictaminar si un aliment o una beguda ha estat addicionat d'additius orgànics bromats milloradors, antisèptics, emulgents— no permesos, bé perquè són tòxics per ells mateixos, o perquè el seu ús continuat dóna lloc a acumulació a l'organisme podent-hi produir efectes

tòxics però que, malgrat tot, actualment es fan servir amb excessiva freqüència.

El nostre treball es va encaminar aleshores a determinar el brom en diferents productes del mercat (vins, farines, tabac, begudes refrescants a base de suc cítrics) que poden portar incorporats respectivament monobromacètic o derivats seus com a antisèptics, bromat potàsic com a millorador o olis vegetals bromats com a emulgents.

QUADRE 2

<i>Naturalesa de la mostra</i>	<i>Total de mostres analitzades</i>	<i>Xifra normal de Br (p.p.m.)</i>	<i>Xifra de Br trobat</i>
			<i>(p.p.m.)</i> Màxims — Mínims
RAÏMS (províncies de Girona i (Barcelona)	9	1,0 (màx.)	0,525 — 0,131
VINS (blancs, rosats i negres)	50	1,0 (màx.)	17,64 — 0,168
AIGÜES (províncies de Girona, Barcelona, Tarragona i Balears)	61	0,2	3,47 — 0,017
AIGÜES MINERO-MEDICINALS (Caldes de Boí, Caldes de Malavella)	24	—	4,24 — 0,034
FARINA *	106	1,0 — 8,0	4,24 — 0,034
FULLES DE TABAC	4	—	2.750,0 — 1.345,0**
CIGARRETES I CIGARS	124	—	30.249,0 — 107,5**
LLET	67	0,06 — 6,33	7,28 — 0,42
FRUITES CÍTRIQUES (suc)	61	0 — 4,0	3,26 — 0,46
BEGUDES AROMATITZADES	27	—	109,43 — 1,51

* De les 106 mostres de farina, 54 foren subministrades pel Ministeri d'Agricultura (Servicio Nacional del Trigo) i 38 pel Laboratori d'Investigació Cerealista de Barcelona, amb la garantia de ser blat no tractat.

** Les ppm de Br es refereixen a cendres.

Els treballs que sobre aquest tema hem publicat són:

- El brom dels raïms, mosts i vins.¹¹
- El brom de les farines.¹²
- El brom del tabac.¹³
- El brom de la llet.¹⁴
- El brom de les aigües.¹⁵
- El brom dels sucus cítrics i de les begudes refrescants comercialitzades.¹⁷
- El brom de la sang.¹⁶

Creiem que no és ara el moment de fer un comentari detallat de les dades que recullen els treballs suara esmentats, als quals remetem per a qualsevol consulta més àmplia.

Tan sols volem subratllar un cop més el problema de la contaminació d'origen, tan variat, que es tradueix en xifres extraordinàriament altes de brom, com les que reflecteix el quadre 2.

BIBLIOGRAFIA

1. BOWEN, H. J. M.: *Trace elements in biochemistry*. Academic Press, Nova York, 177 pp. (19663).
2. COMAS FONT, M.: *Los vinos catalanes, su contenido en flúor y los métodos para su determinación*. Tesis Doctoral. Barcelona (1975).
3. MONIER-WILLIAMS: *Trace elements in foods*. 2a. edic. (1950).
4. MORENO MARTÍN, F. i DE LA TORRE BORONAT, M. C.: *El contenido de boro y flúor en las uvas y vinos de la provincia de Tarragona*. «Circ. Farm.», 230: 1-16 (1971).
5. MORENO MARTÍN, F. i DE LA TORRE BORONAT, M. C.: *El contenido de boro y flúor en las uvas y vinos de la provincia de Barcelona*. «Circ. Farm.», 234: 85-92 (1972).
6. MORENO MARTÍN, F. i DE LA TORRE BORONAT, M. C.: *Determinación de pequeñas cantidades de boro en vinos de las provincias de Gerona y Lérida*. «Circ. Farm.», 239: 133-148 (1973).
7. MORENO MARTÍN, F., DE LA TORRE BORONAT, M. C. i SERRAT VILARDELL, M.: *Un electrodo específico para la determinación de pequeñas cantidades de ión F.* «Circ. Farm.», 233: 315-331 (1971).
8. O.I.V.V.: *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins*. Office International de la vigne et du vin. Paris (1965).
9. SORIANO, M.: *Periostitis deformans (un nuevo tipo de fluorosis ósea en el hombre: la fluorosis vínica)*. «Rev. Clín. Esp.», XXVI-XCVII (6): 375-388 (1965).
10. UNDERWOOD, E. J.: *Trace elements in human and animal nutrition*. 436 pp. 3a. edición. Academic Press, Nova York, Londres (1971).
11. XIRAU VAYREDA, M. i MORENO MARTÍN, F.: *El bromo de las uvas, mostos y vinos*. «Anal. Bromatol.», XIX (1): 39-44 (1967).
12. XIRAU VAYREDA, M. i MORENO MARTÍN, F.: *El bromo de las harinas*. «Medicamenta (Ed. farmacèutica)», XX (287): 7-15 (1972).
13. XIRAU VAYREDA, M. i MORENO MARTÍN, F.: *El bromo del tabaco* «Anal. Bromatol.», XXI (1): 37-43 (1969).

14. XIRAU VAYREDA, M. i MORENO MARTÍN, F.: *El bromo de la leche*. «Circ. Farm.», 233: 333-340 (1971).
15. XIRAU VAYREDA, M. i MORENO MARTÍN, F.: *El bromo de las aguas*. «Anal. Bromatol.», XXI (3): 223-229 (1969). Soc. Ssp. Bromatol. (CSIC).
16. XIRAU VAYREDA, M. i MORENO MARTÍN, F.: *El bromo de la sangre*. «Medicamenta (Edic. farmacèutica)», XVIII (253): 119-121 (1969).
17. XIRAU VAYREDA, M. i DE LA TORRE BORONAT, M. C.: *El brom dels suc's cítrics i de les begudes refrescants comercialitzades*. «Circ. Farm.» (en premsa).