



V CONGRESO INTERNACIONAL DEL AIRE PURO

5014

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL  
BIBLIOTECA  
AV. PROF. FREDERICO HERMANN JR., 345 CEP 05489 - PINHEIROS  
SÃO PAULO - BRASIL

VALORES DE FLUORURO EN ORINA DE RESIDENTES EN LAS  
ADYACENCIAS DE UNA INDUSTRIA (SP - BRASIL)

Nilda A.G.G. Fernicola  
Fausto Antonio de Azevedo  
Aparecida C. Novaes Moura

ARQUIVO TECNICO

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL  
SÃO PAULO - BRAZIL

1 - INTRODUCCIÓN

Los fluoruros son liberados en la atmósfera por numerosos procesos: fundición de aluminio, operaciones de transformación de fosfatos, combustión de carbón y manufactura del acero, la drillos, azulejos, arcilla y objetos de vidrio (4).

Las fábricas que usan fluoruros, dependiendo del proceso, pueden lanzar en la atmósfera fluor como elemento ( $F_2$ ), fluoruros gaseosos solubles (HF) y polvo de fluoruro soluble (NaF) o insoluble (criolita). El elemento fluor reacciona rápidamente con el vapor de agua del aire formando ión fluoruro ( $F^-$ ). El ácido fluorhídrico puede existir como tal o adsorbido a las partículas que son transportadas por el aire (5).

Pequeñas cantidades de fluoretos son encontradas tanto en el aire de zona rural como en el de zona urbana, habiéndose encontrado concentraciones menores que  $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en el aire de algunas ciudades de EUA (5).

En los alrededores de una fuente de emisión fueron halladas concentraciones de fluoruros superiores a 10 ppb. Niveles de 1 ppb pueden ser detectados a varias millas de distancia del punto de emisión, dependiendo de los vientos (4).

Los patrones de calidad del aire relativos a fluoretos, fueron establecidos en varios estados de EUA, basándose en el daño producido a la vegetación y animales domésticos, habiéndose establecido en Pensilvania un valor límite de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de fluoruros solubles (expresados como HF) para 24 horas, en Montana 1 ppb como HF, en Nueva York 3 ppb como media de 24 horas (3).

ZINGARO (18) hace referencia a lo afirmado por SINGER: "en general una mínima y insignificante redistribución de fluoruro en el ambiente probablemente ocurre debido a la industrialización, quema del carbón, uso de fertilizantes, fluoración del agua y no constituye, de modo alguno, riesgo para la salud.

MARTIN Y JONES, citados por HODGE Y SMITH (6), verificaron que el ingreso de fluoruros en el organismo por vía respiratoria era de 1 a  $4 \mu\text{g}/\text{dia}$  en los residentes en el area central de Londres, en cambio en los habitantes de ciudades altamente industrializadas de Inglaterra, esos valores pasaron para

10 a 40  $\mu\text{g}/\text{día}$ .

Otra vía de ingreso de fluoruros en el organismo es la digestiva, a través del agua y alimentos (15). La ingesta diaria total de fluoruros proveniente de alimentos, bebida y agua adicinada de compuestos fluorados varia entre 2 y 3 mg(6). El estudio de RYE, mencionado por LINCH (9), realizado en trabajadores de una industria de fosfato, sugiere que una vez inhalados los fluoruros gaseosos son absorbidos mas rapidamente que los fluoruros solubles contenidos en el polvo, aunque COLLINGS y cols., mencionado por LINCH (9) hallan que las dos formas son igualmente bien absorbidas a nivel pulmonar.

Despues de absorbidos, los fluoruros tienen un mismo comportamiento en el organismo, independiente de la via de introducción, siendo una parte eliminada por la orina. Exposiciones continuas hacen aumentar la cantidad de fluoruro en los huesos y tambien en la orina.

Después de absorbidas dosis de fluoruros solubles superiores a la normal, 20 a 25% es encontrado en la orina dentro de 3 a 5 horas. Aproximadamente mitad de esta dosis adicional de fluoruro será eliminada en la orina 24 horas después de la absorción (9).

El objetivo del presente trabajo fué el de verificar la incidencia de una fuente fija de emisión de fluoruros en la población residente en los alrededores de la misma a través de los niveles de fluor urinario habiéndose efectuado, por tanto, esa determinación en orina proveniente de los habitantes de esa región como también en la del grupo de personas adultas que constituyó el grupo control.

En ambos grupos fué determinado también el contenido de la creatinina urinaria y la actividad de la fosfatasa alcalina sérica.

## 2 - MATERIAL Y MÉTODOS

### 2.1. - Grupos de población estudiados

El grupo I incluyó 111 individuos adultos, blancos, sanos, de edad media 27 años, que no residían en las cercanías de ninguna fuente fija de emisión de fluoruros ni estaban expuestos ocupacionalmente.

El grupo II estaba constituido por 135 individuos adultos, blancos, sanos, edad media 37 años y al igual que en el caso anterior, no estaban expuestos ocupacionalmente pero residían en las proximidades de una fuente fija de emisión de fluoruros, representada por una fábrica de polvo para el vidriado de piezas de cerámica y de artefactos metalúrgicos, donde se usa fluorita y criolita.

En el momento de la recolección de las muestras fue respondido un cuestionario en el cual constaban datos personales, hábito alimentario, ocupación, origen del agua para beber y origen de los vegetales consumidos.

### 2.2. - Recolección de las muestras

En un recipiente de polietileno, previamente lavado con solución de NaOH y seco, que contenía 0,2g de EDTA fue recolectada la orina de la primera micción del día. Las muestras de sangre fueron obtenidas por punción venosa de los individuos en ayunas utilizando jeringas descartables, mantenidas en baño de hielo, transportadas al laboratorio y separado el suero para su análisis.

### 2.3. - Determinación de fluoruros urinario

Las muestras fueron analizadas según la técnica de NEEFUS y cols. (11), empleando un electrodo específico para fluoruros marca Orion, modelo 94-09A.

### 2.4. - Determinación de creatinina en orina

La creatinina urinaria fue determinada según la técnica de LA ROCCA ROSSI y cols (8), basada en el método

de Folin-Wu.

2.5. - Determinación de la actividad sérica de la fosfatasa alcalina

La medida de la fosfatasa alcalina (ortofosfato monoéster fosfohidrolasa E.C. 3.1.3.1.) fué realizada utilizando el equipo específico para tal determinación de Roche Diagnostica (13).

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL  
BIBLIOTECA

### 3 - RESULTADOS OBTENIDOS

En la tabla 1 son presentados los valores de fluoruro en orina obtenida de individuos de los grupos I y II (subgrupos A y B), expresados en mg de fluoruro por gramo de creatinina y en mg de fluoruro por litro de orina.

En la tabla 2 son mostrados los valores de la actividad de la fosfatasa alcalina expresada en unidades internacionales (UI) por litro de suero.

TABLA 1 - Niveles de fluoruro urinario de los grupos estudiados.

GRUPO	mg F <sup>-</sup> /g creatinina	mg F <sup>-</sup> /l Orina
I (n = 111)	0,09 (±0,05)	0,21 (±0,12)
II (n = 135)	0,33 (±0,18)	0,57 (±0,32)
IIA (n = 66)	0,27 (±0,14)	0,44 (±0,23)
IIB (n = 69)	0,40 (±0,20)	0,70 (±0,33)

TABLA 2 - Actividad de la fosfatasa alcalina sérica de los grupos estudiados.

GRUPO	FOSFATASA(U.I./l)
I (n = 106)	36,4 (±15,5)
II (n = 103)	33,7 (±14,2)
IIA (n = 55)	33,8 (±14,8)
IIB (n = 48)	33,7 (±13,6)

#### 4 - DISCUSIÓN

Un estudio teórico realizado previamente fué necesario para delimitar el área vecina a la industria donde la concentración de fluoruros sería máxima, tomándose en cuenta principalmente la cantidad de fluoruros emitidas por la chimeneas y la dirección predominante de los vientos; posteriormente fueron recogidas muestras de sangre y orina de los habitantes de esa zona, constituyendo estas el grupo IIA. Con la intención de tener un número mayor de determinaciones fueron obtenidas muestras de residentes en una zona también vecina a la fábrica pero no indicada por el estudio de las emisiones como de importancia, estas constituyeran el grupo IIB.

Es recomendable para este tipo de estudio la utilización de orina de 24 hs pero debido a que la obtención de esas muestras es prácticamente imposible, la determinación de fluoruro fué realizada en la orina de la primera micción del día. Es conveniente aclarar que VANDEPUTTE y cols. (14) no registraron diferencias entre los niveles urinarios de muestras de orina provenientes de 24 hs o de una micción.

Los niveles urinarios de fluoruros pueden variar conforme la hora del día, pero cuando son considerados datos obtenidos de orina de una micción para un grupo de individuos, los valores medios obtenidos son suficientemente precisos y pueden ser usados para control en higiene industrial o para el estudio de exposición de grupos de población (12).

Las muestras de orina fueron recogidos en recipientes de polietileno, adicionándose previamente EDTA de manera tal de obtener una concentración de 0,2g/100ml, con el propósito de complejar el calcio y magnesio (11).

Cuando las muestras no fueron analizadas inmediatamente, las mismas fueron conservadas en la heladera a 4°C, con el fin de retardar la acción de las bacterias sobre la urea con consecuente liberación de amoníaco y elevación del pH (11). Paralela a la determinación de fluoruro fué realizada la de creatinina, pues se recomienda que la concentración urinaria de aquel ión sea corregido en relación a la densidad o a creatinina (3,11,17), apesar de que en muchos trabajos los autores expresan los resultados simplemente como mg de

fluoruro por litro de orina.

La determinación de la actividad de la fosfatasa alcalina fué realizada simultaneamente por el hecho de que se ha relatado una disminución de la actividad de esta enzima' en la exposición a fluoruros (3).

La eliminación urinaria de fluoruros constituye un excelente índice biológico de exposición a tal agente, independiente de la vía de absorción y su determinación ha adquirido gran importancia en el campo de la higiene industrial (12).

De acuerdo con IRLWECK y SORANTIN (7), considerando diferentes estudios, el contenido normal de fluoruros en adultos sería alrededor de  $0,32 \pm 0,21$  ppm, para orina.

Basándose en el conocimiento de la relación entre ingreso de fluoruro en el organismo y su eliminación urinaria, BIERSTEKER y cols. (2) concluyeron que la medida del ión  $F^-$  en orina es el mejor parámetro para controlar la exposición ambiental en los niños y que los residentes en las ciudades cuya agua es adicionado fluoruro, eliminan aproximadamente  $1 \text{ mg } F^- / \text{l}$  orina. En las ciudades en que el agua suministrada a la población no es fluorada, la eliminación por orina es de  $0,2$  a  $0,3 \text{ mg } F^-$  por litro de orina.

El valor medio de eliminación diaria de fluoruro en orina, hallado por TAKIZAWA (citado por NAKAAKI (10)) fué  $0,43 \text{ mg/l}$ . NAKAAKI (10) basándose en estudios realizados propuso un valor normal de fluoruros, para la población japonesa, inferior a  $1 \text{ mg/l}$  corrigiendo la concentración para una densidad urinaria de  $1,024$ .

Según ALARY y cols. (1), el valor medio de fluoruro en la orina parece que no es influenciado por ni por el sexo, ni por estados fisiológicos (gravidez, por ejemplo) o uso de dentífricos que contienen fluor.

Fué observado que la eliminación de fluoruro en orina de 24 horas de residentes en las proximidades de una fábrica de esmalte en Ohio, no guardaba relación entre la distancia de sus casas con la industria y los valores variaron entre  $0,35$  y  $2,40 \text{ mg } F^- / \text{día}$  (16).

El estudio estadístico de los resultados obtenidos (análisis de variancia, test F de Snedecor) reveló que los nive

les urinarios de fluoruros en el grupo II, son superiores a los encontrados en el grupo I (control).

Por otro lado se notó una diferencia estadísticamente significativa entre el subgrupo IIA y el subgrupo IIB, habiéndose registrado valores más elevados en este último.

Ninguna muestra del grupo I mostró valores superiores a  $1 \text{ mg F}^-/\text{l}$  orina propuesto como límite por NAKAAKI (10).

Así todo en el grupo II, 16 muestras excedieron tal valor, siendo 2 del subgrupo IIA y 14 del subgrupo IIB. Estos hechos evidencian la exposición de los residentes en la vecindad de la referida industria.

No fueron observadas diferencias en la actividad enzimática de la fosfatasa alcalina entre los grupos estudiados.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALARY, J.; ROCHAT, J.; GROSSET, C. *Fluoride et fluor alimentaire. Ann. Fals. Exp. Chim., Paris, 70(760): 633 - 641, 1977.*
2. BIERSTEKER, K.; ZIELHUIS, R.L.; BACKER DIRKS, O.; VAN LEEUWEN, P.; VAN RAAY, A. *Fluoride excretion in urines of school children living close to and aluminium refinery in the Netherlands, Env. Res., New York, 13: 129 - 134, 1974.*
3. Department of Health, Education and Welfare. *Occupational Exposure to inorganic fluorides, U.S.A., 1975.*
4. GROTH III, E. *Fluoride Pollution. Environment, Washington, D.C., 17(3): 29 - 38, 1975.*
5. HODGE, H.C. & SMITH, F.A. *Air quality criteria for the effects of fluorides on man. Journal of the Air Pollution Control Association, Pennsylvania, 20(4): 226 - 232, 1970.*
6. HODGE, H.C. & SMITH, F.A. *Occupational fluoride exposure, J. Occ. Med., Illinois, 19 (1): 12 - 39, 1977.*
7. IRLWECK, K. & SORANTIN, H. *Die bestimmung des fluo jehaltes in Hair - und serumproben sowie in knochenmaterial mit hilfe einer fluorspezifischen elektrode, Mikrochimica Acta, 25 - 31, 1977 II.*
8. LA ROCCA ROSSI; STRUFALDI, B.; NOGUEIRA, D.M. & HÖXTER, G. *Práticas de Bioquímica Clínica, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, São Paulo, 86 - 92, 1973.*
9. LINCH, A.L. *Evaluation of ambient air quality by personnel monitoring, CRC PRESS. Biol. Monit. for Ind. Chem Exp. Control, Ohio, 40 - 45, 1974.*

10. NAKAOKI, K. On the normal value of urinary excretion of lead, mercury, cadmium and fluoride in Japanese. The Journal of Science of Labour, Japan, 50(12II):893 - 908, 1974.
11. NEEFUS, J.D.; CHOLAK, J. & SALTZMAN, B.E. The determination of fluoride in urine using a fluoride-specific ion electrode. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Ohio (31): 97 - 99, 1970.
12. Organización Mundial de la Salud. Fluoruros y Salud, Ginebra, 1972.
13. ROCHE DIAGNOSTICA, Alkaline Phosphatase, Basle, ed. : October, 1971.
14. VANDEPUTTE, M.; COCK, J.; DRYON, L., VERCRUYSSSE, A.; ALEXANDER, F.; MASSART, D.L. A contribution to the study of fluoride excretion, Clinica Chimica Acta, 75 : 205 - 212, 1977.
15. WALDBOTT, G.L. Chronic fluoride intoxication due to air pollution. Proceedings of the Second International Clean Air Congress. Washington, december 6-11; 1970 Academic Press, NY 1971.
16. WALDBOTT, G.L. Preskeletal fluorosis near an Ohio enamel factory. Veterinary and Human Toxicology, 21(1): 4 - 8, 1979.
17. WEIL, E. Elements de Toxicologie industrielle. Masson, Cie, éditeur, Paris, 6<sup>e</sup> ed., 1975.
18. ZINGARO, R.A. How certain trace elements behave Env. Sci. & Techn., Easton, Pa, 13(3): 282 - 287, 1979.