

ELS ELEMENTS METÀL·LICS COM A ÍNDEX DE CONTAMINACIÓ I LLUR EFECTE SOBRE LA SALUT

MIQUEL de la GUÀRDIA i CIRUGEDA
Departament de Química Analítica
Facultat de Ciències Químiques
Universitat de València. Burjassot (València)

La presència d'elements metàl·lics no és un dels factors més cridaners de la contaminació. Els seus efectes immediats cap a la mortaldat de les espècies animals o els símptomes que produeixen a prop de la salut dels humans no es poden comparar, a cop d'ull, amb els efectes de la contaminació microbiana o l'orgànica. Tanmateix la seva presència als sistemes naturals provoca, amb la seva introducció en les cadenes tròfiques, un mal que no es pot remeiar i que es veu augmentat per l'efecte concentrador que cap a aquestes exerceixen els éssers vius.

A diferència dels compostos orgànics, els metalls no es poden degradar ni biològicament ni químicament. Les substàncies que contenen elements metàl·lics poden ésser alterades, però aquests encara es mantenen, poden ésser transportats per l'aire o per les aigües.

Un dels resultats més greus de la persistència dels metalls és llur amplificació biològica en les cadenes tròfiques. Com a resultat d'aquest procés, els nivells de contaminació als membres superiors de la cadena poden assolir valors molt sovint superiors als que els pertocquen pel medi en el qual viuen, i així, organismes com els musclos (*Mytilus edulis*) actuant com a pura poden arribar a concentrar els elements metàl·lics amb factors de 1400 vegades la del medi per al plom (J.E. PORMAN 1970), 32500 per a l'isòtop estable del zinc i 7500 per al coure (NODDACK 1940).

Dins aquesta tendència dels éssers vius a l'amplificació biològica dels metalls, els éssers humans tendeixen també a acumular-los com ho demostra la prolongada vida mitjana d'aquells a l'organisme. Taula 1 (Oregon State University 1973).

Entre els elements metàl·lics cal distingir aquells que presenten un fort caràcter tòxic dels que tenen un paper important en el funcionament de l'organisme, intervenint directament en processos enzimàtics o com a constituents de compostos d'interès biològic, malgrat que no existeix una clara divisió entre els elements tòxics i oligoelements d'interès biològic, ja que són pocs els que essent tòxics en quantitats apreciables no tenen, a nivell de traces, efectes benèfics sobre l'organisme, i pel contrari, la ingesta de quantitats elevades d'elements que pogueren considerar-se benèfics per a la salut poden provocar trastorns de tot tipus i, així, s'ha manifestat l'efecte dolent que l'ingerir ferro pot exercir sobre el funcionament del fetge.

TAULA 1. *Vida mitjana dels elements metàl·lics a l'organisme humà*

Element	Vida mitjana/dies
Ag	5
Cd	200
Co	9,5
Cr	616
Cu	80
Fe	800
Hg	70
Mn	17
Mo	5
Ni	667
Pb	1460
Sn	35
Ti	320
V	42
Zn	933

TAULA 2. *Contingut màxim d'elements metàl·lics a les aigües de consum humà (a ppb)*

Element	Espanya*	França*	C.E.E.*	O.M.S.*	USA*	Contingut		
						Baix	Alt	Mitja
Cd	—	10	10	10	10	1	20	9,5
Cr	50	—	50	50	50	1	112	9,7
Cu	50	1000	50-3000	1500	1000	1	280	15
Fe	1100	200	100	1000	3000	1	4600	52
Mn	50	100	50	500	50	0,3	3230	58
Pb	100	100	100	100	50	2	140	23
Se	50	50	50	10	10	—	—	—
V	—	—	—	—	—	2	300	40
Zn	5000	5000	5000	5000	5000	2	1183	64

* Dades de l'ordre ministerial 4 setembre (1959).

* J.F. KOPP i R.C. KRONER (1968).

* Regime de l'eau. Journaux officiels ed n.º 1327 (1974. J. RODIER (1975).

Com a conseqüència, dins el que podem anomenar el procés d'emmalaltir, l'interès dels elements metàl·lics és doble; pel seu caràcter ambivalent, d'oligoelements i de productes tòxics i per la seva naturalesa de testimonis de la contaminació, o sia que la seva determinació en els sistemes naturals podria emprar-se per a la prevenció de les malalties.

Pel que fa al darrer aspecte, la majoria dels països han legislat una sèrie de normes en les quals s'especifiquen els nivells màxims permesos tant en productes alimentaris com en aigües.

TAULA 3. Concentració en Pb, Cu i Ca d'anguiles provinents de l'Albufera

Mostra	Conc. en la mostra completa			Conc. al fetge	
	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb
1	14	3,8	—	112	—
2	—	—	—	60	48
3	—	—	—	90	25
4	9,5	1,4	0,4	—	20,6
5	4,3	0,9	0,1	189	44
6	—	1,3	0,1	168	12,5
7*	6,5	1,5	0,2	106	19
8	—	—	—	92	—
9*	4	1,4	0,4	26	8
10*	3,1	1,1	—	3	3,3

* Les mostres 7, 9 i 10 no tenen fetge ni ronyó (que foren analitzats a banda), les altres no tenen fetge.

Tot seguit indiquem a la taula 2 les dades de les legislacions espanyola, francesa i americana, així com les recomanacions de l'O.M.S. i els continguts acostumats a les aigües naturals (MOP 1959; KOPP i KRONER 1962; RODIER 1975. Régime de l'eau, journaux officiels 1974).

Com es pot avaluar són molt diferents els límits de tolerància dels diferents països, i tots ells se situen a nivells de traces.

Ara bé, en aquest nivell al qual acostumadament es troben els elements metàl·lics als sistemes naturals, la seva determinació resulta prou problemàtica, exigint de l'ús de mètodes sofisticats que requereixen instrumentació costosa i que en ocasions consumeixen quantitat de temps.

Tanmateix el problema al qual abans fèiem al·lusió, de l'acumulació dels metalls als éssers vius, pot utilitzar-se per a emprar aquestos com a bioindicadors, havent-se trobat que les dades que proporcionen han estat preferibles fins i tot a les obtingudes dels sediments, i al fet que els últims es veuen sotmesos a eventuals variacions geogràfiques dels nivells de sedimentació i les determinacions d'elements metàl·lics amb aquests presenten una gran dependència de la grandària del gra.

La longevitat dels organismes agafats com a monitors, llur metabolisme i el fet que siga possible acumular metalls, permet utilitzar els seus continguts com a indicadors de la qualitat de l'entorn on viuen. A més, en el cas que els esmentats organismes s'empren per al consum humà, les determinacions realitzades presenten el doble interès d'aportar dades sobre el medi ambient i sobre la seva toxicitat.

Entre els emprats de manera acostumada per a fer estudis de contaminació caldrà destacar els musclos. Aquestos presenten els avantatges del seu caràcter sedentari, i per això les estacions de mostreig queden clarament localitzades i la interpretació dels resultats facilitada, de forma que les dades obtingudes poden emprar-se per tal d'orientar una política de rectificació del contingut en elements metàl·lics als espècimens contaminats i assentant els planters en zones de més baixa pol·lució. En aquest sentit estem portant a terme al nostre departament un estudi sistemàtic sobre la presència de Fe, Cu, Zn, Pb i Cd en musclos de les costes gal·legues.

TAULA 4. Concentració de Cu, Pb, i Cd en òrgans i teixits d'anguila (a ppm)

	Cu	Pb	Cd
Ronyó	69	26,3	—
Fetge	59	7,1	1
Ganyes	47	12,3	22
Raspes	16	6,2	—
Músculs	5,2	1,9	0,1

En uns altres moments, al contrari, seran de més gran interès altres organismes que tot actuant també com a depredadors es moguen per tot l'objecte d'estudi, tot fent un terme mitjà, així, dels continguts presents en aquest.

Nosaltres hem emprat les anguiles (*Anguilla anguilla*) provinents de l'Albufera de València per tal d'estudiar la incidència que sobre aquest ecosistema tenen les nombroses indústries assentades a la zona.

A la taula 3 s'indiquen les concentracions de Cu, Pb, i Cd d'onze mostres provinents del llac (DE LA GUÀRDIA i col., 1982).

Com es pot observar, els continguts dels diferents espècimens, dels diferents elements estudiats, són d'un mateix ordre de magnitud, amb un efecte de concentració al fetge.

L'estudi de la concentració en aquests elements a òrgans i teixits d'una mateixa anguila revela clarament quines són les zones d'acumulació, tal com es pot veure a la taula 4.

Com es pot avaluar, el múscul, que és la part que habitualment es consumeix, conté una proporció relativament baixa en aquests elements, mentres que als teixits depredadors, fonamentalment fetge i ronyó, s'observen continguts elevats.

Aquests resultats mostren que, baldament a l'estudi de la presència de metalls traça a les aigües del llac foren obtingudes concentracions molt baixes, a nivells de ppb (màxims de 13,1 ppb per al Pb, 12,6 ppb per al Cu, 10 ppb per al Cd, segons BEFERULL i DE LA GUÀRDIA 1984, deguts fonamentalment a l'elevat valor de pH d'aquestes aigües (de 8,3 a 10-12) per als diferents punts de mostreig), la irrupció dels elements metàl·lics a l'ecosistema del llac està assolint ja uns nivells preocupants.

Tanmateix, amb l'estudi d'un ecosistema, la determinació dels continguts dels elements metàl·lics a l'aire, l'aigua, i als diferents pisos de les cadenes tròfiques, permet establir el seu gran deteriorament; a més a més proporciona les dades necessàries per a poder calcular la ingesta diària dels individus que hi viuen.

Però fins ací, potser que tal volta s'haja donat una visió pessimista en excés de l'efecte que els elements metàl·lics poden tenir a prop de la salut, i com ja advertim, són pocs els que a qualsevol dosi representen un perill, i pel contrari, en quantitats menudes, quasi tots contribueixen al bon funcionament de l'organisme.

Molts elements metàl·lics: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd i Sn tenen un paper essencial a l'organisme (MERTZ 1981). A banda del Cd i del Sn, dels quals existeixen dubtes sobre el seu paper biològic, cal reconèixer que la inclusió d'elements com Mo, Se, Cr, Ni, V i As no pot menys de sorprendre, ja que no fa tant de temps es consideraven elements tòxics sense més pal·liatius.

A la taula 5 s'indiquen, per a alguns d'aquests elements, la ingesta mitjana diària i les dosis orals tòxiques i el contingut al cos humà.

TAULA 5. *Ingesta diària d'elements metàl·lics i la seva comparació amb les dosis orals tòxiques i el contingut mitjà al cos humà*

Metall	Ingesta mitjana menjar-aigua	(mg/dia) Aire	Dosi oral tòxica	Contingut en el cos
Cd	0, 0,160	0,0074	3	50
Cr	0,245	0,0011	200	1,8
Co	0,390	0,00012	500	1,5
Cu	1,325	0,0114	250-500	72
Fe	15000	0,083	—	4200
Pb	0,300	0,046	—	120
Mn	4,400	0,0288	—	12
Hg	0,025	—	—	—
Mo	0,335	0,0006	—	9,3
Ni	0,600	0,00236	—	10
Ag	0,06-0,08	—	60	1
Sn	7300	0,0006	2000	17
Ti	1,375	0,0014	—	9
V	0,116	0,00916	—	22
Zn	14500	0,0168	—	2300

Com pot veure's, els individus normals en condicions mitjanes ingereixen per via oral proporcions d'aquestos elements que resulten imprescindibles per un bon funcionament dels seus organismes sense alcançar els nivells de toxicitat, i així la National Academy of Sciences (1980) recomana una ingesta mínima diària en elements metàl·lics que varia des de 0,05 a 0,2 mg/dia per al Cr i Se fins a 15 i 18 mg/dia per al Zn i Fe (taula 6).

El paper d'aquestos elements no sempre és ben conegut i en molts casos encara es tenen tan sols dades de la seva funció en organismes animals en els quals s'han pogut detectar seriosos trastorns per la seva deficiència en la dieta.

En general, semblen lligats a processos enzimàtics i el que sorprèn de la seva acció «in vivo» és que, a diferència del que s'observa en ocasions «in vitro», resulta absolutament específica, o sia que els efectes provocats per la deficiència d'un ele-

TAULA 6. *Dieta escaient per a adults*

Element	mg/dia
Fe	10 (homes) 18 (dones)
Zn	15
Mn	2,5-5,0
Cu	2-3
Mo	0,15-0,5
Cr	0,05-0,2
Se	0,05-0,2

ment metàl·lic, tan sols poden ésser previstos o atenuats pel dit element i no per un altre d'anàleg. Aquesta darrera dada constitueix una raó més per a justificar l'esforç per la posada a punt de mètodes d'anàlisi sensibles i selectius per a la determinació de cadascun d'aquests elements. Així, des d'un punt de vista analític es deurién plantejar les següents línies de recerca:

1. Estudi integral dels ecosistemes, relacionant els continguts en aire, aigües i sòls amb els trobats als diferents pisos en les cadenes tròfiques, utilitzant bioindicadors per a afitar millor les zones en funció del grau de pol·lució.

2. La determinació del contingut en elements metàl·lics en productes dirigits al consum humà per a, d'aquesta manera, poder establir l'adequació de les dietes en oligoelements i elaborar estratègies per a la rectificació del contingut en aquests, tant al procés de producció com en el seu eventual procés d'industrialització.

3. Estudiar l'efecte dels ions metàl·lics sobre l'organisme humà, en son triple aspecte d'assimilació, excreció i dipòsit, cercant correlacions entre aquestos tres aspectes i relacionant-los amb els continguts en les dietes.

4. Desenvolupament de mètodes de recuperació d'aquests elements per a aprofitar-los econòmicament i evitar la contaminació.

Tot açò, des d'una perspectiva químic-analítica, obliga a posar a punt mètodes d'anàlisi precisos i exactes, prou selectius i compatibles amb els diferents ordres de concentració i les diferents disponibilitats de mostra i així, mentre als estudis de contaminació, l'anàlisi de les mostres preses constitueix generalment una ínfima part de la mostra per a garantir que aquestes siguén representatives del sistema estudiat, pel que fa a mostres biològiques la disponibilitat és molt restringida i el químic analític deu superar el doble problema que plantegen l'anàlisi de traces i l'anàlisi de micromostres.

Però, a més, una estratègia d'aquest cernell, pot i deu ésser abordada per equips interdisciplinaris de biòlegs, químics analítics, bromatòlegs, tecnòlegs, toxicòlegs i metges que aporten, des de les seves òptiques pròpies, els elements necessaris per a la comprensió global dels fenòmens estudiats.

Bibliografia

- BEFERULL J.B., DE LA GUÀRDIA M. (1984), *Resultats pendents de publicació*.
- DE LA GUÀRDIA M., SALVADOR A., GIL-DELGADO J.A. y GONZÁLEZ J., T.I.T. *Medio Ambiente* (1982), 3 1-2, 51.
- KOPP J.F., KRONER R.C. (1968), *Trace metals in waters of the United States (Federal water pollution control administration)*.
- MERTZ W. (1981), *The essential trace elements*, Science, 213, 1332.
- M.O.P. (1959), ordre ministerial de 4 de setembre.
- NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE (1980), *Recommended dietary allowances Washington D.C.*
- NODDACK J., NODDACK W. (1940), Ark. Zool. 32A (4).
- OREGON STATE UNIVERSITY (1973), *Heavy metals in the environment water resources research institute*.
- PORMAN J.E. (1970), *Marine Pollution by mining operations with particular reference to possible metal-ore mining*. Paper presents to IMCO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IDEA joint group of experts on the scientific aspects of marine pollution held at UNESCO headquartes, Paris, 2-6 mars.
- REGIME DE L'EAU (1975), Journaux officiels ed. n.º 1327.
- RODIER J. (1975), *L'analyse de l'eau*, T 2, 5ª ed., Dunod, Paris.