



DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN ION FLUORURO DE VINOS EMBOTELLADOS DE DISTINTAS DENOMINACIONES DE ORIGEN DE LA COMUNIDAD AUTÓNOMA CANARIA Y DE LA PENÍNSULA

Hardisson A., Rodríguez M.I.; Burgos A.; Álvarez R.; Díaz Flores L.

Área de toxicología. Facultad de medicina y farmacia.
Universidad de La Laguna. Tenerife

INTRODUCCIÓN

El flúor es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, encontrándose indicios de fluoruro en casi todos los alimentos y aguas (OMS, 1972). Asimismo, la riqueza de flúor presente en las aguas es variable, y en los alimentos varía notablemente en relación con el lugar del cultivo de las plantas (Tortuero, 1989). La mayor parte del flúor presente en el organismo se encuentra en los huesos y en los dientes en forma de fluoruro; así una elevada ingestión de fluoruro puede conducir a la aparición de trastornos en la salud humana (fluorosis) y un valor adecuado (1 mg/día) puede ejercer una acción preventiva frente la caries dental (Hardisson y Reyes, 1986; Gómez, 1997). Rincón y Abuin Cabeza, 1990; Pérez Olmos *et al.*, 1990)

El ion fluoruro puede encontrarse de forma natural en pequeñas concentraciones en los vinos, generalmente no superiores a 1 mg/L, límite máximo recomendado por la Oficina Internacional de la Viña y el vino (O.I.V.) (Martínez Rincón y Abuin Cabeza, 1990; Pérez Olmos *et al.*, 1990).

El fluoruro llega al vino a partir del contenido en este anion de las aguas de regadío, de tal manera que cuando aparecen en él concentraciones superiores se puede suponer la existencia de algún tipo de contaminación, bien accidental, con dos fuentes principales. La primera sería la utilización de cubas de cemento de la adición directa de compuestos fluorados como antiséptico o antifermentos, práctica que aunque prohibida en numerosos países se sigue realizando pues se sabe que incluso a diluciones del orden de 1:400 a 1:5000 el fluoruro manifiesta una marcada acción antiséptica (Martín, 1989; Martínez Rincón y Abuin Cabeza, 1990; Hardisson, 1996).

A estas dos fuentes principales hay que añadir, la introducción del uso de la criolita (fluoraluminato de sodio) en Estados Unidos como insecticida para el control de determinadas plagas que afectan a los viñedos. Esta nueva fuente de contaminación, eleva los contenidos de fluoruro en los vinos correspondientes hasta los 3 mg de fluoruro por litro, lo que en principio hace necesario una revisión de vinos inicialmente no considerada con alta concentración en fluoruro. Por lo que hay que señalar la fluorosis vínica descubierta en Barcelona en 1965 (Soriano, 1965). En efecto, un estudio demostró que la etiología de unas "*periostitis deformans*" era consecuencia del consumo de vinos con concentraciones altas de fluoruro. Situaciones como esta requieren no solo de una ingesta elevada de fluoruro, sino también de carencias nutricionales típicas de alcohólicos, por lo que consumidores de vinos fluorados ven favorecido el padecimiento de ese tipo de enfermedades (Soriano, 1965; Hardisson, 1996; Hardisson *et al.*, 1998; Alexandre y Lizama, 1998).

En este trabajo realizamos un estudio de la evolución del contenido en ion fluoruro en vinos embotellados de mayor comercialización en Canarias tanto de la Comunidad Autónoma de Canaria como Peninsulares.

MATERIAL Y MÉTODO

Muestras:

Se procedió al análisis de 79 vinos embotellados de denominación de origen de mayor consumo en Canarias, de los cuales 50 (24 tintos, 17 blancos y 9 rosados) son de la Comunidad Autónoma Canaria y 29 (10 tintos, 10 blancos y 9 rosados) Peninsulares. De estos últimos, de las 10 muestras de vinos tintos dos son vinos de mesa; de los 10 blancos dos son vinos de mesa y de los 9 rosados tres son vinos de mesa.

En la tabla 1 y 2 se presentan las denominaciones de origen detalladas junto al tipo de vino procedentes de la Comunidad Autónoma Canaria y Peninsulares, respectivamente.

Aparatos:

- pH METER GLP 22 CRISON
- Electrodo fluoruro Mettler Toledo (15 215 3000)
- Electrodo de referencia Ag/AgCl CRISON (52-41)
- Agitador magnético AGIMATIC-E (SELECTA)
- Electrodo de pH alta alcalinidad. CRISON (5204)

Reactivos y material:

- Disolución de fluoruro 10^{-2} M
- Ácido ortofosfórico 0,75 M
- Material general de vidrio y plástico para análisis de fluoruro.

Procedimiento:

El método analítico empleado se basa en el método oficial español para el análisis de fluoruro en vinos (BOE, 1977). Este método se fundamenta en la medición del potencial antes y después de la adición de una cantidad conocida de fluoruro, a una mezcla muestra: disolución acondicionadora. Las adiciones se realizan a partir de una disolución de 10^{-3} M en F^{-} .

La disolución acondicionadora utilizada ha sido el ácido ortofosfórico 0.75 M. Hemos tenido en cuenta los trabajos realizados por Martín (1989) y Pérez Olmos *et al.* (1990), donde se hizo un estudio de exactitud y precisión con varias disoluciones acondicionadoras llegando a la conclusión que el ácido ortofosfórico es el que ha ofrecido la mayor precisión y el menor tiempo de respuesta, donde se obtuvo una media de los porcentajes de recuperación de 98.6 y una media de la desviación estándar de los porcentajes de recuperación de 1.29. La proporción volumen muestra: volumen disolución acondicionadora fue de 50:10.



Cálculos:

El cálculo de la concentración de ion fluoruro se realiza aplicando la siguiente fórmula:

$$C_F \text{ (mg/L)} = V_a.C/[V_o.(10^{\Delta E/S} - 1)]$$

Donde V_a y C : son volumen de patrón añadido (ml) y su concentración (mg/L).

V_o : volumen de muestra analizado (ml).

ΔE : incremento de potencial (mv).

S : pendiente del electrodo (mv).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Vinos Canarios:

La concentración en fluoruro de los 50 vinos analizados se presenta en la tabla 1. En la tabla 2 se establecen los datos estadísticos de los mismos con una concentración media de 0,15 mg/L y una desviación estándar de 0,068, estando los valores mínimo y máximo comprendidos entre 0,06 y 0,50 mg/L, respectivamente. De los 50 vinos, 24 son vinos tintos donde se ha obtenido una concentración media de 0,15 mg/L y una desviación estándar de 0,054, siendo los valores mínimo y máximo de 0,06 y 0,28 mg/L. Con respecto a los vinos blancos se han analizado 17 muestras obteniéndose una concentración media de 0,16 mg/L y una desviación estándar de 0,091. Los valores mínimo y máximo fueron de 0,09 y 0,50 mg/L. Asimismo, de los 9 vinos rosados analizados se ha obtenido una concentración media de 0,13 mg/L, una desviación estándar de 0,035 y un valor mínimo y máximo de 0,08 y 0,18 mg/L, respectivamente.

La concentración media mayor la presentan los vinos blancos pero no es una diferencia significativa, respecto a los otros vinos. No se observan concentraciones indicadoras de contaminación, ya que los valores obtenidos se encuentran por debajo de 0,5 mg/L. Los vinos rosados son los que presentan menor concentración media.

Con respecto a los vinos tintos no existe una notable diferencia entre los vinos de la denominación de origen "Tacoronte-Acentejo" y "Valle de La Orotava" que son aquellas denominaciones donde mayor número de muestras se han analizado. Por otro lado sobresale la concentración en los vinos de "Valle de Güimar" y "La Palma", aunque sólo se ha analizado una muestra de cada denominación.

Asimismo, con relación a la concentración media de los vinos blancos según su denominación de origen no se observa gran variación entre ellos, a excepción de los de "Tacoronte-Acentejo" que tienen una media de 0,22 mg/L, un poco superior al resto y también el vino analizado de la denominación de origen "Valle de Güimar" con una concentración media de 0,20 mg/L.

Para los vinos rosados según su denominación de origen, se observa que no hay notable diferencia entre ellos, salvo los procedentes de la denominación de origen "Ycoden-Daute-Isora" que presentan una concentración media de 0,10 mg/L un poco inferior al resto.

El mayor porcentajes de muestras (70%) se encuentran en el intervalo 0,10-0,19 mg/L mientras que un 14% no sobrepasa los 0,09 mg/L, y un 14 % de los vinos analizados están comprendidos en el intervalo 0,20-0,29 mg/L, y solamente un 2% supera los 0,3 mg/L (Tabla 3).

Comparando nuestros resultados con los de otros autores, se presenta en la tabla 4 un resumen de las concentraciones medias encontradas. Así, tenemos que la concentración media obtenida por Pérez Olmos *et al.* (1990) para vinos procedentes de la comarca de Tacoronte-Acentejo e Icod de los Vinos es de 0,20 mg/L, siendo nuestra media un poco inferior, 0,15 mg/L. Asimismo, Martínez Rincón y Abuin Cabeza (1990) obtuvieron una concentración media superior a la obtenida por nosotros, 0,25 mg/L, en vinos de denominación de origen de "Méntrida". Por otro lado, las concentraciones medias de fluoruro obtenidas por Baenst *et al.* (1973), Deschreider y Meaux (1974) y Bernal *et al.* (1979) son similares a las nuestras. Asimismo, Hidalgo *et al.* (1983) y Pérez Olmos *et al.* (1988), obtuvieron unos valores medios entorno a los 0,30 mg/L. Sin embargo, Martín y Brun (1969) obtuvieron un valor medio de 1,39 mg/L concentración muy superior a la encontrada por la mayoría de los autores consultados en la bibliografía

Con respecto al grupo de vinos procedentes de zonas del norte de la isla de Tenerife con alto contenido en fluoruro en sus aguas de abasto (a esta zona pertenecen los vinos de la denominación de origen "Ycoden-Daute-Isora"), hemos analizado tres vinos tintos de dicha zona con una concentración media de 0,09 mg/L, y dos vinos rosados con una concentración media de 0,10 mg/L, por lo que no hay indicios de contaminación a través de las aguas de regadío. Asimismo, Pérez Olmos *et al.* (1990) obtuvieron en esta misma zona contenidos comprendidos entre 0,24 y 0,29 mg/L, valores similares a los obtenidos años mas tarde por Hardisson (1996) y que no son indicativos de ningún tipo de contaminación, ni de adición fraudulenta de flúor al vino con objeto de servir como antiséptico o conservante.

Vinos peninsulares:

La concentración en fluoruro de los 29 vinos analizados se presenta en la tabla 5. En la tabla 6 se establecen los datos estadísticos de los mismos con una concentración media de 0,32 mg/L y una desviación estándar de 0,068, estando los valores mínimo y máximo comprendidos entre 0,22 y 0,46 mg/L, respectivamente. De los 29 vinos, 10 son vinos tintos donde se ha obtenido una concentración media de 0,29 mg/L y una desviación estándar de 0,051, siendo los valores mínimo y máximo de 0,44 y 0,25 mg/L. Con respecto a los vinos blancos se han analizado 10 muestras obteniéndose una concentración media de 0,34 mg/L y una desviación estándar de 0,079. Los valores mínimo y máximo fueron de 0,46 y 0,22 mg/L. Asimismo, de los 9 vinos rosados analizados se ha obtenido una concentración media de 0,32 mg/L, una desviación estándar de 0,061 y un valor mínimo y máximo de 0,45 y 0,23 mg/L, respectivamente

La concentración media mayor la presentan los vinos blancos pero no es una diferencia significativa, respecto a los otros vinos. No se observan concentraciones indicadoras de contaminación, ya que los valores obtenidos se encuentran por debajo de 0,5 mg/L. Los vinos tintos son los que presentan menor concentración media.

Con respecto a los vinos tintos no existe ninguna diferencia entre los vinos de la denominación de origen "Rioja" (se han analizado seis vinos) y "Valdepeñas" (se han analizado dos vinos). Por otro lado, sobresale la concentración obtenida en los dos vinos de mesa analizados (0,36 mg/L). Asimismo, con relación a la concentración media de los vinos blancos según su denominación de origen no se observa gran variación entre ellos, a excepción de un vino de la denominación de origen "Penédes" que tiene una media de 0,46 mg/L.



Para los vinos rosados según su denominación de origen, se observa que no hay notable diferencia entre ellos, salvo los vinos de mesa que presentan una concentración media de 0,38 mg/L un poco superior al resto.

El mayor porcentaje de muestras (62,07%) se encuentran en el intervalo 0,20-0,29 mg/L mientras que un 24,14% están comprendidos en el intervalo 0,30-0,39 mg/L, y solamente un 13,79% supera los 0,4 mg/L (Tabla 7).

Comparando la concentración media obtenida en los vinos canarios y peninsulares se observa que la media es un poco superior en los vinos peninsulares (0,32 mg/L). Asimismo, si comparamos los tipos de vino tinto, blanco y rosado según su procedencia se detecta que los vinos peninsulares tienen una concentración media superior con respecto a los vinos canarios. Sin embargo, en ningún caso aparecen concentraciones superiores a 1 mg/L, por lo que se puede suponer la inexistencia de ningún tipo de contaminación, ni de origen natural (suelos o aguas ricas en flúor) ni accidental (cubas de cemento o uso del fluoruro como antiséptico o antifermendo).

**Tabla 1: Concentración de fluoruro (mg/L) en los vinos analizados
Según tipo y denominación de origen**

Tipo	Denominación de Origen	Conc. F(mg/L)	Tipo	Denominación de Origen	Conc. F(mg/L)
T	EI HIERRO	0.13	B	LA PALMA	0.14
T	YCODEN DAUTE ISORA	0.07	B	LANZAROTE	0.12
T	YCODEN DAUTE ISORA	0.10	B	LANZAROTE	0.17
T	YCODEN DAUTE ISORA	0.11	B	TACORONTE-ACENTEJO	0.12
T	LA PALMA	0.26	B	TACORONTE-ACENTEJO	0.50
T	LANZAROTE	0.12	B	TACORONTE-ACENTEJO	0.15
T	TACORONTE-ACENTEJO	0.20	B	TACORONTE-ACENTEJO	0.22
T	TACORONTE-ACENTEJO	0.17	B	TACORONTE-ACENTEJO	0.13
T	TACORONTE-ACENTEJO	0.08	B	VALLE DE GUIMAR	0.20
T	TACORONTE-ACENTEJO	0.14	B	VALLE DE LA OROTAVA	0.18
T	TACORONTE-ACENTEJO	0.17	B	VALLE DE LA OROTAVA	0.13
T	TACORONTE-ACENTEJO	0.13	B	VALLE DE LA OROTAVA	0.10
T	TACORONTE-ACENTEJO	0.16	B	VALLE DE LA OROTAVA	0.10
T	TACORONTE-ACENTEJO	0.16	B	VALLE DE LA OROTAVA	0.18
T	TACORONTE-ACENTEJO	0.15	B	VALLE DE LA OROTAVA	0.09
T	VALLE DE GUIMAR	0.28	B	VALLE DE LA OROTAVA	0.15
T	VALLE DE LA OROTAVA	0.18	R	EI HIERRO	0.15
T	VALLE DE LA OROTAVA	0.20	R	YCODEN DAUTE ISORA	0.08
T	VALLE DE LA OROTAVA	0.09	R	YCODEN DAUTE ISORA	0.11
T	VALLE DE LA OROTAVA	0.13	R	TACORONTE-ACENTEJO	0.16
T	VALLE DE LA OROTAVA	0.13	R	VALLE DE LA OROTAVA	0.17
T	VALLE DE LA OROTAVA	0.06	R	VALLE DE LA OROTAVA	0.10
T	VALLE DE LA OROTAVA	0.13	R	VALLE DE LA OROTAVA	0.09
T	VALLE DE LA OROTAVA	0.22	R	VALLE DE LA OROTAVA	0.15
B	EI HIERRO	0.12	R	VALLE DE LA OROTAVA	0.18

(T = VINO TINTO; B = VINO BLANCO; R = VINO ROSADO)



TABLA 2: DATOS ESTADÍSTICOS DE LOS VINOS ANALIZADOS

	Media (mg/L)	Max. (mg/L)	Min. (mg/L)	σ	Nº Muestras
TINTO	0.15	0.28	0.06	0.054	24
BLANCO	0.16	0.50	0.09	0.091	17
ROSADO	0.13	0.18	0.08	0.035	9
TOTAL	0.15	0.50	0.06	0.068	50

Max = Máximo; Min = Mínimo; σ = Desviación estándar.

TABLA 3: PORCENTAJES DE MUESTRAS CON CONTENIDOS EN FLUORURO EN LOS SIGUIENTES INTERVALOS

Intervalo	0,0 - 0,09 mg/L	0,10 - 0,19 mg/L	0,20 - 0,29 mg/L	> 0,30 mg/L
% de muestras	14	70	14	2

TABLA 4: RESULTADOS OBTENIDOS POR OTROS AUTORES CONSULTADOS

AUTORES	Conc. Media F - (mg/L)	s (mg/L) . 10 ⁻²
Martín y Brun (1969)	1.39	-
Moreno et al. (1971)	0.83	-
De Baenst et al. (1973)	0.17	-
Deschreider y Meaux (1974)	0.18	-
Bernal et al. (1979)	0.13	-
Hidalgo et al. (1983)	0.31	2.90
Pérez Olmos et al. (1988)	0.28	1.41
Pérez Olmos et al. (1990)	0.20	7.70
Martínez Rincón y Abuin Cabeza (1990)	0.25	-
Hardisson (1996)	0.20	5.80



**TABLA 5: CONCENTRACIÓN DE IÓN FLUORURO (mg/L)
DE LOS VINOS PENINSULARES ANALIZADOS**

Tipo	Denominación de origen	Conc. F	Tipo	Denominación de origen	Conc. F
Tinto	RIOJA	0,25	Blanco	RIOJA	0,37
Tinto	RIOJA	0,26	Blanco	RIOJA	0,46
Tinto	RIOJA	0,27	Blanco	VALDEPEÑAS	0,22
Tinto	RIOJA	0,28	Blanco	VINO DE MESA	0,28
Tinto	RIOJA	0,28	Blanco	VINO DE MESA	0,38
Tinto	RIOJA	0,29	Rosado	CATALUNYA	0,29
Tinto	VALDEPEÑAS	0,27	Rosado	PENEDÉS	0,27
Tinto	VALDEPEÑAS	0,27	Rosado	RIOJA	0,29
Tinto	VINO DE MESA	0,28	Rosado	RIOJA	0,29
Tinto	VINO DE MESA	0,44	Rosado	RIOJA	0,36
Blanco	CATALUÑA	0,37	Rosado	VALDEPEÑAS	0,23
Blanco	PENEDÉS	0,46	Rosado	VINO DE MESA	0,32
Blanco	RIOJA	0,24	Rosado	VINO DE MESA	0,36
Blanco	RIOJA	0,28	Rosado	VINO DE MESA	0,45
Blanco	RIOJA	0,33			

TABLA 6: DATOS ESTADÍSTICOS DE LOS VINOS ANALIZADOS

	Conc. (mg/L)	Media	V. Max (mg/L)	V. Min. (mg/L)	D. Estandar	Nº Muestras
TINTO	0,29	0,44	0,25	0,0514	10	
BLANCO	0,34	0,46	0,22	0,0799	10	
ROSADO	0,32	0,45	0,23	0,0607	9	
TOTAL	0,32	0,46	0,22	0,0685	29	

**TABLA 7: PORCENTAJES DE MUESTRAS CON CONTENIDOS
EN FLUORURO EN LOS SIGUIENTES INTERVALOS**

Intervalo	0,0 - 0,19 mg/L	0,20 - 0,29 mg/L	0,30 - 0,39 mg/L	> 0,40 mg/L
% de muestras	0,00	62,07	24,14	13,79



BIBLIOGRAFÍA

- ALEXANDRE JL y LIZAMA V. (1998). Factores que intervienen en la composición de un vino. *Alimentaria*. 297, 141-146.
- BOE (1977). Orden Ministerial del 31 de julio de 1977. Método oficial español de análisis de fluoruro en vinos.
- DE BAENST G, MERTENS J AND VANDENWINKER P. (1973). Détermination de l'ion fluorure dans le vin, par potentiométrie. *J. Pharm. Belg.* 28 (2), 188-194.
- DESCHREIDER A and MEAUX R. (1974). Détermination du fluore dans les vins et les eaux minérales naturelles au moyen d'une électrode ionique spécifique. *Rev. Ferment. Ind. Aliment.* 28, 150-156.
- HARDISSON A, REYES JF. (1986). Estudios de los contenidos en ion fluoruro en dos zonas endémicas de fluorosis dental de las Islas Canarias. *Alimentaria*, 177, 43-48.
- HARDISSON A, RODRIGUEZ I, BURGOS A, De BONIS A. (1998). El flúor: aspectos bromatológicos y toxicológicos. *Rev. Higia*, 16, 5-9.
- HARDISSON A. (1996). Proyecto de investigación de la Consejería de Sanidad y Consumo titulado "Estudio de las concentraciones de fluoruro en aguas y vinos de las Islas Canarias. Evaluación de los efectos toxicológicos de su consumo". Resolución de 26 de agosto de 1996. Boletín Oficial de Canarias (Miércoles, 18 de septiembre de 1996), nº 119, 8619-8623.
- MARTIN C and BRUN S. (1969). Le dosage du fluor dans les vins. *Trav. Soc. Pharm. De Montpellier* 29 (3), 161-167.
- MARTIN M.. (1989). Determinación potenciométrica de fluoruro en bebidas alcohólicas y analcohólicas. Tesina de Licenciatura. Facultad de Farmacia. Universidad de La Laguna.
- MARTIN M.. (1989). Determinación potenciométrica de fluoruro en bebidas alcohólicas y analcohólicas. Tesina de Licenciatura. Facultad de Farmacia. Universidad de La Laguna.
- MARTINEZ RINCON MC y ABUIN CABEZA LM (1990). Flúor en vinos de denominación de origen Métrida. *An. Real Acad. Farm.* 56, 279-282.
- GOMEZ MG. (1997). Estudio epidemiológico de la salud bucodental en la población escolar de Canarias. Tesis doctoral. Facultad de medicina. Universidad de La Laguna.
- MARTINEZ RINCON MC y ABUIN CABEZA LM (1990). Flúor en vinos de denominación de origen Métrida. *An. Real Acad. Farm.* 56, 279-282.
- OMS (1972). Fluoruros y salud. Ginebra. (Organización Mundial de la salud, Serie de Monografías N° 59).
- PEREZ OLMOS R, ALCORTA JC, ELIAS I and COSTA-LIMA JLF. (1988). Determinación de las fluoruros en vinos e cervezas con electrodos selectivos de iones. *Rev. Port. Farm.* (in press).
- PEREZ OLMOS R, HARDISSON A, ELLIAS M, RIOS R y MARTIN M. (1990). Determination of fluoride in Tenerife wines. Comparative study of conditioning solutions. *Belgian Journal of Food Chemistry and Biotechnology*. 45 (6), 208-213.
- SORIANO M. (1965). Periostitis deformans. *Rev. Clínica Española.*, XCVII (6), 375-388.
- TORTUERO F. (1989). Nuevos elementos-traza esenciales en nutrición animal. *Avances en alimentación y mejora animal*. 29 (3), 118-120.