

Formaldehido

Toxicología e impacto ambiental



Beca Fundación MAPFRE - 1984

D. ENRIQUE GONZALEZ FERRADAS
*Licenciado en C. Químicas.
Higienista Industrial. Instituto Nacional
de Seguridad e Higiene en el Trabajo.*

En el bienio 1978-1980 el Chemical Industries Institute of Toxicology de EE. UU. llevó a cabo un estudio toxicológico con ratas Ficher 344 y ratones B6C3F1, consistente en someterlos a varios niveles de concentraciones de formaldehido en aire durante dilatados períodos de tiempo, detectándose la aparición de

carcinomas nasales en porcentajes estadísticamente significativos, sobre todo en la primera especie citada (1, 2). La comunidad científica internacional admite como posible cancerígeno humano cualquier sustancia capaz de producir la enfermedad en alguna especie animal; por el contrario, en los diferentes estudios epidemiológicos

realizados sobre poblaciones humanas sometidas a la presencia ambiental del compuesto, no se han detectado evidencias que confirmen lo anteriormente preconizado, suscitándose un especial interés por el tema, cuya polémica ha enfrentado criterios opuestos entre sectores científicos, industriales, administrativos, y consumidores, en diversos países industrializados.

Por lo anterior, se ha juzgado de interés realizar una recopilación estructurada de lo publicado sobre el tema, recogida en una amplia monografía editada por Fundación MAPFRE (3), incluyendo las propiedades del compuesto, utilización industrial, impacto ambiental, toxicología, y los principales métodos analíticos para su determinación en aire publicados hasta ahora. Se pretende aquí esbozar algunas de las cuestiones estudiadas.

CARACTERÍSTICAS Y UTILIZACIÓN INDUSTRIAL

El formaldehído es un gas incoloro, de olor picante e irritante a concentraciones superiores a 1 ppm, que se polimeriza a temperaturas inferiores a 80° C originando un sólido blanco cuya composición química corresponde al polioximetileno. En la tabla I se recogen algunas de las propiedades físicas de mayor interés.

La obtención se lleva a cabo por oxidación de metanol, proceso catalizado con plata metálica u óxidos metálicos:

El producto se comercializa en disolución acuosa, aditivado con metanol que disminuye la tendencia del formaldehído a polimerizarse, siendo la concentración más común próxima al 37% en peso, o también como paraformaldehído, sólido polimérico que se descompone en el monómero por calentamiento.

La capacidad mundial de producción es de 4,7 millones de toneladas (MM Tm), con un consumo estimado en 2,8 MM Tm (5). En 1984 se produjeron en España 106.000 Tm (6) que lo sitúa entre los primeros productos orgánicos de base.

Sus numerosas aplicaciones lo hacen difícilmente sustituible; el compuesto se utiliza como desinfectante o aditivo en otros productos —abonos, fluidos de embalsamar, tratamiento de tejidos y curtidos, reveladores fotográficos, baños electrolíticos, etc.—, sirve de base para la síntesis de importantes derivados —ácido etilendiaminotetracético, pentaeritrol, hexametilentetramina, metacroleína, metilendianilina, trimetilolpropano...— y, fundamentalmente, como monómero para la fabricación de resinas amínicas (de urea y melamina), fenólicas (Resole y Novolak) y poliacetales. Respecto a este último grupo cabe destacar su empleo en la fabricación de aglomerados de madera, contrachapados, laminados plásticos, resinas para textiles y papel, aislamientos térmicos en edificaciones, productos base para moldeo, componentes de pinturas, resinas de compactación en metalurgia y minería, productos combustibles, etc.

Numerosos productos de consumo contienen resinas derivadas del formaldehído en los que la polimerización no se produce totalmente, por lo que ciertas cantidades del monómero permanecen sin reaccionar, produciéndose su difusión y emisión paulatina, a veces durante dilatados periodos de tiempo.

La problemática más significativa se manifiesta en las industrias donde se utilizan resinas o productos a elevadas temperaturas.

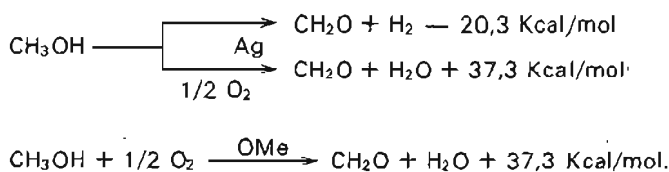


TABLA I
ALGUNAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL FORMALDEHIDO (4)

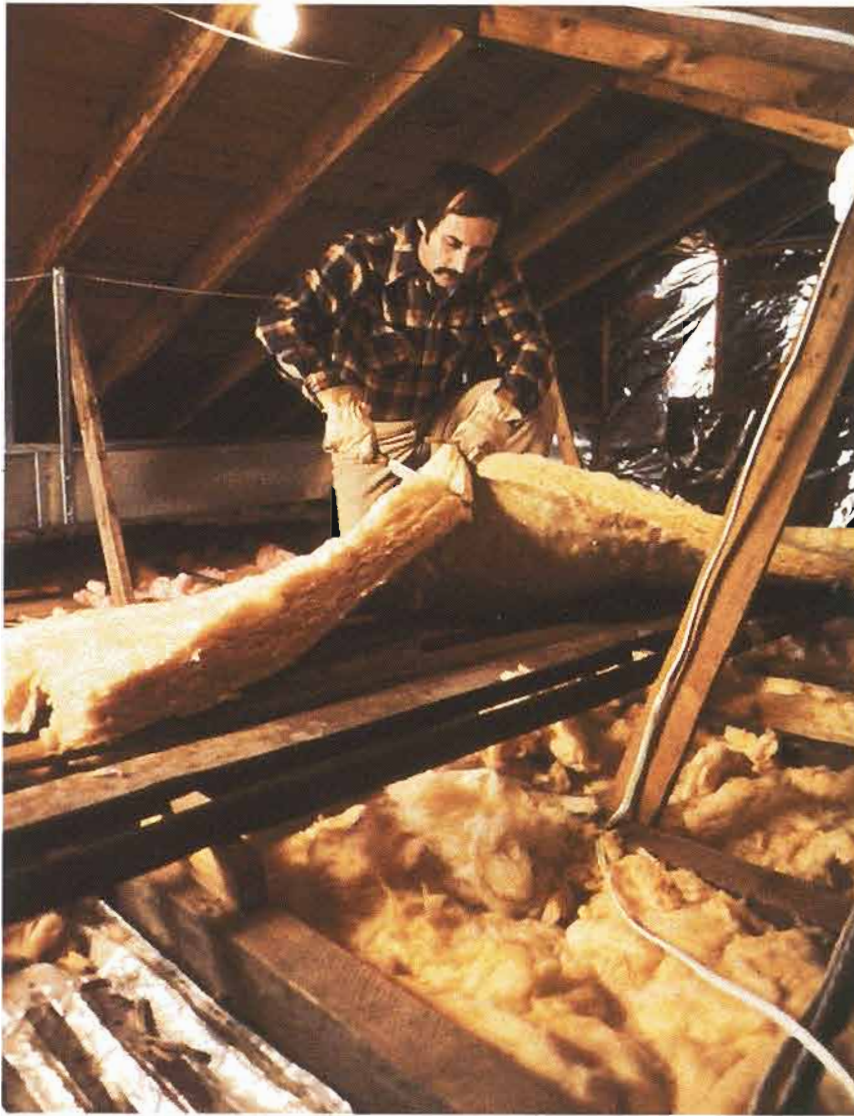
Peso molecular: 30.03 gr./mol
Densidad respecto al aire: 1.075
Temperatura de ebullición a presión atmosférica: —19° C
Temperatura de solidificación: —118° C
Calor de combustión: 8.46 cal/mol °K (a 25° C)
Temperatura de autoinflamación: 430° C
Límites de inflamación en aire:
Inferior = 7% en volumen
Superior = 73% en volumen

PRESENCIA AMBIENTAL: PROBLEMÁTICA HIGIENICA Y METODOS DE CONTROL. AMBIENTES EXTERIORES

La presencia de formaldehído en aire ambiente puede producirse por vía natural, como consecuencia de la actividad vegetal, emisiones de incendios forestales, por oxidación fotocatalítica de metano (7) o, de mayor interés, como subproducto de actividades humanas.

En áreas urbanas, los focos de emisión más representativos son los siguientes:

1. Combustiones incompletas procedentes de motores de combustión interna, sobre todo los que utilizan gasolina, con emisiones estimadas entre 40 y 170 mgr./Km. y concentraciones de 12,5 a 37,5 mgr./m³ (8, 9).



2. Incineración de residuos urbanos —con emisiones próximas a 40 gr. de $\text{CH}_2\text{O}/\text{Tm}$ de combustible— o vegetales —2,3 gr. de $\text{CH}_2\text{O}/\text{Tm}$ — (10).
3. Plantas de producción de energía: La emisión es función del tipo de combustible empleado —de 1,2 a 54 gr. de $\text{CH}_2\text{O}/\text{Tm}$ de combustible (11).
4. Por actividades industriales, principalmente referidas a las plantas de producción del producto o aquellas que procesan o manipulan resinas —aglomerados de madera, textiles, papel, metalúrgicas, etc.
5. Una fuente indirecta se produce como consecuencia de la degradación oxidativa de los hidrocarburos presentes en la atmósfera —gases de escape de automóviles, plantas de producción de

energía, refinerías y plantas petroquímicas, entre otras.

AMBIENTES INTERIORES NO LABORALES

Como se indicó anteriormente, numerosos productos de consumo contienen resinas derivadas del formaldehído en los que la polimerización no se produce totalmente, por lo que ciertas cantidades del monómero permanecen sin reaccionar, produciéndose su difusión y emisión paulatina, a veces durante dilatados períodos de tiempo. De todos ellos caben destacar:

1. Aglomerados de madera utilizados en la fabricación de muebles u otros materiales de construcción.
2. Barnices y pinturas utilizadas en el acabado de muebles.

3. Adhesivos utilizados en la adaptación de moquetas y parquet.
4. Aislamientos de espumas de urea-formaldehído. La inadecuada utilización de este sistema —formulación incorrecta, equipos defectuosos, o inexperiencia del aplicador— ha dado origen a numerosos problemas. En la actualidad la incorporación de aditivos y el perfeccionamiento de las técnicas de inyección permiten obtener aislamientos de excelente calidad sin emisiones detectables.
5. Otras fuentes potenciales están constituidas por el humo de cigarrillos, tejidos tratados con resinas que mejoran la calidad y resistencia a la formación de arrugas, estufas de calefacción, y descomposición de aceites alimenticios.

AMBIENTES LABORALES

Sin duda, la población laboral es la más afectada, bien por la presencia ambiental del compuesto o por contacto directo con productos que lo contienen. La problemática más significativa se manifiesta en las industrias donde se utilizan resinas o productos a elevadas temperaturas; así, se producen importantes emisiones durante el curado de resinas —aglomerado, impregnación de textiles y papel, moldes de arenas utilizados para la fabricación de piezas metálicas, etc.— en unidades de síntesis de derivados, sobre todo durante las operaciones de carga y descarga de los reactores, en el moldeo de resinas plásticas, almacenamiento de productos acabados, operaciones de desinfección y embalsamado, etc.

Los niveles de concentraciones legales o recomendados en los países industrializados son muy diferentes (3), algunos de los mismos se indican en la tabla II.

MÉTODOS DE CONTROL HIGIENICO

Las actuaciones recomendadas por la Higiene Industrial para eliminar o reducir los riesgos derivados de la manipulación o presencia ambiental de compuestos químicos se establecen en tres niveles:

- Sobre el foco o producto.
- Sobre el ambiente.
- Sobre los individuos.

TABLA II
CONCENTRACIONES DE INMISION DE FORMALDEHIDO EN AMBIENTES
LABORALES PROPUESTAS EN DIVERSOS PAISES

<i>País</i>	<i>Año</i>	<i>Concentración ppm</i>	<i>Observaciones</i>
Alemania (R. F.)	1980	1	Conc. promedio
Bélgica	1978	2	Conc. techo
Dinamarca	1983	0,32	Propuesto
España (nota 1)	1962	5	Conc. techo
Francia	1982	2	Conc. techo
URSS	1983	0,4	Conc. techo
EE. UU. (OSHA)	1976	3	Conc. promedio
		5	Conc. techo
		10	Conc. pico (30 min.)
EE. UU. (ACGIH)	1985	1	Conc. techo

Nota 1.— En 1984 se han dictado normas para la aplicación de espumas aislantes de urea-formaldehído en el interior de viviendas (12, 13), especificándose las concentraciones máximas.

La ventilación por extracción localizada es la técnica más utilizada para controlar "in situ" las emisiones, aunque la eficacia de la misma depende del diseño del sistema y características de la operación.

En cuanto a los primeros, se ha prestado especial atención al desarrollo de aditivos que añadidos a las resinas disminuyen las emisiones de los monómeros constituyentes. La gama de compuestos o formulaciones es muy amplia —sulfitos, silicatos, hidróxidos, lignosulfonatos, polímeros, derivados de la urea, amidas...—. Asimismo se han propuesto procedimientos o aditivos para su aplicación sobre los productos acabados —tratamientos térmicos, recubrimientos plásticos, impregnación con disoluciones...— que tratan de evitar la evolución posterior de los monómeros (3).

La ventilación por extracción localizada es la técnica más utilizada para controlar "in situ" las emisiones, aunque la eficacia de la misma depende del diseño del sistema y características de la operación.

Los principales sistemas de actuación sobre el personal laboral engloban desde el aislamiento de los mismos en cabinas presurizadas con aire exterior, hasta la protección personal —dérmica y respiratoria—. La información, el entrenamiento y los reconocimientos médicos son otras técnicas auxiliares útiles.

PROCEDIMIENTOS DE DEPURACION DE EMISIONES

Actualmente se dispone de sistemas de depuración de los efluentes gaseosos basados en operaciones de absorción, interacción gas-sólido y procesos catalíticos. En los primeros se utilizan disoluciones acuosas de sustancias capaces de reaccionar con el contaminante de interés —hidró-

xido y sulfato amónico, urea, hipocloritos, etc.—, formando sustancias estables que permanecen en la fase líquida; son destacables aquellos sistemas en los que el fluido de lavado resulta aprovechable o susceptible de fácil regeneración, evitándose así la emisión de efluentes líquidos contaminados.

Los procedimientos de interacción gas-sólido engloban los basados en la absorción física —zeolitas, carbón activado, alúmina— y aquellos en los que el sólido sirve de soporte a compuestos activos —ácidos, oxidantes u otras sustancias capaces de reaccionar con el contaminante.

Los catalizadores más utilizados son metales —platino, paladio, cobre— o cloruro u óxidos metálicos soportados sobre sólidos de elevada superficie específica. Comparativamente, su mayor coste inicial puede quedar compensado por la superior capacidad de tratamiento, permitiendo la oxidación del compuesto a dióxido de carbono.

TOXICOLOGIA

El formaldehído es un compuesto presente en el espacio interestelar asociado a las nubes de polvo inorgánico, existiendo fundadas razones para suponer que ha jugado un papel clave en la síntesis abiótica de compuestos bioquímicamente importantes. En los animales superiores participa en numerosas rutas bioquímicas propiciando la génesis de la purina, timina, histidina y serina (14), así como el metabolismo de los lípidos (15). Por ello, a pequeñas dosis no está considerado tóxico, siendo rápidamente metabolizado a ácido fórmico, con el

concurso de la glutatona y la enzima formaldehído (deshidrogenada). Heck y cols. (16) han comprobado que la eliminación de los metabolitos —dióxido de carbono y ácido fórmico— en ratas expuestas a 0,63 y 1,3,3 ppm en aire, marcado con ¹⁴C, se lleva a cabo por vía respiratoria, 40%; urinaria, 17,5% y heces, 4,2%.

Dada la capacidad de reaccionar con el grupo amino puede condensarse con aminoácidos, proteínas, RNA y DNA, en el último caso puede progresar hacia formas irreversibles y provocar mutaciones.

EFFECTOS SOBRE ANIMALES

La toxicología sobre animales de experimentación ha sido ampliamente estudiada, investigándose los efectos agudos y crónicos. Por vía respiratoria la LC₅₀ para ratas está situada en 813 ppm y 30 minutos (17), y para ratones y gatos se verifica a 815 ppm y 3 minutos (18), produciéndose fuerte irritación, disnea, vómitos, hiperplasia y metaplasia celular en tráquea y bronquios, y edemas pulmonares.

Los efectos crónicos o subagudos observados son muy diversos, dependiendo de la especie animal, condiciones de la experimentación, y parámetros investigados. En general, sobre roedores se observa disminución de la tasa respiratoria, pérdida de peso, irritación del tracto respiratorio, ulceraciones y necrosis nasal y traqueal (19-21). En monos, cuya extrapolación al hombre resulta más conveniente, no se observan efectos a 0,2 y 1 ppm durante 22 horas/día, 7 días/semana y 26 semanas, pero a 3 ppm se ha detectado metaplasia escamosa en la mu-



cosa nasal, ronquera y descarga nasal (19).

Se han publicado algunos efectos teratogénicos y embriotóxicos del formaldehído y otros productos derivados del mismo. Para el primero, en las condiciones de las experimentaciones, no existen evidencias de efectos teratogénicos, pero se detecta embriotoxicidad cuando las dosis resultan letales para las hembras gestantes (22, 23). La hexametilentetramina presenta efectos embriotóxicos, mientras que la hexametilfosforamida no parece provocar ninguna sintomatología especial por vía oral o respiratoria, al menos con las dosis ensayadas.

Es de interés destacar el incremento del nivel endógeno de colesterol y triglicéridos observados por Basmadzheva (24) en ratas sometidas a bajas concentraciones de formaldehído, respuesta detectada también en el hombre (25).

EFFECTOS SOBRE LOS SERES HUMANOS

El límite olfativo del compuesto depende del estado funcional, cambios bruscos de concentraciones, o presencia de otras sustancias; en general, para la práctica totalidad de la población el límite está situado en 1 ppm, aunque personas muy sensibles lo pueden detectar a 0,05 ppm.

Los efectos más conocidos y estudiados se refieren a la irritación del tracto respiratorio y mucosa ocular —como consecuencia de la elevada solubilidad en agua— así como la potenciación de procesos asmáticos y dermatopatías (8).

El umbral de irritación de nariz y gar-

Dada la capacidad de reaccionar con el grupo amino puede condensarse con aminoácidos, proteínas, RNA y DNA, en el último caso puede progresar hacia formas irreversibles y provocar mutaciones.

ganta en personas no sensibilizadas se sitúa en 1,2 ppm; de 2 a 3 ppm la irritación es molesta y punzante, y de 4 a 5 ppm se considera que no deben tolerarse para períodos superiores a 30 minutos, pudiendo verse afectado el tracto respiratorio inferior.

Existe escasa documentación sobre la incidencia en la génesis de procesos asmáticos (26), pero, por el contrario, se considera potenciador de los mismos a través del aumento de reactividad de las vías respiratorias inferiores (27, 28).

La presencia ambiental del compuesto causa irritación de la mucosa ocular, aunque con efectos inferiores a los provocados en las vías respiratorias altas. Por el contrario, los accidentes de salpicaduras de formalina sobre los ojos pueden ser muy graves, habiéndose descrito algunos casos de pérdidas de visión (29).

La manipulación de resinas o disoluciones que contengan el producto puede provocar irritaciones cutáneas y

dermatosis alérgica de contacto (30), detectándose incluso en personas que han utilizado cremas que lo contienen como conservante. En estudios epidemiológicos sobre poblaciones laborales que manipulaban resinas se han constatado dermatopatías que, en algunos casos, afectaban hasta el 75% de la población (31).

La capacidad teratogénica, embriotoxicidad, trastornos neuropsíquicos —somnolencia, molestias durante el sueño, ansiedad, falta de atención...— son otros efectos estudiados, pero las relaciones causas-efectos no han sido suficientemente comprobadas. Aunque muy infrecuentes, se han producido ingestiones accidentales de disoluciones de formalina cuyos efectos dependieron del volumen ingerido, concentración, rapidez y eficacia del tratamiento médico. La reaccionabilidad del producto origina, en los casos menos graves, fuertes dolores gastrointestinales y manifestaciones alérgicas y, en los más graves, corrosión del aparato digestivo, pérdida de conciencia, colapso vascular, neumonía, nefritis y muerte (32, 33).

ESTUDIOS EPIDEMIOLOGICOS: CARCINOGENESIS

Se han publicado numerosas proyecciones —controladas o no— sobre poblaciones generales o laborales (3) cuyas conclusiones confirman lo anteriormente indicado en cuanto a las características irritantes y dermatotóxicas del producto. A raíz de los resultados publicados en 1980 por el Chemical Industries Institute of Toxicology de EE. UU. —sobre la aparición de carcinomas en animales de experimentación, citado en la introducción de este trabajo—, se realizaron varios estudios sobre poblaciones laborales sometidas a la presencia ambiental del compuesto durante dilatados períodos de tiempo, cuyos objetivos están polarizados a discernir la carcinogénesis del mismo, utilizando como control poblaciones no expuestas. En ningún caso se detectaron índices de mortalidad por enfermedades respiratorias —cancerígenas o no— superiores a la media de las poblaciones de referencia. Aunque Walrath y Fraumeni (34) encuentran excesos de mortalidad por cáncer de piel entre embalsamadores —PMR = 253—, no se ha confirmado en los demás estudios realizados. Levine y Cols. (35) observan en empleados de pompas fúnebres alguna

incidencia superior a la media en cuanto a enfermedades del aparato digestivo —SMR = 197—, fundamentalmente cirrosis hepáticas, que asocian a problemas de alcoholismo. Las prospecciones llevadas a cabo sobre colectivos asociados a la fabricación de formaldehído no han detectado anomalías significativas (36, 38). Desde el punto de vista científico se han discutido los mecanismos —genético o epigenético— a través de los que pueden generarse los carcinomas detectados en los animales investigados; aunque algunos autores preconizan como más probable el mecanismo epigenético, las opiniones más generalizadas apuntan hacia una actuación múltiple, genética y epigenética, pero, en cualquier caso, parece admisible la existencia de una dosis de seguridad, por debajo de la cual no se inicia la mutagénesis, esta suposición está apoyada en las siguientes evidencias experimentales:

1. El compuesto es un endógeno, vital para numerosos procesos bioquímicos.
2. Los seres vivos, fundamentalmente mamíferos, disponen de mecanismos de defensa capaces de metabolizar el compuesto.
3. En las ratas sometidas a 0,5 y 2 ppm durante 6 horas/día, 5 días/semana y 24 meses, seguido de un período de observación de 6 meses —sin exposición—, se aprecia la aparición de displasia epitelial y metaplasia escamosa en la mucosa nasal, pero en ningún caso se detecta actividad cancerígena. La aparición de carcinomas tiene lugar a niveles de 5,6 ppm —2 casos, que representan algo menos del 1% de la población ensayada— y, sobre todo, a 15 ppm —103 casos, algo más del 40% de la población.
4. Las experiencias llevadas a cabo hasta ahora para discernir si el producto puede considerarse iniciador, promotor o cancerígeno total por aplicaciones cutáneas en ratones, no han resultado positivas (39, 40); sólo parece existir una ligera posibilidad de que sea promotor (39).

En definitiva, la respuesta a la cuestión de si el formaldehído es o no un cancerígeno humano no puede ser concluyente; sin embargo, la falta de evidencia epidemiológica y los resultados encontrados en las investigacio-

nes con animales realizados hasta ahora, parece indicar que si lo fuera podría existir una frontera de seguridad.

DETECCION DEL COMPUESTO EN AIRE

Se dispone de una amplia gama de métodos de captación y análisis para la determinación cuali y cuantitativa del compuesto en aire, que abarcan desde las técnicas clásicas —espectrofotometría de absorción, fluorimetrías, polarográficas...— hasta las más recientes —cromatográficas, quimioluminiscentes, microondas...—. Los equipos de lectura directa más conocidos están basados en técnicas espectrofotométricas y electroquímicas. Entre los primeros, el más utilizado es un instrumento basado en el método de la pararosanilina (41) —CEA 555—, disponiéndose también de un equipo similar que utiliza el procedimiento de la acetil-acetona (42); en ambos casos el aire se hace borbotear en frascos, donde el contaminante queda retenido por absorción y, a continuación, se le hace reaccionar con los reactivos adecuados originándose una coloración cuya absorbancia —medida con un espectrofotómetro incorporado al equipo— resulta proporcional al compuesto captado.

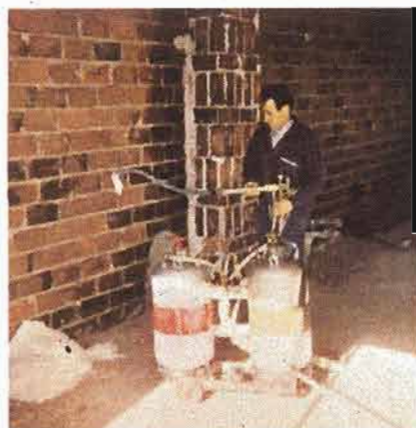
El instrumento electroquímico más conocido es el Formaldemeter (43), constituido por un electrodo sensible al analito y otro al oxígeno del aire; la oxidación del compuesto da origen a una diferencia de potencial proporcional a la concentración del mismo en aire —en el rango comprendido entre 0,3 y 10 ppm.

Los procedimientos más utilizados son los basados en la recogida de muestras y posterior análisis en laboratorios especializados.

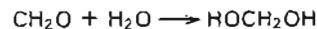
Se han propuestos numerosos sistemas de toma de muestras: frascos borboteadores, captadores pasivos por difusión y sólidos absorbentes o impregnados con reactivos específicos. En la tabla III se recogen algunos de los sistemas más representativos; a nuestro juicio, los que presentan mejores características de retención y estabilidad son los que utilizan bisulfito sódico, que forma un aducto estable con el analito.

Sin duda, los procedimientos espectrofotométricos de análisis son los más conocidos e investigados; entre ellos deben destacarse el de la pararo-

La presencia ambiental del compuesto causa irritación de la mucosa ocular, aunque con efectos inferiores a los provocados en las vías respiratorias altas.



sanilina (44), MBTH (45), acetilacetona (46) y, sobre todo, el del ácido cromotrópico (47). Las investigaciones llevadas a cabo en nuestros laboratorios han permitido optimizar y mejorar la toma de muestras y análisis mediante el último procedimiento citado, aspectos recogidos en la monografía antes indicada (3), cuya síntesis se indica a continuación. La captación con frascos borboteadores conteniendo agua, procedimiento propuesto en el método original, se lleva a cabo mediante un mecanismo combinado de absorción seguido de reacción química que origina metilenglicol.



Este sistema presenta dos inconvenientes: la eficacia de absorción con un solo frasco es baja, alrededor del 80% —posiblemente como consecuencia de la apreciable presión de vapor del compuesto formado—, necesitándose, al menos, dos frascos en serie para alcanzar retenciones del 95%, lo que supone un inconveniente operativo. Además, se ha comprobado la inestabilidad de las muestras du-

TABLA III
ALGUNOS SISTEMAS UTILIZADOS PARA LA CAPTACION DE FORMALDEHIDO EN AIRE

<i>Características del captador</i>		<i>Métodos analíticos</i>	<i>Observaciones</i>
Frascos borboteadores	Agua	A. cromotrópico Acetil-acetona Pararosanilina	Problemas de estabilidad de la muestra: deben utilizarse al menos dos frascos en serie
	MBTH (1) en agua	MBTH (1)	Baja eficacia con un solo frasco
	Bisulfito sódico en agua	A. cromotrópico	Excelentes características de estabilidad y retención
Sólidos adsorbentes	Alúmina	A. cromotrópico	La desorción debe ser inmediata. La eficacia es del 82%
	Tamices moleculares 13 X	Cromatográficos y espectrofotométricos	La capacidad de retención es baja, siendo tanto menor cuanto mayor sea la humedad
Sólidos impregnados	Gel de sílice impregnada con MBTH (1)	MBTH (1)	Problemas de estabilidad
	Gel de sílice impregnada con DNPH (2)	Cromatografía líquido-líquido	La determinación analítica debe realizarse dentro de las 48 horas posteriores a la captación
Captadores pasivos	Disolución acuosa de bisulfito sódico	A. cromotrópico	
	Filtro impregnado con bisulfito	A. cromotrópico	Debe almacenarse en atmósfera de nitrógeno
	Tamices moleculares 13 X	Pararosanilina	Para determinar emisiones en aglomerados, aislamientos, etc.

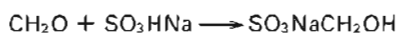
Nota 1.—MBTH: 3 metil, 2 benzotiazol hidrazona.

Nota 2.—DNFH: 2.4 dinitrofenilhidracina.

rante su almacenamiento detectándose la pérdida total del analito al cabo de un mes, a temperatura ambiente.

La utilización de disoluciones de bisulfito sódico como medio de absorción propicia la obtención de un aduc-

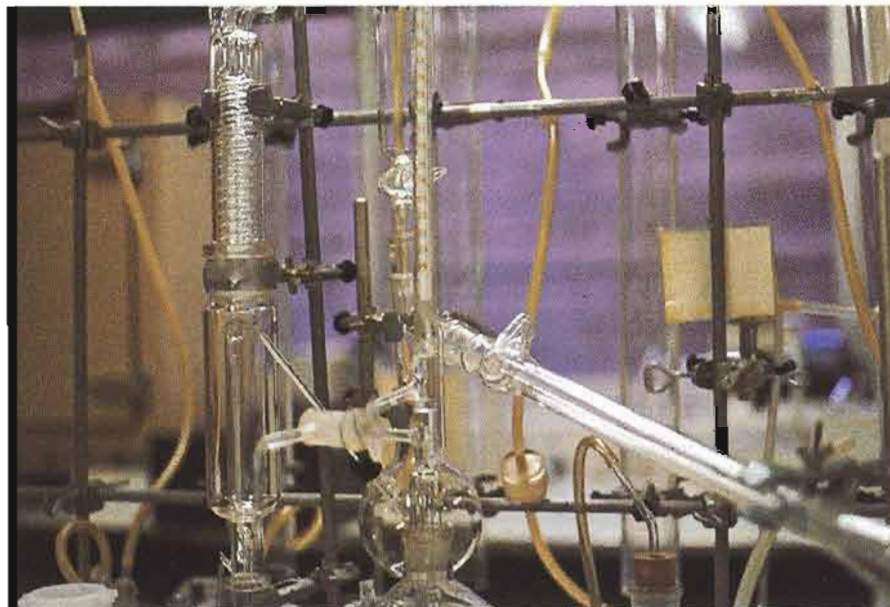
to de muy baja presión de vapor y gran estabilidad.



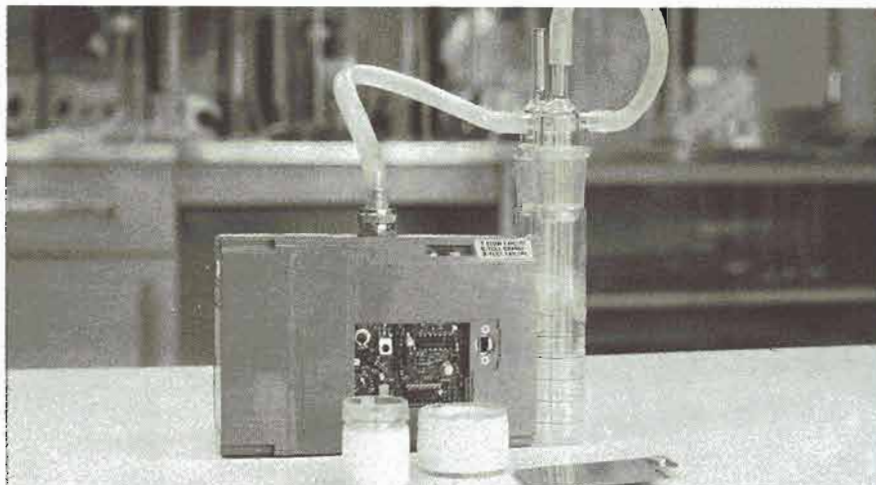
Obteniéndose eficacias de retención —con un solo frasco borbotea-

dor— próximas al 100%, con estabilidad comprobada de, al menos, un mes, a temperatura ambiente.

El método analítico original consiste en adicionar sulfúrico concentrado —6 ml— a una alícuota del



La utilización de disoluciones de bisulfito sódico como medio de absorción propicia la obtención de un aducto de muy baja presión de vapor y gran estabilidad.



Los procedimientos más utilizados son los basados en la recogida de muestras y posterior análisis en laboratorios especializados.

absorbente —4 ml— conteniendo el analito y, seguidamente, se añade 0,1 ml de una disolución acuosa de ácido cromotrópico —10 mgr/ml—. La disolución, que se calienta por la adición de sulfúrico, se deja enfriar a temperatura ambiente, procediéndose a la lectura espectrofotométrica a 580 nm. La incorporación de bisulfito al absorbente ocasiona los inconvenientes siguientes:

1. Disminuye la cinética del desarrollo del color.
2. La línea de calibración presenta forma parabólica.
3. La sensibilidad disminuye al aumentar la concentración de bisulfito, no obteniéndose resultados reproducibles.
4. En algunas experiencias se obtienen resultados erráticos.

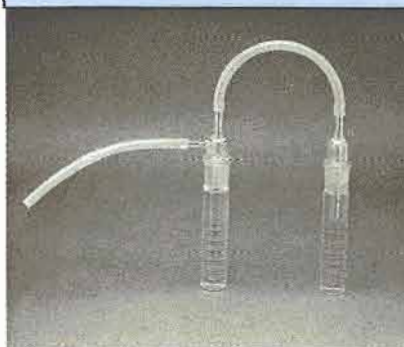
Estos inconvenientes se eliminan con las modificaciones siguientes:

1. Aumentando 10 veces la concentración del ácido cromotrópico se incrementa la sensibilidad del método. Además, se aconseja la preparación diaria de dicho reactivo.
2. Después de adicionar los reactivos antes indicados, se mantienen muestras y patrones de calibración en baño, de 95 y 100° C durante 1 hora, propiciándose la desgasificación del bisulfito.

Se han desarrollado algunos procedimientos fluorimétricos siendo los de mayor interés los que utilizan la acetilacetona (48) y el ácido J (49), que permiten disminuir apreciablemente los límites de detección de los métodos colorimétricos antes citados.

Las determinaciones cromatográfi-

Los efectos más conocidos y estudiados se refieren a la irritación del tracto respiratorio y mucosa ocular —como consecuencia de la elevada solubilidad en agua—, así como la potenciación de procesos asmáticos y dermatopatías.



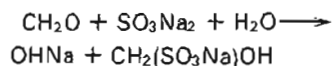
cas están fundamentalmente basadas en la obtención de derivados de la fenilhidracina, siendo la 2,4 dinitrofenilhidracina el representante más utilizado (50-52). Las hidrazonas formadas con los diferentes compuestos carbonílicos pueden separarse por cromatografía gaseosa o líquido-líquido, por lo que las determinaciones están virtualmente exentas de interferencias.

Otros procedimientos publicados se basan en técnicas polarográficas (53), piezométricas (54), quimiluminiscentes (55), espectroscopía de infrarrojos (56) y microondas (57).

Los tubos colorimétricos comercializados permiten una rápida detección del compuesto, pero, como es sabido, la información suministrada por los mismos debe considerarse semicuantitativa, pudiendo, además, estar afectada por importantes interferencias.

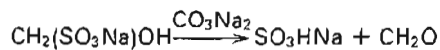
Procedimientos para la estandarización de concentraciones de formaldehído

En la mayoría de los procedimientos analíticos se determina el compuesto aquí estudiado en disolución acuosa, por lo que resulta de interés disponer de métodos adecuados para su correcta contrastación. De las diferentes propuestas, se estiman como más convenientes los basados en la reacción de adición con sulfito o bisulfito sódico. En el primero la reacción con el analito —previa neutralización— genera hidróxido sódico, cuya valoración permite cuantificar el formaldehído de partida:



El procedimiento que utiliza bisulfito sódico consta de las etapas siguientes:

1. Formación del aducto bisulfito-formaldehído, antes indicado, con un exceso de anión.
2. Oxidación del bisulfito no reaccionado.
3. Tratamiento con carbonato sódico, lo que permite la descomposición del aducto:



4. La valoración del bisulfito liberado —por yodometría— resulta

equivalente al formaldehído de partida.

La disponibilidad de sistemas de atmósferas controladas es de primordial importancia para el contrastado de los equipos de lectura directa o los métodos de captación. En síntesis, se trata de reproducir condiciones ambientales similares a las que se pretenden evaluar, mediante la introducción de flujos conocidos del contaminante en un diluyente —aire o nitrógeno—. De los diferentes procedimientos, se aceptan como más convenientes los

de inyección y permeación. El primero consiste en la utilización de jeringas cargadas con disoluciones acuosas del compuesto, accionadas con bombas inyectoras especiales. El líquido se introduce a caudal constante en el seno de la corriente del diluyente, vaporizándose con el concurso de la propia energía del gas o por aporte exterior de calor; mediante los caudales de inyección y diluyente puede determinarse la concentración del compuesto en el gas.

El procedimiento de permeación utiliza tubos de teflón, conteniendo

paraformaldehído, que se introducen —a temperatura controlada— en el seno de la corriente del diluyente. El formaldehído, generado por la despolimerización del paraformaldehído, difunde a través de las paredes del tubo. Al igual que antes, la concentración del compuesto en el gas se determina mediante los caudales del diluyente y de permeación —que depende de la temperatura y dimensiones del tubo—. En la monografía antes aludida (3) se recogen aspectos de diseño y operación de estos y otros sistemas publicados. ■

BIBLIOGRAFIA

1. SWENBERG, J. A.; KERN, W. D.; MITCHELL, R. I.; GRALLA, E. J. y PRAVOKOV, K. L.: *Cancer Res.* 40, 3398-3401 (1980).
2. KERN, W. D.; DONOFRIO, D. J. y PAVKOV, K. L.: The Chronic Effects of Formaldehyde Inhalation in Rats and Mice: A Preliminary Report. En: *Formaldehyde Toxicity*. GIBSON, J. E.; Hemisphere Pu. Co. Washington (1983).
3. GONZALEZ FERRADAS, E.: *Formaldehyde: Toxicología e Impacto Ambiental*. Editorial MAPFRE, Madrid.
4. WALKER, J. F.: *Formaldehyde*. ROBERT E. Krieger Pu. Co. Nueva York (1975).
5. KIRK-OTTMER: *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol XI. John Wiley and Sons. Nueva York (1980).
6. PUIG, J.: *Formol y derivados*, S. A. Barcelona (España). Comunicación personal.
7. GRAEDEL, T. E.: *Chemical Compounds in the Atmosphere*. Academic Press, Inc. Nueva York (1979).
8. *Formaldehyde and other Aldehydes*. Committee on Aldehydes. National Academy Press. Washington (1981).
9. NIEMELA, R. y VANIO, H.: *Scand. J. Work Environ. Health*, 7, 95-100 (1981).
10. GERSTLE, R. W. y KENNITZ, D. A.: *J. Air Pollut. Control Assoc.* 17, 324-327 (1967).
11. HANGEBRANK, R. P.; VON LEHM-DEN, D. J. y MEEKER, J. E.: *J. Air Pollut. Control Assoc.* 14, 267-278 (1964).
12. "Boletín Oficial del Estado" (España). N.º 113, 12972-12975. 11 de mayo (1984).
13. "Boletín Oficial del Estado" (España). N.º 158, 19415-19418. 3 de junio (1984).
14. HECK, H. d'A.: *Chem. Ind. Inst. Toxicol. Activities*, 2, 3-7 (1982).
15. VAN DIJKEN, J. P.; OTTO, R. y HARDER, W.: *Arch. Microbiol.* 106, 221-226 (1975).
16. HECK, H. d'A.; CHIN, T. y SCHMITZ, M. C.: Distribution of (¹⁴C) Formaldehyde in Rats after Inhalation Exposure. En: *Formaldehyde Toxicity*. Gibson J. E.; Hemisphere Pu. Co. Washington (1983).
17. HORTON, A. W.; TYE, R. y STEMMER, K. L.: *J. Nat. Cancer Inst.* 30, 31-40 (1963).
18. NAGORNY, P. A.; SUDAKOVA, Z. A. y SCHABLENKO, S. M.: *Gig. Tr. Prof. Zabol.* 1, 27-30 (1979).
19. RUSH, G. M.; BOLTE, H. F. y RINEHART, W. E.: A 26-Week Inhalation Toxicity Study with Formaldehyde in the Monkey, Rat and Hamster. En: *Formaldehyde Toxicity*. Gibson J. E.; Hemisphere Pu. Co. Washington (1983).
20. COON, R. A.; JONES, R. A.; JENKINS, L. J. y SIEGEL, J.: *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 16, 646-655 (1970).
21. DUBREUIL, A.; BOULEY, G.; GODIN, J.; BOUDINE, C. y GIRARD, F.: *Eur. J. Toxicol. Environ. Hyg.* 9, 245-250 (1976).
22. HURNI, H. y OHDER, H.: *Food Cosmet. Toxicol.* 11, 459-462 (1973).
23. GOFMEKLER, V. A.: *Hig. Sanit.* 33, 327-333 (1968).
24. BASMADZHEVA, K.: *Khig Zdraveopaz.* 24, 361-368 (1981).
25. SKVORTSOVA, R. I.; POZNYAKOV, V. M. y RUDAKOV, S. A.: *Gig. Sanit.* 8, 69-71 (1980).
26. HENDRICK, D. J. y LANE, D. J.: *Brit. J. Ind. Med.* 34, 11-18 (1977).
27. SAKULA, A.: *Lancet*, 2, 816 (1975).
28. BOUCHER, R. C.; PARE, P. D. y HEGG, J. C.: *J. Allergy Clin. Immunol.* 64, 197-201 (1979).
29. KELECOM, J.: *Arch. Ophthal.* 22, 259-262 (1962).
30. MARZULLI, F. N. y MAIBACH, H. I.: *J. Soc. Cosmet. Chem.* 24, 399-421 (1973).
31. Criteria for a Recommended Standard Occupational Exposure to Formaldehyde. National Institute for Occupational Safety and Health. Publication n.º 77-126. Washington (1976).
32. EARP, S. E.: *N. y Med. J.* 104, 391-392 (1916).
33. KLINE, B. S.: *Arch. Intern. Med.* 36, 220-228 (1925).
34. WALRATH, J. y FRAUMENI, J. F.: Proportionate Mortality among New York Embalmers. En: *Formaldehyde Toxicity*. Gibson, J. E.; Hemisphere Pu. Co. Washington (1983).
35. LEVINE, R. J.; ANDJELKOVICH, D. A.; SHAW, L. K. y DALCORSO, R. D.: Mortality of Ontario Undertakers; A First Report. En: *Formaldehyde: Toxicology - Epidemiology Mechanisms*. Clary-Gibson-Waritz. Marcel Dekker, Inc. Nueva York (1983).
36. MARSH, G. M.: Proportional Mortality among Chemical Workers Exposed to Formaldehyde. En: *Formaldehyde Toxicity*. Gibson, J. E.; Hemisphere Pu. Co. Washington (1983).
37. WONG, O.: An Epidemiologic Mortality Study of a Cohort of Chemical Workers Potentially Exposed to Formaldehyde, with Discussion on SMR and PMR. En: *Formaldehyde Toxicity*. Gibson, J. E.; Hemisphere Pu. Co. Washington (1983).
38. FAYERWEATHER, W. E.; PELL, S. y BENDER, J. R.: Case Control Study of Cancer Deaths in Du Pont Workers with Potential Exposure to Formaldehyde. En: *Formaldehyde: Toxicology - Epidemiology Mechanisms*. Clary-Gibson-Waritz. Marcel Dekker, Inc. Nueva York (1983).
39. SPLANGLER, E. F. y WARD, J. M.: Skin Initiation Promotion Study with Formaldehyde. En: *Formaldehyde: Toxicology - Epidemiology Mechanisms*. Clary-Gibson-Waritz. Marcel Dekker, Inc. Nueva York (1983).
40. KRIVANEK, N. D.; CHROMEY, N. C. y McALACK, J. W.: Skin Initiation/Promotion Study with Formaldehyde in CD-1 Mice. En: *Formaldehyde: Toxicology - Epidemiology Mechanisms*. Clary-Gibson-Waritz. Marcel Dekker, Inc. Nueva York (1983).
41. MATTHEWS, T. G.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 43, 547-552 (1982).
42. MATSUMURA, T.; HIGUCHI, E.; TANIMURA, A.; YAMATA, N. y KAMETANI, K.: *Nippon Kagaku Kaishi* 4, 639-644 (1980).
43. WILLIAMS, P. M.; WHITESIDE, I. R. y JONES, T. P.: *Int. Environ. Saf.*, abril, 15-20 (1981).
44. LYLES, G. R.; DOWLING, F. B. y BLANCHARD, V. J.: *J. Air Pollut. Control. Assoc.* 15, 106-108 (1965).
45. HAUSER, T. R. y CUMMINS, R. C.: *Anal. Chem.* 36, 679-681 (1964).
46. NASH, T.: *Biochem. J.* 55, 418-421 (1953).
47. Mac DONALD, W. E.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. Q.* 15, 217-219 (1954).
48. BISGAARD, P.; MELHAVE, L.; RIETZ, B. y WILHARD, P.: *Analytical Letter*, 16, 1457-1468 (1983).
49. SAWICKI, E.; STANLEY, T. W. y PLAFF, J.: *Anal. Chim. Acta*, 28, 156-163 (1963).
50. HOSIKA, Y. y TAKATA, Y.: *J. of Chromatog.* 120, 379-389 (1976).
51. SMITH, R. A. y DRUMMOND, I.: *Analyst*, 104, 875-877 (1979).
52. URALETS, V. P.; RIJKS, J. A. y LECLERCQ, P. A.: *J. of Chromatog.* 194, 135-144 (1980).
53. *Formaldehyde in Air*. Analytical Method S-327 National Institute for Occupational Safety and Health. USA.
54. GUILBAUT, G. G.: *Anal. Chem.* 55, 1682-1684 (1983).
55. SLAWINSKA, D. y SLAWIŃSKI, S.: *Anal. Chem.* 47, 2101-2109 (1975).
56. MARCHE, P. y MEUNIER, CHR.: *Planet Space Sci.* 31, 731-733 (1983).
57. KOLBE, W. F. y LESKOVAR, B.: *Int. J. of Infrared and Millimeter Waves* 4, 733-749 (1983).