

Modificaciones recientes en los valores TLV para sustancias químicas.

INTRODUCCION

Los conocimientos en un campo tan joven y tan complejo como el de la Higiene Teórica avanzan vertiginosamente y ello hace que en cada nueva edición de los TLV'S haya un considerable número de sustancias y agentes físicos que ven modificados sus valores límite umbral (TLV). Por ello la traducción de los "Threshold Limit Values para 1976" de la ACGIH que en 1977 efectuó el Departamento de Higiene del Instituto Territorial de Barcelona impone un deber moral de actualización que justamente nos disponemos a cumplir.

Creemos sin embargo interesante, antes de pasar al comentario detallado de las novedades aparecidas en los dos últimos años, perfilar una perspectiva de la evolución conceptual de los valores TLV desde su origen hasta la actualidad.

Inicialmente (1938) las recomendaciones de la American Conference of Governmental Industrial Hygienists seguían el concepto de las "Maximum allowable concentration", dando para cada contaminante una concentración "techo" que nunca podía sobrepasarse.

A partir de 1957 el enfoque del problema que adopta la ACGIH, evoluciona; las recomendaciones se establecen en términos de concentración media ponderada en el tiempo, con limitaciones para las desviaciones admisibles por encima de la media tolerada; a

falta de mayor información acerca de cuán grandes pueden ser esas desviaciones, se dan unos "factores de desviación" numéricos que, en función del valor del propio TLV permiten calcular para cada contaminante un límite superior de la concentración que nunca debe superarse. Se exceptúan de este tratamiento aquellas sustancias que tienen efectos predominantemente agudos y cuyo TLV se ha fijado de acuerdo con ese tipo de respuesta; a ellas se les asigna un valor TLV "techo", que nunca debe superarse.

Esta metodología permanece invariable hasta 1976 año en el que a cada sustancia se le asigna, además del TLV convencional (que pasa a llamarse TLV-TWA, Time Weighted Average), un valor TLV-STEL (Short Term Exposure Limit) que representa la "concentración máxima a la que pueden estar expuestos los trabajadores durante un período de hasta 15 minutos sin sufrir; 1) una irritación intolerable, 2) un cambio crónico o irreversible en los tejidos ó 3) una narcosis en grado suficiente como para que se incremente la predisposición al accidente, se dificulten las reacciones de defensa o se reduzca de forma apreciable la eficacia en el trabajo, y siempre que no se produzcan más de 4 de estas situaciones por día, estando espaciadas como mínimo en 60 minutos y no excediéndose el TLV-TWA diario. El STEL debe ser considerado como la máxima concentración permitida (techo absoluto) que no debe ser rebasada en ningún momento durante el citado período de 15 minutos".

En la lista de valores adoptados en 1976 aparecía, para cada contaminante, un valor STEL que, básicamente, tenían dos orígenes:

- a) Los límites de exposición a contaminantes ambientales para cortos periodos de tiempo publicados por el Departamento de Salud del Estado de Pensilvania en 1969.
- b) La aplicación de los factores de desviación dados en el propio TLV.

Veamos a continuación las novedades de interés aparecidas en la adición de 1977 y en el informe del Comité para los Agentes Químicos de la ACGIH de 9-V-78 según el cual se modificarán los TLV en la edición 1978.

MODIFICACIONES DE INTERES EN 1977

La novedad más importante en 1977 la constituyó una cierta marcha atrás en la asignación de valores STEL; al parecer, pues no existe en el prólogo del TLV comentario alguno al respecto, los valores STEL, que en su mayoría se asignaron por simple aplicación de los factores de desviación, se mostraron en ciertos casos inadecuados y en 1977 muchos compuestos aparecieron sin valor STEL asignado. La relación de dichos contaminantes se indica en la Tabla núm. 1.

Entre los valores adoptados es de notar una modificación aparente que puede inducir a errores en las valoraciones higiénicas. Se trata del valor TWA del "Acido crómico y cromatos". Anteriormente la cifra asignada era de 0,1 mg/m³ expresado como CrO₃. Desde 1977 se da el valor 0,05 mg/m³ pero expresada como Cr; puesto que la relación de masas moleculares entre CrO₃ y Cr es de 2 a 1 ambos TWA son equivalentes.

Los valores TWA de los compuestos incorporados a la lista de valores adoptados (procedentes de la de Intentos de modificación) se recoge en la Tabla núm. 2.

Más significativos que estos cambios, que entran dentro de la mecánica operativa del TLV consistente en mantener al menos durante dos años en la lista de intentos de modificación toda propuesta de nuevo TLV, son las novedades introducidas en dicha lista. Tales novedades pueden tener un doble origen: bien se trata de sustancias añadidas, es decir, de las que anteriormente no se tenía datos suficientes para asignarles un valor TLV y se incorporan por primera vez a la lista, bien se trata de sustancias con un valor TLV adoptado pero que nuevas evidencias muestran que debe ser modificado.

La relación de intentos de modificación para 1977 se da en la Tabla Núm. 3. De ella creemos que merecen destacarse en primer lugar, la disminución propuesta de 250 ppm a 5 ppm para el bromuro de vinilo, que inicia así la misma trayectoria que su homólogo el cloruro de vinilo. Es asimismo de interés la inclusión de la fenil-betanaftilamina en el apéndice A2 correspondiente a las sustancias de uso industrial sospechosas de ser cancerígenas para el hombre; la fenil-betanaftilamina había sido propuesta como posible sustituto de la betanaftilamina, potente cancerígeno que se había empleado en la síntesis de colorantes.

Otra adición que puede tener transcendencia es la aparición de un TLV específico para humos de manganeso, de 1 mg/m³; si este valor se confirma, el TLV de 5 mg/m³ recomendado para humos de soldadura "si el electrodo usado, el metal o su recubrimiento no contienen elementos tóxicos" será de bien poca utilidad al no poder ser empleado ni siquiera en la valoración de la soldadura al arco con electrodo de rutilo de piezas de acero ordinario, que es quizá el proceso de soldadura más común.

Señalemos finalmente la aparición de TLV'S específicos para diversos compuestos de aluminio que, hasta la fecha, solían considerarse biológicamente inertes.

MODIFICACIONES PREVISTAS PARA 1978

Las modificaciones previstas para la edición 1978, según el informe del Comité de Agentes Químicos de la ACGIH, se recogen en las Tablas núms. 4,5 y 6.

La tabla 4 recoge las sustancias que se incorporan por primera vez a la lista TLV'S con indicación de los valores propuestos para ellas. Como novedad máxima destaca la asignación de TLV específico y distinto a cada uno de los tres tipos de amianto más usados en la industria: crisotilo, crocidolita y amosita, que hasta esta edición poseían un valor TLV común de 5 fibras/cc bajo la denominación genérica de amianto.

En la Tabla núm. 5, donde se recogen las sustancias para las que se propone una modificación del TLV, es donde se presentan los cambios de mayor interés. En primer lugar se confirman las sospechas de carcinogenicidad para el acrilonitrilo, al que no se le asigna TLV, en igual forma a como se hizo en su día con el cloruro de vinilo.

Después de largos años de estabilidad ha sido propuesta la modificación del TLV del anhídrido sulfuroso, que no había sido cambiado desde hacía más de veinte años. Tal modificación será de gran importancia en la práctica de la Higiene Industrial pues el dióxido de azufre es un contaminante muy común que, si su nuevo TLV se confirma, dará lugar a numerosas situaciones de riesgo que, anteriormente eran consideradas seguras.

Un contaminante con un comportamiento opuesto es el cloruro de metileno; en la Tabla núm. 7 se reflejan los cambios habidos en su TLV en los últimos años, que muestran claramente la flexibilidad de la ACGIH en adaptarse a los más recientes conocimientos y pone de manifiesto las dificultades que en la práctica presenta el empleo como valores legales de unos criterios que son únicamente técnicos y sometidos por tanto a una constante revisión.

Después de varios años sin TLV asignado se ha dado por fin un valor numérico al cloruro de vinilo, estableciendo 5 ppm y haciendo hincapié en su carácter de cancerígeno.

Señalemos finalmente tres cambios que por su magnitud absoluta merecen ser destacados: en primer lugar el incremento del TLV de la plata de 0,01 a 0,1 mg/m³ explicable por el hecho de que el valor 0,01 era un umbral que se consideraba seguro pero que no

se basaba en evidencias experimentales definidas, que disminución de 500 a 10 ppm del dicloromonofluorobenceno deben haber aparecido recientemente. En segundo, la metano, muy empleado como propelente de aeroso-

les. Y, finalmente, la disminución de 0,02 a 0,002 ppm para el toluendiisocianato (TDI) que creará serias dificultades en la espumación de poliuretanos y requerirá, probablemente, cambios sustanciales en los procesos de producción.

TABLA I

COMPUESTOS CUYO VALOR STELLAGE FUE SUPRIMIDO EN 1977

- Acido crómico y cromatos
- Acido selenhídrico
- Acrilato de etilo
- Acrilato de metilo
- Alcohol butílico (n-Butanol)
- Alcohol butílico (Sec-)
- Alcohol etílico
- Anhídrido acético
- Anhídrido maléico
- Anilina
- Anisidina (Isómeros orto y para)
- Arsenamina
- Arseniato de calcio
- Azida sódica
- Bario, compuestos solubles
- Benceno
- Bromoformo
- Bromuro de metilo
- Butanotiol
- Butilamina
- Butilmercaptano
- Carbofuran
- Cianógeno
- Cianuros
- Ciclohexanol
- Ciclohexanona
- Ciclohexeno
- Ciclohexilamina
- Clorhidrina etilénica
- Cloroacetaldehído
- Cloroacetofenona, alfa-
- Clorobenceno
- Clorobencilideno malonitrilo orto (O.C.B.M.)
- Clorodifenilo (42 por 100 Cl)
- Cloroetanol (2--)
- Clorometil-eter (Bis-)
- Cloro (1-), 1-nitropropano
- Cloropicrina
- Cloruro de bencilo
- Cobre, humos
- Cresol (todos los isómeros)
- Cromato de butilo (ter-)
- Cromatos. Ciertas formas insolubles
- Cromo, Sales solubles de Cromo
- Diazometano
- Diaminoetano (1,2-)
- Diborano
- Diciclopentadieno
- Dicloroacetileno
- Diclorobenceno
- Dicloro (1,2-) 1-Nitroetano
- Dietilamina
- Dietilaminoetanol
- Dietilentriamina
- Difonato
- Diisobutilcetona
- Diisocianato de isoforona
- Diisocianato de tolueno (2,4-) (TDI)
- Diisopropilamina
- Dimetilamina
- Dimetilheptanona (2,6-)
- Dinitrato de etilenglicol y/o nitroglicerina
- Dioxano, tipo técnico
- Dióxido de azufre
- Dióxido de nitrógeno
- Eter Diglicídico
- Eter n-butilglicídico
- Etilamina
- Etilendiamina
- Etileno-Imina
- Etiliden-Norborneno
- Etilmercaptano
- Etil-sec-amil cetona
- Etion ("Nialate")
- Fenilendiamina
- Fenilfosfamina
- Fensulfotión
- Fluoruros
- Formaldehído
- Hexafluoruro de telurio
- Hexilenglicol
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos (Solubles en benceno)
- Hidróxido de cesio
- Hidróxido potásico
- Hidróxido sódico
- Hidruro de litio
- Hierro pentacarbonilo
- Isocianato de metilo
- Iodo
- Lactato de butilo
- Malathion
- Manganeso y compuestos
- Metanotiol
- Metilamina
- Metilen-bis (4,4'-) bis (2-Cloroanilina)
- Metilbisfenilisocianato (MDI)
- Metilestireno, alfa-
- Metilmercaptano
- Metoxiclor
- Monometilhidracina
- Níquel metal
- Nitroglicerina
- Nitropropano (2-)
- Oxido de cadmio, humos
- Oxido de magnesio, humos
- Oxido de mesitilo
- Perclorometilmercaptano
- Peróxido de benzoilo
- Peróxido de metil-etil-cetona
- Platino, sales solubles
- Propileno-imina
- Ronnel
- Selenio, compuestos
- Silano
- Silicato de metilo
- Subtilisinas
- Sulfato de dimetilo
- Talio
- Teluro
- Terfenilos
- Terfenilos hidrogenados
- Tetranitrometano
- Tricloruro de fósforo
- Trifluoruro de boro
- Trifluoruro de cloro
- Vanadio (V₂O₅), como V. Humos
- m-Xileno α α'diamina

TABLA 2

VALORES TWA ADOPTADOS EN 1977

| | TWA | | | TWA | |
|--|------|-------------------|---|--------|-------------------|
| | ppm | mg/m ³ | | ppm | mg/m ³ |
| Captafol (Difolatán). Vía Dérmica | — | 0,1 | Diuron | — | 10 |
| Catecol (Pirocatecol) | 5 | 20 | Hidracina. Vía Dérmica | 0,1 | 0,1 |
| Cianamida | — | 2 | Methomyl (Lannate [®]). Vía Dérmica | — | 2,5 |
| Cromato de zinc (como Cr) | — | 0,05 A2 | Monocrotophos (Azodrin) | — | 0,25 |
| Dicrotofós "Bidrin [®] ". Vía Dérmica | — | 0,25 | Níquel carbonilo | 0,05 | 0,35 |
| Diisocianato de isoforona. Vía Dérmica | 0,01 | 0,06 | Sulfato de dimetilo. Vía Dérmica | 0,1 A2 | 0,5 A2 |
| Dioxation (Delnav [®]) | — | 0,2 | Tetraborato sódico anhídrido | — | 1 |
| Dióxido de vinilciclohexeno | 10 | 60 | Tetraborato sódico decahidrato | — | 5 |
| Disolvente de caucho (Rubber solvent) | 400 | 1600 | Tetraborato sódico pentahidrato | — | 1 |

TABLA 3

INTENTOS DE MODIFICACION PARA 1977

| | ppm | | | mg/m ³ | |
|---|---------------|-------------------|--|-------------------|-------------------|
| | ppm | mg/m ³ | | ppm | mg/m ³ |
| • Acido tioglicólico | 1 | 5 | Cromita, tratamiento del mineral (cromato) (como Cr) | — | 0,05 Ala |
| • Acrilato de butilo | 10 | 55 | Dicloromonofluorometano | 500 | 2100 |
| * Aluminio, compuestos alquílicos sin TLV específico. | — | 2 | C Dinitrato de propilengicol. Vía Dérmica | 0,2 | 2 |
| * Aluminio, humos de soldadura, | — | 5 | Disolvente alifático "140 Flash" | 25 | 150 |
| * Aluminio, metal y óxido | — | 10 | * Disolvente para pinturas y barnices | 300 | 1350 |
| * Aluminio, polvos de aluminoterminia | — | 5 | * Fenil-betanaftil-amina | A2 | A2 |
| * Aluminio, sales solubles | — | 2 | Fenil mercaptano | 0,5 | 2 |
| * 3-Amino, 1,2,4 triazol | A2 | — | Fluoruro de carbonilo | 5 | 15 |
| ☛ Antimonio trióxido, manipulación y uso (como Sb) | — | 0,5 | Fosfito de trimetilo | 0,5 | 2,6 |
| ☛ Antimonio trióxido, producción (como Sb) | — | 0,05 A2 | Fosgeno (cloruro de carbonilo) | 0,1 | 0,4 |
| ☛ Antimonio sales solubles | — | 2 | m-Ftalodinitrilo | — | 5 |
| Arsénico trióxido, producción (como As) | — | 0,05 Ala | * C Glutaraldehido | 0,2 | 0,8 |
| Atrazina | — | 10 | * Hexaclorobutadieno | A2 | A2 |
| * Benomyl | — | 10 | Hexametilfosforamida. Vía Dérmica | A2 | A2 |
| * Bromacil | — | 10 | Hidróxido cálcico | — | 5 |
| ** Bromuro de vinilo | 5 | 22 | * Manganeso, humos (como Mn) | — | 1 |
| * Ciclopentano | 300 | 850 | 4,4 Metilen dianilina | — | A2 |
| Cloroformo | 10 A2 | 50 | n-Metil 2 pirrolidona | 100 | 400 |
| * Clorometil metiléter | Alb | Alb | Oxido de cadmio, producción (como Cd) | — | 0,05 A2 |
| Cloruro de dimetil carbamilo | A2 | A2 | Oxido de calcio (cal viva) | — | 2 |
| Cloruro de vinilo | Pendiente Alc | — | Paraquat, tamaños respirables | — | 0,1 |
| ** Cobalto, humos y polvos metálicos (como Co) | — | 0,05 | * Silicato de etilo | 10 | 85 |
| * Cromato de plomo (como Cr) | — | 0,05 A2 | Sulfuro de níquel. Tostación (como Ni) | — | 1 Ala |
| | | | Tetróxido de manganeso | — | 1 |
| | | | C 1,2,4 Triclorobenceno | 5 | 40 |
| | | | C 2,4,6 Trinitrotolueno (TnT) | — | 0,5 |
| | | | Valeraldehido | 50 | 175 |

* Adiciones

** Revisiones

TABLA 4

ADICIONES PREVISTAS PARA 1978

| | |
|---|-----------------------|
| Acido propiónico | 10 ppm |
| Acido tricloroacético | 1 mg/m ³ |
| Acrilato de 2 hidroxipropilo. Vía Dérmica | 0,5 ppm |
| Amianto (asbesto) | |
| Amosita | 0,5 fibras/cc |
| Crisotilo | 2 fibras/cc |
| Crocidolita | 0,2 fibras/cc |
| Aspirina | 5 mg/m ³ |
| Baytex | 0,1 mg/m ³ |
| Bisulfito sódico | 5 mg/m ³ |
| 0-Sec Butilfenol. Vía Dérmica | 5 ppm |
| Cloruro de cianógeno | 0,25 ppm |
| Cloruro de cloroacetilo | 0,50 ppm |
| Dalapon | 1 ppm |
| 1,3 Dicloropropeno | 1 ppm |
| Dietanolamina | 3 ppm |
| Divinilbenceno | 10 ppm |
| m-Isopropilánilina. Vía Dérmica | 2 ppm |
| Metabisulfito sódico | 5 mg/m ³ |
| Pirofosfato tetrasódico | 5 mg/m ³ |

TABLA 5

REVISIONES PREVISTAS PARA 1978

| | Valor adoptado en 1977 | Valor propuesto en 1978 |
|------------------------------------|--------------------------------------|--|
| Acido cianhídrico. Vía Dérmica | 10 ppm (11 mg/m ³) | C 10 ppm (11 mg/m ³) |
| Acrilonitrilo | 20 ppm | AIC |
| • Anídrido sulfuroso | 5 ppm (13 mg/m ³) | 2 ppm (5 mg/m ³) |
| • Anilina y homólogos. Vía Dérmica | 5 ppm (19 mg/m ³) | 2 ppm (8 mg/m ³) |
| • Arsénico (soluble) (como As) | 0,5 mg/m ³ | 0,25 mg/m ³ |
| β Cloropreno | 25 ppm (90 mg/m ³) | 10 ppm (35 mg/m ³) STEL 14 ppm (50 mg/m ³) |
| Cloruro de metileno | 200 ppm (720 mg/m ³) | 100 ppm (360 mg/m ³) STEL 125 ppm (450 mg/m ³) |
| Cloruro de vinilo | AIC | 5 ppm A1a |
| Dibromuro de etileno | 20 ppm | AIC |
| Dicloroetano | 50 ppm (200 mg/m ³) | 10 ppm (40 mg/m ³) STEL 15 ppm (60 mg/m ³) |
| Dicloromonofluorometano | 500 ppm (2.100 mg/m ³) | 10 ppm (42 mg/m ³) |
| Epiclorhidrina. Vía Dérmica | 5 ppm (20 mg/m ³) | 2 ppm (8 mg/m ³) STEL 4 ppm (16 mg/m ³) |
| 4,4' Metilendianilina | A2 | 0,1 ppm |
| 2 Nitropropano | 25 ppm (90 mg/m ³) | C 25 ppm, (90 mg/m ³), A2 |
| Pentacloruro de fósforo | 1 mg/m ³ | 0,1 mg/m ³ |
| Plata, meta' | 0,01 mg/m ³ | 0,1 mg/m ³ |
| Sulfuro de carbono. Vía Dérmica | 20 ppm (60 mg/m ³) | 10 ppm (30 mg/m ³) STEL 15 ppm (45 mg/m ³) |
| Terfenilos | 1 ppm (9 mg/m ³) | 0,5 ppm (5 mg/m ³) |
| Toluen—diisocianato (TDI) | C 0,02 ppm (0,14 mg/m ³) | 0,002 ppm (0,014 mg/m ³) STEL 0,005 ppm (0,035 mg/m ³) |

TABLA 6

TLV TRANSFERIDOS A LA LISTA DE VALORES ADOPTADOS EN 1978

| | TWA | |
|---|--------|-------------------|
| | ppm | mg/m ³ |
| Acido tioglicólico | 1 | 5 |
| Acrilato de butilo | 10 | 55 |
| Atracina | — | 10 |
| Cloroformo | 10, A2 | 50, A2 |
| Cloruro de dimetil carbamilo | A2 | A2 |
| Cromita, tratamiento del mineral (cromato), como Cr | — | 0,05, A1a |
| C Dinitrato de propilenglicol | 0,2 | 2 |
| Fenil mercaptano | 0,5 | 2 |
| Fluoruro de carbonilo | 5 | 15 |
| Fosgeno | 0,1 | 0,4 |
| m-Ftalodinitrilo | — | 5 |
| Hexametilfosforamida. Vía Dérmica | A2 | A2 |
| Hidróxido de calcio | — | 5 |
| Oxido cálcico | — | 2 |
| C Oxido de cadmio | — | A2 |
| Paraquat, tamaños respirables | — | 0,1 |
| Tetróxido de manganeso | — | 1 |
| C 1,2,4, Triclorobenceno | 5 | 40 |
| C 2,4,6 Trinitrotolueno, (TNT) | — | 0,5 |
| Trióxido de antimonio, manipulación y uso (como Sb) | — | 0,5 |
| Trióxido de antimonio, producción (como Pb) | A2 | A2 |
| Trióxido de arsénico, producción (como As) | A1a | A1a |
| Valeraldehido | 50 | 175 |

TABLA 7

EVOLUCION DEL TLV DEL CLORURO DE METILENO EN LOS ULTIMOS AÑOS

| Año | TLV adoptado mg/m ³ | Intento de modificación mg/m ³ |
|------|--------------------------------|---|
| 1969 | 1750 | — |
| 1970 | 1780 | — |
| 1972 | — | 890 |
| 1974 | — | 360 |
| 1976 | 720 | — |
| 1977 | 720 | — |
| 1978 | — | 360 |