UTILIZACION DE CELLOSOLVES EN LA INDUSTRIA

José N. Tejedor Centro Nacional de Nuevas Tecnologías - Madrid / 1.N.S.H.T. Manuel Guiral G.T.P. - Zaragoza / 1.N.S.H.T. Francisco Periago G.T.P. - Murcia / 1.N.S.H.T.

1. INTRODUCCION

Como cellosolves se entienden los alquil y di-alquil éteres del etilenglicol y sus derivados. Se obtienen por reacción de óxido de etileno con alcoholes o fenoles.

Hay que hacer la necesaria observación de que cellosolve no es el nombre técnico de estos compuestos, sino la marca registrada de la Unión Carbide Corporation para éteres de etilenglicol, si bien es probablemente el nombre por el que resultan más conocidos, sin duda debido a la influencia de la literatura anglosajona en nuestro país. Otros nombres igualmente utilizados son: DOWANOL, marca registrada de Dow Chemical Company para éteres de glicoles y OXITOL, marca registrada de Shell Chemical Company para éteres de etilenglicol. La relación de los más frecuentes en la industria, así como sus fórmulas y sinónimos se encuentran en el cuadro 1.

Los glicol éteres son líquidos incoloros de olor suave. Combinan las características de solubilidad de los alcoholes y los éteres. Son completamente solubles en casi todos los disolventes orgánicos, como acetona, xilenos, heptanos, octanos, etanol y butanol. Muestran, igualmente, una completa solubilidad en agua, con la excepción del fenil cellosolve (2.15 g/100 g) (1). Dada su amplia gama de puntos de ebullición e índices de evaporación son frecuentemente utilizados como disolventes en la industria.

Los éteres más utilizados son el monoetil, monobutil y monometil. Sus bajas presiones de vapor (4, 0,6 y 6 mm de Hg a 20°, respectivamente), comparadas con las de otros disolventes (el benceno tiene una presión de vapor de 75 mm de Hg a 20°C), indican que estos compuestos no se evaporan fácilmente durante su utilización a temperatura ambiente. Debido a que los glicol éteres más utilizados son líquidos a la temperatura ambiente y a sus características químicas, la principal vía de penetración en el organismo es a través de la piel. Por ello, la exposición ambiental a estos compuestos no refleja fielmente la exposición total. Esto queda reflejado en el hecho de que tanto las tablas de TLV's de la ACGIH como las de los PEL de la OSHA incluyen la notación «skin», indicando que estos compuestos se absorben rápidamente por vía cutánea (2).

En el cuadro 2 se muestran los valores límites ambientales de diferentes Organizaciones para este tipo de compuestos.

2. UTILIZACION INDUSTRIAL

as principales aplicaciones de los derivados de etilenglicol en la industria son o han sido las siguientes:

- Como disolventes de resinas en recubrimientos superfi-
- Como ingredientes en la fabricación de fluidos hidráulicos para frenos.
- Como disolventes de tintes en aplicaciones textiles y del
- Como disolventes de acoplamiento en una gran varie-
- dad de productos químicos.

 Como productos intermedios en la producción de plastificantes.
- Como codisolventes en muchas composiciones agua-
 - Como disolventes de:
 - pinturas,

CUADRO 2 VALORES LIMITES AMBIENTALES DE DERIVADOS DE ETILENGLICOL

ACGI	H10	OSHA11	RFA12
EGME	5	25	5
EGEE	5	200	20
EGBE	25	50	20
AcEGME	5	25	5
AcEGEE	5	100	20
AcEGBE	- 	_	20

CUADRO 1 DERIVADOS DE ETILENGLICOL MAS FRECUENTES EN LA INDUSTRIA

NOMBRE Y № CAS.	FORMULA	SINONIMOS
ETILEN GLICOL ETIL ETER (EGEE) 1 10 - 80 - 5	CH ₃ - CH ₂ - O - CH ₂ - CH ₂ - OH	2 ETOXI ETANOL ETILGLICOL CELLOSOIVE DOWANOL 8 DOWANOL EE LÖSUNGSMITTEL GA OXITOL SOLVULOSE
ETILEN GLICOL METIL ETER (EGME) 109 - 86 - 4	CH ₃ ·O·CH ₂ ·CH ₂ ·OH	2 METOXI ETANOL METILGLICOL METIL CELLOSOLVE DOWANOL 7 DOWANOL EM LÖSUNGSMITTEL EM METIL OXITOL
ETILEN GLICOL 11-BUTIL ETER (EGBE) 111-76-2	CH ₃ - {CH ₂ } ₃ - O - CH ₂ - CH ₂ - OH	2 n - BUTOXI ETANOL BUTILGLICOL BUTIL CELLOSOLVE DOWANOL 10 DOWANOL EB BUTIL OXITOL
ACETATO DE ETILEN GLICOL ETIL ETER (ACEGEE) 111 - 15 - 9	CH ₃ - C O - CH ₂ - CH ₂ - O - CH ₂ - CH ₃	ACETATO DE 2 ETOXI ETILO 1 ETOXI 2 ACETOXI ETANO ACETATO DE ETIL GLICOL ACETATO DE CELLOSOIVE LÖSUNGSMITTEL GAC POLY-SOLV. EE Acetate
ACETATO DE ETILEN GLICOL METIL ETER (ACEGME) 1 1 1 - 49 - 6	CH ₃ - C O - CH ₂ - CH ₂ - O CH ₃	ACETATO DE 2 METOXI ETILO 1 METOXI 2 ACETOXI ETANO ACETATO DE METIL GLICOL ACETATO DE METIL CELLOSOLVE LÖSUNGSMITTEL GMC
ACETATO DE ETILEN GLIBOL BUTIL ETER (ACEGBE) 111 · 07 - 2	CH ₃ · C O - CH ₂ · CH ₂ - O - (CH ₂) ₃ · CH ₃	ACETATO DE 2 n - BUTOXI ETILO 1 BUTOXI 2 ACETOXI ETANO ACETATO DE BUTIL GLICOL ACETATO DE BUTIL CELLOSOLVE

- barnices,
- tintas,
- colorantes,
- productos de limpieza.
- jabones líquidos y
- cosméticos.
- En la fabricación de espejos.

Aplicaciones específicas de algunos de ellos son:

- EGFF
- Para la limpieza de pequeñas partes de equipos de comunicaciones.
 - En la industria de reparación de teléfonos.
 - EGME
 - Como anticongelante en el jet-fuel.
 - EGBE
 - En la fabricación de líquidos de freno.
- Como agente humectante para eliminar el polvo suspendido en el aire.

3. METABOLISMO

3.1. EXPERIENCIAS CON VOLUNTARIOS

Groeseneken y colaboradores (3) realizaron un estudio con voluntarios, a los que sometieron a varias concentraciones ambientales de EGEE, tanto en descanso como realizando ejercicio físico controlado durante períodos de cuatro horas. Tan pronto como comenzaba la exposición, observaron la presencia de ácido etoxiacético en orina, lo que sugiere que la principal vía de metabolismo del EGEE en el hombre es la oxidación, de manera análoga a como ocurre en animales de experimentación.

La velocidad de eliminación del ácido etoxiacético en orina aumenta durante la exposición y una vez que ésta ha terminado, alcanzando un máximo unas 3-4 h. después de terminar el período de exposición, para disminuir después lentamente con una vida media biológica de 21-24 horas. Esta vida media observada en humanos es mayor que la encontrada en experimentos realizados con animales, donde se han obtenido valores entre 8 y 12,5 h. dependiendo de la especie.

La eliminación urinaria del ácido etoxiacético aumenta al hacerlo la cantidad de EGEE que penetra en el organismo a través de los pulmones, bien como resultado de una exposición a mayor concentración, bien por el aumento de la ventilación pulmonar debido al ejercicio físico. Además de la velocidad de penetración del EGEE a través de los pulmones, la velocidad de eliminación urinaria de ácido etoxiacético puede estar influida por otros factores. Al metabolizarse el EGEE debido a la acción de la alcohol dehidrogenasa hepática, un aumento del transporte a través del hígado, aumentará el metabolismo y la eliminación. La correlación positiva encontrada entre la velocidad de eliminación del metabolito y el consumo de oxígeno o el ritmo cardiaco confirman esta hipótesis. La correlación negativa encontrada con el peso o la altura de los individuos indica que el volumen de distribución es pequeño.

Aproximadamente el 23% del EGEE inhalado se elimina como ácido etoxiacético en las primeras 42 h., sin que se haya encontrado diferencia en los experimentos realizados en descanso o efectuando algún ejercicio físico. Este porcentaje es algo menor que el encontrado en animales. La diferencia puede deberse a una mayor conjugación del metabolito con glicina, aunque no se ha podido confirmar, porque después de 17 h. de hidrólisis a 90°, no se obtuvieron mayores cantidades de etoxiacético en orina.

El hecho de que la eliminación pulmonar del EGEE no alterado sea inferior al 0,5%, sugiere la posible existencia de otras rutas metabólicas.

En otro estudio similar, realizado también con voluntarios, pero expuestos a AcEGEE [4], se encontró que el metabolito era el mismo ácido etoxiacético, que empieza a aparecer en la orina a la hora de iniciarse la exposición con una vida media de aparición en orina de $2,3\pm0,1$ h. Como en el experimento anterior, la velocidad de eliminación del metabolito aumentó durante el período de exposición y una vez acabado éste, hasta alcanzar un máximo a las 3-4 horas de cesar la exposición. La rama descendente de la eliminación urinaria de etoxiacético frente al tiempo se puede describir asumiendo una vida media biológica de $23,6\pm1,8$ h.

Como en el caso de la exposición a EGEE (3), la velocidad de eliminación del metabolito aumenta con la exposición, así como con el esfuerzo realizado durante la misma. La cantidad de AcEGEE recuperada como ácido etoxiacético en las primeras 42 h. se aproxima al 22%.

En el *cuadro 3* se han representado esquemáticamente los resultados obtenidos en los estudios de experimentación con voluntarios.

En el caso del EGME y su correspondiente acetato, el principal metabolito encontrado en orina es el ácito metoxiacéti-

CUADRO 3
RESUMEN DE LAS EXPERIENCIAS CON VOLUNTARIOS EXPUESTOS A DERIVADOS DE ETILENGLICOL

EGEE	AcEGEE		
El principal metabolito es el ácido etoxiacético que se elimina en la orina	El principal metabolito es el ácido etoxiacético que se elimina en la orina		
El metabolito aparece en la orina en cuanto se inicia la exposición	El metabolito aparece en la orina a la hora de iniciarse la exposición con una vida media de aparición de 2,3 ± 0, ` h.		
La velocidad de eliminación del metabolito alcanza un máximo a las 3-4 h. de cesar la exposición	La velocidad de eliminación del metabolito alcanza un máximo a las 3-4 h. de cesar la exposición		
La fase de eliminación tiene una vida media de 21-24 h.	ta fase de eliminación tiene una vida media de 23,6 ± 1,8 h.		
En 42 h. se elimina el 23 ± 6,3% del EGEE absorbido como ácido etoxiacético en orina	En 42 h. se elimina el 22,2 \pm 0,9% del AcEGEE absorbido como ácido etoxiacético en orina.		

co, lo que sugiere que la vía más importante de metabolismo y eliminación de estos compuestos es semejante a la del EGEE, cuyo metabolito es el ácido etoxiacético (6). De modo similar ocurre con el EGBE, que se metaboliza a ácido butoxiacético (7).

3.2. EXPERIENCIAS EN LA INDUSTRIA

Veulemans y colaboradores (5) estudiaron la elimínación urinaria de metabolitos de derivados de etilenglicol en un grupo de personas ocupacionalmente expuestos a una mezcla de EGEE, ECME y EGBE, AcEGEE, metil etil cetona, isobutanol, n-butanol, etanol, acetato de etilo, acetato de n-butilo y 1,1,1 tricloroetano, encontrando que la eliminación urinaria del ácido etoxiacético aumentaba a lo largo de la semana, debido a la relativamente elevada vida media biológica de estos compuestos. La eliminación no es completa durante el fin de semana, siendo las concentraciones de metabolito encontradas el lunes por la mañana aproximadamente la mitad de las encontradas el viernes por la tarde. Se ha llegado incluso a detectar trazas de etoxiacético en orina, tras un período de descanso de 12 días después del período de exposición, lo que sugiere que la vida media es superior a 24 h.

En el mísmo estudio correlacionaron la concentración ambiental de EGEE y de AcEGEE (expresada en peso equivalente de EGEE) frente a la concentración de ácido etoxiacético en orina. Los autores estimaron en dicho estudio que una cantidad de ácido etoxiacético de 150 \pm 35 mg/g creatinina al final del último día de trabajo de la semana equivale a una concentración ambiental durante la semana de 19 mg/m $^{\rm 3}$ de EGEE o de 27 mg/m $^{\rm 3}$ de AcEGEE.

3.3. RESUMEN

En resumen se puede decir:

- Tanto los éteres de etilenglicol como sus acetatos se metabolizan a los correspondientes ácidos alcoxi acéticos, que se supone son el agente tóxico en la exposición a este tipo de compuestos (3-7).
- La presencia en el mismo ambiente de trabajo de alcoholes primarios y sus respectivos acetatos podría afectar al metabolismo de los derivados de etilenglicol, ya que competirían en el hígado por las alcohol- y aldehido-dehidrogenasas.
- Por el mismo motivo, la presencia simultánea de más de uno de estos compuestos en el ambiente laboral podría afectar el metabolismo de los mismos.
- La cinética de eliminación de los éteres y de sus acetatos es muy similar debido a la rápida ruptura de la unión ester por las esterasas del plasma.
- La eliminación de ácidos alcoxiacéticos libres es menor en humanos que en animales de experimentación, probablemente debido a un mayor grado de conjugación con glicina en el hombre (3).

4. EFECTOS

Los derivados de etilenglicol se absorben percutáneamente, hasta tal punto que la piel es la principal ruta de entrada en el organismo. Esto, unido a su baja volatilidad, limita la efectividad del muestreo ambiental como medida de la exposición personal.

Los principales efectos encontrados en animales de experimentación han sido:

- Atrofia testicular, edema testicular y esterilidad.
- Destrucción de la médula ósea.
- Efectos teratógenos.

En el hombre estas sustancias presentan, en mayor o menor grado, diferentes efectos sobre el sistema nervioso central, pulmón, hígado y riñón.

El EGME se caracteriza por su acción sobre el sistema hematopoyético, pudiendo provocar anemia macrocítica y contaje anómalo de leucocitos. Al EGBE se le atribuye un aumento de la fragilidad de los glóbulos rojos.

5. INCIDENCIA DE LOS DERIVADOS DE ETILENGLICOL EN LA INDUSTRIA ESPAÑOLA

Con el fin de conocer el grado de utilización de los derivados de etilenglicol en la industría de nuestro país, se han recopilado por una parte los datos de estudios sectoriales en los que se habían recogido y analizado materias primas. Estos sectores son:

- Madera (muebles).
- Calzado.
- Madera (piezas).
- Talleres de reparación de vehículos.

Por otra parte, se seleccionaron otros dos sectores, donde la utilización de estos productos es importante en otros países. Estos sectores son el de perfumería y el de la fabricación de jabones y detergentes líquidos industriales.

5.1. SECTOR DE LA MADERA (MUEBLES)

Para la realización del estudio se han recogido 525 muestras en distintas regiones españolas donde la fabricación de muebles de madera tiene una implantación apreciable {8}.

La identificación de los componentes de los disolventes de estas muestras se ha realizado fundamentalmente mediante Cromatografía de Gases, con el apoyo de Espectrometría de Masas y Cromatografía Líquida.

Se utilizaron columnas cromatográficas de distinta polaridad (FFAP, Carbowax 20M, Apiezón L, OV-101, OV-1, etc.)

La preparación de la muestra se realizó disolviendo una pequeña cantidad de la misma (aproximadamente 25 microlitros) en 2 ml de sulfuro de carbono e inyectando directamente en el cromatógrafo, previa centrifugación.

Para facilitar la comprensión de los resultados de las muestras analizadas, éstas se han agrupado en bloques homogéneos, atendiendo a su empleo, según se expone en la tabla 1 junto con su frecuencia de aparición, expresada como porcentaje de ocasiones en que se ha localizado cada grupo de productos, frente al conjunto de los utilizados.

Los productos más frecuentemente empleados son los barnices y sus correspondientes catalizadores, destacando, por su mayor consumo, los de poliuretano.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las determinaciones de los derivados de etilenglicol en distintos productos de este sector (tabla 2).

TABLA 1
DISTRIBUCION PORCENTUAL DE PRODUCTOS QUÍMICOS
UTILIZADOS EN EL SECTOR DE LA MADERA (MUEBLES)

PRODUCTOS QUIMICOS	FRECUENCIA DE APARICION %
BARNICES	51,7
CATALIZADORES	25,5
DISOLVENTES	9,7
PEGAMENTOS Y COLAS	6,2
PINTURAS •	4,0
TINTES	2,5
EMPLASTES O MASILLAS	0,4
TOTAL	100

Para cada sustancia identificada se especifica su frecuencia de detección —expresada como la relación entre el número de veces que se ha encontrado y el número de productos analizados dentro de cada grupo— y una distribución porcentual del número de ocasiones en que cada sustancia constituía el componente mayoritario de la fracción volátil del producto, un componente intermedio o bien uno minoritario.

De los resultados de la tabla 2 se puede deducir que el derivado de etilenglicol más utilizado es con mucho el AcEGEE, que aparece en primer lugar tanto en las pinturas y barnices como en los catalizadores y disolventes, aunque casi nunca

aparece como compuesto mayoritario (en un 3.2% de las pinturas y barnices en los que aparece, en un 4% de los catalizadores en los que aparece), salvo en los disolventes, en los que en un 25% de los que se ha comprobado la presencia de ACEGEE aparece como componente mayoritario. El siguiente compuesto en orden de aparición, tanto en pinturas y barnices como en los catalizadores, es el EGEE y después el EGBE. En total se puede decir que la presencia de estos compuestos en este tipo de productos está ampliamente generalizada.

La situación es completamente distinta en pegamentos y colas, donde sólo se ha observado la presencia de EGBE y su acetato, AcEGBE y, en donde, si su frecuencia de aparición no es alta (un 6,2 y un 3,1%, respectivamente, de las materias primas analizadas) cuando lo hacen, lo hacen casi siempre como compuesto mayoritario.

De modo similar, en los tintes analizados sólo se ha detectado la presencia de EGEE y su correspondiente acetato AcEGEE, aunque en un número relativamente elevado de productos.

5.2. SECTOR DEL CALZADO

Para la realización de este estudio se han recogido, para su posterior análisis, 260 muestras en distintas regiones españolas, donde el sector del calzado tiene una implantación apreciable (9).

La preparación de las muestras para su posterior análisis por Cromatografía de Gases, así como la identificación de los compuestos presentes en las mismas, se realizó de modo similar al descrito en el apartado 5.1 para las muestras del sector de la modera (muebles). Como en el caso anterior, los análisis se realizaron en varios laboratorios del INSHT.

La distribución de las muestras analizadas, atendiendo a su empleo, junto con su frecuencia de aparición, expresada

TABLA 2
FRECUENCIA DE APARICION DE DERIVADOS DE ETILEN GLICOL EN MATERIAS PRIMAS DEL SECTOR DE LA MADERA (MUEBLES)

PRODUCTO	SUSTANCIA	FRECUENCIA		DISTRIBUCION		
PRODUCIO		DETECCION	MAYORITARIO	INTERMEDIO	MINORITARIO	
PINTURAS Y BARNICES	AcEGEE EGEE EGBE EGME AcEGBE	42,6 18,0 6,8 2,3 1,7	3,2 3,8 - 14,3	10,4 13,2 — 28,5 20,0	86,4 83,0 100,0 57,2 80,0	
CATALIZADORES	AcEGEE EGEE EGBE	18,7 5,2 0,7	4,0 14,3 —	32,0 57,1	64,0 28,6 100,0	
DISOLVENTES	AcEGEE EGBE EGEE AcEGBE	23,5 9,8 2,0 2,0	25,0 — 100,0	33,3 40,0 —	41,7 60,0 100,0	
PEGAMENTOS Y COLAS	EGBE · AcEGBE	6,2 3,1	50,0 100,0	50,0	_	
TINTES	EGEE Ac E GEE	30,8 23,1	50,0	50,0 33,3	66,7	

TABLA 3
DISTRIBUCION PORCENTUAL DE PRODUCTOS QUIMICOS
UTILIZADOS EN EL SECTOR DEL CALZADO

PRODUCTOS QUIMICOS	FRECUENCIA DE APARICION %
ADHESIVOS CAUCHO NATURAL O SINTE- TICO (BASE ORGANICA)	48,9
ADHESIVOS POLIURETANO	4,7
OTROS ADHESIVOS	2,5
BRILLANTINAS	22,3
DISOLVENTES	1 <i>7</i> ,9
ENDURECEDORES Y CATALIZADORES	3,7
TOTAL	100

como porcentaje de ocasiones en que se ha localizado cada grupo de productos, frente al conjunto de los utilizados, está detallada en la *tabla 3*.

En la tabla 4 vienen indicados los derivados de etilenglicol, objeto del presente estudio, encontrados en este tipo de productos. Las diferencias que se encuentran respecto al artículo de donde están tomados los datos (9) se deben a que en aquel no se consideraron las muestras en las que la presencia de un determinado compuesto era inferior al 1% y en este estudio sí se han considerado. Este es el motivo por el que en el cuadro 2, del mencionado artículo, la suma de los porcentajes en las frecuencias de aparición en la fracción volátil, no suma 100 para todos los compuestos.

Como se puede observar en la tabla, el único tipo de productos en los que se ha detectado la presencia de derivados de etilenglicol son las brillantinas, y los únicos derivados encontrados son el EGEE y su correspondiente acetato, AcEGEE. Por otra parte, la presencia de EGEE siempre ha sido como compuesto minoritario y en el 90% de las brillantinas en las que aparecía ha sido en cantidades inferiores al 1% (diferencia entre la tabla 4 de este artículo y el cuadro 2 de la referencia 9). Sin embargo, el AcEGEE aparece en el 33.3% de los productos que lo contienen como componente principal y en el resto como minoritario. En cualquier caso, no aparecen en un número elevado de brillantinas.

5.3. SECTOR DE LA MADERA (PIEZAS)

Para la realización de este estudio se han recogido, para su posterior análisis, 147 muestras en distintas regiones españolas donde este tipo de industria tiene una implantación apreciable. La preparación de las muestras para su posterior análisis por Cromatografía de Gases, así como la identificación de los compuestos presentes en las mismas, se realizó de modo similar al descrito en el apartado 5.1 para las muestras del sector de la madera (muebles). Como en casos anteriores, los análisis se realizaron en varios laboratorios del INHST.

La distribución de las muestras analizadas, atendiendo a su empleo, junto con su frecuencia de aparición expresada como porcentaje de ocasiones en que se ha localizado cada grupo de productos, frente al conjunto de los utilizados, está detallada en la *tabla 5*.

TABLA 5
DISTRIBUCION PORCENTUAL DE PRODUCTOS QUÍMICOS
UTILIZADOS EN EL SECTOR DE LA MADERA (PIEZAS)

PRODUCTOS QUIMICOS	FRECUENCIA DE APARICION %
BARNICES	42,8
CATALIZADORES	22,4
PINTURAS	11,6
DISOLVENTES	11,6
PEGAMENTOS Y COLAS	5,4
TINTES	4,1
CONSERVANTES	1,4
EMPLASTES Y MASILLAS	0,7
TOTAL	100

En la *tabla* ó vienen indicados los derivados de etilenglicol, objeto del presente estudio, encontrados en este tipo de productos.

Los resultados de la tabla 6 son bastante concordantes en cuanto a frecuencia de aparición de derivados de etilenglicol en los diversos tipos de productos con los que se obtuvieron en el sector de la manera (muebles), tabla 2. Los diferencias más apreciables entre las dos tablas se refieren fundamentalmente a la aparición de los derivados de etilenglicol como compuestos mayoritarios, mucho menor en la tabla 6. Como sucedía en el sector de la madera (muebles), la presencia de los derivados de etilenglicol está ampliamente generalizada en este sector, aunque casi siempre aparezcan como compuestos minoritarios. El derivado que aparece con mayor frecuencia es el AcEGEE seguido del EGEE y EGBE. Como cosa curiosa se puede señalar la presencia de EGiPE (etilenglicol isopropileter), aunque solamente en el 3% de los catalizadores y siempre como compuesto minoritario.

TABLA 4
FRECUENCIA DE APARICION DE DERIVADOS DE ETILEN GLICOL EN MATERIAS PRIMAS DEL SECTOR DEL CALZADO

DRODUCTO	CLICTANICIA	FRECUENCIA		DISTRIBUCION		
PRODUCTO	SUSTANCIA	DETECCION	MAYORITARIO	INTERMEDIO	MINORITARIO	
BRILLANTINAS	EGEE AcEGEÉ	14,3 8,6		_ _	100,0 66,7	

TABLA 6
FRECUENCIA DE APARICION DE DERIVADOS DE ETILEN GLICOL EN MATRIAS PRIMAS
DEL SECTOR DE LA MADERA (PIEZAS)

PRODUCTO	SUSTANCIA	FRECUENCIA DE DETECCION	DISTRIBUCION			
			MAYORITARIO	INTERMEDIO	MINORITARIO	
BARNICES	AcEGEE EGEE EGBE EGME AcEGBE	36,5 15,9 14,3 1,6		8,7 — — — —	91,3 100,0 100,0 100,0 100,0	
CATALIZADORES	AcEGEE EGEE EGIPE EGBE	18,2 3,0 3,0 3,0	33,3 100,0 —	_ _ _ _	66,7 — 100,0 100,0	
PINTURAS	EGEE EGBE AcEGBE AcEGEE	29,4 23,5 11,8 5,9	20,0 	60,0 — — —	20,0 100,0 100,0 100,0	
DISOLVENTES	AcEGEE EGEE EGBE	17,6 11,8 5,9	_ _ _	66,7 — —	33,3 100,0 100,0	
PEGAMENTOS Y COLAS	EGBE	25,0	100,0	_		
TINTES	EGEE EGME	33,3 16,7	100,0		_	

5.4. SECTOR DE TALLERES DE REPARACION DE VEHICULOS

Para la realización de este estudio se han recogido, para su posterior análisis, 374 muestras en distintas regiones españolas en talleres de reparación de vehículos.

La preparación de las muestras para su posterior análisis por Cromatografía de Gases, así como la identificación de los compuestos presentes en las mismas, se realizó de modo similar al descrito en el apartado 5.1 para las muestras del

TABLA 7

DISTRIBUCION PORCENTUAL DE PRODUCTOS QUIMICOS
UTILIZADOS EN EL SECTOR DE TALLERES DE REPARACION
DE VEHICULOS

PRODUCTOS QUIMICOS	FRECUENCIA DE APARICION %
PINTURAS	59,1
endurecedores y catalizadores	14,2
disolventes	12,0
EMPLASTES Y MASILLAS	9,9
BARNICES	4,5
PEGAMENTOS Y COLAS	0,3
TOTAL	100

sector de la madera (muebles). Como en casos anteriores, los análisis se realizaron en varios laboratorios del INHST.

La distribución de las muestras analizadas atendiendo a su empleo, junto con su frecuencia de aparición, expresada como porcentaje de ocasiones en que se ha localizado cada grupo de productos, frente al conjunto de los utilizados, está detallada en la tabla 7.

En la tabla 8 vienen indicados los derivados de etilenglicol, objeto del presente estudio, encontrados en este tipo de productos.

De los resultados de la tabla 8 se puede afirmar que los derivados de etilenglicol más utilizados en este sector son AcEGEE y AcEGBE, que si bien nunca aparecen como compuestos mayoritarios en las formulaciones de pinturas y barníces, sí lo hacen en la mayoría de los demás productos, sobre todo el AcEGEE.

Los resultados de pegamentos y colas no son significativos, porque sólo corresponden a un producto analizado.

Los siguientes derivados en frecuencia de aparición son EGEE y EGBE y, por último, como en la mayoría de los sectores estudiados, EGME y su acetato, AcEGME.

5.5. SECTOR DE PERFUMERIA

Se recogieron 23 muestras distintas de servilletas de celulosa impregnadas de perfume, con el fin de comprobar la posible presencia de derivados de etilenglicol en este tipo de productos como fijadores de perfume.

TABLA 8

FRECUENCIA DE APARICION DE DERIVADOS DE ETILEN GLICOL EN MATERIAS PRIMAS DEL SECTOR
DE TALLERES DE REPARACION DE VEHICULOS

PRODUCTO	SUSTANCIA	FRECUENCIA DE DETECCION	DISTRIBUCION		
			MAYORITARIO	INTERMEDIO	MINORITARIO
PINTURAS	ACEGEE ACEGBE EGEE EGBE EGME ACEGME	62,9 20,4 17,6 6,8 1,4 0,4	 6,7 	3,6 6,7 — — 100,0	96,4 93,3 100,0 93,3 100,0
ENDURECEDORES Y CATALIZADORES	AcEGBE AcEGEE EGEE	15,1 9,4 3,8	62,5 20,0 —	12,5 40,0 50,0	25,0 40,0 50,0
DISOLVENTES	Acegee Acegbe Egme Egee Egbe	46,7 35,6 4,4 4,4 2,2	42,9 12,5 50,0 —	33,3 31,2 — 50,0 —	23,8 56,3 50,0 50,0 100,0
EMPLASTES Y MASILLAS	AcEGEE EGEE EGBE	24,3 13,5 5,4	11,1 <u>-</u>	_ _ _	88,9 100,0 100,0
BARNICES	AcEGBE AcEGEE EGBE EGEE	58,8 35,3 17,7 11,7	10,0 — — —	 50,0 	90,0 50,0 100,0 100,0
PEGAMENTOS Y COLAS	EGME AcEGEE AcEGBE	100,0 100,0 100,0		<u>-</u> - -	100,0 100,0 100,0

Las servilletas se extrajeron con sulfuro de carbono y después de centrifugar el extracto cuando fue necesario, una alicuota del mismo se analizó por Cromatografía de Gases, utilizando una columna capilar de sílice fundida (25 m x 0,31 mm i.d.) recubierta con una metil silicona 100% metil (0,52 μm de espesor de película) y un detector de ionización de llama.

la identificación de los posibles derivados de etilenglicol (los seis enumerados en el *cuadro 1*) se realizó por coincidencia de los tiempos de retención, sin que en ninguna de las muestras de servilletas se detectara la presencia de ninguno de estos compuestos.

5.6. FABRICACION DE JABONES Y DETERGENTES LIQUIDOS INDUSTRIALES

Con el fin de conocer la incidencia que los derivados de etilenglicol tienen en este sector se visitaron 20 empresas dedicadas a la fabricación de jabones y detergentes líquidos industriales, localizados en 10 provincias españolas. En todas ellas se recogieron muestras de ingredientes utilizados en la fabricación que pudieran ser o contener derivados de etilenglicol.

Los resultados obtenidos indican que sólo se utilizan dos derivados de etilenglicol, EGBE y EGEE, este último sólo en una de las empresas y el primero de ellos en otras siete.

6. CONCLUSIONES

Aunque en el presente estudio faltan datos de dos sectores en los que es esperable en gran medida la utilización de derivados de etilenglicol, como son el de Artes Gráficas y el de Transformación de Plásticos, los datos que se recogen en el presente trabajo son suficientes para poder afirmar que:

1. La utilización de este tipo de compuestos en nuestro país en los distintos tipos de materias primas analizadas con motivo del presente estudio va decreciendo gradualmente. La causa de esta disminución es la alerta de la O.I.T. (Organización Internacional del Trabajo) aprobada hace unos años, advirtiendo de los riesgos inherentes a la utilización de estos compuestos.

Desde entonces, se ha venido recortando su utilización en todo el mundo, sustituyéndolos por otros compuestos de propiedades similares y que entrañan un menor riesgo para la salud de las personas expuestas. Dos son, a grandes rasgos, las familias de compuestos que sustituyen a los derivados de etilenglicol:

- Los derivados de propilenglicol, principalmente:
 - 1 metoxí 2 propanol.
 - Acetato de 1 metoxi 2 propilo.
- Los derivados de dietilenglicol (carbitoles), aunque en menor escala que los anteriores.

Buena prueba de esta disminución son los datos encontrados en los dos Sectores de la Madera: Piezas y Muebles, donde los productos utilizados son muy similares y las diferencias encontradas son debidas a que los análisis del Sector de Muebles son anteriores a los del Sector de Piezas.

2) No obstante lo dicho en el punto anterior, la utilización de este tipo de compuesto en los Sectores de la Industria Española estudiados es todavía importante. Prueba de ello es el alto porcentaje de productos industriales en los que aparecen, si bien en muchos de ellos lo hacen como compuestos minoritarios.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Los disolventes Dowanol P. Catálogo de Dow.
- (2) Measuring Exposures to Glycol Ethers. D. E. Clapp, D. D. Zaebst, R.F. Herrick. Environmental Health Perspectives 57 (1984) 91-95.
- (3) Urinary excretion of ethoxyacetic acid after experimental human exposure to ethylene glycol monoethyl ether. D. Groesenenken, H. Veulemans. R. Masschelein. British J. Ind. Med. 43 (1986) 615-619.

- (4) Ethoxyacetic acid: a metabolite of ethylene glycol monoethyl ether acetate in man. D. Groesenenken et al. British J. Ind. Med. 44(1987) 488-493.
- (5) Field study of the urinary excretion of ethoxyacetic acid during repeated daily exposure to the ethyl ether of ethylene glycol and the ethyl ether of ethylene glycol acetate. H. Veulemans et al. Scand J. Work Environ. Health 13 (1987) 239-242.
- (6) Gas chromatographic determination of methoxyacetic and ethoxyacetic acid in urine. D. Groesenenken et al. British J. Ind. Med. 43 (1986) 62-65.
- (7) n-Butoxyacetic acid, a urinary metabolite from inhaled n-Butoxyethanol (butylcellosolve). A. K. Jönsson, G. Steen. Acta Pharmacol. et Toxicol. 42 (1978) 354-356.
- (8) Productos empleados en el sector de la madera. F. Periago, J. Tejedor, J.F. López Arbeloa. Salud y Trabajo núm. 81 (1990) 16-22.
- (9) Productos empleados en el sector del calzado. M. Guiral, F. Periago, J. Viguera. Salud y Trabajo núm. 77 (1990) 19-24.
- (10) 1990-1991. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. American Conference of Governmental Industrial Hygienist. ISBN 0-936712-86-4.
- (11) OSHA-Final Rule Air Contaminants-Permissible Exposure Limits (Title 29 of Federal Regulation Part 1910, 1000). Am. Ind. Hyg. Assoc. J 50 (1989) A257-A293.
- (12) Valeurs limites d'exposition professionelle aux substances dangereuses de l'ACGIH, de la RFA et de l'URSS. Cahiers de Notes Documentaires, núm. 138 (1990) 135-189.