

Estado actual del control de la exposición a compuestos orgánicos volátiles en el medio laboral

Javier Caro. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Córdoba

Mercedes Gallego. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Córdoba

Rosa Montero. Centro de Prevención de Riesgos Laborales de Córdoba

La higiene industrial y ocupacional tiene, como objetivo fundamental y último, la prevención de las enfermedades profesionales originadas por los agentes agresivos presentes en el medio laboral.

1. Introducción

Los riesgos para la seguridad y la salud de los trabajadores debidos a la presencia de agentes cancerígenos o mutágenos en los lugares de trabajo es un objetivo prioritario de la Prevención de Riesgos Laborales, teniendo en cuenta las consecuencias de los mismos. En este sentido la normativa existente al respecto, recogida en diferentes Reales Decretos, está en continua evolución con objeto de reducir los valores límite de exposición a estos agentes, a medida que las nuevas metodologías analíticas proporcionan una información más sensible y fiable como consecuencia de la sinergia entre ciencia, tecnología y empresa. Así, el Real Decreto 665/1997 y sus dos modificaciones posteriores (1124/2000 y 349/2003) regulan la exposición de los trabajadores a estos agentes cancerígenos y mutágenos en el trabajo, a la vez que derogan anteriores disposiciones (benceno y cloruro de vinilo), fijando nuevos valores límite de exposición para ambos compuestos. Además se contempla la determinación y control de estos agentes aunque su presencia no sea debida a la actividad la-

boral, y sí sea una consecuencia del diseño, instalación, mantenimiento o utilización de los locales o espacios en los que haya personas trabajando. En la *Guía técnica para la evaluación y prevención de los riesgos relacionados con la exposición durante el trabajo a agentes cancerígenos o mutágenos*, así como en la *Guía técnica para la evaluación y prevención de los riesgos presentes en los lugares de trabajo relacionados con agentes químicos*, el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo del Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales (INSHT) recoge esta normativa, aclarando aquellos aspectos que puedan ser interpretados de diversas formas. En este sentido, tanto la Autoridad Laboral española a través del INSHT como en otros países a través de sus órganos técnicos tienen establecidos los límites de exposición profesional a agentes químicos, aunque hay casos de agentes químicos que no están regulados [1,2].

Entre los agentes químicos tóxicos, cancerígenos o mutágenos presentes en el ambiente de trabajo que causan daños a la salud de los trabajadores ocupan un lugar importante los com-

puestos orgánicos volátiles (VOCs), debido a su elevada toxicidad.

Los VOCs se definen, de acuerdo a la Organización Mundial de la Salud, como el grupo de compuestos orgánicos con puntos de ebullición entre 50 y 250°C. En un concepto más amplio los VOCs no sólo incluyen miles de compuestos químicos que son tóxicos para la salud, sino también sustancias precursoras de oxidantes fotoquímicos responsables del *smog*, que contribuyen al efecto invernadero y/o a la degradación de la capa de ozono atmosférico.

Estas sustancias se usan extensamente en la industria como materias primas (síntesis de plaguicidas; síntesis de polímeros sintéticos como plásticos y cauchos; síntesis de productos farmacéuticos o químicos; elaboración de lacas, pinturas, barnices, resinas y adhesivos, etc.), en procesos de limpieza (el percloroetileno se utiliza como producto para la limpieza en seco y de productos metálicos). Estos compuestos son responsables de lo que se ha dado en llamar síndrome del edificio enfermo [3] y pueden haber sido generados por más de un

Tabla 1 Algunos VOCs típicos y sus correspondientes valores límite ambientales establecidos en el documento "Límites de exposición profesional para agentes químicos en España, 2006"

	VLA-ED		VLA-EC		NOTAS
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	
Acetaldehído			25	46	
Acetato de n-butilo	150	724	200	965	
Acetato de etilo	400	1460			
Acetona	500	1210			VLB
Benceno	1	3,25			C1, vía dérmica
Bromoformo					Vía dérmica
[Tribromometano]	0,5	5,3			
Cloroformo					Vía dérmica
[Triclorometano]	2	10			
Cloruro de vinilo	3	7,8			C1
1,2-Dicloroetano	5	20			C2
Diclorometano					VLB
[Cloruro de Metileno]	50	177			
Estireno	20	86	40	172	VLB, alterador endocrino
Etolanol [alcohol etílico]	1000	1910			
Etilbenceno	100	441	200	884	VLB, vía dérmica
Etilenglicol	20	52	40	104	Vía dérmica
Formaldehído			0,3	0,37	Sensibilizante
Heptano	500	2085			
Hexano	50	179			VLB
Isopropanol					
[Alcohol isopropílico]	400	998	500	1250	
Metanol [Alcohol metílico]	200	266	250	333	Vía dérmica
Metil-etil-cetona	200	600	300	900	VLB
Metil-isobutil-cetona	20	83	50	208	VLB
[4-metilpenta-2-ona]					
Naftaleno	10	53	15	80	
Tetracloruro de Carbono	5	32	10	64	Vía dérmica
Tolueno	50	191			VLB, vía dérmica
Tricloroetileno	50	273			C2, VLB
1,2,3-Trimetilbenceno	20	100			
1,2,4-Trimetilbenceno	20	100			
1,3,5-Trimetilbenceno	20	100			
Xileno [mezcla de isómeros]	50	221	100	442	VLB, vía dérmica

Notas aclaratorias:
VLB: valor límite biológico

C1: cancerígeno categoría 1
C2: cancerígeno categoría 2

centenar de productos, tales como: artículos de aseo (fragancias, productos de maquillaje), material de oficina, fluidos de lavado en seco, combustibles, muebles tratados con productos químicos (colas, barnices, pegamentos, pinturas), desinfectantes, etc. Pueden ser contaminantes presentes en la atmósfera que penetran en los edificios, provenientes del ambiente exterior contaminado (tráfico, gasolineras, etc.). De todos los VOCs, es el formaldehído uno de los más presentes [4] y además fácil de medir en el aire interior. Por otra parte, de entre los cientos de compuestos químicos que tiene el tabaco y que se emiten en el humo es de destacar el benceno que es altamente tóxico, pero que con la actual ley 28/2005, de 26 de diciembre de medidas sanitarias frente al tabaquismo y reguladora de la venta, el suministro y el consumo y la publicidad de los productos del tabaco, ya no aparecen en los ambientes interiores laborales. La calidad del aire que se respira en los edificios de oficinas es preocupante, dado que para evitar perder las caras frigoríficas y calorías, se abusa de la recirculación del aire contaminado en detrimento de una adecuada ventilación. En este contexto debe quedar claro que los VOCs, a diferencia del polvo, bacterias, etc., no se eliminan en los filtros convencionales. Estas sustancias están presentes en una gran mayoría de ambientes de trabajo a concentraciones que rondan pocas ppm. En la tabla 1 se indican algunos de los VOCs más comunes.

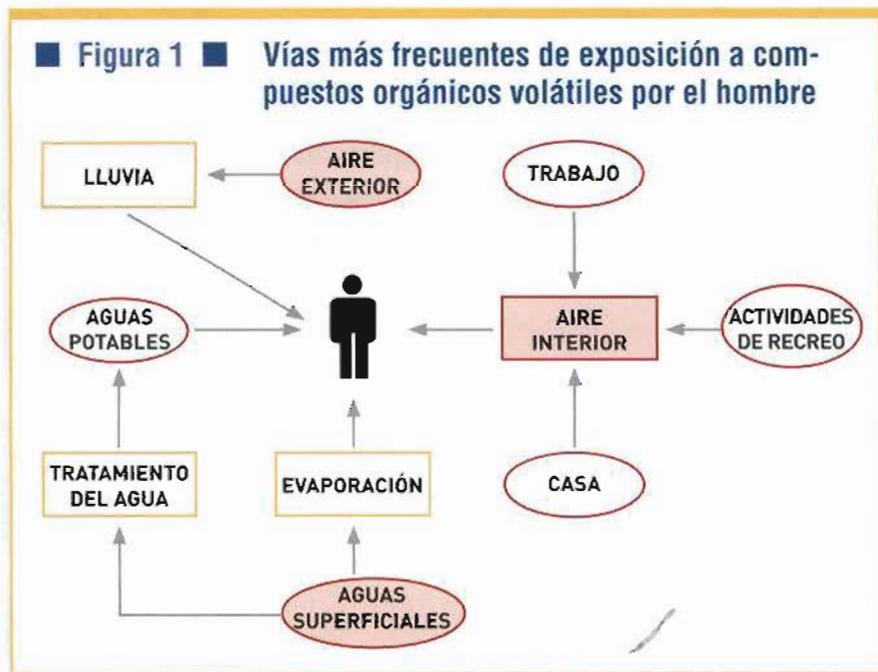
Muchos de los VOCs son agentes cancerígenos y mutágenos importantes pero no existe un umbral de exposición claro. Tras la exposición prolongada a VOCs frecuentemente presentes en el aire, pueden aparecer diversas sintomatologías como: cansancio, dolor de cabeza, problemas

respiratorios y cutáneos, irritación de ojos y garganta; y a largo plazo, con exposiciones muy prolongadas en el tiempo, pueden afectar al hígado, riñones, sistema nervioso central y periférico así como a la fertilidad.

Un estudio riguroso sobre la eliminación de VOCs del aire contaminado

[5] indica todas las técnicas (destruictivas y no destruyctivas) de eliminación de estos compuestos. Las técnicas emergentes para separar VOCs del aire es la utilización de membranas tanto orgánicas como inorgánicas. De éstas últimas cabe destacar las posibilidades de las membranas zeolíticas que por su carácter compacto y modu-

■ Figura 1 ■ Vías más frecuentes de exposición a compuestos orgánicos volátiles por el hombre



lar se podrían incluir en los sistemas actuales de acondicionamiento de aire, según un estudio más reciente [6].

En el presente trabajo se lleva a cabo una revisión general sobre el estado actual del control de VOCs en el ambiente laboral así como la evaluación de la exposición de trabajadores a estos compuestos. Se realizará un estudio comparativo entre las diversas metodologías analíticas aplicadas tanto en España como por Organismos Internacionales. Por último, se comentarán las ventajas e inconvenientes del control ambiental y biológico de estos compuestos.

2. Control de VOCs en el ambiente laboral

La evaluación de la exposición a contaminantes químicos reviste siempre una notable complejidad que se acentúa cuando se trata de valorar las mezclas de tales contaminantes, lo que suele ser bastante frecuente en el ámbito laboral. Los efectos que pueden ocasionar en el organismo los distintos componentes de una mezcla de agentes químicos se engloban en

cuatro tipos básicos: independientes, aditivos, sinérgicos e inhibidores. Algunas organizaciones como la American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) presentan procedimientos de valoración que si bien ayudan a "salir del paso" al higienista industrial en su quehacer diario, no tienen en cuenta aspectos tan esenciales como la variabilidad temporal de las concentraciones, por lo que las conclusiones obtenidas a partir de estos métodos no son muy rigurosas. La especificidad que distingue a las mezclas de agentes químicos, en nuestro caso los VOCs, con efectos sinérgicos o inhibidores no permite establecer un método general orientado a evaluar la exposición, siendo necesario estudiar de forma individualizada cada nueva situación de tales características que pueda presentarse. Según la ACGIH, cuando en el ambiente laboral se encuentran varios contaminantes, cuyos efectos sobre el organismo son aditivos, el porcentaje de Exposición Máxima Permitida (% EMP) de la mezcla es la suma de los % EMP de cada sustancia; si la suma de las concentraciones en la atmósfera de trabajo de cada componente dividido por sus correspondientes valores límite es

mayor que la unidad, se asume que se supera el valor límite de la mezcla. Un grupo español considera que este procedimiento no tiene en cuenta la variabilidad temporal de las concentraciones y proponen un método estadístico para mezclas de xileno, tolueno y acetato de n-butilo como ejemplo, que presenta la ventaja de considerar las fluctuaciones de las concentraciones de los contaminantes. Este método estadístico tiene notables ventajas frente a los convencionales [7].

Los VOCs se pueden determinar en una gran variedad de matrices tales como: agua de bebida, emisiones de industrias o incineradoras, aire exterior e interior de los ambientes laborales, etc., porque son muy diversas las vías de contaminación en el hombre como se observa en la figura 1. La magnitud de cada *input* depende de numerosos factores, incluyendo el desarrollo urbano, volumen de tráfico, desarrollo industrial, ocupacional (industrias, laboratorios, oficinas, almacenes), actividades diarias (duchas, empleo de cosméticos), actividades de recreo (piscinas, centros comerciales, aparcamientos), etc.

El INSHT, en cumplimiento de la directiva 98/24/CE, y su correspondiente transposición a la normativa española mediante el Real Decreto 374/2001, tiene establecidos una serie de valores límite para la exposición de trabajadores a agentes químicos en el ambiente laboral (Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos en España 2005 [2]), tanto para compuestos tóxicos como para cancerígenos y mutágenos, y también los valores límite biológicos de algunos de estos compuestos (en sangre, orina o aire exhalado). Con respecto a los límites de exposición, referidos siempre a inhalación, se emplean dos términos: 1)

el Valor Límite Ambiental-Exposición Diaria (VLA-ED) que representa el valor de exposición por debajo del cual la mayoría de los trabajadores pueden estar expuestos 8 horas diarias y 40 horas semanales durante toda su vida laboral, sin sufrir efectos adversos para su salud, y 2) el Valor Límite Ambiental-Exposición de Corta Duración (VLA-EC) que es la concentración media del agente químico en la zona de respiración del trabajador, medida o calculada para cualquier período de 15 minutos a lo largo de la jornada laboral. El VLA-EC no debe ser superado en ningún momento. En la Tabla 1 se muestran, a modo de ejemplo, los VLA-ED y VLA-EC de algunos VOCs, incluyendo también si pueden absorberse a través de la piel (vía dérmica).

Por todo lo comentado anteriormente, resulta de interés disponer de un método validado para la determinación de vapores orgánicos en aire. En este contexto, el método aceptado por el INSHT se basa en la adsorción de estos compuestos en carbón activo y su posterior determinación mediante cromatografía de gases [8]. En dicho método se describe el procedimiento a seguir y el material necesario para su captación en tubos de carbón activo y para su análisis cromatográfico en ambientes laborales en un intervalo de concentración global de 3 a 3000 mg/m³, el cual supone como mínimo, para los diferentes componentes individuales incluidos en el método, un intervalo de 0,1 a 2 veces sus respectivos valores límite. El ámbito de aplicación de este método se circunscribe a hidrocarburos alifáticos, aromáticos y clorados, ésteres y alcoholes (excepto metanol) dada su compatibilidad con el proceso de toma de muestra sobre carbón activo y con el uso de sulfuro de carbono como disolvente para la desorción. No se puede aplicar a otros

Las limitaciones que presenta el método oficial del INSHT, para la determinación de vapores orgánicos en aire, se pueden obviar haciendo uso de las alternativas actuales

VOCs dado que bien no se retienen sobre carbón activo o son más volátiles que el sulfuro de carbono: el efecto "solvent delay" del disolvente impide la determinación de todos los VOCs que sean más volátiles que el sulfuro de carbono. Esta metodología presenta además otras limitaciones como son las derivadas de las interferencias procedentes de otros compuestos orgánicos que presenten tiempos de retención similares a los que se desean determinar, debido al detector cromatográfico empleado: detector de ionización de llama (FID). Por otra parte el sulfuro de carbono es volátil y tóxico; una persona expuesta a 10 ppm de este vapor durante 4 horas presenta concentraciones medias en orina de 15,5 µg/l, no es por lo tanto un eluyente adecuado para la desorción con disolventes.

Todas estas limitaciones que presenta el método oficial del INSHT se pueden obviar haciendo uso de alter-

nativas actuales que inciden directamente sobre cada una de las etapas del proceso:

1) Etapa de adsorción. Es muy importante una adecuada selección del sorbente para el tipo de VOC cuya presencia se sospecha en el ambiente laboral, ya que la sorción debe ser lo suficientemente fuerte como para retener el analito, pero no tan excesivamente fuerte para impedir su desorción en unas condiciones razonables de tiempo y volumen de disolvente o temperatura. En este contexto se deben emplear sorbentes con baja capacidad para adsorber agua. Además de carbón activo se pueden emplear Tenax TA o TR, Carboxen, Chromosorb, etc. así como sus mezclas. Se recomienda muestrear un volumen de aire comprendido entre 1 y 50 litros, a un caudal de aspiración entre 0,05 y 0,2 litros por minuto. Una vez terminado el muestreo se cierran ambos extremos del tubo.

2) Etapa de desorción. En la actualidad no se recomienda el empleo de disolventes como sulfuro de carbono, dimetilformamida, n-hexano, etc., para llevar a cabo esta etapa sino dispositivos de desorción térmica de los tubos de muestreo, lo que evita el solapamiento entre los picos cromatográficos de los analitos y del disolvente. Para ello se debe estudiar la recuperación de muestras generadas en atmósferas controladas de características similares a las del ambiente laboral. La desorción térmica mejora sensiblemente los resultados porque se analiza toda la muestra recogida y no hay dilución, como sucede cuando se utiliza desorción con disolventes. Este hecho es particularmente importante cuando se trata de determinar la concentración de VOCs en el ambiente antes de iniciar la jornada laboral, ya



qué es necesario determinar niveles de concentración muy bajos.

3) Etapa de detección. El empleo de un espectrómetro de masas como detector cromatográfico presenta una mayor selectividad frente al de ionización de llama (FID) o de captura de electrones (ECD), asegurando por otra parte la identificación inequívoca del VOC analizado.

Aunque estas innovaciones evidentemente conllevan un coste más elevado de los equipos de análisis, su implantación por el INSHT supondría un salto cuantitativo importante con vistas a su equiparación con organismos internacionales en este contexto, ya que el análisis de VOCs en aire por desorción térmica/cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC/MS) es el método oficial para la

determinación de estos compuestos en aire adoptado por el Comité Europeo de Normalización (CEN) [9] y la Environmental Protection Agency estadounidense (EPA) [10]. Además, desde un punto de vista de seguridad laboral, esta metodología también aporta importantes ventajas ya que se evitan operaciones de riesgo como son: añadir sulfuro de carbono al tubo de adsorción, romperlo para sacar el sorbente, agitarlo, etc., lo que por otra parte es una fuente de posibles pérdidas de la muestra. El proceso de desorción térmica es más seguro y no presenta los problemas relacionados con la eficacia de la desorción con disolventes, como se muestra a continuación: la desorción térmica de los analitos del tubo de muestreo (desorción primaria) se realiza a unos 250 °C entre 3 y 5 min. Los VOCs se preconcentran en una trampa fría (entre -20 y

10 °C), lo que favorece la retención de los analitos. A continuación se lleva a cabo una rápida desorción de la trampa (en segundos) y posteriormente son transferidos al cromatógrafo de gases (desorción secundaria). La separación de los analitos se realiza por cromatografía capilar de alta resolución y la identificación y cuantificación por espectrometría de masas.

También se ha hecho uso de la microextracción en fase sólida para llevar a cabo los procesos de adsorción/desorción de estos compuestos en aire, acoplada a GC/MS para su identificación/cuantificación [11].

3. Evaluación biológica de la exposición de trabajadores a VOCs

La calidad asociada de las organizaciones empresariales ha sufrido una importante evolución desde posturas de control e inspección que trataban de minimizar errores, hasta un planteamiento integral. Entre los indicadores de calidad se encuentran los relacionados con la accidentalidad, el absentismo y otros relacionados con la medicina de empresa y la vigilancia de la salud. Los marcadores biológicos son parámetros obtenidos en un medio biológico, medido en un momento determinado, que se asocian directa o indirectamente con la exposición global a un xenobiótico. Como medios biológicos se utilizan el aire exhalado, la orina y la sangre, pudiendo también analizarse otros fluidos y tejidos (leche materna, pelo, dentina, etc.). Los marcadores biológicos pueden clasificarse en: de exposición, de efecto o de sensibilidad. La medida de los marcadores puede relacionarse con exposiciones agudas recientes, exposiciones crónicas, efectos depósito, etc. La Co-

misión de las Comunidades Europeas, la organización Mundial de la Salud y la EPA estadounidense han definido a la *evaluación biológica* como "una recogida sistemática de especímenes biológicos en los que el análisis de los contaminantes es de inmediata aplicación". En un interesante artículo se han resumido las ventajas e inconvenientes de las modalidades de valoración de los riesgos para la salud de los trabajadores: evaluación ambiental y biológica [12]; a modo de conclusión se indica de forma clara que las concentraciones ambientales de un contaminante laboral en un puesto de trabajo no proporcionan siempre una medida fiable y exacta de la cantidad de producto químico que pueden alcanzar a los órganos y tejidos afectados; en este contexto sería mejor el control biológico pero ¿qué parámetro biológico? ¿Bioquímico, morfológico o funcional?, su elección es crucial. Por otra parte los valores límite ambientales (TLVs) establecidos por la ACGIH sólo consideran a la vía respiratoria como principal ruta de exposición del organismo humano pero, como se observa en la tabla 1, algunos de ellos tienen la notación de "vía dérmica". Parece deducirse de todo lo expuesto que la evaluación biológica es la más adecuada y, si se acepta ésta, la primera cuestión es en qué momento se recoge la muestra biológica, y si la determinación analítica va a consistir en la cuantificación del tóxico nativo o de un metabolito en algún fluido biológico. Los métodos analíticos que se empleen deben ser exactos, precisos, fiables y robustos.

De todo lo expuesto anteriormente, la monitorización biológica es la mejor manera de realizar el seguimiento de la exposición por todas las vías de entrada después de cortas exposiciones a elevadas concentraciones o

bien prologadas a bajos niveles. Los métodos de monitorización biológica generalmente determinan la concentración de los propios compuestos y/o la de sus metabolitos directamente en muestras de suero y/o en muestras de orina. Inicialmente parece deducirse que la muestra biológica más idónea es la sangre, ya que dentro de márgenes más o menos estrechos el efecto crítico de un xenobiótico industrial sobre el órgano o tejido depende de la cantidad del tóxico, que en forma libre se transporta por la sangre, alcanzando y reaccionando desfavorablemente con el receptor bioquímico. Sin embargo, no se puede distinguir en la mayoría de las veces qué cantidad del tóxico absorbido se encuentra libre en la sangre y está disponible para producir el efecto dañino [12]. Además su extracción es invasiva, requiere de personal especializado y en definitiva no está exenta de riesgos y de resistencia por parte de los trabajadores; el problema se agrava si hay que tomar varias muestras próximas en el tiempo. Como contrapartida, se suelen llevar a cabo estos análisis en muestras de orina dada su simplicidad de obtención, y más recientemente en el aire exhalado por el trabajador. Esta última tendencia se soporta en la premisa de que la concentración de VOCs en sangre está directamente relacionada con la presente en el aire interior de los pulmones. En efecto, la concentración de VOCs en sangre responde rápidamente a los cambios de concentraciones en el aire alveolar de los pulmones, gobernando este proceso entre ambos compartimentos la correspondiente constante de distribución. Actualmente se comercializan dispositivos de muestreo provistos de tubos sorbentes para estos controles (The Bio-VOC™ sampler, Markes International Ltd. <http://www.markes.com>) de tal forma que la monitoriza-

ción biológica es no invasiva y simple. Con este dispositivo, la toma de muestra se simplifica considerablemente al no requerir personal especializado, aunque se ha de tener en cuenta que un adulto exhala sobre 4 litros de aire, de los cuales sólo los últimos 100 ml son los que se han de retener en el material sorbente.

La presencia de VOCs en orina depende principalmente de la concentración del compuesto en la sangre arterial, en el aire alveolar

Desde hace mucho tiempo la exposición a VOCs se realiza determinando la concentración de los metabolitos en orina como biomarcadores. La selección de los metabolitos se ha justificado por las bajas concentraciones de los VOCs sin metabolizar frente al metabolito final habida cuenta de la baja sensibilidad de la instrumentación disponible. La instrumentación actual en laboratorios de higiene industrial y medicina ocupacional de numerosos países presenta la suficiente sensibilidad para permitir la determinación directa del compuesto contaminante a niveles de traza en muestras de orina.

La gran ventaja del control de metabolitos es su estabilidad y la ausencia de contaminación o pérdidas del compuesto volátil durante la manipulación de la muestra y el gran inconveniente es la insuficiente especificidad de la mayoría de los metabolitos. Así algunos disolventes se asocian a biomarcadores que no son específicos por lo que no es posible discriminar entre personas expuestas en el ambiente laboral y no expuestas, e incluso distinguir cual es el xenobiótico de origen. Un ejemplo lo tenemos en el percloroetileno (usado en el lavado en seco y como desengrasador de metales) cuyas vías de entrada al organismo son: la inhalación, la percutánea y la ingestión. En un estudio reciente realizado en una empresa metalúrgica [440 operarios] se seleccionó como indicador biológico del percloroetileno sus metabolitos urinarios (ácido tricloroacético y tricloroetanol), en concreto el análisis específico consistió en la determinación de ácido tricloroacético en orina (20 operarios) y de creatinina, además de una rutina hepática y un electrocardiograma [13]. Los autores concluyen que en un enfoque de calidad total, los indicadores biológicos pueden detectar malas prácticas laborales y servir como sensores no sólo de exposición o de efecto. Sin embargo hay un problema en la selección del indicador puesto que el ácido tricloroacético es también el metabolito de otros hidrocarburos clorados. Lo mismo puede decirse de otros metabolitos como por ejemplo los hidrocarburos aromáticos se metabolizan a fenoles; los hidrocarburos alifáticos a cetonas; los hidrocarburos clorados a alcoholes; éteres a ácidos alcoxia-céticos. Algunos disolventes como el benceno se metaboliza a fenol, que no es específico, y a ácido S-fenilmercaptúrico que ya es más específico; el cloruro de vinilo se metaboliza a ácido

tiodiglicólico que lo dan también otros VOCs [14]. Los metabolitos de los VOCs en orina se suelen determinar por cromatografía líquida con detectores UV y si son volátiles por cromatografía de gases con detectores FID, ECD o MS. El problema se encuentra en la etapa previa de tratamiento de la muestra que requiere de técnicas de extracción y de limpieza (extracción líquido-líquido o en fase sólida, destilación etc.), hidrólisis, derivatización etc., que es el cuello de botella de estas metodologías por el tiempo que consumen.

Por otra parte estudios toxicocinéticos sobre percloroetileno inhalado demuestran que se metaboliza rápidamente y que solo el 10% se elimina por los pulmones mientras que más del 50 % de la dosis absorbida se elimina principalmente como los metabolitos antes indicados, pero también se excreta a bajas concentraciones sin metabolizar [15]; así para este tóxico se han encontrado concentraciones de 100 µg/l en orina después de una exposición ambiental de 25 ppm. Estos resultados se pueden extrapolar a otros VOCs ya que aparecen en la orina sin metabolizar y por lo tanto se pueden determinar tal cual y, aunque su concentración se encuentra a niveles de µg/l o ng/l, la instrumentación analítica actual permite realizar estas determinaciones sin ningún problema. Las ventajas como ya se ha indicado es su especificidad pero tiene el inconveniente de su volatilidad que lo hace inestable en la orina y por lo tanto se requiere considerar todos los aspectos relacionados con la toma de muestras para compuestos volátiles como son: recogida de la muestra en viales que se sellan en el sitio de recogida y la ausencia del contaminante en el ambiente durante el muestreo. La ACGIH estadounidense incluye límites biológicos en la orina para varios di-

solventes (muestras recogidas al final del turno de trabajo): acetona, 50 mg/l; metanol, 15 mg/l; metil-etil-cetona, 2 mg/l; metil-isobutil-cetona, 2 mg/l; tetrahidrofurano, 8 mg/l; diclorometano, 0,2 mg/l; tolueno, 0,06 mg/l. Es evidente que faltan muchos por incluir y sobre todo se deben aunar criterios entre todos los países ya que los niveles establecidos para los mismos disolventes anteriores cambian según otros organismos (europeos y asiáticos). Así en España el INSHT recoge algunos de estos compuestos, que son acetona, metanol y metil-etil-cetona (que presentan los mismos valores que la ACGIH), así como diclorometano y metil-isobutil-cetona (con valores diferentes: 0,3 mg/l y 3,5 mg/l respectivamente).

Desde el punto de vista fisiológico la presencia de VOCs en orina depende principalmente de tres factores: 1) concentración del compuesto en la sangre arterial; 2) en el aire alveolar y 3) en el ambiente. Muchos VOCs como vapores y disolventes se eliminan en el riñón por procesos de difusión determinados por las presiones parciales de equilibrio en la orina y el plasma. Por esta razón el método oficial basado en el control del tóxico ajustado a la creatinina no es adecuado para todos los disolventes porque su mecanismo de excreción puede ser distinto al de la creatinina. De hecho, la creatinina es un marcador óptimo para los VOCs que se excretan por filtración glomerular [conjugación con ácido glucurónico] pero no es aceptable para VOCs que se excretan por difusión tubular. Con relación al empleo de metabolitos como marcadores para la determinación de VOCs en orina, una revisión crítica de la bibliografía muestra que la correlación entre la exposición ambiental y las concentraciones en orina de los diferentes metabolitos es

bastante divergente [16]. Sin embargo, recientemente se han encontrado buenas correlaciones ($r: 0.6-0.9$) entre la concentración del compuesto en el ambiente (hexano, benceno, tolueno, xilenos, estireno, hidrocarburos halogenados, anestésicos fluorados, alcoholes, cetonas, amidas, anhídridos, éteres, entre otros) y la detectada en la orina de las personas expuestas [17]. Por lo tanto, la determinación de VOCs sin modificar en la orina es un índice representativo de la exposición ocupacional al disolvente, incluso a niveles bajos, y ofrece las siguientes ventajas: 1) la toma de muestra no es invasiva, como la sangre; 2) los métodos modernos con GC/MS son sensibles y específicos; 3) no es correcto que los metabolitos sean siempre fiables, y 4) el tratamiento de la muestra se simplifica notablemente con respecto a la determinación de los metabolitos.

La técnica más frecuente para la determinación directa de VOCs en orina se basa en la volatilidad de estos compuestos para separarlos de la matriz, lo que obvia el tratamiento de la muestra. Así se genera el espacio de cabeza con los analitos bien por la técnica estática [espacio de cabeza] o dinámica [purga y trampa] y esta fase gaseosa se analiza por cromatografía de gases empleando diferentes detectores como FID, ECD o MS. La muestra de orina se analiza directamente o bien se le añade un ácido, una base o una sal. Una connotación importante es la hora de la toma de orina que está bastante confusa en la bibliografía; en nuestra opinión debería hacerse antes de la jornada de trabajo (para conocer los niveles del tóxico en la orina por contaminación diferente a la laboral) que actuaría como blanco, a las 4 horas de exposición y al final de la jornada laboral. Paralelamente deberían hacerse tomas de muestras en el am-



biente laboral. De este modo se podría hacer una estimación de la relación entre la concentración del tóxico en el ambiente laboral y en la orina a los mismos períodos de tiempo. Cuando se emplean diferentes esquemas de recogida de muestras de orina los resultados no son comparables [17]. Otros parámetros a tener en cuenta son: la solubilidad del tóxico en la sangre y la actividad física del trabajador (la excreción del compuesto sin metabolizar se incrementa durante la actividad física) que generalmente no se tiene en cuenta, las posibilidades de absorción por vía dérmica es otro parámetro importante y, por supuesto, la variabilidad individual debida a las características propias de la población objeto de estudio. Otras apreciaciones caen fuera de este trabajo.

4. Conclusiones

«La evaluación ambiental es clave para controlar la exposición laboral, aunque no considera muchos parámetros que han sido detallados anteriormente, y las concentraciones establecidas como tóxicas tienden a bajar continuamente debido a la implantación del concepto de calidad ambiental en los lugares de trabajo y porque las técnicas analíticas actuales permiten detectar concentraciones cada vez más bajas con mayor precisión y fiabilidad.

La seguridad y salud del trabajador no admite discusión. La evaluación biológica es muy importante para conocer la exposición total del organismo como consecuencia de la

absorción del xenobiótico a través de las distintas rutas posibles (aire, alimentos, hábitos, etc.), así como la contribución tanto de la exposición laboral como extralaboral pero hay que considerar las características antropométricas y la actividad física del individuo. En la bibliografía consultada se indica la correlación existente entre la absorción de contaminantes volátiles por vía inhalatoria de acuerdo a la mayor o menor actividad física del trabajador, lo que podría dar lugar a una mayor dosis interna. Dicho factor se ha de tener en cuenta al interpretar la posible inconsistencia que pudiera encontrarse entre los resultados obtenidos en el control biológico y en el control ambiental [12].

Diferentes organismos, como por ejemplo INSHT, DFG, HSE y ACGIH han establecido unos Valores Límite Biológicos de exposición y contemplan el control biológico como complementario al ambiental cuando ofrezca ventajas, no siendo siempre necesario el control simultáneo. Además por estos mismos organismos se menciona en la documentación correspondiente que los responsables de la salud laboral deben usar su criterio profesional para decidir qué determinante debe usarse en cada situación para alcanzar los objetivos del control. En cuanto al periodo de muestreo se deben seguir las indicaciones facilitadas en la documentación publicada por el organismo que publica los Valores Límite y tener en cuenta además las indicaciones que recomiendan para una correcta toma de muestras. En lo referente a la toma de muestra biológica para VOCs casi siempre se contempla la sangre, que es una técnica invasiva, en pocas ocasiones se contempla la orina y en muy pocas la determinación directa de los analitos. Las causas se deben en la mayoría de los casos a la

ausencia de metodologías sensibles para la detección del contaminante nativo, no del metabolito, en la orina; sin embargo en la actualidad las técnicas analíticas han avanzado a un ritmo que hoy en día se puede detectar cualquier contaminante a niveles de ppt. En nuestra opinión creemos que sería recomendable realizar el control simultáneo muestreando el aire del ambiente laboral y en paralelo una toma de la orina del trabajador. Esto se indica porque las tendencias actuales a todos los niveles de la ciencia es obtener más y mejor información y no cabe duda que en temas relacionados con la salud laboral cuanta más información mucho mejor.

En la actualidad no hay nada legislado sobre el control total de los trihalometanos en el ambiente laboral, a pesar del riesgo que corren algunos trabajadores

En cuanto al periodo de muestreo, aunque existen recomendaciones de los organismos antes mencionados, en nuestras experiencias hemos llegado a la conclusión que no debe hacerse sólo una toma sino tres: una antes, otra en medio y la tercera al finalizar la jornada laboral. Esto supondría un elevado esfuerzo por parte de

los responsables de la salud laboral, y de la empresa, pero pensamos que lo que debe primar es la seguridad en la información obtenida para tomar medidas correctoras en el caso que fuera necesario.

Por otra parte, aprovechando la difusión de esta revista, los autores desean poner de manifiesto la existencia de nuevos agentes químicos relacionados con la salud laboral con objeto de sensibilizar a los organismos pertinentes para iniciar acciones normativas sobre los mismos. Así, por ejemplo, no hay nada legislado sobre el control total de trihalometanos (cloroformo, bromoformo, bromodiclorometano y dibromoclorometano) en el ambiente laboral y existe en la actualidad una población de riesgo, como son los trabajadores de aguas potables y de piscinas que están expuestos a estos contaminantes. Los trihalometanos (THMs) son VOCs que están considerados como posibles sustancias carcinogénicas y que se forman por la reacción entre la materia orgánica del agua y el cloro usado para su desinfección. Sus concentraciones en aguas potables están limitadas por la legislación (100 µg/l para el total de THMs); sin embargo no existe normativa para aguas de piscinas (en donde las concentraciones se incrementan más de 10 veces respecto a las de las aguas potables) y considerando la volatilidad de estos compuestos se encuentran a elevadas concentraciones en la atmósfera de las plantas potabilizadoras y de las piscinas cubiertas. Hasta la fecha no existe ninguna normativa al respecto ni en España ni en otros países, sin embargo en estudios que nosotros estamos realizando hemos encontrado que los THMs se encuentran a concentraciones significativas en la orina de estos trabajadores (monitores, personal de mantenimiento y de administración, etc.) y que existe una

buena correlación entre la concentración de estos compuestos en la orina y la exposición ambiental [18]. Por estas experiencias y las consultas bibliográficas realizadas para otros VOCs [17] creemos que los VOCs se deben controlar directamente en la orina de los trabajadores.

Respecto a los métodos de análisis nosotros proponemos la inclusión de otro método por parte del INSHT más moderno, robusto, fiable y a su vez validado y propuesto por organismos internacionales como la EPA, CEN y OSHA. Así, para aire, la desorción térmica automática acoplada a GC/MS frente al

método oficial de desorción con sulfuro de carbono y GC/FID (UNE EN 482) con vistas a incrementar la sensibilidad, selectividad, fiabilidad y robustez del método. En lo referente al análisis de fluidos biológicos proponemos la orina y la determinación del agente tóxico sin metabolizar por las razones que ya se han indicado. Respecto a la metodología consideramos que todas las técnicas que se basan en la generación de la fase gaseosa a partir de la orina (espacio de cabeza estático) y la determinación del tóxico bien directamente o después de una preconcentración en una fibra (microextracción en fase sólida en la modalidad de espacio de ca-

beza) son las más adecuadas siempre que se combinen con GC/MS.

Evidentemente todo lo dicho anteriormente pasa por establecer unos niveles de toxicidad para todos los VOCs en orina, y la homogeneización de los métodos de análisis y del proceso analítico (etapas comprendidas entre la toma de la muestra y el resultado) a nivel internacional. Probablemente se trata de algo lento que a lo mejor se consigue en un futuro pero que los autores han querido indicar meramente para concienciar en el tema a las personas implicadas en la toma de decisiones al respecto. ●

■ Bibliografía ■

- [1] ACGIH. Valores límite para sustancias químicas y agentes físicos en el ambiente de trabajo (TLVs). Índices de exposición biológica (BEIs). 2004.
- [2] Instituto Nacional de seguridad e Higiene en el Trabajo, Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales (INSHT). Límites de exposición profesional para agentes químicos en España. Madrid, 2006.
- [3] Fanger P. O. Indoor air quality in the 21st century: search for excellence. *Indoor air*, 10 (2000) 68-73.
- [4] Kelly T. J., Smith D. L., Satola J. Y. Emission rates of formaldehyde from materials and consumer products found in California Homes. *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1999) 81-88.
- [5] Khan F. I., Ghoshal A. K. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 13 (2000) 527-545.
- [6] Aguado Sierra S., Polo Bamala A. C., Coronas Ceresuela J., Santamaría Ramiro J. Eliminación de compuestos orgánicos volátiles del ambiente interior de edificios. *Mapfre Seguridad*, 87 (2002) 23-31.
- [7] Laborda R., Balasch S. Valoración de la exposición a mezclas de agentes químicos con efectos aditivos. *Prevención*, 147 (1999) 36-42.
- [8] www.mtas.es/insht/mta/MA_032_A98.htm. Método de toma de muestra y análisis 032-A98. Determinación de vapores orgánicos en aire. Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases. INSHT, Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales.
- [9] ISO 16017-1:2000. Indoor, ambient and workplace air. Sampling and analysis of VOCs by sorbent tube / thermal desorption / capillary gas chromatography.
- [10] US EPA Compendium method TO-17. The determination of VOCs in ambient air using active sampling onto sorbent tubes.
- [11] Xiong G., Koziel J., Pawliszyn J. Air sampling of aromatic hydrocarbons in the presence of ozone by solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. A*, 1025 (2004) 57-62.
- [12] Menéndez Gallego M., Chacón Blanco S. Evaluación ambiental y biológica. Modalidades de valoración de los riesgos para la salud de los trabajadores. *Mapfre Seguridad*, 3 (1981) 21-26.
- [13] Pascual Izaola A., Apellániz González A. Un indicador biológico de exposición como referente de calidad. *Prevención*, 166 (2003) 8-15.
- [14] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Biological monitoring for exposure to volatile organic compounds. IUPAC recommendations 2000. *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 385-436.
- [15] Poli D., Manini P., Andreoli R., Franchini I., Mutti A. Determination of dichloromethane, trichloroethylene and perchloroethylene in urine sample by headspace solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. B*, 820 (2005) 95-102.
- [16] Furuki K., Ukai H., Okamoto S., Takada S., Kawai T., Miyama Y., Mitsu-yoshi K., Zhang Z., Higashikawa K., Ikeda M. Monitoring of occupational exposure to tetrachloroethene by analysis for unmetabolized tetrachloroethene in blood and urine in comparison with urinalysis for trichloroacetic acid. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 73 (2000) 221-227.
- [17] Imbriani M., Ghittori S. Gases and organic solvents in urine as biomarkers of occupational exposure: a review. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 78 (2005) 1-19.
- [18] Caro J., Gallego M., Serrano A., Baños C., Silva M. Evaluación de la exposición a trihalometanos en trabajadores de piscinas cubiertas. *Seguridad y Salud en el Trabajo*, 41 (2007) 16-21.