

Determinaciones analíticas de sustancias sujetas a autorización o restricción en detergentes y limpiadores

Analytical determination of substances subject to authorization or restriction in detergents and cleaning products

Determinações analíticas de substâncias sujeitas a autorização u restrição em detergentes e produtos de limpeza

Pedro José Úbeda Ruiz, María Luisa Sevilla Bernabeu, María Saquero Martínez, María José Martínez Cánovas, Carmen Martínez López, Rosa López Casares

Servicio de Sanidad Ambiental. Dirección General de Salud Pública y Adicciones. Consejería de Sanidad. Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.

Presentado como comunicación oral en el XIII Congreso Español de Salud Ambiental, celebrado en Cartagena los días 24, 25 y 26 de junio de 2015, obtuvo el 1^{er} premio a la mejor comunicación de la Región de Murcia, otorgado por el Colegio Oficial de Farmacéuticos de Murcia.

Cita: Úbeda Ruiz PJ, Sevilla Bernabeu ML, Saquero Martínez M, Martínez Cánovas MJ, Martínez López C, López Casares R. Rev. Salud ambient. 2015;15(2):96-102.

Recibido: 12 de agosto de 2015. **Aceptado:** 29 de octubre de 2015. **Publicado:** 15 de diciembre de 2015.

Autor para correspondencia: Pedro José Úbeda Ruiz.

Correo e: pedroj.ubeda@carm.es

Servicio de Sanidad Ambiental. Dirección General de Salud Pública y Adicciones. Consejería de Sanidad. Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.

Financiación: Este grupo no ha contado con ningún tipo de financiación para el desarrollo de su trabajo.

Declaración de conflicto de intereses: Los autores declaran que no existen conflictos de intereses que hayan influido en la realización y la preparación de este trabajo.

Declaraciones de autoría: Todos los autores contribuyeron al diseño del estudio y la redacción del artículo. Asimismo, todos los autores aprobaron la versión final.

Resumen

Se ha determinado y cuantificado los ftalatos di-n-butilftalato, bis(2-etilhexil)ftalato, y bencilbutilftalato, los alquilfenoles nonilfenol y etoxilatos de nonilfenol, y el 2-(2-Methoxyethoxy) ethanol (DEGME), por estar sujetos a autorización o restricción en el Reglamento REACH, en 26 detergentes y limpiadores de uso doméstico, utilizando cromatografía para la separación (cromatografía líquida en fase reversa para los ftalatos y los alquilfenoles, y cromatografía de gases para los éteres glicólicos) y espectrometría de masas para la detección. En todas las muestras se detectaron ftalatos. Las concentraciones de ftalatos fueron inferiores al límite al que están obligadas a autorización en mezclas. Nonilfenol en concentraciones relativamente más bajas que los etoxilatos de nonilfenol. Las concentraciones de alquilfenoles fueron inferiores al límite de restricción a la comercialización y uso en limpiadores domésticos. Las concentraciones de DEGME fueron inferiores al límite de restricción a la comercialización en limpiadores de venta al público. En conclusión, las concentraciones de las sustancias analizadas están por debajo de los límites de concentración que obligan a autorización o restricción.

Palabras clave: detergente; limpiador; restricción REACH; autorización REACH; ftalatos; tensoactivos no iónicos.

Abstract

The presence of the phthalates di-n-dibutyl phthalate, bis(2-ethylhexyl) phthalate and benzyl butyl phthalate, the alkylphenols nonylphenol and nonylphenol ethoxylates, and 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol (DEGME) was determined and quantified in 26 detergents and cleaning products for domestic use. These chemicals are subject to authorization and restriction (REACH Regulation). Chromatography was used for separation (reverse-phase liquid chromatography for phthalates and alkylphenols, and gas chromatography for glycol ethers), and mass spectrometry for detection. Phthalates were detected in all samples. Phthalate concentrations were below the authorization limit for mixtures. Nonylphenol was present in a concentration that was relatively lower than those of nonylphenol ethoxylates. Alkylphenol concentrations were below the restriction level on the sale and use

of domestic cleaning products. DEGME concentrations were below the restriction level on the sale of cleaning products to the general public. In sum, the concentrations of the different analyzed substances were below the concentration levels requiring authorization or restriction under the REACH Regulation.

Keywords: detergent; cleaning product; authorization REACH; restriction REACH; phthalates; nonionic surfactants.

Resumo

Foram determinados e quantificados os seguintes ftalatos: di-n-butilftalato, bis (2-etilhexil) ftalato e benzilbutilftalato, os alquilfenóisnonilfenol e 2-(2-Methoxyethoxy) ethanol (DEGME), por estarem sujeitos a autorização ou restrição no Regulamento REACH, em 26 detergentes e produtos de limpeza de uso doméstico, utilizando cromatografia para a separação (cromatografia líquida em fase revertida para os ftalatos e alquilfenóis, e cromatografia de gases para os éteres glicólicos) e espectrometria de massa para a deteção. Foram detectados ftalatos em todas as amostras. As concentrações de ftalatos foram inferiores ao limite a que estão obrigadas a autorização em misturas. Nonilfenol em concentrações relativamente mais baixas que os etoxilados de nonilfenol. As concentrações de alquilfenóis foram inferiores ao limite de restrição para a comercialização e uso em produtos de limpeza doméstica. Concentrações de DEGME foram inferiores ao limite de restrição para a comercialização em produtos de limpeza de venda ao público. Em conclusão, as concentrações das substâncias analisadas estão abaixo dos limites de concentração que obrigam a autorização ou a restrição.

Palavras-chave: detergente; produto de limpeza; restrição REACH; autorização REACH; ftalatos; tensoactivos não iónicos.

INTRODUCCIÓN

Los detergentes y limpiadores pueden contener ésteres del ácido ftálico (ftalatos), que se añaden para estabilizar las fragancias, prolongar su detección y aumentar su absorción. Por su parte, los alquilfenoles y éteres glicólicos se utilizan en estos productos como tensoactivos.

Algunas de las sustancias de estos grupos están sujetas a procedimiento de autorización o a restricción en el Reglamento REACH¹. Las sustancias sujetas a autorización² son las incluidas en el anexo XIV y las sujetas a restricción³ en el anexo XVII del Reglamento REACH.

Así, los ftalatos di-n-butilftalato (DBP), bis(2-etilhexil)ftalato (DEHP), bencilbutilftalato (BBP), están clasificados como tóxicos para la reproducción categoría 1B (se suponen que son tóxicos para la reproducción humana) y están incluidos en el anexo XIV. El alquilfenol 4-nonilfenol está clasificado como tóxico para la reproducción categoría 2 (se sospechan que son tóxicos para la reproducción humana), aunque el objetivo de su entrada en el anexo XVII es la protección del medio ambiente. Por su parte, el éterglicólico sujeto a restricción en estos limpiadores es el éter metílico de dietilenglicol, el 2-(2-Methoxyethoxy) ethanol (DEGME), clasificado⁴ también como tóxico para la reproducción categoría 2.

Desconocemos si estas sustancias son ingredientes o no de los detergentes y limpiadores destinados a la venta

al público, ya que en el etiquetado de sus envases no es obligatorio declarar en la composición de estos productos a los ftalatos; sí es obligatorio indicar los perfumes, sea cual sea su concentración, a los que se pueden añadir estas sustancias. En cuanto a los alquilfenoles y a los éteres glicólicos, se declaran de forma genérica como tensoactivos no iónicos si su concentración supera el 0,2 % en peso⁵.

Los objetivos del trabajo han sido determinar y cuantificar sustancias de los tres grupos químicos citados sujetas a autorización o restricción en detergentes y limpiadores.

MATERIAL Y MÉTODOS

Las muestras analizadas (tabla 1) fueron 26 productos de uso doméstico, clasificados⁶ 6 de ellos como detergentes: 2 detergentes para el lavado de ropa, 2 suavizantes de ropa y 2 lavavajillas a mano; y 20 como limpiadores: 5 limpiadores de suelos, 5 quitagrasas, 2 limpiadores de cristales, 2 limpiadores multisuperficies, 1 limpiador antical, 1 limpiador de manchas de la ropa, 1 limpiador de baño, 1 limpiador de superficies de madera, 1 limpiador de tuberías y 1 limpiador de placas de vitrocerámica.

Los productos fueron tomados por la inspección sanitaria en 2013 en 9 empresas fabricantes de estos detergentes y limpiadores en la Región de Murcia. Para optimizar recursos, se tomaron entre 1 y 6 productos

por empresa. Todas las muestras analizadas, líquidas en envases de plástico, fueron tomadas en sus presentaciones comerciales.

Tabla 1. Tipos de productos analizados

Muestras	Productos
1	Limpiador de manchas de ropa
2	Limpiador multisuperficies
3	Limpiador multisuperficies
4	Lavavajillas
5	Limpiador de suelos
6	Limpiador de suelos
7	Limpiador de cristales
8	Quitagrasas
9	Limpiador de superficies de madera
10	Limpiador antical
11	Limpiador de suelos
12	Limpiador de tuberías
13	Quitagrasas
14	Limpiador de placas de vitrocerámica
15	Limpiador de suelos
16	Quitagrasas
17	Detergente de ropa
18	Quitagrasas
19	Limpiador de cristales
20	Suavizante de ropa
21	Suavizante de ropa
22	Limpiador de suelos
23	Quitagrasas
24	Lavavajillas
25	Detergente de ropa
26	Limpiador de baños

Con las técnicas disponibles se han realizado determinaciones analíticas de 6 ftalatos, 9 alquifenoles y 6 éteres glicólicos. Del total de determinaciones, se han seleccionado las sustancias que se muestran en la tabla 2 por estar sujetas a procedimiento de autorización o a restricción en los detergentes y limpiadores analizados. De estas, los ftalatos seleccionados también están sujetos a restricción, pero no para detergentes y limpiadores, sino en el uso y comercialización de material plastificante de juguetes y artículos de puericultura que contengan dichos ftalatos³, según el concepto "que pueda ser colocado en la boca" (entrada 51 del anexo XVII).

Los análisis fueron realizados en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Murcia, desarrollando tres métodos de análisis nuevos, uno para cada grupo químico. Se utilizó cromatografía para la separación (cromatografía líquida en fase reversa para los ftalatos⁷ y los alquifenoles, y cromatografía de gases para los éteres glicólicos) y espectrometría de masas para la detección de las sustancias separadas.

Cada muestra se analizó tres veces para cada sustancia. Antes de realizar el análisis de las muestras, los tres métodos han sido validados en cuanto a linealidad, límites de detección, límites de cuantificación, selectividad, recuperación, exactitud y precisión⁸.

La selectividad de los métodos se comprobó considerando la ausencia de picos interferentes en los tiempos de retención de las sustancias en los cromatogramas de las distintas muestras. A su vez, la linealidad se comprobó y se determinaron los intervalos de linealidad. Para aquellas muestras cuyos contenidos en las sustancias excedían el límite superior del intervalo de linealidad, el extracto orgánico fue diluido antes de su inyección en el cromatógrafo. En cuanto al rendimiento, para mejorar la identificación de las sustancias se utilizó cocromatografía⁸.

Dado que no existen materiales de referencia certificados adecuados para comprobar la exactitud de los métodos desarrollados para los distintos grupos de sustancias analizadas en muestras de detergentes y limpiadores, para comprobar este parámetro se realizaron estudios de recuperación, llevados a cabo sobre varias muestras y a diferentes niveles de concentración.

Tabla 2. Sustancias sujetas a autorización o restricción analizadas

Sustancias sujetas a autorización	Sustancias sujetas a restricción	
Ftalatos	Alquilfenoles	Éteres glicólicos
Di-n-butilftalato (DBP) CAS 84-74-2; EC 201-557-4 (Entrada 6 anexo XIV)	4-nonilfenol (NP) CAS 25154-52-3; EC 246-672-0 (Entrada 46 anexo XVII)	Éter metílico de dietilenglicol (DEGME) CAS 111-77-3; EC 203-906-6 (Entrada 54 anexo XVII)
Bis(2-etilhexil)ftalato (DEHP) CAS 117-81-7; EC 204-211-0 (Entrada 4 anexo XIV))	Etoxilatos de nonilfenol	
Bencilbutilftalato (BBP) CAS 85-68-7; EC 201-622-7 (Entrada 5 anexo XIV))	4-nonilfenol monoetoxilado (NP ₁ EO) 4-nonilfenol dietoxilado (NP ₂ EO) (Entrada 46 anexo XVII)	

Entradas en los anexos XIV y XVII del Reglamento REACH

RESULTADOS

Los resultados analíticos (valor medio \pm desviación estándar) de las muestras analizadas se muestran en la tabla 3, y en la tabla 4 las concentraciones máximas y porcentajes máximos obtenidos para cada sustancia.

FTALATOS

En todas las muestras se detectaron ftalatos. DEHP en cantidades más bajas que BBP y DBP. No existen diferencias significativas en las concentraciones obtenidas en detergentes y las obtenidas en limpiadores. Particularmente, sobresale un suavizante de ropa (muestra 21), con la concentración máxima de DBP y elevada en las otras dos sustancias. Las concentraciones de ftalatos fueron inferiores a 0,01 %.

ALQUILFENOLES

Nonilfenol en concentraciones relativamente más bajas que los etoxilatos de nonilfenol. Las concentraciones más elevadas se han obtenido en detergentes. Sobresalen los dos detergentes para el lavado de ropa: la muestra 17 con las concentraciones máximas en los etoxilatos de nonilfenol y la muestra 25 con contenido elevado en los tres alquilfenoles.

ÉTER GLICÓLICO

La concentración máxima de DEGME (muestra 15; 0,01 %) se obtuvo en un limpiador del suelo.

Tabla 3. Concentraciones^a de ftalatos y alquilfenoles (en ng g⁻¹) y de éteres glicólicos (en µg g⁻¹) encontrados en las muestras

Muestra	Ftalatos			Alquilfenoles			Éteres glicólicos
	DBP	DEHP	BBP	NP	NP ₁ EO	NP ₂ EO	DEGME
1	12053±1024	ND	9900±1005	625±40	19123±2205	31132±3521	3,35±0,29
2	371±29	81±9	135±15	683±72	ND	ND	ND
3	183±15	155±12	143±17	NQ	ND	ND	ND
4	877±92	224±20	1035±125	336±30	197 249±21062	6575±680	1,01±0,09
5	1955±185	ND	1015±130	ND	3525±392	380±42	0,24±0,02
6	1873±150	112±10	1521±195	ND	3640±350	408±45	ND
7	ND	88±11	163±22	ND	ND	328±35	0,06±0,01
8	361±2	587±52	1231±129	ND	ND	ND	ND
9	6863±644	622±50	20 908±2247	413±40	4541±510	568±60	2,68±0,24
10	2112±195	182±20	1873±1931	ND	22 914±2805	580±59	ND
11	9648±902	128±11	1238±118	ND	3269±380	510±55	ND
12	863±82	8768±742	986±95	ND	42 180±4408	683±72	0,21±0,02
13	282±30	1971±162	330±45	ND	ND	5134±496	6,70±0,6
14	15 560±1625	ND	557±63	625±59	8799±957	17 231±1925	0,53±0,04
15	1690±142	ND	2008±268	ND	3203±365	ND	134±12
16	290±32	474±35	586±78	ND	ND	NQ	0,36±0,03
17	6943±723	480±35	1483±173	287±32	321 766±30240	106 461±11035	ND
18	2790±245	3576±275	5272±402	ND	ND	ND	0,27±0,03
19	1195±90	1810±175	1149±104	ND	2596±275	NQ	ND
20	3337±365	472±32	8179±1005	285±31	16 744±1759	599±65	ND
21	68 160±7105	2209±204	10 068±1245	828±90	7394±822	1373±155	ND
22	125±11	8261±741	35 392±436	ND	1910±187	7033±643	ND
23	1242±97	1024±90	1737±225	ND	1618±170	ND	0,27±0,02
24	1870±154	267±25	629±45	5308±600	5536±620	1318±151	ND
25	8410±920	ND	9948±830	1006±110	41 791±3940	15 924±1657	0,21±0,02
26	1798±155	ND	850±90	NQ	ND	5548±642	0,41±0,04

^a Valor medio ± desviación estándar (n=3). ND: no detectado; NQ: detectado, pero no cuantificado

Tabla 4. Concentraciones y porcentajes máximos obtenidos

Ftalatos	Concentraciones (ng·g ⁻¹) y porcentajes máximos obtenidos en las muestras
Di-n-butilftalato (DBP)	68 160 ± 7105 (0,007 %)
Bis(2-etilhexil)ftalato (DEHP)	8768 ± 742 (0,0009 %)
Bencilbutilftalato (BBP)	35 392 ± 436 (0,003 %)
Alquilfenoles	Concentraciones (ng·g ⁻¹) y porcentajes máximos obtenidos en las muestras
4-nonilfenol (NP)	5308 ± 600 (0,0005 %)
4-nonilfenol monoetoxilado (NP ₁ EO)	321 766 ± 30 240 (0,03 %)
4-nonilfenol dietoxilado (NP ₂ EO)	106 461 ± 11 035 (0,01 %)
Éteres glicólicos	Concentraciones (µg g ⁻¹) y porcentajes máximos obtenidos en las muestras
Éter metílico de dietilenglicol (DEGME)	134 ± 12 (0,01 %)

DISCUSIÓN

FTALATOS

Las concentraciones de ftalatos fueron inferiores al límite al que están obligadas a autorización en mezclas, que al estar clasificados como tóxicos para la reproducción categoría 1B este límite es $\geq 0,3$ %. Es decir, estos productos, a pesar de contener estas sustancias, estarían exentos del procedimiento administrativo de autorización bajo el Reglamento REACH^{1,2,4}.

ALQUILFENOLES

El que 4-nonilfenol se haya detectado en concentraciones relativamente más bajas que los etoxilatos de nonilfenol se puede deber a que este alquilfenol puede proceder de la degradación química de los alquilfenoles etoxilados. Las concentraciones de alquilfenoles obtenidas fueron inferiores al límite de restricción a la comercialización y el uso en limpiadores domésticos³, que es de $\geq 0,1$ %.

ÉTER GLICÓLICO

Las concentraciones de DEGME fueron inferiores al límite de restricción a la comercialización en limpiadores de venta al público³ ($\geq 0,1$ %).

No hemos encontrado ninguna publicación en la bibliografía similar a nuestro trabajo, por lo que no hemos podido comparar nuestros resultados con los de otros autores.

En conclusión, las concentraciones de todas las sustancias analizadas están por debajo de los límites de concentración que obligan a autorización o restricción.

AGRADECIMIENTOS

A los inspectores sanitarios que han participado en la toma de muestras y al Departamento de Química Analítica de la Universidad de Murcia que ha realizado los análisis, en virtud de un contrato suscrito con esta Universidad. A Itziar Avilés Olmos y a Teresa Margarida Pires Leitão, por la traducción al inglés y al portugués, respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

1. Reglamento (CE) N° 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de diciembre de 2006, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH), por el que se crea la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos, se modifica la Directiva 1999/45/CE y se derogan el Reglamento (CEE) N° 793/93 del Consejo y el Reglamento (CE) N° 1488/94 de la Comisión, así como la Directiva 76/769/CEE del Consejo y las Directivas 91/155/

- 
- CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE y 2000/21/CE de la Comisión. DOUE L136, de 29 de mayo de 2007.
2. Reglamento (UE) N° 143/2011 de la Comisión de 17 de febrero de 2011, por el que se modifica el anexo XIV del Reglamento (CE) N° 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH). DOUE L44, de 18 de febrero de 2011.
 3. Reglamento (CE) N° 552/2009 de la Comisión de 22 de junio de 2009, por el que se modifica el Reglamento (CE) N° 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH) en lo que respecta a su anexo XVII. DOUE L164, de 26 de junio de 2009.
 4. Reglamento (CE) N° 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y por el que se modifican y derogan las Directivas 67/548/CEE y 1999/45/CE y se modifica el Reglamento (CE) N° 1907/2006. DOUE L353, de 31 de diciembre de 2008.
 5. Reglamento (CE) N° 648/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo de 31 de marzo, sobre detergentes. DOUE L104, de 8 de abril, modificado por el Reglamento (CE) N° 907/2006 de la Comisión de 20 de junio de 2006. DOUE L168, de 21 de junio de 2006.
 6. Real Decreto 770/1999, de 7 de mayo, por el que se aprueba la Reglamentación técnico-sanitaria para la elaboración, circulación y comercio de detergentes y limpiadores. BOE N.º 118, de 18 de mayo.
 7. Viñas P, Campillo N, Pastor-Belda M, et ál. Determination of phthalate esters in cleaning and personal care products by dispersive liquid liquidmicroextraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. J Chromatogr. A. 2015; 1376: 18-25.
 8. Decisión de la Comisión (2002/657/CE) de 12 de agosto de 2002, por la que se aplica la Directiva 96/23/CE del Consejo en cuanto al funcionamiento de los métodos analíticos y la interpretación de los resultados. DOCE L221, de 17 de agosto de 2002.