

8 ALÉRXENOS E OUTRAS SUBSTANCIAS NOCIVAS NOS XELES HIDROALCOHÓLICOS



Nos momentos iniciais e máis duros da pandemia da Covid-19 houbo sectores como o primario que tiveron que seguir mantendo a súa actividade para poder garantir a subministración de alimentos e materias primas. Para eles, o uso dos xeles hidroalcohólicos foi un medio de prevención que lles permitiu seguir traballando en condicións de certa seguridade (a pesar do confinamento, nas granxas seguían entrando persoas alleas, como subministradores de pensos, veterinarios, camiós que recollían o leite etc).

A regulación destes xeles, cuxo uso se disparou durante a pandemia, presenta certa confusión xa que, dependendo da intención de uso, poden clasificarse como **cosméticos** (para limpeza da pel) ou como **biocidas** (con efecto antimicrobiano). No primeiro caso, deben cumprir o Regulamento nº. 1223/2009 sobre produtos cosméticos da Unión Europea; mentres que se a súa intención é non só limpar, senón tamén desinfectar, os produtos deben adherirse ao Regulamento nº. 528/2012 sobre produtos biocidas da Unión Europea .

A Organización Mundial da Saúde (OMS) fixo pública durante a pandemia unha serie de recomendacións para os xeles hidroalcohólicos, que incluían dúas posibles formulacións (unha a base de etanol e outra a base de alcohol isopropílico), e desaconsellaba fortemente engadir outros ingredientes que non estivesen incluídos nestas formulacións. A pesar destas recomendacións, as **fragancias** seguen a ser aditivos frecuentes nos cosméticos, engadidas para proporcionar un olor agradable, aínda que sabemos que son susceptibles de causar dermatite e numerosas reaccións alérxicas. Os **conservantes** tamén se engaden con frecuencia para evitar o crecemento bacteriano. Outra categoría de aditivos son os **plastificantes**, que se empregan para fixar e

manter disoltas as fragancias, aínda que poden contribuír a disolver compoñentes dos envases plásticos e, ademais, están catalogados como disruptores endocrinos.

O obxectivo deste traballo foi determinar de forma simultánea a posible presenza dun conxunto de substancias consideradas potencialmente nocivas nunha mostra aleatoria de xeles hidroalcohólicos.

Mostras e técnicas analíticas empregadas

Para este estudo recolléronse 67 mostras de xel hidroalcohólico en diferentes locais públicos de Galicia (restaurantes, bancos, universidades, farmacias, supermercados etc).

A técnica de extracción empregada foi a microextracción en fase sólida (SPME, polas súas siglas en inglés, *solid-phase microextraction*), que empregaba só 10 mg de mostra. Seleccionáronse os seguintes compostos diana: 23 fragancias, 11 almisces sintéticos, 16 plastificantes e 10 conservantes. Dada a presenza de plastificantes, todo o material plástico foi substituído por vidro ou metal.

Unha vez extraídas as mostras, os extractos foron analizados mediante a combinación das técnicas de cromatografía de gases e de espectrometría de masas (GC-MS/MS), que permite separar, identificar e cuantificar os diferentes compostos de forma simultánea.

- **Validación da técnica analítica.** Antes de analizar as mostras reais de hidroxel, os investigadores procederon a validar a técnica analítica mediante solucións que contiñan os

diferentes compostos en concentración coñecida. Deste xeito, puideron comprobar que a técnica de SPME miniaturizada e acoplada a GC-MS/MS era **lineal, exacta, repetible e reproducible**.

- **Sustentabilidade da técnica analítica.** Os investigadores avaliaron a sustentabilidade —ou *greenness*— da metodoloxía de preparación das mostras mediante un programa que asignaba unha puntuación de 0 (pouco sustentable) a 1 (moi sustentable), en función de dez criterios de sustentabilidade (integración da preparación e da análise, emprego de materiais non tóxicos, posibilidade de reutilización, eliminación de material desbotable, pequeno volume da mostra, preparación de curta duración, sistema automatizado, baixo consumo de enerxía e procedemento sen riscos) (AGREEprep). A metodoloxía empregada polos autores obtivo unha puntuación de 0,8, o que indica que a SPME-GC-MS/MS proposta era **sustentable e obtiña a etiqueta verde**.

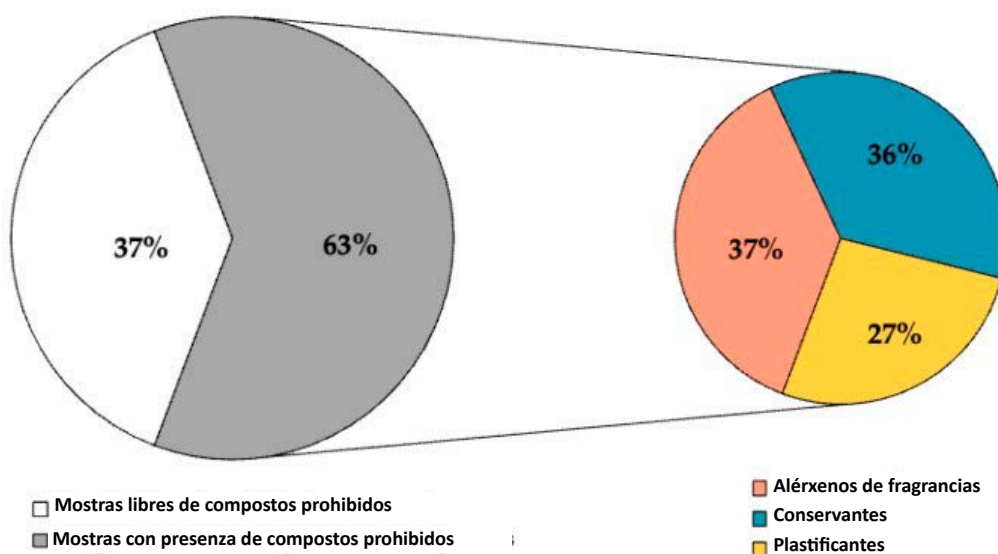
A maior parte das 67 mostras de xel hidroalcohólico analizadas non cumprían as recomendacións da OMS debido á presenza na súa formulación dalgún dos compostos diana analizados. A continuación preséntanse as diferentes familias de

compostos atopados nos xeles hidroalcohólicos, así como a regulación específica que debe cumprir cada unha delas.

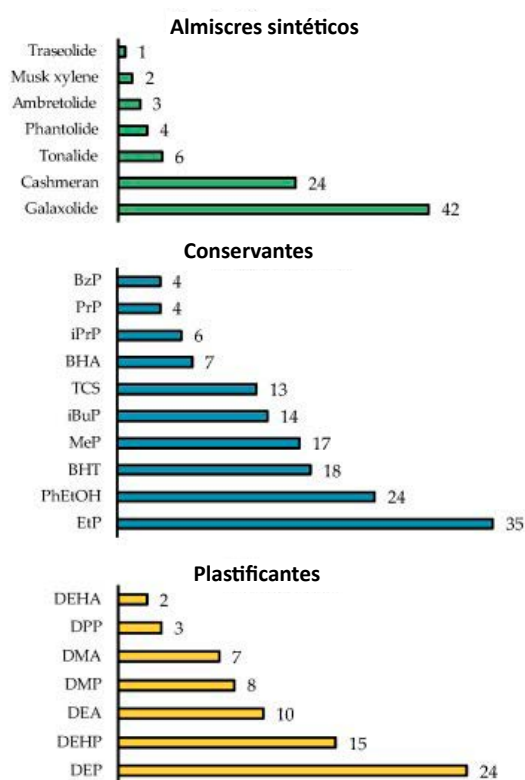
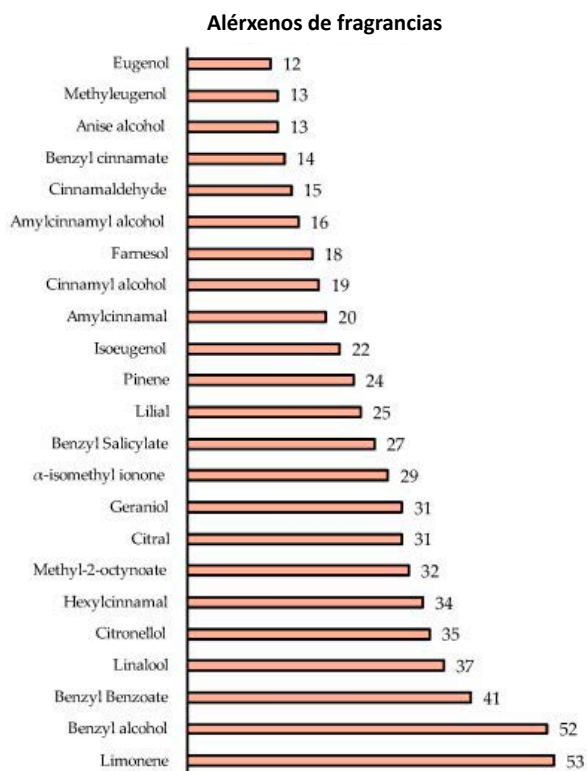
Alérxenos de fragancia

Todas as fragancias estudadas foron detectadas nas mostras analizadas. As máis frecuentes foron **limoneno, alcohol bencílico e benzoato de bencilo**, presentes en case todas as mostras. Algunhas das mostras contiñan ata 19 dos 23 compostos estudados. Para algúns deles as concentracións eran particularmente altas (3 % peso/peso) (cinamal, farnesol).

- **Regulación europea.** As fragancias deben figurar na etiqueta cando a súa concentración excede o 0,001 % (10 µg/g). Entre as mostras analizadas, case a metade superaban esta cantidade, non obstante non estaban mencionadas. Algunhas fragancias (por exemplo, lilial) están prohibidas porque poden causar problemas de infertilidade ou danos durante o embarazo. Unha das mostras presentou niveis moi altos de lilial (517 µg/g), e noutras tres a concentración estaba preto ou mesmo superaba este limiar.



Porcentaxe de compostos prohibidos presentes nos xeles hidroalcohólicos analizados



Frecuencia dos compostos diana presentes nos xeles hidroalcohólicos analizados, clasificados por familias

Almisces sintéticos

Dos 11 almisces analizados, 7 foron detectados nos xeles. Destaca a presenza de galaxolide (presente en 42 das 67 mostrás) e de cashmeran (24 das 67 mostrás). A maioría destes compostos aparecían en concentracións baixas ($< 1 \mu\text{g/g}$), pero galaxolide presentaba concentracións de $10 \mu\text{g/g}$, cashmeran de $74 \mu\text{g/g}$ e xileno tiña a extraordinaria concentración de $2.356 \mu\text{g/g}$.

- **Regulación europea.** A presenza de almisces sintéticos debe indicarse na etiqueta coa palabra “perfume” ou “aroma”. Non obstante, 34 das 51 mostrás que contiñan almisces non estaban etiquetadas correctamente. Algúns almisces concretos, como o xileno, deben ser mencionados na etiqueta cando a súa concentración supera $0,03 \%$. O xileno foi detectado en dúas das mostrás en concentracións que superaban este límite, aínda que non figuraba na etiqueta.

Conservantes

Todos os conservantes estudados foron atopados nas mostrás analizadas. Os máis frecuentes foron EtP (presente en máis da metade das mostrás) e EtOH (en máis dun terzo das mostrás). Tamén estaban presentes o antioxidante BHT e os parabenos MeP e iBuP. En tres das mostrás atopáronse ata seis tipos diferentes de conservantes. Na maioría dos casos, as concentracións foron baixas, aínda que unha clara excepción foi o PhEtOH, cunha altísima concentración ($13.735 \mu\text{g/g}$). O antioxidante BHT e algúns parabenos tamén chegaron a acadar concentracións importantes ($170 \mu\text{g/g}$ e $23-60 \mu\text{g/g}$, respectivamente).

- **Regulación europea.** A concentración máxima permitida por ley para o PhEtOH, cuxa inxesta pode provocar danos oculares e irritación respiratoria, é do 1% (ou $10.000 \mu\text{g/g}$), cantidade que superaban dúas das mostrás analizadas. En canto á familia dos parabenos,

varios deles están prohibidos nos produtos cosméticos; con todo, foron detectados en varias mostras con concentracións de ata 60 µg/g.

Plastificantes

Os investigadores atoparon 4 phthalatos e 3 adipasas nas mostras analizadas. Máis da metade das mostras presentou algún tipo de plastificante (ás veces mesmo 3 ou 4). En xeral, as concentracións eran baixas (< 2 µg/g), coa excepción de DEP (que chegou a acadar entre 1.800 e 8.240 µg/g) ou de DMP (108 µg/g).

- **Medidas regulatorias.** A Unión Europea prohibe certos plastificantes, como o DEHP e o DPP, aínda que foron atopados en 3 e 15 das mostras, respectivamente. Ambas as substancias son tóxicas e poden alterar os sistemas reprodutor e endocrino.

Conclusións

Neste estudo avaliouse a posible presenza de determinados compostos considerados potencialmente nocivos nunha mostra aleatoria de xeles hidroalcohólicos, mediante o emprego da técnica analítica da cromatografía de gases combinada coa espectrometría de masas. A totalidade dos 23 alérxenos de fragancia estudados foron atopados nalgunha das mostras analizadas. Así mesmo, 7 dos 11 almiscreos sintéticos, así como 7 dos 16 conservantes estudados, foron detectados nalgunha das mostras. En numerosos casos, as concentracións excedían os límites autorizados. Nalgúns casos, as substancias detectadas nos xeles eran substancias prohibidas, por ter sido declaradas potencialmente prexudiciais para o sistema endocrino ou reprodutor. Estes resultados poñen de manifesto a necesidade dun maior control nas formulacións dos produtos cosméticos co obxectivo de garantir a súa inocuidade e evitar posibles efectos nocivos para a saúde.