

*Przemysł Kostrzewski*

## NOWE ŹRÓDŁA NARAŻENIA ZAWODOWEGO, WYSTĘPUJĄCE W MODYFIKOWANYCH LUB NOWYCH PROCESACH TECHNOLOGICZNYCH\*

NEW SOURCES OF OCCUPATIONAL EXPOSURE IN MODIFIED OR NEW TECHNOLOGICAL PROCESSES

Z Zakładu Zagrożeń Chemicznych i Pyłowych  
Instytutu Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi  
Kierownik zakładu: prof. dr hab. M. Jakubowski

**STRESZCZENIE** W wielu gałęziach przemysłu stosowane są mieszaniny rozpuszczalników organicznych, których skład ulega częstym zmianom. Z jednej strony eliminowane są rozpuszczalniki stanowiące zagrożenie w środowisku pracy, natomiast z drugiej strony wprowadzane są nowe technologie wytwarzania. W przemyśle obuwniczym, meblowym i w lakiernictwie stosowane są kleje, lakiery, bejce zawierające związki bardzo często nie rozpoznane z punktu widzenia toksyczności związku i jego wpływu na organizm.

Celem badań było zidentyfikowanie nowych źródeł narażenia zawodowego.

Badania przeprowadzono w zakładach w wybranych przemysłach pobierając próby klejów, lakierów i bejc do szklanych naczynek o objętości 10 ml. Zakapslowane naczynka przechowywano w temperaturze +2 do +8°C do chwili przeprowadzenia analizy. Po inkubacji naczynka (T = 24°C; t = 1 h) strzykawką gazoszczelną pobierano 100 µl fazy nadpowierzchniowej. Identyfikacji rozpuszczalników organicznych dokonano metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem detektora spektrometrii masowej (GC/MSD).

W klejach, lakierach i bejcach stwierdzono obecność związków organicznych z następujących klas: alkany, cykloalkany, alkohole, ketony, estry i węglowodory aromatyczne oraz ich liczne alkilowe pochodne. Przeprowadzone badania potwierdziły obecność w klejach, lakierach i bejcach związków o mało rozpoznanej lub w ogóle nieznannej toksyczności, o nie ustalonych procesach z zakresu toksykokinetyki oraz nie sprecyzowanych wartościach normatywnych higienicznych dla wielu z nich. Med. Pr. 2001; 52; 6; 445-450

**SŁOWA KLUCZOWE:** narażenie zawodowe, procesy technologiczne, mieszaniny rozpuszczalników organicznych

**ABSTRACT** Mixtures of organic solvents with frequently changing composition are employed in many industries. It is true that dangerous solvents are eliminated from the work environment, but simultaneously new manufacturing techniques are implemented. Glues, varnishes and stains, containing chemicals of unknown toxicity and non-recognized effects on the human body are extensively used in the footwear and furniture industries.

The aim of our study was to identify new sources of occupational exposure. The tests were performed in plants of selected industries. Samples of glues, varnishes and wood stains were collected to glass vials (10 ml). The air-tight vials were kept at the temperature of +2°C to +8°C until removed for the analysis. After incubation period (T = 24°C; t = 1 h), 100 µl of gas phase was removed with gas-tight syringe. Organic solvents were identified by gas chromatography with mass spectrometry detection (GC/MSD).

The following classes of organic compounds were detected in glues, varnishes and stains under study: alkanes, cycloalkanes, alcohols, ketones, esters, aromatic hydrocarbons and their numerous alkyl derivatives.

The tests confirmed that glues, varnishes and stains contained chemicals with poorly recognized or totally unknown toxicity and toxicokinetics; MAC values were set for only few of them. Med Pr 2001; 52; 6; 445-450

**KEY WORDS:** occupational exposure, technological processes, mixtures of organic solvents

## WSTĘP

W wielu gałęziach przemysłu (meblowy, obuwniczy, tworzyw sztucznych, farb i lakierów, gumowy) stosowane są środki przemysłowe, zawierające mieszaniny rozpuszczalników organicznych (1). Skład mieszanin rozpuszczalników używanych w trakcie procesów technologicznych, a także wchodzących w skład produktów finalnych, ulega częstym zmianom. Wynikają one z jednej strony z wprowadzania nowych procesów technologicznych, natomiast z drugiej strony z wyeliminowania ze składu mieszanin przemysłowych składników, które mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia pracowników.

Wprowadzane nowe związki spełniają stawiane przez producentów wymagania i parametry technologiczne. Obecnie stosowane są np. lakiery, bejce, rozcieńczalniki lub kleje zawierające szereg nowych związków, które dotychczas w wielu przypadkach nie występowały w środowisku pracy. Najczęściej nowe związki chemiczne nie są dostatecznie lub w ogóle nie rozpoznane z punktu widzenia toksyczności związku i jego wpływu na organizm.

Celem badań było zidentyfikowanie nowych źródeł narażenia zawodowego występujących w wieloskładnikowych mieszaninach rozpuszczalników organicznych stosowanych w przemyśle: obuwniczym, meblowym oraz w lakiernictwie.

## MATERIAŁY I METODA

Badania przeprowadzono w wybranych zakładach przemysłu obuwniczego i meblowego, a także w zakładach lakierniczych, w których dokonano modyfikacji dotychczas stosowanych lub wprowadzono nowe technologie produkowanych wyrobów.

Próby klejów, lakierów, rozcieńczalników i bejc stosowanych w procesach technologicznych pobierano do naczynek o objętości 10 ml, które natychmiast kapslowano, wykorzystując w tym celu kapsle aluminiowe oraz podkładki z gumy silikonowej pokryte jednostronnie teflonem. Naczynka przechowywano w temperaturze od +2 do +8°C do chwili przeprowadzenia analizy. Przed dokonaniem analizy naczynka z zawartością inkubowano w temperaturze 24°C przez 1 godzinę. Następnie strzykawką gazoszczelną (Hamilton) pobierano 100 µl fazy nadpowierzchniowej.

\* Praca wykonana w ramach projektu badawczego „grantu” nr PB 0727/PO5/2000/18 pt. „Ocena zależności dawka - efekt oraz dawka - odpowiedź dla wczesnych markerów nefrotoksyczności w warunkach narażenia w środowisku pracy”. Kierownik: dr n. farm. P. Kostrzewski.

Identyfikację rozpuszczalników organicznych zawartych w próbkach klejów, lakierów, rozcieńczalników i bejc dokonano metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem detektora spektrometrii masowej (GC/MSD). Skład jakościowy oraz przybliżony ilościowy opracowano na podstawie komputerowej analizy widm masowych i chromatograficznych.

Zastosowano układ GC/MSD firmy Hewlett Packard:

- chromatograf gazowy HP - 5890 wyposażony w kolumnę chromatograficzną DB-1 (100 m • 0,25 mm • 0,5 µm),
- detektor masowy HP-5970 MSD,
- stacja komputerowa HP-59970 C MS Chemstation zawierająca bibliotekę masowych widm spektralnych.

Analizę przeprowadzono w następujących warunkach pracy układu GC/MSD:

a) Parametry urządzenia iniekcyjnego split/splitless:

- tryb pracy - split: 1 : 100;
- objętość dozowanej próby fazy nadpowierzchniowej: 100 µl;
- temperatura: 250°C;

b) Parametry pracy kolumny DB - 1:

- temperatura początkowa: 45°C;
- czas izotermi początkowej: 2 min;
- szybkość narostu temperatury: 5°C/min;
- temperatura pierwszej izotermi: 100°C;
- czas pierwszej izotermi: 1 min;
- szybkość narostu temperatury: 10°C/min;
- temperatura izotermi końcowej: 220°C;
- gaz nośny: hel;
- przepływ przez kolumnę: 0,7 ml/min;

c) Parametry detektora MSD:

- temperatura: 270°C;
- tryb pracy: SCAN;
- Zakres rejestrowanych mas: 20-200 jma.

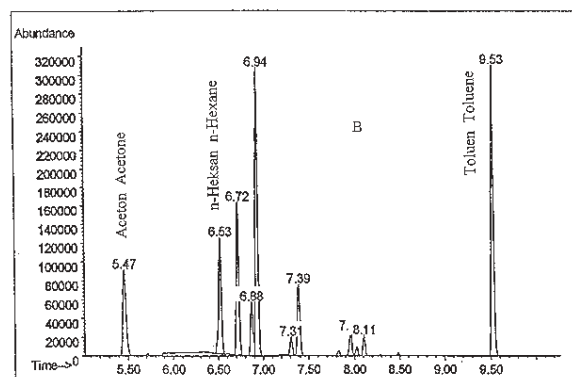
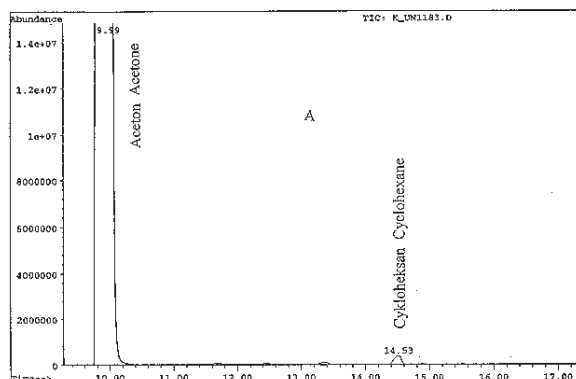
## WYNIKI BADAŃ

Na podstawie uzyskanych chromatogramów oraz widm masowych dokonano identyfikacji związków organicznych, występujących w badanych klejach, lakierach i bejcach.

W przemyśle obuwniczym i w kaletnictwie stosowane są kleje, w których zidentyfikowano dwa związki organiczne (ryc. 1A), ale również stwierdzono obecność wieloskładnikowych mieszanin (ryc. 1B). Należy podkreślić, że wszystkie operacje, w których wykorzystuje się kleje są wykonywane w sposób ręczny.

W wyniku analizy uzyskanych chromatogramów i widm masowych stwierdzono w klejach obecność związków organicznych z klas: alkoholi, ketonów, alkanów, estrów oraz cykloalkanów. Zidentyfikowane związki przedstawiono w tabeli I.

W przemyśle meblowym stosowane są w procesach technologicznych przede wszystkim lakiery i bejce. Procesy, w których wykorzystuje się powyższe materiały w niektórych zakładach są zautomatyzowane, natomiast w innych przeważają technologie wykonywane ręcznie. Taka sytuacja ma



Ryc. 1. Chromatogramy próbek klejów stosowanych do klejenia wyrobów kaletniczych oraz w przemyśle obuwniczym.

Fig. 1. Chromatograms of glue samples used to glue of articles made by purse maker (A) and in the footwear industry (B).

miejsce ze względu na bardzo szeroki wytwarzany asortyment mebli lub ich detali.

W lakierach stwierdzono obecność następujących związków organicznych: ketony, alkan, estry, cykloalkany oraz węglowodory aromatyczne. Przybliżony skład jakościowy i ilościowy zaprezentowano w tabeli II. Na rycinie 2 przedstawiono chromatogramy badanych lakierów.

Oprócz lakierów niezbędnym materiałem wykończeniowym są bejce, które zawierają przede wszystkim: alkohole, ketony, estry, a także węglowodory aromatyczne. Skład bejc jest zróżnicowany, a przybliżoną zawartość zawarto w tabeli III. W analizowanych próbach bejc stwierdzono obecność 6, 7, 11, 17 składników. Wybrane chromatogramy prób bejc przedstawiono na ryc. 3.

## OMÓWIENIE

Mieszaniny przemysłowe rozpuszczalników organicznych stosowane były od wielu lat w wielu gałęziach przemysłu. Badane wcześniej mieszaniny (1) stosowane przede wszystkim w przemyśle farb i lakierów, a także w przemyśle obuwniczym zawierały głównie węglowodory aromatyczne. Były to:

1. Alkilowe pochodne benzenu o wzorze sumarycznym  $C_9H_{12}$  (trimetylobenzeny, etylotolueny).

**Tabela I.** Składniki klejów stosowanych w przemyśle obuwniczym oraz do klejenia wyrobów kaletniczych  
**Table I.** Components of glue used in the footwear industry and to in gluing of articles made by purse maker

Klasa związków organicznych Chemical classification of organic compounds	Udział procentowy danej klasy związków w klejach Percent share of a given compound class in glues	Zidentyfikowane związki organiczne Identification of organic compounds	
Alkohole Alcohols	0,07-0,2 %	etanol alkiloalkohole	Ethanol Alkyloalcohols
Ketony Ketones	1-84,1 %	aceton metyloetyloketon	Acetone Methyl ethyl ketone
Alkany Alkanes	0,4-65,1 %	pentan: pochodne • metylo- • dimetylo- • trimetylo- • etylo- heksan: pochodne • metylo- • dimetylo- heptan: pochodne • metylo- • oktan nonan: pochodne • metylo-	N-pentane: derivatives methyl- dimethyl- trimethyl- ethyl- Hexane: derivatives methyl- dimethyl- Heptane: derivatives methyl- Octane Nonane: derivatives I. methyl-
Estry Esters	4-46,5 %	octan etylu	Ethyl acetate
Cykloalkany Cycloalkanes	0,3-20 %	cyklopentan: pochodne • metylo- • dimetylo- • metyloetylo- cykloheksan: pochodne • metylo-	Cyclopentane: derivatives methyl- dimethyl- methyl ethyl- Cyclohexane: derivatives methyl-

2. Alkilowe pochodne benzenu o wzorze sumarycznym  $C_{10}H_{14}$  (dietylobenzeny, propylołoueny, tetrametylobenzeny).

3. Naftalen i jego alkilowe pochodne (metylo -; etylo-; dimetylo-; trimetylonaftaleny).

4. Difenyl i jego metylowe pochodne.

Udział poszczególnych frakcji w składzie mieszanin przemysłowych był bardzo zróżnicowany. W większości przypadków w każdej z mieszanin przeważały jedna lub dwie frakcje, np. mieszanina Solvesso 100: węglowodory  $C_9H_{12}$  - 69% oraz węglowodory  $C_{10}H_{14}$  - 31%; Solvesso 200: naftalen - 10%; alkilowe pochodne naftalenu - 65%; difenyl i jego metylowe pochodne - 7%; Farbasol: węglowodory  $C_9H_{12}$  - 96 % (1).

W chwili obecnej dla większości składników powyższych mieszanin wyznaczono normatywy higieniczne oraz przeprowadzono badania dotyczące rozmieszczenia, przemian metabolicznych, wydalania oraz działania toksycznego (2-7). Ponieważ stwierdzono znaczną toksyczność niektórych składników, producenci klejów, lakierów i bejc opracowali nowe technologie wytwarzania lub dokonali modyfikacji dotychczas stosowanych technologii. W przemysłowych mieszaninach rozpuszczalników organicznych pojawiły się związki organiczne, które dotychczas nie były stosowane. Przeprowadzone badania potwierdziły stosowanie w wytwarzanych klejach, lakierach i bejcach związków o mało rozpoznanej lub w ogóle nieznannej toksyczności,

o nieustalonych procesach z zakresu toksykokinetyki oraz niesprecyzowanych wartościach normatywów higienicznych dla wielu z nich.

W klejach przede wszystkim występują związki organiczne trzech klas: ketony, alkany oraz estry (tabela I). Trzy rozpuszczalniki organiczne, a mianowicie aceton, metyloetyloketon oraz octan etylu występują powszechnie w środowisku pracy. Po raz pierwszy w środowisku pracy zaobserwowano występowanie licznych alkilopochodnych z klasy alkanów.

W lakierach w zdecydowanej przewadze występują ketony i estry (tabela II). Oprócz wymienionych występujących w klejach związków z tych klas, zidentyfikowano również metyloizobutyloketon oraz octan butylu. W wyrobach akrylowych występują także alkany, ale w znacznie mniejszej ilości niż ma to miejsce w klejach. Interesującym faktem jest zidentyfikowanie analogicznych pochodnych alkanów zarówno w klejach, jak i w lakierach akrylowych.

W klasie alkanów występują m.in. alkilowe pochodne heksanu, które prawdopodobnie ulegają przemianom metabolicznym do bardzo niebezpiecznego dla ustroju metabolitu jakim jest 2,5-heksanodion (8). Ma on silne własności neurotoksyczne. Wydaje się, że w przypadku alkilowych pochodnych heksanu należy podjąć kompleksowe badania dotyczące toksykokinetyki oraz oceny działania toksycznego.

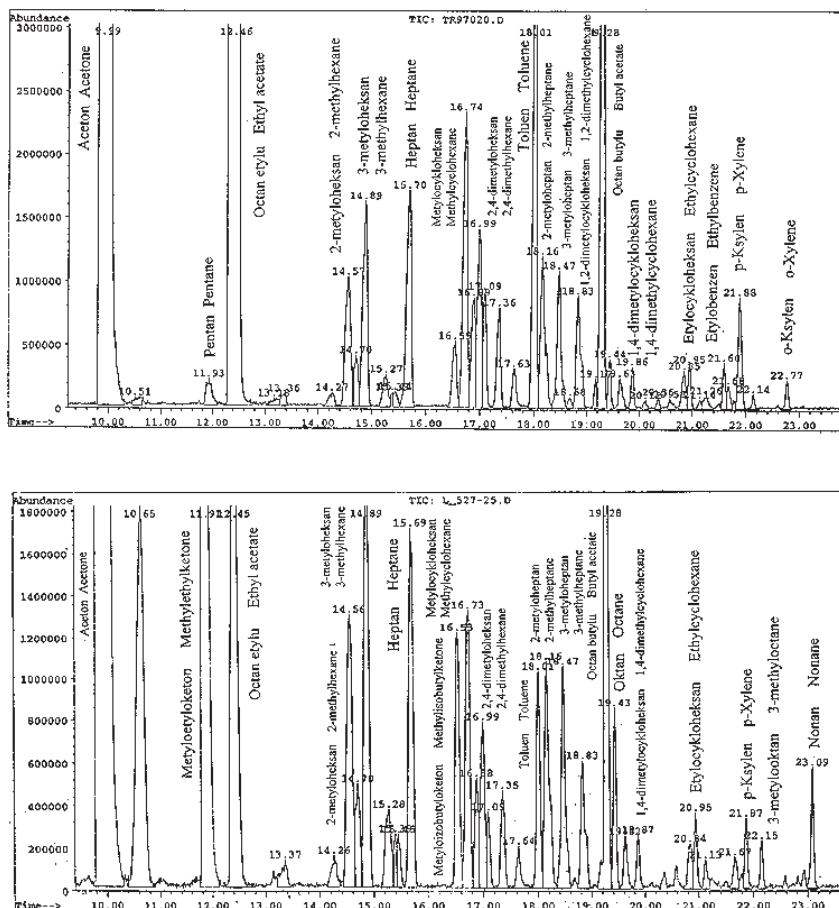
W stosowanych obecnie przemysłowych mieszaninach rozpuszczalników organicznych do produkcji klejów i la-

**Tabela II.** Składniki lakierów akrylowych stosowanych w przemyśle meblowym**Table II.** Components of acrylic varnishes used in the furniture industry

Klasa związków organicznych Chemical classification of organic compounds	Udział procentowy danej grupy związków w składzie ogólnym klejów Percent share of a given compound class in varnishes	Zidentyfikowane związki organiczne Identification of organic compounds	Zidentyfikowane związki organiczne Identification of organic compounds
Ketony Ketones	1,8–63 %	aceton metyloetyloketon metyloizobutyloketon	Acetone Methyl ethyl ketone Methyl isobutyl ketone
Alkany Alkanes	0,12–2,5 %	pentan: pochodne • metylo- • dimetylo- • trimetylo- heksan: pochodne • metylo- • dimetylo- • trimetylo- heptan: pochodne • metylo- • dimetylo- oktan nonan	N-pentane: derivatives methyl- dimethyl- trimethyl- Hexane: derivatives methyl- dimethyl- trimethyl- Heptane: derivatives methyl- dimethyl- Octane Nonane
Estry Esters	3,9–42 %	octan etylu octan butylu	Ethyl acetate Butyl acetate
Cykloalkany Cycloalkanes	0,05–2,4 %	dimetylocyklopropany cyklopentan: pochodne • dimetylo- • trimetylo- • etylo- cykloheksan: pochodne • metylo- • dimetylo- • trimetylo- • etylo- cyklooktan: pochodne • metylo-	Dimethylcyclopropanes Cyclopentane: derivatives dimethyl- trimethyl- ethyl- Cyclohexane: derivatives methyl- dimethyl- trimethyl- ethyl- Cyclooctane: derivatives methyl-
Węglowodory aromatyczne Aromatic hydrocarbons	0,23–4,1 %	toluen ksylen etylobenzen	Toluene Xylene Ethylbenzene

**Tabela III.** Składniki bejc stosowanych w przemyśle meblowym**Table III.** Components of stains used in the furniture industry

Klasa związków organicznych Chemical classification of organic compounds	Udział procentowy danej grupy związków w składzie ogólnym klejów Percent share of a given compound class in varnishes	Zidentyfikowane związki organiczne Identification of organic compounds	Zidentyfikowane związki organiczne Identification of organic compounds
Alkohole Alcohols	0,6–92 %	etanol 2-etoksyetanol propanol izopropanol butanol	Ethanol 2-Ethoxyethanol Propanol Isopropanol Butanol
Ketony Ketones	0,5–93 %	aceton metyloetyloketon metylobutyloketon	Acetone Methyl ethyl ketone Methyl butyl ketone
Estry Esters	0,3–51,1 %	octan etylu octan butylu	Ethyl acetate Butyl acetate
Węglowodory aromatyczne Aromatic hydrocarbons	0,05–11,1 %	toluen ksylen etylobenzen	Toluene Xylene Ethylbenzene



Ryc. 2. Chromatogramy próbek lakierów akrylowych stosowanych w przemyśle meblowym.

Fig. 2. Chromatograms of acrylic varnish samples used in the furniture industry.

kierów występują ponadto cykloalkany i ich pochodne: alki-  
lo-; dialki-; trialki-.

W bejcach stosowanych w przemyśle meblowym oprócz  
ketonów i estrów występujących również w poprzednio oma-  
wianych wyrobach zidentyfikowano kilka alkoholi (tabela III).  
W niektórych rodzajach bejc udział alkoholi jest znaczący.

W klasie alkoholi zidentyfikowano 2-etoksyetanol, który  
ulega przemianom metabolicznym do kwasu 2-etoksyoctowe-  
go wydalanego z moczem. 2-etoksyetanol i jego metabolit  
jest odpowiedzialny za działanie toksyczne oraz możliwość  
występowania efektów odległych (działnie embriotoksyczne,  
fetotoksyczne oraz teratoksyczne) (9-11). Stosowanie  
w przemyśle tak niebezpiecznych związków nakazuje stoso-  
wanie do oceny narażenia zawodowego na rozpuszczalniki  
organiczne nie tylko monitoringu środowiskowego, ale  
również biologicznego oraz wykorzystanie w tym celu metod  
o wysokiej specyficzności i selektywności.

W stosowanych w przemyśle obuwniczym i meblowym o-  
raz w kaletnictwie klejach, lakierach akrylowych i bejcach  
ograniczono w składzie w znacznym stopniu udział węglowodorów  
aromatycznych. Występują one obecnie w niewiel-  
kich ilościach w lakierach i w bejcach (tabela II i III). Ziden-

tyfikowane węglowodory aromatyczne: toluen, ksylen i etylo-  
benzen występują powszechnie w środowisku pracy.

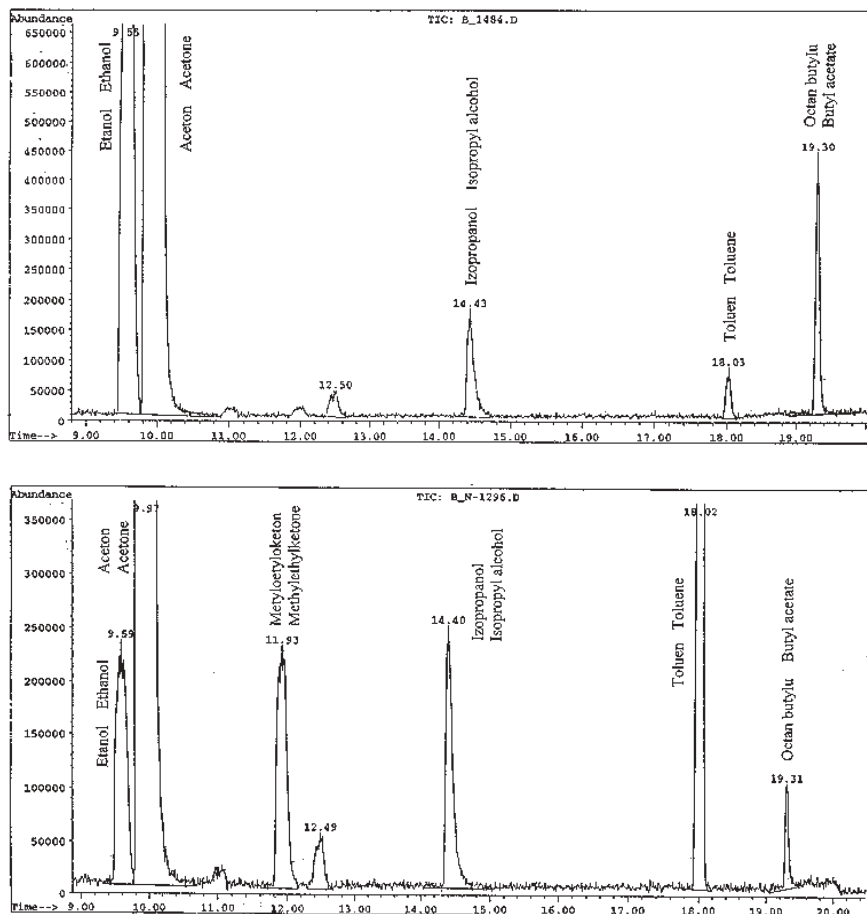
## WNIOSKI

1. Skład produktów zawierających przemysłowe mieszaniny  
rozpuszczalników organicznych powinien podlegać ciągłej  
i bardzo dokładnej analizie jakościowej oraz ilościowej.

2. Zawarte w kartach bezpieczeństwa dane dotyczące  
składu chemicznego w wielu przypadkach mają charakter  
ogólny (np. podanie procentowych udziałów poszczególnych  
klas związków chemicznych lub lakoniczne stwierdzenia ty-  
pu: „organiczne i nieorganiczne składniki oraz środki po-  
mocnicze rozproszony w rozpuszczalnikach organicz-  
nych” „mieszanka organicznych rozpuszczalników”) i unie-  
możliwiają nawet wstępną ocenę ewentualnych zagrożeń  
służbom, zajmującym się problemami bezpieczeństwa i hi-  
gieny pracy.

3. Zwiększenie w materiałach stosowanych w omawia-  
nych przemysłach udziału ketonów, estrów, alkanów, cyklo-  
alkanów i alkoholi oraz zmniejszenie udziału węglowodorów  
aromatycznych nie spowodowało zmniejszenia zagrożeń dla  
zdrowia w środowisku pracy.





Ryc. 3. Chromatogramy próbek bejc stosowanych w przemyśle meblowym.

Fig. 3. Chromatograms of stains samples used in the furniture industry.

## PIŚMIENICTWO

1. Czernski B., Kostrzewski P.: Alkilowe pochodne benzenu, indenu, naftalenu, difenyłu oraz fluorenu jako potencjalne źródła narażenia zawodowego i środowiskowego. *Med. Pr.* 1995, 52, 4, 359-368.
2. Czynniki szkodliwe w środowisku pracy. Wartości dopuszczalne. CIOP, Warszawa 1999.
3. Sapota A., Ligocka D.: Dynamika rozmieszczania i wydalania 1-metylo-naftalenu i 1-etylo-naftalenu znakowanych trytem  $^3\text{H}$  u szczura. *IMP, Łódź*, 1995 [Sprawozdanie z tematu nr IMP 4.4].
4. Ligocka D., Sapota A.: Dynamika rozmieszczania i wydalania 1,2,3,4-tetrametylobenzenu (prenitenu), 1,2,3,5-tetrametylobenzenu (izodurenu) i 1,2,4,5-tetrametylobenzenu (durenu) znakowanych trytem  $^3\text{H}$  u szczura. *IMP, Łódź*, 1996 [Sprawozdanie z tematu nr IMP 4.4].
5. Korsak Z., Majcherek W., Rydzynski K.: Ocena działania toksycznego durenu (1,2,4,5-tetrametylobenzenu) w warunkach ostrego narażenia inhalacyjnego u zwierząt doświadczalnych. *IMP, Łódź*, 1997 [Sprawozdanie z tematu nr IMP 1.4].
6. Korsak Z., Majcherek W.: Ocena działania toksycznego wybranych metylo-wych pochodnych naftalenu (1-metylo-naftalenu i 2-metylo-naftalenu)

w warunkach ostrego narażenia inhalacyjnego u zwierząt doświadczalnych. *IMP, Łódź*, 1998 [Sprawozdanie z tematu nr IMP 1.7].

7. Korsak Z., Majcherek W., Rydzynski K.: Toxic effects of acute inhalation exposure to 1-methylnaphthalene and 2-methylnaphthalene in experimental animals. *Int. J Occup Med Environ Health* 1998, 11, 4, 335-342.
8. Kostrzewski P., Jakubowski M., Chałatek T.: Ocena zależności: dawka - efekt oraz dawka - odpowiedź dla wczesnych markerów nefrotoksyczności w warunkach narażenia w środowisku pracy. *IMP, Łódź*, 2000 [Grant nr PBO727/P05/2000/18, dane niepublikowane].
9. Doe J.E.: Ethylene glycol monoethyl ether and ethylene glycol monoethyl ether acetate teratology studies. *Environ. Health Perspect.* 1984, 57, 33-41.
10. Hardin B.D., Goad P.T., Burg J.R.: Developmental toxicity of four glycol ethers applied cutaneously to rats. *Environ. Health Perspect.* 1984, 57, 69-74.
11. Tyl R.W., Pritts I.M., France K.A., Fischer L.C., Tyler T.R.: Developmental toxicity evaluation of inhaled 2-etoxyethanol in Fisher 344 rats and New Zealand white rabbits. *Fundam. Appl. Toxicol.* 1988, 10, 20-39.

Adres autora: Św. Teresy 8, 90-950 Łódź. e-mail: zcm.kost@imp.lodz.pl  
Nadesłano: 21.09.2001

Zatwierdzono: 30.10.2001