

Wojciech Domański
Zbigniew Makles

ZAGROŻENIA SUBSTANCJAMI CHEMICZNYMI PODCZAS PRAC Z KLEJAMI ROZPUSZCZALNIKOWYMI

CHEMICAL HAZARDS WHEN WORKING WITH SOLVENT GLUES

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa
Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych

STRESZCZENIE

Wstęp: Kleje rozpuszczalnikowe są stosowane w przemyśle np. tekstylnym, obuwniczym i gumowym. Problem narażenia pracowników na pary rozpuszczalników jest rzadko podejmowany szczególnie w obszarze bezpieczeństwa pracy małych i średnich przedsiębiorstw. **Materiał i metody:** W celu oceny narażenia na rozpuszczalniki przeprowadzono identyfikację rozpuszczalników organicznych emitowanych z klejów w próbkach powietrza pobranych na stanowiskach pracy oraz oznaczono stężenia acetonu, benzenu, cykloheksanu, etylobenzenu, n-heksanu, metylcykloheksanu, octanu butylu i toluenu. **Wyniki i wnioski:** Uzyskane wyniki wskazują na występowanie w powietrzu na stanowiskach pracy cykloheksanu, etylobenzenu, etylcykloheksanu, heptanu, n-heksanu, o-ksylenu, metylcykloheksanu, metylcyklopentanu, octanu butylu i toluenu. Stężenia tych związków w powietrzu na stanowiskach pracy są niskie, zazwyczaj nie przekraczają 0,15 najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS). Na kilku stanowiskach pracy stwierdzono obecność benzenu. Ocena ryzyka zawodowego przeprowadzona dla stanowisk pracy, na których były wykonywane operacje klejenia, wykazała ryzyko na średnim lub małym poziomie. Med. Pr. 2012;63(1):31–38

Słowa kluczowe: rozpuszczalniki organiczne, narażenie zawodowe

ABSTRACT

Background: Solvent glues are used in a wide variety of industries, e.g., textile, footwear and rubber. The problem of workers' exposure to solvent vapors is rarely tackled within the area of occupational safety and health in small and medium-sized enterprises. **Materials and Methods:** In order to assess exposure to solvents, organic solvents emitted by glues were identified in the samples of workplace air. The concentration of acetone, benzene, cyclohexane, ethylbenzene, n-hexane, methylcyclohexane, butyl acetate and toluene were determined. **Results and Conclusions:** The obtained results evidenced the presence of cyclohexane, ethylbenzene, ethylcyclohexane, heptane, n-hexane, o-xylene, methylcyclohexane, methylcyclopentane, butyl acetate and toluene in workplace air. The concentration of those compounds in workplace air was low, usually below 0.15 of MAC. At some workstations the presence of benzene was also observed. Occupational risk was assessed at workstations where gluing took place. It showed that the risk at those workstations was medium or low. Med Pr 2012;63(1):31–38

Key words: occupational exposure, organic solvents

Adres autorów: Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: wodom@ciop.pl
Nadesłano: 20 października 2011
Zatwierdzono: 23 stycznia 2012

WSTĘP

Kleje to wielocząsteczkowe substancje chemiczne, naturalne lub syntetyczne, charakteryzujące się dużą przychepnością (adhezją) do innych materiałów oraz dużą wewnętrzną spójnością (kohezją). Kleje rozpuszczalnikowe są kompozycjami koloidalnymi rozdrobionych polimerów, takich jak polichloropreny, poliizopreny, poliuretany, kopolimery butadienowo-styrenowe i ko-

polimery typu styren-izopren-styren lub styren-butadien-styren oraz rozpuszczalników organicznych. Najczęściej stosowanymi rozpuszczalnikami w kompozycjach klejowych są aceton, benzyna ekstrakcyjna, chlorek metylenu, cykloheksan, n-heptan, metyloetyloketon, octan butylu, octan etylu i toluen. Do zawiesiny spoiwa w rozpuszczalniku dodawane są substancje modyfikujące, takie jak kalafonia, żywice alkilowe, fenolowe, kumarowe czy maleinowe. Zadaniem dodatków

wprowadzanych do klejów jest zwiększenie adhezji, polepszenie odporności termicznej, przeciwdziałanie starzeniu się kleju, zwiększenie sił wiążących i stabilizowanie spoin (1,2).

Na rynku są dostępne kleje rozpuszczalnikowe jednoskładnikowe i dwuskładnikowe. Kleje dwuskładnikowe to kompozycje dwóch mieszanin, w których jedna zawiera polimer oraz różnego rodzaju dodatki, a druga to roztwór substancji wulkanizujących, utwardzających i stabilizujących.

Kleje rozpuszczalnikowe nanosi się ręcznie lub maszynowo. Ręcznie klej jest rozprowadzany za pomocą pędzla, wałka, gąbki lub tamponu. Do maszynowego nanoszenia kleju stosuje się wałki, rolki, wałki ryflowane, rakle i szczotki. Maszynowo klej jest również наносzony poprzez natrysk, nalewanie i zanurzanie. Rozprowadzanie kleju powinno odbywać się na stanowiskach wyposażonych w wentylację wyciągową. Kleje, w których rozpuszczalnikiem są związki organiczne, możemy zakwalifikować do trzech klas pod względem szkodliwego oddziaływania na organizm człowieka:

- kleje wysokotoksyczne – rozpuszczalnikami są homologi benzenu (np. toluen, etylobenzen, ksyleny),
- kleje średniotoksyczne – rozpuszczalnikami są chlorowane alkanany (np. chlorek metylenu),
- kleje niskotoksyczne – rozpuszczalnikami są alkanany, cykloalkany, ketony, estry (np. benzyna ekstrakcyjna, n-heptan, cykloheksan, metyloetyloketon, octan etylu).

Rodzaj i ilość czynników chemicznych w środowisku pracy zależy od stosowanych surowców i materiałów, ich jakości, wykonywanych operacji, wyposażenia technicznego stanowiska pracy itp. Badania Qu i wsp. przeprowadzone na 130 stanowiskach pracy w fabrykach obuwia i kleju wykazały narażenie pracowników na pary benzenu (3). Z kolei Vermeulen i wsp. (4) wykazali, że pracownicy w chińskich fabrykach obuwia stosujący kleje i rozpuszczalniki narażeni są na działanie par benzenu i toluenu. Karacic i Skender (5) wskazują na obecność benzenu w powietrzu w fabrykach obuwia, który może pochodzić od klejów stosowanych w procesie produkcji, rozpuszczalników i farb, mimo że producenci tych wyrobów deklarowali niestosowanie benzenu w ich produktach.

Badania przeprowadzone przez zespół Agnesiego (6) w 105 fabrykach obuwia we Włoszech na 337 stanowiskach klejenia wykazały, że na około 10% badanych stanowisk pracy występuje n-heksan. Ponadto w powietrzu na wielu stanowiskach pracy stwierdzono obecność octanu etylu, cykloheksanu, izomerów heksanu, ketonu metyloetylowego, heptanu i acetonu. Perbellini

i wsp. (7) zbadali 43 kleje i 22 rozpuszczalniki stosowane w operacjach klejenia. W większości klejów zidentyfikowali aceton, octan etylu i cykloheksan. Cykloheksan występował w 40% zbadanych rozpuszczalników, keton metyloetylowy, 3-metylopenten i 2-metylopenten w 45–52% próbkach kleju, a heksan w 10% zbadanych klejów. We wszystkich badanych rozpuszczalnikach zidentyfikowano aceton, octan etylu, dichlorometan i keton metyloetylowy. Podobne badania przeprowadzone przez zespół Buiattiego (8) wykazały, że w rozpuszczalnikach n-heksan stanowi 40–99,5%, niskowrzące związki alifatyczne – 7–54%, octan etylu – 15–44%, trichloroetylen – 0,42–45,3%, a n-heptan – 7–10%. Benzen, toluen i ksyleny występują w ilościach śladowych, poniżej 1%.

Badania przeprowadzone we francuskich zakładach stosujących kleje rozpuszczalnikowe wykazały, że w 479 przypadkach na 1964 zbadanych pracownicy byli narażeni na działanie klejów, które powodowały podrażnienie skóry i błon śluzowych oraz układu pokarmowego (9). Badania Quintanilla (10) przeprowadzone w 166 hiszpańskich fabrykach stosujących kleje wykazały w większości zakładów wysokie stężenia n-heksanu i toluenu w powietrzu na stanowiskach pracy. Badania przeprowadzone przez Nevesa i wsp. (11) wykazały, że w powietrzu na stanowiskach pracy, na których stosowane są kleje rozpuszczalnikowe, występuje około 20 różnych związków chemicznych. W większości zbadanych próbek powietrza zidentyfikowano n-heksan, toluen i aceton.

Obecność substancji chemicznych w powietrzu oraz bezpośredni kontakt preparatów klejowych ze skórą prowadzi do licznych zmian chorobowych pracowników.

Zmiany alergiczne, dermatozy stwierdzono u pracowników narażonych na działanie klejów zawierających butapren (12,13). U pracowników wykonujących prace z klejami rozpuszczalnikowymi zaobserwowano zmiany w morfologii krwi, takie jak niedobarwliwość i spadek liczby leukocytów (12,14,15). Wśród pracowników narażonych na działanie rozpuszczalników emitowanych z kompozycji klejowych obserwowano przypadki leukemii (14,16), raka wątroby, płuc (14,16,17) i zmiany chorobowe nerek (18). Badania wykonane przez De Rosa i wsp. (19) oraz Lehmana i Heinego (20) wykazały występowanie efektów neurotoksycznych u pracowników narażonych na działanie rozpuszczalników.

MATERIAŁ I METODY

Identyfikacje i ocenę stężenia substancji chemicznych występujących w procesach klejenia klejami rozpuszczalnikowymi przeprowadzono w zakładach przemysłu

obuwniczego na 33 stanowiskach pracy, na których wykonywano operacje klejenia i szycia elementów uprzednio sklejonych. Identyfikację substancji chemicznych wydzielających się z klejów zbadano dla 6 różnych klejów rozpuszczalnikowych.

Do identyfikacji związków chemicznych w próbkach powietrza pobranych na stanowiskach pracy wykorzystano chromatograf gazowy wyposażony w komorę nastrojkową (split-splitless), pracującą w układzie splitless, kolumnę kapilarną HP-1MS (60 m'0,32 mm'0,52 μm) i spektrometr masowy. Do identyfikacji związków chemicznych emitowanych z klejów zastosowano technikę mikroekstrakcji do fazy stałej (SPME). Za pomocą tego zestawu przygotowano i analizowano próbki.

Do oznaczania stężeń wybranych par rozpuszczalników występujących w powietrzu na stanowiskach klejenia zastosowano metodę chromatografii gazowej. Do jednoczesnego oznaczania par benzenu, cykloheksanu, etylobenzenu, n-heksanu, metylocykloheksanu i toluenu zastosowano metodę opracowaną w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym (21). Badania stężenia acetonu i octanu butylu wykonano z użyciem metody analitycznej opisanej w Polskiej Normie PN-Z-04023-02:1989 (22).

Wskaźniki narażenia zawodowego obliczono według zasad opisanych w Polskiej Normie PN-Z-04008-7:2002 (23) i porównywano z normatywami higienicznymi (24). Do oceny narażenia na działanie kilku czynników chemicznych niewykazujących własności

rakotwórczych, mutagennych lub szkodliwego oddziaływania na rozrodczość zastosowano wskaźnik łącznego narażenia (WLN), który jest sumą kolejnych ilorazów stężenia badanego związku do jego najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). Wskaźnik łącznego narażenia zdefiniowano poniższym wzorem:

$$\frac{C_{w1}}{NDS_1} + \frac{C_{w2}}{NDS_2} + \dots + \frac{C_w}{NDS_n} \leq 1$$

gdzie:

$C_{w1}, C_{w2}, \dots, C_{wn}$ – obliczone wskaźniki narażenia [mg/m³],
 $NDS_1, NDS_2, \dots, NDS_n$ – najwyższe dopuszczalne stężenia analizowanych związków chemicznych [mg/m³].

Ryzyko zawodowe stwarzane przez czynnik chemiczny jest definiowane jako prawdopodobieństwo (możliwość) wystąpienia potencjalnej szkody zdrowotnej w warunkach stosowania czynnika chemicznego lub narażenia na czynnik chemiczny w miejscu pracy (25). Kryteria oceny ryzyka zawodowego związanego z narażeniem inhalacyjnym na szkodliwe substancje chemiczne podano w tabeli 1. (26).

WYNIKI

W tabeli 2. przedstawiono najczęściej identyfikowane substancje lotne emitowane z klejów rozpuszczalnikowych.

Tabela 1. Kryteria do oceny ryzyka na czynniki chemiczne
Table 1. Criteria for estimating risk posed by chemical substances

Kryteria Criterion	Ryzyko oszacowane Estimated risk	Ryzyko dopuszczalne Acceptable risk
dla wszystkich substancji chemicznych z wyjątkiem substancji rakotwórczych i mutagennych for all chemical substances except for carcinogenic and mutagenic substances		
$P_{NDS} > 1$ NDS lub / or $P_{NDSch} > 1$ NDSCh lub / or $P_{NDSP} > 1$ NDSP lub / or	duże / high	niedopuszczalne / unacceptable
$0,5$ NDS < $P_{NDS} \leq 1$ NDS i/and $0,5$ NDSCh < $P_{NDSch} \leq 1$ NDSCh lub / / or $0,5$ NDS < $P_{NDS} \leq 1$ NDS i/and $0,5$ NDSP < $P_{NDSP} \leq 1$ NDSP lub / / or $0,5$ NDS < $P_{NDS} \leq 1$ NDS	średnie / medium	dopuszczalne / acceptable
$P_{NDS} \leq 0,5$ NDS i $P_{NDSch} \leq 0,5$ NDSCh lub / / or $P_{NDS} \leq 0,5$ NDS i $P_{NDSP} \leq 0,5$ NDSP lub / or $P_{NDS} \leq 0,5$ NDS	małe / low	
dla substancji rakotwórczych i mutagennych for carcinogenic and mutagenic substances		
$P_{NDS} \geq 0,1$ NDS	duże / high	niedopuszczalne / unacceptable
$P_{NDS} < 0,1$ NDS	średnie / medium	dopuszczalne / acceptable

P_{NDS} – wskaźnik narażenia umożliwiający ocenę średniego stężenia ważonego dla całej zmiany / exposure coefficient for estimating time weighted average.

P_{NDSch} – wskaźnik narażenia umożliwiający ocenę stężenia chwilowego / exposure coefficient for estimating short- term exposure limit.

P_{NDSP} – wskaźnik narażenia umożliwiający ocenę stężenia pułapowego / exposure coefficient for estimating ceiling limit value.

Tabela 2. Najczęściej identyfikowane lotne składniki klejów rozpuszczalnikowych
Table 2. The most frequently identified volatile components of solvent glues

Klej Glue	Aceton Acetone	Octan etylu Ethyl acetate	n-Heksan n-Hexane	Benzen Benzene	Cykloheksan Cyclohexane	Heptan Heptane	Metylocykloheksan Methylcyclohexane	Toluen Toluene	Octan butylu Butyl acetate	Etylocykloheksan Ethylcyclohexene	Etylobenzen Ethylbenzene	p-Ksylene p-Xylene	o-Ksylene o-Xylene
1	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-
2	-	-	+	-	+	+	+	-	-	-	-	+	-
3	+	-	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+
4	+	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	-
5	+	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-
6	+	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-
Suma / Total [n]	5	3	4	2	6	3	4	3	0	2	1	3	1

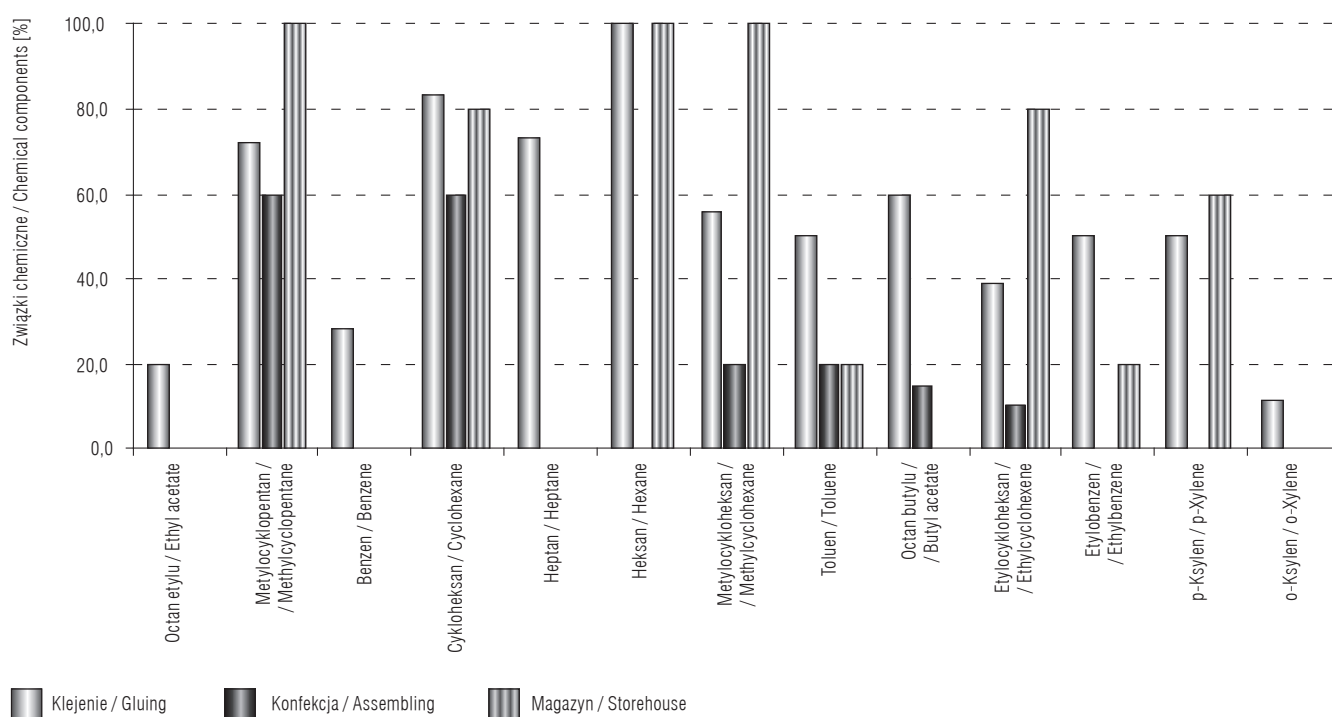
⁺,⁺ – obecny / present; ⁻,⁻ – nieobecny / absent.

We wszystkich zbadanych 6 kompozycjach klejowych stwierdzono obecność cykloheksanu, w 5 wykryto pary acetonu, a w 4 heksanu i cykloheksanu. W 2 przypadkach zidentyfikowano benzen, mimo że w kartach charakterystyki substancji niebezpiecznej nie było informacji o tego rodzaju zagrożeniu.

Na rycinie 1. zestawiono wyniki identyfikacji substancji chemicznych w próbkach powietrza pobranych na 33 stanowiskach pracy, na których wykonywano operacje z klejem.

W celu oceny ryzyka zagrożenia substancjami chemicznymi na stanowiskach, na których wykonywano operacje z klejami, oznaczono aceton, benzen, cykloheksan, etylobenzen, n-heksan, metylocykloheksan, octan butylu i toluen. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.

metylocykloheksanu, metylocyklopentanu, octanu butylu, toluenu oraz benzenu. Wymienione związki zidentyfikowano w większości próbek powietrza pobranych na stanowiskach pracy. Są to substancje szkodliwe dla zdrowia, wykazujące działanie drażniące na błony śluzowe i skórę oraz mogące powodować uszkodzenie płuc. Długotrwałe działanie par tych związków wywołuje uczucie senności i zawroty głowy. Poważnym problemem jest obecność na stanowiskach pracy benzenu (28% stanowisk), który wykazuje własności rakotwórcze. Mimo że wytwórcy lub dostawcy klejów rozpuszczalnikowych w kartach charakterystyki nie wymieniają benzenu jako składnika klejów, badania wykazały obecność tej substancji w parach emitowanych z klejów. Największa różnorodność substancji chemicznych występuje na stanowiskach klejenia. Me-



Ryc. 1. Najczęściej identyfikowane związki chemiczne na stanowiskach pracy
Fig. 1. The most frequently identified chemical components at workstations

OMÓWIENIE

Przeprowadzone badania na stanowiskach pracy, na których były stosowane kleje lub wykonywane czynności z przedmiotami wcześniej klejonymi, wykazały w powietrzu obecność cykloheksanu, etylobenzenu, etylocykloheksanu heptanu, n-heksanu, o-ksylenu,

tylocyklopentan, cykloheksan, heptan i octan butylu zidentyfikowano na ponad 60% badanych stanowiskach pracy. Heksan wykryto we wszystkich badanych przypadkach.

Oznaczane stężenia acetonu, cykloheksanu, etylobenzenu, n-heksanu, octanu butylu metylocykloheksanu i toluenu w powietrzu na ocenianych stanowiskach

Tabela 3. Wyniki oznaczeń lotnych substancji chemicznych na stanowiskach pracy, na których wykonywano operacje z klejami rozpuszczalnikowymi
Table 3. The determined values of volatile chemical substances at the workstations where solvent glues operations take place

Zakład Industrial plant	Stanowisko pracy Workstation	Średnie stężenie ważone Mean weighted concentration [mg/m ³]													Ryzyko Risk	
		krotność NDS-u (wskaźnik narażenia – P_{NDS}) multiple MAC (exposure index – P_{MAC})														
		benzen benzene	aceton acetone	cykloheksan cyclohexane	etylobenzen ethylbenzene	n-heksan n-hexane	metylocykloheksan methylcyclohexane	octan butylu butyl acetate	toluene toluene	wskaźnik łącznego narażenia (WLN) total exposure index (TEI)						
I	klejenie / gluing	nw.	21,4	27,1	nw.	nw.	129,2	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	mate / small	
			0,04	0,09	-	-	0,08								0,21	
	klejenie / gluing	nw.	20,1	23,7	nw.	nw.	141,1	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	mate / small	
II	klejenie / gluing	nw.	151,2	77,3	nw.	nw.	18,6	nw.	50,9	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	duże / high	
			0,25	0,26	-	-	0,26								1,02	
	konfekcja / assembling	nw.	35,8	28,5	nw.	nw.	12,5	nw.	11,6	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	mate / small	
III	klejenie / gluing	nw.	0,06	0,1	-	-	0,17	-	0,06	-	-	-	-	-	0,34	
	klejenie / gluing	nw.	nw.	21,2	16,7	27,4	nw.	nw.	nw.	14,3	nw.	nw.	nw.	nw.	średnie / medium	
IV	klejenie / gluing	nw.	-	0,07	0,08	0,33	-	-	-	0,14	-	-	-	-	0,62	
	konfekcja / assembling	nw.	nw.	19,8	13,9	20,4	nw.	nw.	nw.	12,5	nw.	nw.	nw.	nw.	średnie / medium	
V	klejenie / gluing	nw.	-	0,07	0,07	0,28	-	-	-	0,12	-	-	-	-	0,54	
	konfekcja / assembling	nw.	nw.	9,6	nw.	śl.	nw.	nw.	nw.	8,8	nw.	nw.	nw.	nw.	mate / small	
IV	klejenie / gluing	nw.	-	0,03	-	-	-	-	-	0,09	-	-	-	-	0,12	
	klejenie / gluing	nw.	nw.	11,3	13,2	7,1	nw.	nw.	nw.	8,1	nw.	nw.	nw.	nw.	mate / small	
V	klejenie / gluing	nw.	-	0,04	0,07	0,10	-	-	-	0,08	-	-	-	-	0,29	
	klejenie / gluing	nw.	55,3	26,2	nw.	nw.	nw.	nw.	16,5	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	mate / small	
V	klejenie / gluing	nw.	0,09	0,09	-	-	-	-	0,08	-	-	-	-	-	0,26	
	klejenie / gluing	nw.	50,3	21,9	nw.	nw.	9,5	nw.	14,6	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	mate / small	
		0,08	0,07	-	-	0,13	-	0,07	-	-	-	-	-	0,35		

nw. – nie wykryto / not detected.
 śl. – ślady / traces.

pracy były niskie, zazwyczaj nie przekraczały 0,15 NDS, a współczynnik WLN nie osiągał wartości 0,4.

Stanowiska pracy, na których wykonywane są takie operacje, jak czyszczenie, mycie narzędzi, przygotowywanie kompozycji klejowych, odtłuszczanie, narażenie na związki chemiczne jest duże, a ryzyko zawodowe bardzo często szacowane na poziomie wysokim. Przyczyną takiego stanu jest słabe techniczne uzbrojenie stanowisk pracy, na których wykonywane są tego rodzaju operacje, nieprzestrzeganie podstawowych zasad bezpieczeństwa pracy, zła organizacja pracy i brak szkoleń (niska świadomość pracowników o zagrożeniach).

WNIOSKI

Ocena ryzyka zawodowego przeprowadzona dla stanowisk pracy, na których były wykonywane operacje klejenia, wykazała, że ryzyko na nich jest na średnim lub małym poziomie. Jest to więc ryzyko akceptowalne. Obserwowane przypadki dużego ryzyka były spowodowane brakiem wentylacji miejscowej, słabego technicznego uzbrojenia stanowiska pracy i złej organizacji pracy.

PIŚMIENNICTWO

1. Cagle C.V.: Kleje i klejenie. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1977
2. Nowak M.: Poradnik firmowy dla branży obuwniczej. BOCHEM, Pionki 2000
3. Qu Q., Cohen B.S., Shore R.: Benzene exposure measurement in shoe and glue manufacturing: a study to validate biomarkers. *App. Occup. Environ. Hyg.* 2003;18(12):988–998
4. Vermeulen R., Li G., Lan Q.: Detailed exposure assessment for a molecular epidemiology study of benzene in two shoe factories in China. *Ann. Occup. Hyg.* 2004;48(2):105–116
5. Karacic V., Skender L.: Occupational exposure to benzene in the shoe industry. *Am. J. Ind. Med.* 1987;12(5):531–536
6. Agnesi R., Valentini F., dal Vecchio L.: Fall in n-hexane exposure risk in the shoe manufacturing industry (Ridimensionamento dei rischi da n-esano nei calzaturifici). *Med. Lav.* 1994;85(4):309–313
7. Perbellini L., Soave C., Cerpelloni M.: Solvent exposure in shoe factories (L'inquinamento da solventi nei calzaturifici). *Med. Lav.* 1992;83(2):115–119
8. Buiatti E., Cecchini S., Ronchi O., Dolara P., Bulgarelli G.: Relationship Between Clinical and Electromyographic Findings and Exposure to Solvents, in Shoe and Leather Work. *Br. J. Ind. Med.* 1978;35(2):168–173
9. Roquelaure Y., Touranchet A., Mandereau L., Fanello S., Hémon D., Penneau-Fontbonne D.: Health status of shoe industry workers (Etat de santé de la population de l'industrie de la chaussure). *Arch. Mal. Prof.* 1994;55(5):441–447
10. Quintanilla Almagro T.: Gluing hoods: Systems of local ventilation for the control of the hygienic risks at gluing workplaces in the shoe industry (Cabinas de dar cola: Sistemas de ventilación localizadas para el control del riesgo higiénico en los puestos de dar cola en la industria del calzado). *Salud Trab.* 1986;54:55–63
11. Neves P., Capela F., Mayan O., Pires A.: Shoe manufacturing and Solvent exposure in northern Portugal. *App. Occup. Environ. Hyg.* 1999;14(11):785–790
12. Kama T., Jonik J., Gruszecka M.: Odczyny alergiczne i zmiany hematologiczne u pracowników przemysłu skórzanego przewlekle narażonych na kontakt z klejem „Butapren”. *Pol. Tyg. Lek.* 1973;28(40):1538–1540
13. Lada-Jagas R.: Dermatozy zawodowe w zakładzie obuwia wywołane stycznością z klejem butapren. *Przegl. Dermatol.* 1976;6(Supl.):43–45
14. Walker J.T., Bloom T.F., Stem F.B., Okun A.H., Fingerhut M.A., Halperin W.E.: Mortality of workers employed in shoe manufacturing. *Scand. J. Work Environ. Health* 1993;19(2):89–95
15. Ayadi M., Martin P.: Pulpitis of the fingers from a shoe glue containing 1,2-benzisothiazolin-3-one (BIT). *Contact Dermatitis* 1999;40(2):115–116
16. Forand S.P.: Leukaemia incidence among workers in the shoe and boot manufacturing industry: a case-control study. *Environ. Health* 2004;3:1–7
17. Tomei F., Giuntoli P., Biagi M., Baccolo T.P., Tomao E., Rosati M.V.: Liver damage among shoe repairers. *Am. J. Ind. Med.* 1999;36(5):541–547
18. Vasiljivic-Krusedolac D., Vasic N.: Hronicna oboljenja bubrega kod radnika u industriji obuće. *Srp. Arh. Celok. Lek.* 1996;124, Supl. 1:183–184
19. De Rosa E., Bartolucci G.B., Brighenti F., Gori G.P., Sigon M., Toffolo D.: The industrial use of solvents and risk of neurotoxicity. *Ann. Occup. Hyg.* 1985;29(3):391–397
20. Lehman E.J., Hein M.J.: Mortality of workers employed in shoe manufacturing. *Am. J. Ind. Med.* 2006;49(7):535–546
21. Domański W.: Benzen, cykloheksan, etylobenzen, n-heksan, metylocykloheksan, toluen – metoda jednoczesnego oznaczania. *Podst. Met. Oceny Środ. Pr.* 2011;1(67):35–44
22. PN-Z-04023-02:1989. Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości (w mieszaninach) szkodliwych substancji wydzielających się z wyrobów lakierowych nitrocelulozowych – Oznaczanie acetonu, alkoholi: ety-

- lowego, n-butyłowego, izobutyłowego, etoksybutylowego, butoksyetyłowego; octanów: etylu, n-butyłu, etoksyetylu; toluenu i ksylenu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1989
23. PN-Z-04008-7:2002. Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników (zm. PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004). Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2002
24. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU z 2002 r. nr 217, poz. 1833 (ze zm.: DzU z 2005 r. nr 212, poz. 1769; DzU z 2007 r. nr 161, poz. 1142; DzU z 2009 r. nr 105, poz. 873; DzU z 2010 r. nr 141, poz. 950)
25. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych. DzU z 2005 r. nr 11, poz. 86 (zm.: DzU z 2008 r. nr 203, poz. 1275)
26. PN-N-18002:2000. Systemy zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy – Ogólne wymagania do oceny ryzyka zawodowego. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2000