

O ŠTETNOM DJELOVANJU EPOKSIDNIH SMOLA

ANA MARKIĆEVIĆ i RADMILA VIĐEN

*Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada JAZU i Zdravstvena stanica
tvornice »Rade Končar«, Zagreb*

(Prilježeno 24. II 1964)

Prikazani su rezultati pregleda dvadesetdvojice radnika eksponiranih epoksidnoj lijevanoj smoli »Araldit D« i otvrđivaču »H-951« – trietilentetraminu.

Polovina, tj. jedanaestorica radnika nisu imala kožna oštećenja, dok su deseterica imala lakša oštećenja, a jedan radnik imao je teške promjene u smislu alergijskog ekcema.

Promjene su bile lokalizirane na rukama kod šestorice, na licu i rukama kod četvorice, a na koljenima i potkoljenicama kod jednog radnika.

Kliničkom slikom dominirao je u lakšim slučajevima eritematozni osip sa svrbežem i otok vjeda.

Kod dva radnika došlo je do recidiva. Epikutanim testiranjem utvrđena je kod dvojice radnika alergijska preosjetljivost, i to kod radnika s teškim alergičnim ekcemom utvrđena je preosjetljivost na »Araldit D« i otvrđivač »H-951«, a kod drugog radnika s lakšim promjenama na koži nađena je alergijska preosjetljivost na »Araldit D«.

Posljednjih dvadesetak godina kemijska je industrija proizvela niz plastičnih masa odličnih tehničkih svojstava; to je dovelo do široke primjene tih spojeva u raznim industrijama. Tako su i epoksidne smole, zbog odličnih električnih i mehaničkih svojstava, dobile u modernoj tehnici velik značaj i široku primjenu. One se danas sve više upotrebljavaju kao sredstvo za spajanje raznih metala i kao lijevane smole u elektroindustriji (u produkciji transformatora, hladionika, telefona i drugih električnih aparata) i u industriji vozila (automobila i aviona). Lijewane epoksidne smole su umjetne smole i prvi takav produkt proizveden je u laboratoriju Cibe (1, 2) u Švicarskoj pod nazivom »Araldit«. Nezavisno od Cibe američka firma Devoo i Reynolds dala je na tržište epoksidnu smolu pod imenom »Epon«, koja je prvi put upotrijebljena u industriji lakova. U našu zemlju uvezena je iz Švicarske smola »Araldit« koja se zbog odličnih električnih svojstava upotrebljava kao izolacijski materijal u produkciji kondenzatora jedne naše tvornice električnih strojeva.

Osnovna komponenta gotovo svake epoksidne smole je epiklorhidrin. Kondenzacijom epiklorhidrina s fenolskim derivatima, bisfenolima, nastaju epoksidne smole. One su, dakle, alifatsko-aromatski polieteri, koji sadržavaju hidroksilne grupe i krajnje etoksilne ili epoksidne grupe po kojima su i dobile ime. Postoje krute i tekuće epoksidne smole. Tekuće smole moraju se upotrebljavati s otvrđivačem. Kao otvrđivači najčešće se upotrebljavaju alifatski ili aromatski amini ili anhidridi organskih kiselina, najčešće ftalne ili maleinske. Miješanjem dviju reaktivnih komponenata epoksidne smole prelaze u visokovrijedne, krute, čvrste polimere, veoma otporne na toplinu, pritisak, vibraciju i koroziju. Proces otvrđivanja može nastati kod obične sobne temperature, i tako nastale smole zovu se hladno lijevane smole, ili pak do procesa otvrđivanja dolazi kod viših temperatura: to su toplo lijevane smole. Mješavina smole i otvrđivača nanosi se na predmete lijevanjem, mazanjem, te prskanjem.

Za medicinu rada od naročitog su interesa hladno lijevane smole, kod kojih se kao otvrđivači upotrebljavaju amini, i to najčešće trietilentetramin, a zatim dimetilaminopropilamin. Obje su te supstancije veoma bazične. Epoksidne smole, a naročito amini, u nepolimeriziranoj formi znatno nadražuju kožu. Prema mišljenju nekih autora, amini su glavni uzrok velikog porasta dermatoza u industriji (3). Prva oštećenja kože pri ekspoziciji epoksidnim smolama opisao je 1954. god. *Pletscher* sa suradnicima (1). U grupi od 20 radnika eksponiranih aralditnoj smoli D, njih 14 imali su kožne promjene. Epikutanim testovima autori su pokazali da se radi o alergijskoj reakciji. Dvije godine kasnije, *Grandjean* (3) je ispitivao učestalost dermatoza u 11 evropskih tvornica, gdje se također upotrebljavala aralditna smola D, a kao otvrđivač trietilentetramin pod oznakom »H-951«. Od 328 eksponiranih radnika tačno polovina – 164 radnika – imali su kožne promjene. Od toga su 21% bile lagane, a 22% teške dermatoze. I *Grandjean* je mogao dokazati iritirajuće i senzibilizirajuće djelovanje obiju komponenata. Iza toga opisano je više slučajeva oštećenja uzrokovanih lijevanim smolama (4–11).

N A Š E I S P I T I V A N J E

U ožujku 1963. godine u pogonu transformatora i srednjih strojeva jedne naše velike tvornice električne opreme počela se upotrebljavati epoksidna smola »Araldit D« (firma Ciba A. G., Basel) i trietilentetramin kao otvrđivač pod oznakom »H-951«.

Mješavinu smole i otvrđivača priređivali su u pogonu i lijevanjem nanosili na svitke bakrenih žica za jezgre transformatora. Kad je smola na sobnoj temperaturi otvrdnula svitke su dalje obrađivali mehanički. Grupa od 22 radnika obavljala je taj posao nezaštićenim rukama. Podovi, radni stolovi, alat, radna odijela i ruke radnika bili su jako onečišćeni smolom i otvrđivačem. Štoviše, i bliža okolina nije bila pošteđena.

Ličnu higijenu radnici su gotovo posve zanemarili. Kratko vrijeme nakon početka upotrebe aralditne smole D i otvrđivačem H-951 došlo je u spomenutim pogonima do učestale pojave kožnih oštećenja.

S tim u vezi izvršili smo pregled svih eksponiranih radnika. Uzeti su podaci iz osobne i radne anamneze, izvršen je klinički pregled, provedeno je epikutano testiranje na aralditnu smolu D i otvrđivač H-951 (1% vodena otopina), a za kontrolno testiranje upotrijebljena je destilirana voda.

REZULTATI

Prema podacima dobivenim iz osobnih anamneza pregledanih radnika, ni jedan od njih nije nikad prije bolovao ni od kakve kožne ili neke alergijske bolesti. Pri radu s aralditnom smolom, u grupi od 22 eksponirana radnika kod njih jedanaest pojavila su se kožna oštećenja. Kod dvojice nakon mjesec dana, kod šestorice nakon mjesec i pol dana, kod jednog nakon dva mjeseca, kod jednog nakon tri mjeseca i kod jednog radnika nakon četiri mjeseca ekspozicije. Dvojica od spomenutih 11 radnika imala su po jedan recidiv. Prema lokalizaciji, navedena oštećenja pojavila su se kod šestorice na rukama (ručni zglobovi podlaktice), kod četvorice na licu i rukama, a kod jednog radnika na donjim ekstremitetima (koljeno i gornja trećina potkoljenice).

Kliničkim pregledom nađene su kožne promjene kod trojice radnika. Ostali klinički i laboratorijski nalazi (krvna slika, urin, jetrene probe) bili su kod svih pregledanih radnika u granicama normale. Rezultati alergoloških testova bili su pozitivni samo kod dvojice radnika: kod radnika L. D. utvrđena je osjetljivost na Araldit D, a kod radnika L. I. na Araldit D i na otvrđivač H-951. Kod radnika L. D. nisu prilikom kliničkog pregleda nađene nikakve kožne promjene, ali je anamnestički utvrđeno da je on mjesec i po nakon početka rada s aralditnom smolom obolio od kožnih promjena na licu, naročito oko očiju, i na rukama. Te su promjene bile obilježene eritemom, edemom lica i jakim svrbežom, a trajale su oko 10 dana. Kod drugog radnika L. I. nađene su ekcematozne promjene na rukama i na licu, naročito periorbitalno i na zigomatičnim regijama. Promjene su bile obilježene eritemom, vezikulacijom, eksudacijom, stvaranjem krusta i deskvamacijom. Anamnestički je utvrđeno da se radi o recidivu iste bolesti koja se javila prvi put mjesec dana ranije, a nakon ekspozicije od 6 nedjelja.

DISKUSIJA

Već je u uvodu istaknuto značenje toksičnog djelovanja epoksidnih smola na kožu (3).

U našoj grupi od 22 radnika jedanaestorica su imala kožna oštećenja. Kod 9 radnika radilo se o kontaktnom dermatitisu, a u 2 slučaja o aler-

gijskoj reakciji dokazanoj i epikutanim testiranjem. Prema iskustvu nekih autora, do 10% oboljelih radnika reagira alergijskim ekcemom (12). Iako smo i mi imali takav procenat, smatramo da je grupa premlena da bismo to mogli kategorički tvrditi.

Do kliničkih manifestacija dolazi nakon ekspozicije od nekoliko tjedana do nekoliko mjeseci (1). To potvrđuju i naša iskustva. Kožna oštećenja bila su lokalizirana, kao što su to našli i drugi autori (1, 2, 3), najčešće na mjestu najjačeg kontakta sa smolom i otvrdivačem ili njihovom mješavinom: u predjelu ručnih zglobova ili podlaktica zbog dodira ruku s radnim stolovima i alatima, zatim na licu najjače na vjedama i periorbitalno, prenošenjem smole sa zaprljanih ruku kod brisanja znojja, češanja kao i zbog isparivanja amina. U poglavlju o rezultatima navedeno je da su šestorica radnika imala promjene na rukama, četvorica na rukama i licu, samo jedan radnik imao je promjene na koljenima i gornjoj trećini potkoljenice upravo na mjestima direktnog kontakta sa hlačama jako natopljenim smolom, jer je pretežno radio klečeći ili čučajući. Rjeđe su opisane lokalizacije na genitalnom predjelu i na nogama.

U kliničkoj slici opisuju se laki i teži slučajevi (1, 2, 3, 13). U težim slučajevima javlja se jak svrbež, crvenilo, papularni osip, naročito na rukama, podlakticama, licu i genitalnoj regiji, otok lica, naročito orbitalnog predjela s naknadnim ljuštenjem. Od 11 oboljelih radnika desetorica su imali osip, svrbež, ljuštenje kože, a kod trojice došlo je do otoka vjeda. U teškim slučajevima dolazi do razvitka alergijskog ekcema (1, 3) na rukama i licu uz jaki otok lica, naročito vjeda, tako da oboljeli jedva otvara oči. Promjene na koži počinju crvenilom, zatim dolazi do vezikulacije, eksudacije, stvaranja krusta i iake deskvamacije, naročito na licu. Promjene su praćene nesnosnim svrbežom. Iste promjene pokazivao je naš radnik L. I., jedini u grupi teško oboljelih, kod koga je 15 dana nakon ponovne ekspozicije došlo do recidiva s još težom slikom alergičkog ekcema, tako da je morao biti uklonjen s posla. Promjene su nestale nakon tri tjedna liječenja. Promjene na konjunktivama nismo našli, a rijetko se i opisuju. Isto tako nismo našli degenerativnih promjena na noktima, do kojih može doći pri ekspoziciji lijevanim smolama. Oštećenje u krvnoj slici radnika nisu dosad opisana, dok je u eksperimentima na životinjama uspjelo s nekim epoksidnim smolama izazvati promjene u koštanoj srži i perifernoj krvi (12). Zapažene su, međutim, poremećene funkcije jetre (1), koje je gdjekad teško dovesti u isključivu vezu s hepatotoksičkim djelovanjem amina, budući da treba uzeti u obzir i preboljeli hepatitis a i alkoholizam. U našoj grupi ekspoziranih radnika nije bilo nikakvih znakova hematoloških ili jetrih oštećenja. Pokusima na životinjama dokazano je kancerogeno djelovanje nekih epoksidnih smola (14, 15).

Nakon preboljelog dermatitisa, većina radnika se desenzibilizira na radnom mjestu, ne dobiva recidive i ne mora mijenjati posao. Ostali se radnici, naprotiv, senzibiliziraju, dobivaju recidive alergijskog ekcema i moraju napustiti radno mjesto, kao što je to morao i naš radnik L. I.

Sprečavanje kožnih oštećenja leži u prvom redu u izbjegavanju svakog kontakta ruku s lijevanom smolom, otvrđivačem ili njihovom mješavinom. Prijeko je potrebno upoznati odgovorna lica i radnike sa štetnim djelovanjem lijevanih smola. Pranje ruku razređivačima donosi dvostruku opasnost: razređivači oštećuju zaštitni sloj kože, a osim toga otapaju mješavinu lijevane smole na koži, pa kad ishlape zaostaje tanki nevidljivi film smole, koja lako prodire u pore kože. I pri najbolje provedenoj ventilaciji dolazi do učestale pojave kožnih oštećenja, kad se ne održavaju principi lične higijene, tj. temeljito i redovito pranje ruku ne samo prije i poslije rada, nego i kod svakog ponovnog onečišćenja, mijenjanje radnog odijela i održavanje čistoće na radnom mjestu. Radnicima treba stvoriti uvjete za održavanje lične higijene, njegu kože, higijenu radnih mjesta i osigurati im zaštitna odijela i zaštitne rukavice. Kod naših radnika malo se pazilo na održavanje čistoće ruku, radnih odijela i radnih mjesta, tako da je to bio glavni razlog učestale pojave kožnih oštećenja već nakon razmjerno kratke ekspozicije. U medicinskoj profilaksi treba naročito paziti da se na eksponiranim radnim mjestima ne zaposle radnici sa bilo kakvim alergijskim oboljenjima ili oboljenjem kože ili jetre. Pri prvoj pojavi kožnih oštećenja preporučuje se nastavak rada u minimalnoj ekspoziciji lijevanim smolama, da bi došlo do desenzibilizacije. Ako dođe do regresije kožnih oštećenja, treba postepeno povećavati ekspoziciju, a ukoliko promjene progrediraju radnike treba ukloniti s takvog posla, kao što je to u našem slučaju učinjeno s radnikom L. I.

ZAKLJUČAK

U grupi od 22 radnika eksponirana lijevanoj aralditnoj smoli i otvrđivaču trietilentetraminu našli smo učestalu pojavu kožnih oštećenja. Naša zapažanja potvrđuju da te komponente imaju iritirajući i senzibilizirajući učinak. Kožne promjene se pojavljuju redovito na mjestima direktnog kontakta smole s kožom. Kod većine radnika radi se o primarnim kožnim oštećenjima, dok se rjeđe (u našem ispitivanju kod 2 radnika) radi o hipersenzibilizaciji.

U zdravstvenoj zaštiti radnika koji rade s lijevanom aralditnom smolom treba naročitu brigu obratiti ranoj dijagnostici kožnih oštećenja. Treba na vrijeme spriječiti ekspoziciju senzibiliziranih osoba lijevanim epoksidnim smolama i aminima, dok radnike s primarnim kožnim oštećenjima treba desenzibilizirati. Naročitu pažnju treba obratiti podizanju nivoa lične higijene radnika, čistoći radnog mjesta i ispravnoj ventilaciji.

Literatura

1. *Pletscher, A.* i sur.: *Z. Unfallmed. Berufskr.* 47 (1954) 163.
2. *Bourne, L. B.* i sur.: *Brit. J. Industr. Med.* 16 (1959) 81.
3. *Grandjean, E.*: *Brit. J. Ind. Med.* 14 (1957) 1.

4. *Dernehl, C. U.*: Ind. Med. 20 (1951) 541.
5. *Morris, G. E.*: A. M. A. Arch. Dermat. 76 (1957) 757.
6. *Savitt, L. E.*: A. M. A. Arch. Dermat. 71 (1955) 212.
7. *Klauder, J. V., Combes, F. C.*: Ind. Med. 24 (1955) 13.
8. *Bourne, L. B.*: Med. Lavoro 46 (1955) 191.
9. *Plüss, J.*: Ztschr. Unfallmed. 47 (1954) 83.
10. *Welcker, A.*: Zentralbl. Arbeitsmed. u. Arbeitsschutz. 5 (1955) 96.
11. *Eich, J.*: Zentrabl. Arbeitsmed. u. Arbeitsschutz. 10 (1960) 205.
12. *Kodama, J. K.* i sur.: Arch. Envir. Health, 2 (1961) 50.
13. *Hine, C. H.* i sur.: Arch. Ind. Health, 17 (1958) 129.
14. *Weil, C. S.* i sur.: Am. Ind. Hyg. Ass. J. 24 (1963) 305.
15. *McCammon, C. J.* i sur.: Proc. Amer. Assoc. Cancer Res. 2 (1957) 229.

Summary

NOXIOUS EFFECT OF EPOXIDE RESINS

The results of examination of 22 workers exposed to the epoxide resin »Araldit D« and to the hardener »H-951« – triethylenetetramine are presented.

One half of the workers i. e. 11 of them showed no signs of dermatosis, 10 of them had slight dermatosis, while in 1 worker there appeared serious allergic eczema.

Six workers had dermatosis located on arms, four on face and arms and one on knees and lower legs.

Clinical state in lighter cases was dominated by erythematous itching patches and swollen eyelids.

Relapse occurred in 2 workers. Epicutaneous testing showed allergic hypersensitivity in 2 workers: the worker with serious allergic eczema was found to be hypersensitive both to »Araldit D« and to the hardener »H-951«, while the worker with slight dermatosis was found to be hypersensitive only to »Araldit D«.

*Institute for Medical Research,
incorporating the Institute of
Industrial Hygiene, Zagreb*

*Received for publication
February 24, 1964*