

EDWARD RUDZKI

PRZEDMIOTY UŻYTKU NAJCZĘŚCIEJ W POLSCE UCZULAJĄCE
KONTAKTOWO I DRAŻNIĄCE SKÓRĘ

III. TWORZYWA SZTUCZNE

Z Kliniki Dermatologicznej AM w Warszawie
Kierownik: prof. dr hab. med. S. Jabłońska

Tworzywa sztuczne są częstą przyczyną wyprysku. Najsilniej uczulają nieutwardzone żywice epoksydowe, ale drażnią skórę lub powodują nadwrażliwość kontaktową także akrylany, poliestry, poliuretany oraz tworzywa, w skład których wchodzi formaldehyd.

W poprzednich doniesieniach poświęconych przedmiotom użytku najczęściej w Polsce uczulającym kontaktowo i drażniącym skórę omówiono problem kosmetyków [64] oraz wyrobów z gumy [98]. Obecne dotyczy tworzyw sztucznych. Od dawna wiadomo, że wyprysk jest najczęściej wywołany przez żywice epoksydowe (polskie preparaty: epidiany*) oraz przez dużą grupę żywic, w skład których wchodzi formaldehyd, np. przez formaldehydowo-fenolowe. Pomiędzy nadwrażliwością na oba te rodzaje tworzyw zachodzi zasadnicza różnica. Nieutwardzone epidiany są wprawdzie bardzo silnymi alergenami, ale styka się z nimi dość ograniczona liczba osób. Natomiast wyroby z żywic zawierających formaldehyd należą do bardzo rozpowszechnionych, jednak ich wskaźnik uczulenia jest stosunkowo niewielki [96]. Jak na całym świecie, również w Polsce nieporównywalnie więcej wiadomo o zapaleniu skóry wywołanym żywicami epoksydowymi (epoxy resin dermatitis), ale prace nad tym zagadnieniem podjęto u nas znacznie później niż w wielu innych krajach [49, 57]. Pierwsze doniesienie pochodzące z Kliniki Dermatologicznej w Poznaniu ukazało się dopiero w 1968 roku [95].

W roku 1971 w Warszawie alergia na epoksydy i na ich utwardzacz (zwłaszcza na trójetylenoczweroaminę, międzynarodowy skrót TET; w Polsce znana pod nazwami handlowymi „TECZA” względnie „Z-1”) była najczęstszą przyczyną wyprysku zawodowego (12 na 57 chorych). Liczba nadwrażliwych na żywice i TECZA była zbliżona a średni okres wylegania wyprysku wynosił 10 miesięcy pracy, a więc był ogromnie krótki [103]. Analogiczna sytuacja utrzymywała się w kilku następnych latach [12] i dopiero ostatnio dzięki postępom w hermetyzacji produkcji pacjenci z *epoxy resin dermatitis* stanowią 11% ogółu przypadków wyprysku zawodowego, a liczba chorych z tymi zmianami jest mniejsza od liczby pracowników budowlanych cierpiących na wyprysk [21]. W dwóch fabrykach warszawskich, w których w ciągu 32 miesięcy pracowało z epidianami 236 osób (jednocześnie było zatrudnionych 162) u 15% (35 chorych) wystąpił wyprysk [101].

* Nazwa handlowa żywice epoksydowych produkowanych przez Zakłady w Sarzynie.

W innych stołecznych zakładach jednocześnie zatrudniających 422 robotników odsetek ten wynosił 36 [6]. W Kutnie Epidian 5 wywołał wyprysk u 8,3% ogółu zatrudnionych w przedsiębiorstwie radiotechnicznym [90].

Obecnie w Warszawie z epidianami najczęściej stykają się laminatorzy (6% ogółu przypadków wyprysku zawodowego), pracownicy przemysłu radiotechnicznego (5,6%), szrotkarze (2%), modelarze (1,3%). Zdecydowana większość z nich jest nadwrażliwa bądź na żywice bądź na ich utwardzacz. Poza tym na omawiane substancje niekiedy bywają uczuleni laboranci [94] oraz monterzy, lakiernicy i ślusarze [92]. Określając metodą *Wagnera i Bredehla* ryzyko zapadania na wyprysk stwierdzono, że jest ono na ogół proporcjonalne do rocznego zużycia żywicy względnie TECZA przez jednego robotnika. Wyraźne odchylenia od tej zasady obserwowano tylko dla tych stanowisk pracy, gdzie warunki higieniczne były szczególnie złe, względnie wyraźnie lepsze niż u większości pozostałych zatrudnionych. W powyższych badaniach uwzględniono m.in. stosowanie kremów ochronnych i rękawic roboczych, posiadanie w domu łazienki, spożywanie posiłków w pomieszczeniach wolnych od żywic, mycie się po pracy itp. [6, 92]. Należy podkreślić, że w Polsce jak dotąd nie zachodzi powszechne w krajach Europy Zachodniej zjawisko, nie mamy mianowicie prawie zupełnie niezawodowej alergii na epidiany, spowodowanej kontaktem z metalami i niektórymi innymi przedmiotami codziennego użytku, pokrytymi lakierami epoksydowymi. Poszukiwanie takich częstych na Zachodzie przypadków u nas przez wiele lat kończyło się niepowodzeniem [21]. Dopiero ostatnio obserwujemy pracownicę Polfy uczuloną zawodowo na kilka leków, u której dodatniej próby z Epidianem 5 zupełnie nie potrafimy wytłumaczyć warunkami pracy.

Najsilniej uczulają żywice epoksydowe o krótkim łańcuchu i niskim ciężarze cząsteczkowym. W Polsce takim preparatem jest Epidian 5, a niektórzy chorzy reagują nań nawet wówczas, gdy jest użyty do prób skórnych w stężeniu 0,1% [102]. Wśród nadwrażliwych na Epidian 5 (ciężar cząsteczkowy około 380) tylko 80% ma dodatnie próby z Epidianem 3 (ciężar cząsteczkowy około 500) a 70% — z Epidianem 1 (ciężar cząsteczkowy około 900) [6]. W innym materiale, analogiczne odsetki wynosiły 82 (w przypadku Epidianu 3) i 62 (w przypadku Epidianu 1). Epidian 5 zawiera co najmniej dwie determinanty antygenowe. Jedną jest dian (zwany także „bisfenol A”, należący do alkoholi wielowodorotlenowych) na który jest nadwrażliwych 16% osób uczulonych na całą żywicę. Wyniki uczulania świnek morskich, zanik aktywności w próbach skórnych preparatów z zablokowaną lub zestryfikowaną grupą epoksydową oraz odczynny krzyżowe z eterami monoglicydowymi dowodzą jednak, że ważniejszą determinantą jest epichlorohydryna [106]. Ten ostatni związek posiada poza tym silne właściwości drażniące [107].

Obok bardzo dużej zapadalności na *epoxy resin dermatitis* i braku uczuleń niezawodowych trzecią osobliwością Polski w zakresie alergii na omawiane tworzywa jest dosyć częsta nadwrażliwość na utwardzacz i aktywne rozpuszczalniki [19, 107]. Zarówno w Europie Zachodniej jak i w NRD wyprysk wywołany przez te ostatnie związki zdarza się tylko wyjątkowo [2, 21, 49, 57]. Tymczasem w Warszawie wśród 99 chorych pracujących z żywicami epoksydowymi 48,4% było uczulonych na Epidian 5, 51,6% na utwardzacz TECZA, a 34,3% na obie te substancje jednocześnie. Okres wylegania zmian wynosił w pierwszej z wymienionych grup średnio 21,5 miesięcy pracy, w drugiej 18,5 miesięcy, a w trzeciej 7,7 [6]. Podobne wyniki uzyskano na znacz-

nie większym materiale, gdzie jednak do testowania posłużono się kilkoma różnymi stężeniami obu alergenów [23, 108]. Alergię na trójetylenoczteteroaminę obserwowano także w czterech innych miastach Polski: Poznaniu [95], Łodzi [85], Wrocławiu [111] i w Kutnie [80]. W badaniach, w których do testowania posługiwano się podobnymi stężeniami żywicy i utwardzacza, częstość nadwrażliwości na obie te substancje była nawet zbliżona. Te ostatnie dane podsumowuje tabela I.

Tabela I. Odczyny na Epidian 5 i trójetylenoczteteroaminę

Miasto	Autorzy	Liczba badanych	Trójetylenoczteteroamina		Epidian 5	
			stężenie	% dodatnich wyników	stężenie	% dodatnich wyników
Poznań	<i>Rosner i Hryniewiecka</i> [95]	20	1%	352	1%	40
Łódź	<i>Ammar</i> [85]	10	0,1%	20	1%	80
Wrocław	<i>Woytoń</i> [111]	115	0,1%	23,5	1%	28,7
Kutno	<i>Kieć-Swierczyńska</i> [90]	144	0,1%	2,8	1%	8,3
Warszawa	<i>Rutzi i wsp.</i> [108]	447	1—2%	51,2	1—2%	49,2

Należy pamiętać, że TECZA dzięki lotności nieraz powoduje pierwsze zmiany skórne na twarzy w okolicy oczodołów, a poza tym może stać się czynnikiem etiologicznym dychawicy oskrzelowej na tle zawodowym [92, 96].

Zarówno u ludzi, jak i świnek morskich uczulonych na trójetylenoczteteroaminę często spotyka się odczyny krzyżowe z dwuetylenotrójamina (substancją także stosowaną w charakterze utwardzacza żywicy epoksydowych) jak i z etylenodwuamina występującą w bardzo różnych przedmiotach [105]. U jednej chorej nadwrażliwej na TECZA nie nastąpiła wyraźna poprawa stanu skóry, pomimo przejścia na rentę, dopóki zażywała eufilinę. Wiadomo, że składnikiem tego leku jest etylenodwuamina, z którą pacjentka miała dodatnią próbę kontaktową [97]. Wśród 25 chorych z pierwotną alergią na trójetylenoczteteroaminę wtórne uczulenie na etylenodwuaminę (grożące złym znoszeniem eufiliny) stwierdziliśmy u prawie jednej czwartej badanych [110].

Innym utwardzaczem żywicy epoksydowych jest m-fenyletylenodwuamina. Opisano przypadek impregnatorki, u której wyprysk wystąpił po 5 latach zatrudnienia. Zużywał on rocznie 50 kg żywicy epoksydowych, 5 kg TECZA i 15 kg m-fenyletylenodwuaminy. Miał dodatnie próby z tą ostatnią substancją i z kilkoma innymi aminami aromatycznymi [104]. Spośród 38 robotników z wypryskiem, posługujących się m-fenyletylenodwuaminą, 8 było na nią uczulonych. U dwóch współistniała także alergja na żywice epoksydowe w związku z czym okres wylegania zmian skórnych był u nich znacznie krótszy [42]. Pomiędzy m-fenyletylenodwuaminą, a innymi aminami aromatycznymi, nie raz zachodzą odczyny krzyżowe, co staje się powodem wtórnej nietolerancji wielu przedmiotów [91]. To ostatnie zagadnienie było już wspomniane w poprzednich pracach z tej serii [64, 98], a zostanie podsumowane w następnej. Obserwowano także pojedyncze przypadki alergii na jeszcze inne utwardzacze: bezwodnik kwasu ftalowego i bezwodnik kwasu maleinowego [92, 103, 110].

Spośród 59 robotników cierpiących na wyprysk, pracujących zarówno z żywicami epoksydowymi jak i z eterem fenyloglicydowym 9 uczuliło się na ten drugi związek, który jest tzw. aktywnym rozpuszczalnikiem. Badania na świnkach morskich wykazały jednak, że próby te mogą być wynikiem odczynów krzyżowych z Epidianem 5, gdyż obie omawiane substancje zawierają grupę epoksydową [107]. Wiadomo poza tym, że nadwrażliwość na żywice epoksydowe i ich utwardzacze względnie aktywne rozpuszczalniki może się łączyć z dodatkimi próbami na szereg innych alergenów [110]. Dane te ilustruje tabela II.

Tabela II. Współistnienie alergii na żywice epoksydowe i na inne substancje [110]

Inne alergeny	Liczba chorych uczulonych na			Ogólna liczba chorych (46)
	Epidian 5 (11 osób)	trójetylenoczeroaminę (TECZA) (12 osób)	Epidian 5 i TECZA (13 osób)	
Chrom	2	3	3	8
Kobalt	1	1	1	3
Nikiel	1	—	—	1
Formalina	1	1	—	2
Etylenodwuamina	—	—	3	3
p-Fenylenodwuamina	1	1	1	3
Inne aminy aromatyczne*	—	1	2	3
Terpentyna	—	1	2	3
Składniki gumy	—	2	5	7
Składniki kosmetyków	2	5	4	11
Leki zewnętrzne	1	—	6	7

* Nonox ZA włączono do składowych gumy, a anestetykę — do leków zewnętrznych.

Niemniej to ostatnie zjawisko nie tłumaczy częstych nawrotów wyprysku po zmianie zawodu, które są najprawdopodobniej związane z bardzo nasilonym *status eczematicus*, co stanowi jeszcze jedną osobliwość wyprysku kontaktowego w Polsce u osób pracujących z żywicami epoksydowymi [63, 92, 110].

Alergię na inne niż epidiany, tworzywa sztuczne zbadano w Polsce znacznie mniej dokładnie. W Kutnie w zakładach radiotechnicznych u 2,8% pracowników stwierdzono nadwrażliwość na żywicę fenolowo-formaldehydową [90]. Z roztworami formaldehydu stykają się w swej pracy m.in. pielęgniarki [17], stomatolodzy [17], lekarze weterynarii [80] oraz galwanizery [99] i często się na nie uczulają, co nieraz powoduje wtórne złe znoszenie wyrobów z omawianych żywic. Natomiast fenol rzadko powoduje nadwrażliwość [80, 99, 100] ale bardzo silnie drażni skórę [87, 88].

U producentów żywic poliestrowych niekiedy powstaje wyprysk alergiczny (alergenami są w tych wypadkach: wodoronadtlenek cykloheksanonu oraz naftenian kobaltu) choć zachodzi to bardzo rzadko [85]. Niezmiernie silnie drażnią skórę laminaty poliestrowo-szkłane, a u pojedynczych chorych obserwuje się również dodatnie próby z ftalanem dwubutyłu [86]. Żywice poliuretanowe posiadają tylko właściwości drażniące [85]. Dwuchloro-pan, składnik aerozoli „silform”, stosowanych przy wyrobie różnych przedmiotów z polipropylenu, polistyrenu i bakelitu dość silnie uczula kontaktowo [89]. W piśmiennictwie krajowym dotkliwie odczuwa się brak donie-

sięń dotyczących alergii na żywice akrylowe, które w krajach Europy Zachodniej coraz częściej wywołują wyprysk [16].

E. Rudzki

ПРЕДМЕТЫ ОБИХОДА В ПОЛЬШЕ, НАИБОЛЕЕ ЧАСТО ОКАЗЫВАЮЩИЕ
 КОНТАКТНОЕ СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕЕ И РАЗДРАЖАЮЩЕЕ КОЖУ
 ДЕЙСТВИЕ

III. Пластмассы

Резюме

Среди пластмасс сенсibiliзирующее действие чаще всего оказывают не-отверждённые эпоксидные смолы, в особенности с низким молекулярным весом. Они имеют по меньшей мере две антигенные детерминанты: диан и значительно сильнее алергизирующий эпихлоргидрин. Экзема может быть также вызвана отвердителями этих смол: ангидридами органических кислот, м-фенилендиамином а особенно часто триэтилентетраамином, образующим перекрёстные реакции с этилендиамином, компонентом эуфиллина. Переносимость кожей полиэфиров, полиуретанов, формальдегидно-фенольных пластмасс и акрилатов исследована в значительно меньшей степени.

E. Rudzki

UTILIFY OBJECTS CAUSING MOST FREQUENTLY CONTACT HYPERSENSITIVITY
 AND SKIN IRRITATION IN POLAND

Part III. Plastic materials

Summary

Among plastic materials contact hypersensitivity is caused most frequently by non-hardened epoxy resins, especially those of low specific weight. They have at least two antigen determinants: dian and epichlorohydrine which is much more allergizing. Eczema can be caused also by hardeners of these resins: anhydrides of organic acids, m-phenylenediamine, and particularly frequently by triethylenetetramine giving cross-reactions with ethylenediamine, a component of euphyllin. Tolerance of polyesters, polyurethans, formaldehydo-phenol materials and acrylates by the skin is much less well known.

PIŚMIENNICTWO*

85. Ammer D.: Działanie na skórę żywic syntetycznych. Med. Pracy, 1970, 21, 7. — 86. Czerwińska-Dihtm I.: Wyprysk u zatrudnionych przy laminatach poliestrowo-szkłanych. Przeg. Derm., 1977, 44, 437. — 87. Czerwińska-Dihtm I., Rudzki E.: Wrażliwość skóry osób zdrowych. Przeg. Derm., 1981, 68, 326. — 88. Czerwińska-Dihtm I., Rudzki R.: Reactions to primary irritants. Cont. Dermat. w druku. — 89. Grzywa Z., Rudzki E.: Dermatitis from dichloropane. Cont. Dermat., 1981, 7, 151. — 90. Kieć-Swierczyńska M.: Uczulenie na żywice syntetyczne. Pamiętnik IV Zjazdu Pol. Tow. Med. Pracy, w druku. — 91. Kleniewska D., Rudzki E.: Choice of aromatic amines. Cont. Dermat. News, 1973, 14, 406. — 92. Krajewska D.: Uczulenie na żywice epoksydowe. Praca Doktorska, Warszawa 1977. — 93. Krajewska D., Rudzki E.: Zapadalność na wyprysk. Przeg. Derm., 1976, suppl. 27. — 94. Rebandel P., Rudzki E.: Wyprysk zawodowy. Pamiętnik IV Zjazdu Pol. Tow. Med. Pracy, w druku.

95. Rosner J., Hryniewiecka I.: Zapalenie wskutek styczności z żywicami epoksydowymi. Medycyna Pracy, 1968, 19, 507. — 96. Rudzki E.: Podstawy alergologii klinicznej, Warszawa PZWL, 1970. — 97. Rudzki E.: Dermatitis from epoxy resins and ethylenediamine. Cont. Dermat., 1978, 4, 53. — 98. Rudzki E.: Przedmioty użytku najczęściej w Polsce uczulające kontaktowo i drażniące skórę. II. Guma. Roczn. PZH, 1982, 33, 261. — 99. Rudzki E., Dąbek R.: Positive patch test to phenol. Cont. Dermat., 1975, 1, 322. — 100. Rudzki E., Grzywa Z.: Wyprysk zawodowy galwanizerów. Pamiętnik IV Zjazdu Pol. Tow. Med. Pracy w druku. — 101. Rudzki E., Krajewska D.: Epoxy resin dermatitis. Cont. Dermat. News., 1973, 13, 372. — 102.

* Pozycje piśmiennictwa 1—84 znajdują się w poprzednich częściach pracy.

Rudzki E., Krajewska D.: Diglycidyl ether of bisphenol. *Cont. Dermat. News.*, 1973, 14, 407. — 103. *Rudzki E., Krajewska D.*: Wyprysk w Warszawie. *Przeg. Derm.*, 1973, 60, 743. — 104. *Rudzki E., Krajewska D.*: Primary sensitivity to m-phenylenediamine. *Cont. Dermat. News.*, 1974, 16, 485.

105. *Rudzki E., Krajewska D.*: Cross reactions between ethylenediamine and triethylenetetramine. *Cont. Dermat.*, 1976, 2, 311. — 106. *Rudzki E., Krajewska D.*: Determinanty antygenowe żywie epoksydowych. *Immunologia Polska*, 1977, 2, 233. — 107. *Rudzki E., Krajewska D.*: Sensitivity to phenylglycidyl ether. *Dermat. in Beruf. und Umwelt*, 1979, 27, 42. — 108. *Rudzki E., Krajewska D., Grzywa Z., Napiórkowska T.*: Alergia na utwardzacz żywie epoksydowych. *Medycyna Pracy*, 1981, 32, 65. — 109. *Rudzki E., Rebandel P.*: Dane nieogłoszone. — 110. *Rudzki E., Rebandel P., Krajewska D.*: Alergia na żywice epoksydowe. *Przeg. Derm.*, w druku. — 111. *Woytoń A.*: Badania nad wpływem żywie epoksydowych na ustrój ludzki. Wrocław 1977. Praca habilitacyjna.

Dn. 28 I 1981 r.

02-008 Warszawa, ul. Koszykowa 82a