

东莞市 2014—2019 年制鞋业胶粘剂挥发性有机物分析

周常侠, 彭建梅, 马争, 钟权锦, 刘伟东

东莞市职业病防治中心, 广东 东莞 523008

摘要: **目的** 分析制鞋业胶粘剂主要的挥发性化学组分, 为开展制鞋业职业病危害因素监测和职业病防治工作提供依据。**方法** 根据产品类型从 25 家制鞋企业收集了 72 份胶粘剂样品, 运用气相色谱-质谱联用仪进行挥发性化学组分检测后对结果进行汇总分析。**结果** 黄胶挥发性有机组分检出职业病危害因素种类最多, PU 胶危害因素种类最少, 4 种胶粘剂中均检出酯类、酮类和烷烃类物质; 72 份有机溶剂中主要挥发性有机组分检出率超过 10% 的常见职业病危害因素共 13 种, 其中检出率最高的是丁酮 69.4% (50/72), 最低是乙酸丁酯 12.5% (9/72); 胶粘剂中某些职业病危害因素的检出率差异存在统计学意义, 分别为丁酮 ($\chi^2 = 32.293, P < 0.05$)、乙酸乙酯 ($\chi^2 = 18.879, P < 0.05$)、丙酮 ($\chi^2 = 19.763, P < 0.05$)、乙酸甲酯 ($\chi^2 = 12.653, P < 0.05$)、正庚烷 ($\chi^2 = 25.665, P < 0.05$)、正己烷 ($\chi^2 = 34.549, P < 0.05$)、甲基丙烯酸甲酯 ($\chi^2 = 13.350, P < 0.05$)、辛烷 ($\chi^2 = 12.809, P < 0.05$)、二氯甲烷 ($\chi^2 = 8.243, P < 0.05$)、戊烷 ($\chi^2 = 19.405, P < 0.05$) 和乙酸丁酯 ($\chi^2 = 9.678, P < 0.05$)。**结论** 所检出的职业病危害因素的种类、毒性以及差异性等都对监测工作危害因素的识别具有指导意义, 针对胶粘剂中存在的职业病危害因素仍然要引起职业卫生监管部门、企业的重视。

关键词: 胶粘剂; 挥发性有机物; 气相色谱-质谱法; 丁酮; 乙酸乙酯

中图分类号: R135.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-3110(2021)11-1353-03 DOI: 10.3969/j.issn.1006-3110.2021.11.019

东莞市拥有鞋类企业 1 000 多家, 是当前全世界重要的鞋业生产基地之一。东莞目前拥有众多鞋类制造工人, 而这些工人接触的职业病危害因素也相对较多, 包括打磨、裁断、硫化、刷胶等岗位产生的粉尘、噪声、高温、有机化学毒物等, 其中鞋底刷胶岗位所使用的胶粘剂产生的危害因素更引人关注。近年来由于大力倡导环保以及工艺的改进, 制鞋业也处在环保转型阶段, 为了解当前阶段东莞市制鞋行业胶粘剂的使用情况, 为职业病精准防治提供依据, 本文收集了 72 份胶粘剂样品进行挥发性组分检测和分析, 现将结果报告如下。

1 对象与方法

1.1 研究对象 对 2014—2019 年东莞市进行定期检测数据中涉及胶粘剂成分检测的资料进行整理、分析。按照产品类型 (运动鞋、皮鞋、凉鞋等), 本次共收集 25 家制鞋企业刷胶岗位使用的 72 份胶粘剂的检测数据。

1.2 检测方法 量取工作场所取回的样品 5.0 ml, 置于 20 ml 顶空瓶中, 拧紧瓶盖, 于 40 °C 电热恒温干燥箱中平衡 30 min, 吸取顶空瓶内气体 1.0 ml 进样分

析, 使用气相色谱-质谱联用仪 (美国 Agilent 公司, 型号: 6890N-5795B) 分析胶粘剂中含有的所有主要挥发性有机组分。通过美国国家标准与技术研究院 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 标准谱库和保留时间对各组分进行定性分析, 再对各组分的峰面积进行归一法计算, 得出各组分峰面积百分比。

1.3 统计学分析 采用 Excel 2010 建立数据库, 使用 SPSS 23.0 进行统计分析。偏态资料采用中位数 $M(P_{25}, P_{75})$ 进行统计描述; 多组胶粘剂中职业危害因素的检出率比较采用 χ^2 检验, 检验水准 $\alpha = 0.05$ 。

2 结果

2.1 胶粘剂样品组成 抽取东莞市 25 家制鞋企业 72 份胶粘剂, 其中使用黄胶的企业数最多 (17 家), 次之是白胶 (13 家), 使用 PU 胶 (8 家) 和粉胶 (7 家) 相对较少。根据工作场所中胶粘剂的使用情况, 抽取粉胶 12 份 (16.7%)、黄胶 25 份 (34.7%)、白胶 19 份 (26.4%) 和 PU 胶 16 份 (22.2%)。

2.2 胶粘剂样品质谱定性检测结果 对 72 份胶粘剂主要挥发性有机组分进行质谱定性分析, 共检出 86 种化学组分, 累计检出 1 107 次, 包括酮类化合物、酯类化合物、芳香烃类化合物、烷烃类化合物、烯烃类化合物、酰胺类化合物、醇类化合物等。其中列入《职业病危害因素分类目录》^[1] (简称《目录》) 的职业病危害因

基金项目: 广东省医学科研基金立项项目 (B2018157)

作者简介: 周常侠 (1989-), 女, 硕士研究生, 中级工程师, 主要从事职业卫生监测与评价工作。

通信作者: 马争, E-mail: zhma2001@163.com。

素有 19 种。在 GBZ 2.1-2019《工作场所有害因素职业接触限值第 1 部分:化学有害因素》^[2](简称《限值》)的表 1 中列出的职业病危害因素有 18 种。其中

黄胶检出列入《目录》和《限值》职业病危害因素最多(19 种和 18 种),PU 胶最少(11 种和 11 种),见表 1。

表 1 胶粘剂样品质谱定性检测结果

胶粘剂	主要挥发性化学组分	列入《目录》职业病危害因素(种)	列入《限值》职业病危害因素(种)
粉胶	正己烷 ^{ab} 、正庚烷 ^{ab} 、辛烷 ^{ab} 、二氯甲烷 ^{ab} 、戊烷 ^b 、甲苯 ^{ab} 、丙烷、环己烷 ^{ab} 、正壬烷 ^{ab} 、丙酮 ^{ab} 、甲醇 ^{ab} 、乙酸乙酯 ^{ab} 、丁酮 ^{ab} 、环戊酮 ^a 、乙酸甲酯 ^{ab} 、异丙醇 ^{ab} 、乙醇、甲基戊烷、甲基己烷、二甲基戊烷、三甲基戊烷、甲基环己烷	14	14
黄胶	乙酸乙酯 ^{ab} 、丁酮 ^{ab} 、丙酮 ^{ab} 、正庚烷 ^{ab} 、甲基丙烯酸甲酯 ^{ab} 、乙酸甲酯 ^{ab} 、正己烷 ^{ab} 、环己烷 ^{ab} 、甲苯 ^{ab} 、乙酸丁酯 ^{ab} 、二氯甲烷 ^{ab} 、戊烷 ^b 、辛烷 ^{ab} 、乙醇、乙酸仲丁酯、甲醇 ^{ab} 、环己酮 ^{ab} 、1,2-二氯丙烷、二甲基甲酰胺 ^{ab} 、环戊酮 ^a 、甲酸甲酯 ^a 、邻苯二甲酸二丁酯 ^{ab} 、四氢呋喃 ^{ab} 、二甲基环己烷、二甲基环戊烷、乙基环戊烷、二甲基丁烷、二甲基己烷、二甲基戊烷	19	18
白胶	丁酮 ^{ab} 、丙酮 ^{ab} 、乙酸乙酯 ^{ab} 、乙酸甲酯 ^{ab} 、乙醇、甲苯 ^{ab} 、正庚烷 ^{ab} 、环己烷 ^{ab} 、乙酸丁酯 ^{ab} 、正己烷 ^{ab} 、辛烷 ^{ab} 、甲基丙烯酸甲酯 ^{ab} 、乙苯 ^{ab} 、二甲苯 ^{ab} 、二氯甲烷 ^{ab} 、甲醇 ^{ab} 、甲酸乙酯 ^a 、四氢呋喃 ^{ab} 、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、正丁醇、甲基环戊烷、乙基环戊烷、二甲基环己烷、二甲基环戊烷	17	16
PU 胶	丁酮 ^{ab} 、丙酮 ^{ab} 、乙酸乙酯 ^{ab} 、乙酸甲酯 ^{ab} 、甲苯 ^{ab} 、甲基丙烯酸甲酯 ^{ab} 、二氯甲烷 ^{ab} 、环己烷 ^{ab} 、二甲基乙酰胺 ^{ab} 、丁烯 ^{ab} 、甲醇 ^{ab} 、乙基环己烷、乙基环戊烷、二甲基戊烷	11	11

注:a 列入《目录》的职业病危害因素;b 列入《限值》的职业病危害因素。

2.3 胶粘剂挥发性有机组分峰面积百分比情况 粉胶的挥发性有机组分峰面积百分比中位数是 81.7%(73.8%, 91.5%), 黄胶的是 81.4%(69.1%, 85.6%), 白胶是 18.9%(3.2%, 75.9%), PU 胶是 73.9%(66.2%, 80.7%), 白胶的变异度最大,其他的相对较小,见表 2。

表 2 胶粘剂挥发性有机组分峰面积百分比情况

胶粘剂	挥发性化学组分 峰面积百分比范围(%)	峰面积百分比中位数 [$M(P_{25}, P_{75}), \%$]
粉胶	12.1~93.7	81.7(73.8, 91.5)
黄胶	25.0~93.9	81.4(69.1, 85.6)
白胶	2.1~82.7	18.9(3.2, 75.9)
PU 胶	21.7~90.7	73.9(66.2, 80.7)

2.4 胶粘剂检出职业病危害因素的情况 对 72 份胶粘剂样品进行主要挥发性有机组分分析,《目录》中检出率超过 10%的职业病危害因素从高到低依次为丁酮

69.4%(50 份)、乙酸乙酯 65.3%(47 份)、丙酮 62.5%(45 份)、乙酸甲酯 44.4%(32 份)、正庚烷 41.7%(30 份)、正己烷 33.3%(24 份)、甲苯 33.3%(24 份)、环己烷 26.4%(19 份)和甲基丙烯酸甲酯 22.2%(16 份)、辛烷 18.1%(13 份)、二氯甲烷 16.7%(12 份)、戊烷 13.9%(10 份)、乙酸丁酯 12.5%(9 份)。经 χ^2 检验,结果提示胶粘剂中以下几种职业病危害因素的检出率差异存在统计学意义,分别为丁酮($\chi^2=32.293, P<0.05$)、乙酸乙酯($\chi^2=18.879, P<0.05$)、丙酮($\chi^2=19.763, P<0.05$)、乙酸甲酯($\chi^2=12.653, P<0.05$)、正庚烷($\chi^2=25.665, P<0.05$)、正己烷($\chi^2=34.549, P<0.05$)、甲基丙烯酸甲酯($\chi^2=13.350, P<0.05$)、辛烷($\chi^2=12.809, P<0.05$)、二氯甲烷($\chi^2=8.243, P<0.05$)、戊烷($\chi^2=19.405, P<0.05$)和乙酸丁酯($\chi^2=9.678, P<0.05$)。

表 3 《目录》中职业危害因素在各类胶粘剂中的检出数量及含量范围

化学物质	粉胶($n=12$)		黄胶($n=25$)		白胶($n=19$)		PU 胶($n=16$)	
	检出数(%)	含量范围(%)	检出数(%)	含量范围(%)	检出数(%)	含量范围(%)	检出数(%)	含量范围(%)
丁酮 ^c	1(8.33)	0.74	19(76.00)	0.12~35.82	14(73.68)	0.09~27.16	16(100.00)	0.91~24.13
乙酸乙酯 ^c	2(16.67)	0.21~1.54	21(84.00)	0.22~37.85	11(57.89)	0.51~38.41	13(81.25)	0.28~36.31
丙酮 ^c	2(16.67)	0.10~11.27	17(68.00)	0.10~23.91	11(57.89)	0.14~16.47	15(93.75)	0.07~33.65
乙酸甲酯	1(8.33)	14.05	10(40.00)	0.11~22.85	9(47.36)	0.21~27.42	12(75.00)	0.82~33.01
正庚烷	11(91.67)	0.19~10.17	13(52.00)	0.17~5.58	6(31.58)	0.28~8.43	0(0.00)	0.00
正己烷 ^c	11(91.67)	0.32~14.37	10(40.00)	1.72~12.76	3(15.79)	0.14~11.04	0(0.00)	0.00
甲苯	3(25.00)	0.03~0.47	7(28.00)	0.35~37.55	7(36.84)	0.09~11.78	7(43.75)	0.10~20.65
环己烷	3(25.00)	7.16~15.49	10(40.00)	0.16~29.39	5(26.32)	0.02~2.92	1(6.25)	0.18
甲基丙烯酸甲酯 ^c	0(0.00)	0.00	11(44.00)	1.08~5.22	3(15.79)	0.16~1.19	2(12.50)	0.14~0.27
辛烷 ^c	6(50.00)	0.12~4.53	4(16.00)	0.14~0.83	3(15.79)	0.09~0.20	0(0.00)	0.00
二氯甲烷 ^c	5(41.67)	1.01~72.38	5(20.00)	1.19~56.43	1(5.26)	0.14	1(6.25)	0.92
戊烷 ^c	6(50.00)	1.41~12.26	4(16.00)	0.28~2.19	0(0.00)	0.00	0(0.00)	0.00

续表 3

化学物质	粉胶(<i>n</i> = 12)		黄胶(<i>n</i> = 25)		白胶(<i>n</i> = 19)		PU 胶(<i>n</i> = 16)	
	检出数(%)	含量范围(%)	检出数(%)	含量范围(%)	检出数(%)	含量范围(%)	检出数(%)	含量范围(%)
乙酸丁酯 ^c	0(0.00)	0.00	5(20.00)	0.13~3.50	4(21.05)	0.20~5.59	0(0.00)	0.00
甲醇	2(16.67)	0.50~1.72	2(8.00)	0.23~32.24	1(5.26)	0.66	1(6.25)	0.09
正壬烷	3(25.00)	0.10~0.36	0(0.00)	0.00	0(0.00)	0.00	0(0.00)	0.00
环己酮	0(0.00)	0.00	2(8.00)	0.10~9.59	0(0.00)	0.00	0(0.00)	0.00
环戊酮	1(8.33)	0.03	1(4.00)	0.04	0(0.00)	0.00	0(0.00)	0.00
四氢呋喃	0(0.00)	0.00	1(4.00)	0.24	1(5.26)	0.78	0(0.00)	0.00
乙苯	0(0.00)	0.00	0(0.00)	0.00	2(10.53)	0.04~0.16	0(0.00)	0.00
异丙醇	1(8.33)	3.49	0(0.00)	0.00	0(0.00)	0.00	0(0.00)	0.00
二甲苯	0(0.00)	0.00	0(0.00)	0.00	1(5.26)	0.84	0(0.00)	0.00
二甲基甲酰胺	0(0.00)	0.00	1(4.00)	0.24	0(0.00)	0.00	0(0.00)	0.00
甲酸甲酯	0(0.00)	0.00	1(4.00)	2.27	0(0.00)	0.00	0(0.00)	0.00
甲酸乙酯	0(0.00)	0.00	0(0.00)	0.00	1(5.26)	0.10	0(0.00)	0.00
邻苯二甲酸二丁酯	0(0.00)	0.00	1(4.00)	0.16	0(0.00)	0.00	0(0.00)	0.00
丁烯	0(0.00)	0.00	0(0.00)	0.00	0(0.00)	0.00	1(6.25)	0.07
二甲基乙酰胺	0(0.00)	0.00	0(0.00)	0.00	0(0.00)	0.00	1(6.25)	2.09

注:c 代表使用 χ^2 检验校正公式。

3 讨 论

本研究中 72 份胶粘剂检出率较高的是酮类、酯类和烷烃类等物质,主要为低毒类物质。4 种胶粘剂挥发性组分中的苯系物除了甲苯之外,其他的如苯、乙苯等的检出相对较少甚至没有,通过查阅近些年其他地区的一些文献^[3-6],发现苯、甲苯、二甲苯仍然是高频出现的职业病危害因素,说明东莞市的企业已经逐步在使用其他组分溶剂取代苯系物。正己烷的检出率在 33.3%,主要是成本降低,加上正己烷职业病危害相对苯系物来说相对低一些,所以很多制鞋业选择使用正己烷作为替代品。

胶粘剂的挥发性组分峰面积百分比分布很广,主要是因为胶粘剂属粘稠胶状物质,相对液体的有机溶剂来说挥发性要弱一些。峰面积百分比低于 30%的主要可能是因为胶粘剂中添加的稀释剂、清洁剂等有机溶剂相对较少或者一些不可抗力原因在取样时快干水稀释剂等快速挥发导致。同时在分析不同类别胶粘剂中存在的危害因素时还是有一定的差异性,在实际工作中要针对胶粘剂类别重点识别检出率较高的危害因素。

本文通过研究发现当前阶段东莞市制鞋业胶粘剂中挥发性组分以酮类、酯类和烷烃类为主,并且制鞋业存在的酮类和酯类等物质往往会共存,由于叠加作用,长时间的接触也会导致对眼睛和呼吸道的刺激,甚至是神经系统的损害。此外在部分胶粘剂中检出甲醇和二氯甲烷物质,甲醇是属于中等毒,对视神经和视网膜有特殊选择作用,重者可导致失明,二氯甲烷常温下易

挥发,虽属于低毒性,但被世界卫生组织国际癌症研究机构认定为 2A 类致癌物^[7],对这些成分的出现不能掉以轻心。对此行政部门要加强监督管理,企业加强职业卫生管理,使用正规供应商提供的产品,定期邀请检测机构对工作场所进行监测^[8],保障工人的职业健康体检,避免职业病的发生。

参考文献

[1] 国家卫生和计划生育委员会.关于印发《职业病危害因素分类目录》的通知[EB/OL].(2015-11-30)[2020-10-27].<http://www.nhc.gov.cn/jkj/s5898b/201511/4b286806231a42058d0111aa64053aac.shtml>.

[2] 国家卫生健康委员会.GBZ 2.1-2019《工作场所有害因素职业接触限值第 1 部分:化学有害因素》[S/OL].(2019-08-27)[2020-10-27].<http://www.nhc.gov.cn/wjw/pyl/202003/67e0bad1fb4a46ff98455b5772523d49.shtml>.

[3] 张树其,宫献升,李宗政,等.2012 年高密市制鞋业胶粘剂的职业危害情况调查[J].预防医学论坛,2013,19(11):846-847,849.

[4] 李旭东,苏世标,邹剑明,等.大型制鞋和电子行业有机溶剂职业危害和防护措施分析[J].中国卫生工程学,2014,13(5):355-358.

[5] 田小霞,肖建华,彭轩,等.某县制鞋企业胶粘剂及溶剂职业危害情况调查分析[J].应用预防医学,2017,23(6):478-480.

[6] 段春燕,景戎.某鞋厂职业危害因素调查分析[J].现代医药卫生,2014,30(4):626-627.

[7] 张明,闫欢,刘保峰.二氯甲烷毒性及生物监测的研究进展[J].环境与健康杂志,2015,32(12):1108-1112.

[8] 苟勇,古欣星,张栗.成都市经济技术开发区小微企业职业危害现状调查[J].实用预防医学,2020,27(2):235-237.

收稿日期:2020-08-20