

# Untersuchungen an verschiedenen im Schuhmachergewerbe benutzten Lösungsmitteln

Von Maximilian Staub<sup>1</sup>

## Zusammenfassung

Da im Schuhmachergewerbe zahlreiche Lösungsmittel verwendet werden, wurde die Zusammensetzung von 31 Handelsprodukten ermittelt. Verdampfungsversuche zeigten, daß der MAK-Wert für keines der fraglichen Lösungsmittel überschritten wird. Dieses Ergebnis wurde auch durch Arbeitsplatzversuche bestätigt. Es wird aber empfohlen, Lösungsmittel mit niedrigerem MAK-Wert durch harmlosere Stoffe zu ersetzen. Ferner werden Weisungen für wirksame Ventilation und das Verhalten bei körperlichen Beschwerden gegeben.

## Résumé

Puisque les cordonniers utilisent de nombreux solvants, la composition de 31 produits de commerce fut analysée. Des essais d'évaporation ont prouvé que les valeurs MAC ne furent surpassées par aucun solvant en question. Ce résultat fut également confirmé par des essais pratiques. Toutefois, il est recommandé de remplacer des solvants d'une moindre valeur MAC par d'autres moins nuisibles. D'autre part des instructions furent données en ce qui concerne une ventilation efficace ainsi que le comportement lors d'une indisposition.

Diese Untersuchung wurde als Gutachten für den Schweizerischen Schuhmachermeister-Verband durchgeführt. In entgegenkommender Weise hat dieser Verband der Veröffentlichung zugestimmt.

Zur Beurteilung gelangten 18 verschiedene Präparate. Im Anhang werden die Ergebnisse mit 13 weiteren Produkten mitgeteilt. Diese Untersuchung erfolgte in einem anderen Laboratorium.

## Methoden und Ergebnisse

Tabelle 1 Identifizierung der Lösungsmittel und prozentuale Zusammensetzung

Bezeichnung	Lösungsmittel
1. Magix-Lederspray zum Auffärben von Schuhen	85% Azeton 15% Toluol (Druckgas Freon)
2. Dubarry-Aerosol-Cleaner zum Reinigen von Wildleder	1,1,1-Trichloräthan (vermutlich etwas Dichloräthan) (Druckgas Freon)
3. Woly-Silicone-Spray zum Imprägnieren aller Lederarten	Pentan (wenig Xylol) (Druckgas Freon)
4. Hesa-Momentschwärze zum Auffrischen und Umfärben von Leder	85% Methanol 15% Azeton
5. Blankos-Momentschwärze zum Auffrischen und Umfärben von Leder	50% Toluol 50% n-Propanol und n-Butanol
6. Blankos-Celluloidlack zum Auffärben und Lackieren von Holzabsätzen	60% Isopropanol und etwas n-Propanol 30% Methyläthylketon, evtl. Äthylacetat 10% Toluol
7. Immalin-Lederfarbe zum Umfärben und Auffrischen glatter Leder	Methylformiat
8. Para-Gummilösung zum Kleben nur von Gummi	70% Petrolätherfraktionen (Hexan und Heptan) 25% 1,1,2-Trichloräthylen 5% Toluol

<sup>1</sup> Adresse: Dr. Maximilian Staub, kantonales Laboratorium, Fehrenstraße 15, Zürich.

Bezeichnung	Lösungsmittel
9. Continol-Vulkanisierlösung für Gummistiefelflick	1,1,2-Trichloräthylen
10. Celluloidkitt, Schlenkitt nur für Ledersohlen	70% Azeton 30% Äthylazetat (evtl. Methyläthylketon)
11. Ago-Rapid, Klebstoff für Gummi und Leder aller Art	50% Toluol 50% Petrolfraktionen (Hexan und Heptan)
12. Colla ST 57, Klebstoff für Gummi und Leder aller Art	60% Petrolfraktionen (Hexan und Heptan) 40% Toluol
13. Sohlenlöser T. Trichlor für gleiche Zwecke wie Va-Vite (s. Nr. 16)	1,1,2-Trichloräthylen
14. Lederausweitmittel. Dieses wird beim Ausweiten und Strecken auf den Schuh gestrichen	Methanol-Äthanol 1:1 (mit etwas Wasser)
15. Magix-Reiniger. Lederreiniger für glatte Leder vor dem Umfärben	30% Azeton 30% vermutlich Butylazetat 40% Methylformiat mit etwas Alkohol
16. Va-Vite-Sohlenlöser	70% Toluol 30% Äthylazetat, evtl. Methyläthylketon
17. Ago-Lösung. Verdünner zu Ago-Rapid	50% Toluol 50% Petrolfraktionen
18. Azeton-Reiniger und Sohlenlöser für Celluloidkitt	Azeton

*Tabelle 2 Anteil der Lösungsmittel bezogen auf das Präparat*

**a) Sprays**

Die Menge Lösungsmittel wurde nach 2 Sekunden Sprühdauer bestimmt.

	Menge Lösungsmittel nach 2"	Lösungsmittelanteil in %
1. Magix . . . . .	1,3120 g	93,1
2. Dubarry . . . . .	0,7943 g	99,8
3. Woly . . . . .	0,2702 g	84,2

**b) Übrige Produkte**

4. Hesa . . . . .	88,5
5. Blankos-Momentschwärze . . . . .	80,9
6. Blankos-Celluloidlack . . . . .	48,6
7. Immalin . . . . .	71,4
8. Para-Gummilösung . . . . .	zuwenig Material
9. Continol . . . . .	29,6
10. Celluloidkitt . . . . .	53,7
11. Ago-Rapid . . . . .	59,3
12. Colla . . . . .	78,4
13. Lösung T . . . . .	100
14. Lederausweitmittel . . . . .	100
15. Magix-Lederreiniger . . . . .	100
16. Va-Vite . . . . .	100
17. Ago-Lösung . . . . .	100
18. Azeton . . . . .	100

NB. Die 3 Sprays Nr. 1 bis 3 wurden je 2 Sekunden lang versprüht. Die dabei in der Luft verteilte Lösungsmittelmenge wurde ermittelt (siehe Tabelle 2).

Bei den übrigen Präparaten wurde die pro 100 cm<sup>2</sup> Oberfläche in 1 Stunde bei Zimmertemperatur verdampfende Menge Lösungsmittel bestimmt. (Tabelle 3)

*Tabelle 3 Verdampfung in einer Stunde bei Zimmertemperatur*

	Verdampfung pro 100 cm <sup>2</sup> Oberfläche
4. Hesa . . . . .	6,38 g
5. Blankos-Momentschwärze . . . . .	2,48 g
6. Blankos-Celluloidlack . . . . .	2,45 g
7. Immalin . . . . .	2,20 g
8. Paragummi . . . . .	kein Material
9. Continol . . . . .	4,59 g
10. Celluloidkitt . . . . .	4,85 g
11. Ago-Rapid . . . . .	2,55 g
12. Colla . . . . .	2,80 g
13. Lösung T . . . . .	5,19 g
14. Lederausweitemittel . . . . .	1,25 g
15. Magix . . . . .	5,01 g
16. Va-Vite . . . . .	3,11 g
17. Ago-Lösung . . . . .	3,98 g
18. Azeton . . . . .	9,09 g

Für die Beurteilung der Gefährlichkeit von Lösungsmitteln, die in verdampftem Zustande eingeatmet werden, legen wir die sog. MAK-Werte zugrunde (Tabelle 4). Unter MAK (=maximale Arbeitsplatzkonzentration) versteht man die maximal zulässige Konzentration eines Gases, Dampfes oder Staubes, die an einem Arbeitsplatz bei täglicher achtstündiger Inhalation ohne irgendwelche gesundheitliche Nachteile, das heißt auch bei jahrelanger Exposition, vertragen wird. Die MAK-Werte gestatten aber keinen Schluß auf die Gefahren höherer Konzentrationen bei kurzzeitiger Einwirkung.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde die Verdampfung der Lösungsmittel auf 100 cm<sup>2</sup> Oberfläche berechnet, wobei bei Zimmertemperatur das Lösungsmittel 1 Stunde lang verdampfte. Bei den 3 Sprays Sprühdauer von 2 Sekunden. Von Fall zu Fall müßte geprüft werden, ob die Verdampfung nach 1 Stunde beendet ist, was bei den meisten aufgespritzten Lösungsmitteln anzunehmen ist.

Der verdampfte Lösungsmittelanteil wurde auf einen Arbeitsraum von 50 m<sup>3</sup> bezogen pro 1 m<sup>3</sup> berechnet; dies ist der Raum, in dem der Schuhmacher sich während der Behandlung aufhält (Tabelle 4, letzte Kolonne). Auf diese Weise kann für jedes Präparat berechnet werden, ob der MAK-Wert erreicht, überschritten oder unterschritten wird. Für jede Werkstätte kann dann auf Grund des effektiven Rauminhaltes in m<sup>3</sup> die tatsächliche Konzentration an Lösungsmitteln für die einzelnen Präparate pro 1 m<sup>3</sup> ermittelt werden, wobei

eine mittlere Raumtemperatur von 20° angenommen wird. Ferner muß vorausgesetzt werden, daß die Lösungsmitteldämpfe sich gleichmäßig im Raum verteilen. Selbstverständlich sind hier Abweichungen zu berücksichtigen, wie schwere Dämpfe (zum Beispiel Trichloräthylen), häufiges Türöffnen, Art der Ventilation usw. Schwierig zu berücksichtigen ist der Umstand, daß der Schuhmacher eine größere Konzentration einatmet, bevor die Verteilung im ganzen Raum erfolgt ist. Darüber wurden praktische Versuche durchgeführt (s. später). Wenn 2 Arbeiter gleichzeitig mit demselben Lösungsmittel arbeiten, sind sämtliche Werte zu verdoppeln.

Die Untersuchung zeigt, daß in keinem der 18 Präparate Benzol und Tetrachlorkohlenstoff nachgewiesen werden konnten. Diese beiden heimtückischen Stoffe werden auf Antrag der interkantonalen Giftkommission in den nächsten Wochen im Kleingewerbe verboten.

*Tabelle 4 MAK-Werte und Verdampfungskonzentrationen der einzelnen Produkte*

		MAK		Gefundene Konzentrationen pro 1 m <sup>3</sup> , bezogen auf Arbeitsraum von 50m <sup>3</sup> , in mg
		ppm	mg/m <sup>3</sup>	
1. Magix . . . .	85% Azeton . . . .	1000	2400	22,4
	15% Toluol . . . .	200	750	3,8
2. Dubarry . . . .	1,1,1-Trichloräthan . . . .	500	2700	17,0
3. Woly . . . .	Pentan . . . . .	1000	2950	5,4
4. Hesa . . . .	85% Methanol . . . .	200	260	108,4
	15% Azeton . . . .	1000	2400	19,2
5. Blankos . . . .	50% Toluol . . . .	200	750	24,8
	50% n-Propanol . . . .	400	980	12,4
	n-Butanol . . . .	100	300	12,4
6. Blankos . . . .	60% Isopropanol . . . .	400	980	29,4
	30% Essigester, evtl. Methyläthylketon . . . .	200	590	14,7
	10% Toluol . . . . .	200	750	4,9
	Methylformiat . . . .	100	250	44
8. Paragummi . . . .	70% Hexan, Heptan . . . .	500	1900	—
	25% Trichloräthylen . . . .	100	520	—
	5% Toluol . . . . .	200	750	—
9. Continol . . . .	Trichloräthylen . . . .	100	520	91,8
10. Celluloidkitt . . . .	70% Azeton . . . .	1000	2400	67,9
	30% Essigester, evtl. Methyläthylketon . . . .	400	1400	29,1
	Methyläthylketon . . . .	200	590	29,1
11. Ago-Rapid . . . .	50% Toluol . . . . .	200	750	25,5
	50% Hexan, Heptan . . . .	500	1900	25,5
12. Colla . . . .	40% Toluol . . . . .	200	750	22,4
	60% Hexan, Heptan <sup>1</sup> . . . .	500	1900	33,6
13. Lösung T . . . .	1,1,2-Trichloräthylen . . . . .	100	520	103,8
14. Lederausweitemittel	Methanol-Äthanol (1:1) . . . . .			
	Methanol . . . . .	200	260	12,5
	Äthanol . . . . .	1000	1900	12,5

<sup>1</sup> Hexan, Heptan = Petrofraktionen.

		ppm	MAK mg/m <sup>3</sup>	Gefundene Konzentrationen pro 1 m <sup>3</sup> , bezogen auf Arbeitsraum von 50m <sup>3</sup> , in mg
15. Magix . . . .	30% Azeton . . . .	1000	2400	30,1
	30% Butylazetat . .	200	950	30,1
	40% Methylformiat .	100	250	40
16. Va-Vite . . . .	70% Toluol . . . .	200	750	43,5
	30% Essigester . . .	400	1400	18,7
	evtl. Methyläthylketon . . . . .	200	590	18,7
17. Ago-Lösung . . . .	50% Toluol . . . .	200	750	39,8
	50% Petrolfraktionen . . . . .	500	1200	39,8
18. Azeton . . . . .		1000	2400	181,8

NB: 1 ppm = 1 ml pro m<sup>3</sup>.

Da die behandelten Lederoberflächen ganz verschieden groß sind, eine Schuhsohle etwa 200 cm<sup>2</sup>, kann aus der Tabelle 4 die Verdampfungskonzentration für jede Oberfläche berechnet werden.

Unter der Annahme, daß der Schuhmacher in den ersten 10 Sekunden alles verdampfende Lösungsmittel einatmet, erhält man die Konzentration nach folgender Berechnung:

Der Wert der letzten Kolonne muß dazu a) für 1 statt 50 m<sup>3</sup> Raum mit 50 multipliziert werden; b) für 200 statt 100 cm<sup>2</sup> Verdampfungsoberfläche mit 2 multipliziert werden und c) für 10" statt 1 Stunde Verdampfungsdauer durch 360 dividiert werden.

$$\text{Beispiel Versuch Nr. 13: } \frac{50 \cdot 103,8 \cdot 2}{360} = 29 \text{ mg Trichloräthylen.}$$

Wenn diese Menge in 1 Liter sich befinden würde, wäre der MAK-Wert von 0,52 mg/l stark überschritten. Da es sich hier um theoretische Überlegungen handelt, wurden eigene Arbeitsplatzversuche durchgeführt.

Auf alle Fälle geht aus der Tabelle 4 hervor, daß auch bei einer verdampfenden Oberfläche von 200 cm<sup>2</sup> bei einstündigem Verdampfen der Lösungsmittel die MAK-Werte nirgends erreicht werden.

### Arbeitsplatzversuche

1. Eine Oberfläche von 200 cm<sup>2</sup> wurde mit *Trichloräthylen* bestrichen, wobei Nase und Mund des Experimentators nahe bei der Oberfläche waren. Mit dem Gasspürgerät wurde in unmittelbarer Nähe von Mund und Nase eine Konzentration von 0,4 mg/l bestimmt. Pro 1 m<sup>3</sup> macht dies 400 mg, das heißt noch unter dem MAK-Wert, aber schon recht nahe dabei. Die Trichloräthylendämpfe kriechen über den Tischrand und sammeln sich unter dem Tisch in fast derselben Konzentration wie auf dem Arbeitsplatz. Es ist natürlich zu berücksichtigen, daß der Schuhmacher nicht während des ganzen Tages in dieser Konzentration arbeiten muß.

2. Versuch mit *Benzol*: Anwendung wie bei Versuch 1. Gefunden 0,5 mg/l = 500 mg pro m<sup>3</sup>. Dies ist mehr als die 6fache MAK.

3. Versuch mit *Azeton*: Gefunden 1 mg/l = 1000 mg/m<sup>3</sup> (MAK = 2400 mg/m<sup>3</sup>).

4. Versuch mit *Toluol*: Gefunden 0,7 mg/l = 700 mg/m<sup>3</sup> (MAK = 750 mg/m<sup>3</sup>).

Diskussion: Aus Tabelle 3 errechnet man für Trichloräthylen eine Verdampfung pro Stunde für 200 cm<sup>2</sup> Oberfläche von 10380 mg. In 10 Sekunden verdampfen 28,8 mg. Durch Abfließen und Diffusion in der Luft verringert sich dieser Wert auf 0,4 mg/l (s. 1. Versuch), unmittelbar bei Nase und Mund gemessen. Die Verdampfungswerte pro Stunde geben nur angenähert die Konzentration im ganzen Raum.

Bei Benzol wird der MAK-Wert stark überschritten. Benzol wird aber in solchen Präparaten nicht mehr zugelassen.

## Anhang

In einem andern Laboratorium wurden folgende Produkte untersucht:

<b>1. Blancos-Sohlenkitt</b>		
Nitrozellulose und Weichmacher . . . . .	etwa 20	Gew. %
Lösungsmittelanteil . . . . .	» 80	»
Lösungsmittelzusammensetzung:		
Azeton . . . . .	rund 60	»
Äthylazetat . . . . .	» 12	»
Dichlormethan . . . . .	» 15	»
Methanol . . . . .	» 5	»
Äthanol . . . . .	» 4	»
Wasser . . . . .	» 4	»
<b>2. Polycoll Transparent, schnell bindend</b>		
Neoprene und evtl. Weichmacher . . . . .	etwa 25	»
Lösungsmittelanteil . . . . .	» 75	»
Lösungsmittelzusammensetzung:		
Leichtbenzin . . . . .	rund 51	»
Äthylazetat . . . . .	» 17	»
Methyläthalketon . . . . .	» 22	»
Azeton . . . . .	» 1	»
Toluol . . . . .	» 9	»
<b>3. Para</b>		
Festes Material (Neoprene und Weichmacher) . . . . .	13,5	»
Lösungsmittelanteil . . . . .	86,5	»
Lösungsmittelzusammensetzung:		
Benzol . . . . .	» 1,5	»
Toluol . . . . .	» 1,7	»
Benzinkohlenwasserstoffe . . . . .	» 96,8	»
<b>4. Momentschwärze</b>		
Feste Bestandteile . . . . .	» 7,4	»
Lösungsmittelanteil . . . . .	» 92,6	»
Feste Bestandteile:		
Es handelt sich um Anilinschwarz (Stickstoffnachweis und Amine-Nachweis positiv), Chlormethylnaphtalin und Arsen als anorganischer Bestandteil.		
Lösungsmittelzusammensetzung:		
Azeton . . . . .	» 11	»
Äthylazetat . . . . .	» 18	»
Trichloräthylen . . . . .	» 1	»

Toluol . . . . .	rund 60	Gew. %
Xylole . . . . .	» 9	»
Methanol . . . . .	» 1	»
<b>5. Magix-Lederfarbe</b>		
Nitrozellulose und Weichmacher . . . . .	25	»
Lösungsmittelanteil . . . . .	75	»
Lösungsmittelzusammensetzung:		
Äthylazetat . . . . .	» 10-	»
Azeton . . . . .	» 1	»
Äthanol . . . . .	» 6	»
Toluol . . . . .	» 65	»
Butylazetat . . . . .	» 12	»
Butanol . . . . .	» 6	»
Methanol . . . . .	Spuren	
<b>6. Sohlenlöser</b>		
Rein technisches Trichloräthylen		
<b>7. Verstärker</b>		
Undestillierbare (über 200° C) . . . . .	16	Gew. %
	(Vulkanisations-	beschleuniger)
Lösungsmittelanteil . . . . .	84	Gew. %
Lösungsmittelzusammensetzung:		
Dichlormethan . . . . .	rund 86	»
Trichloräthylen . . . . .	» 4	»
Im Destillat konnten keine Schwefelverbindungen nachgewiesen werden.		
<b>8. Sohlenlöser Ago-Rapid</b>		
Benzinkohlenwasserstoffe . . . . .	» 40	»
Azeton . . . . .	» 35	»
Toluol . . . . .	» 25	»
<b>9. Heinimo-Lederdehner</b>		
Es handelt sich um Äthylalkohol mit Vergällungsmitteln (Benzaldehyd, Ketone und Pyridin).		
<b>10. Rectafit</b>		
Benzin . . . . .	48,3	Gew. %
Benzol . . . . .	0,5	»
Toluol . . . . .	3,5	»
Azeton . . . . .	1,1	»
Methyläthylketon . . . . .	46,4	»
		Lösungsmittelanteil: 75,1 Gew. %
<b>11. Prenofix</b>		
Benzin . . . . .	30,6	»
Benzol . . . . .	0,6	»
Toluol . . . . .	26,2	»
Azeton . . . . .	17,8	»
Äthylazetat . . . . .	24,8	»
		Lösungsmittelanteil: 75,4 Gew. %
<b>12. Klebstoffe</b>		
<b>Gummilösung «Hesagum»</b>		
Naturgummi gelöst in Siedegrenzenbenzin		
<b>AG - Elast</b>		
Vinylazetat gelöst in . . . . .	$\frac{1}{3}$ Azeton	
	$\frac{1}{3}$ Methylazetat	
	$\frac{1}{3}$ Essigester	
<b>13. Colla ST 55</b>		
Neopren gelöst in Methyläthylketon, Essigester, Benzin		

Die Präparate Nr. 3, 10 und 11 enthalten Benzol und dürfen nicht mehr verwendet werden. Eine Firma im Kanton Zürich hat bereits mitgeteilt, auf Benzol vollständig verzichten zu wollen.

Vom gleichen Fachmann wurde bei einem Schuhmacher in Zürich die Luft in unmittelbarer Nähe des Arbeitsplatzes beim Anstreichen von 10 Paar Schuhsohlen mit Polykoll T innerhalb einer Stunde bei geschlossenem Fenster untersucht und zeigte folgende Lösungsmittelkonzentrationen:

		MAK-Wert
Leichtbenzin . . . . .	521 mg/m <sup>3</sup>	1900 mg/m <sup>3</sup>
Äthylacetat . . . . .	185,5 »	1400 »
Methyläthylketon . . . . .	480 »	590 »
Toluol . . . . .	11,2 »	750 »

Somit wurde für kein Lösungsmittel die MAK erreicht. Zu berücksichtigen ist aber die allfällige Potenzierung der Giftwirkung infolge Verdampfens von 4 verschiedenen Lösungsmitteln.

### Schlußfolgerungen

Da die Verwendung von Lösungsmitteln entsprechend der Art des Schuhmachergewerbes während der Arbeitszeit nur sporadisch erfolgt, ergibt sich aus den vorstehenden Untersuchungen, daß die MAK-Werte wohl in keinem Falle überschritten werden. So klebt ein Schuhmacher etwa 4 Paar Sohlen in 10 Minuten, worauf sie zum Trocknen weggelegt werden. Dabei verteilt sich das verdampfende Lösungsmittel auf den ganzen Raum. Über die Konzentration der verschiedenen Lösungsmittel gibt der experimentelle Teil Aufschluß. Aus den Tabellen läßt sich für jedes Präparat die Konzentration pro m<sup>3</sup> Raum berechnen, ausgehend von 100 cm<sup>2</sup> verdampfende Oberfläche. Es muß aber berücksichtigt werden, daß bei gleichzeitiger Verdampfung verschiedener Lösungsmittel sich die Giftwirkung potenzieren kann. Deshalb ist unbedingt erforderlich, daß die Werkstatt nach Verwendung von Lösungsmitteln gründlich gelüftet wird. Ein Teil der Lüftung wird durch das öftere Öffnen der Türe durch die Kundschaft übernommen. Sehr zu empfehlen ist der Einbau eines kleinen Ventilators.

Lösungsmittel mit niedrigem MAK-Wert, wie Toluol, Methanol, n-Butanol, sollten nach Möglichkeit durch harmlosere Stoffe ersetzt werden. Sobald sich Beschwerden der Atmungsorgane oder des Magen-Darm-Systems einstellen, soll der Arzt konsultiert werden. Leider sind die Produkte entgegen der klaren Vorschrift der Giftgesetzgebung weder mit Sachbezeichnung noch mit Warnmarke versehen. Der Arzt kann nur eine richtige Diagnose stellen, wenn er die Art des Giftstoffes kennt. Kleinkinder dürfen sich auf keinen Fall unter dem Arbeitstisch aufhalten, da schwere Lösungsmittel unter den Tisch sinken und die Kinder schwer gefährden können. Im übrigen verweisen wir auf den Vortrag von Herrn PD Dr. med. *F. Borbély*, erschienen in der schweizerischen Schuhmacherzeitung.

Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, als die gefährlichsten Lösungsmittel, sind für Präparate im Kleingewerbe verboten.