

PROFESIONALNO TROVANJE CIJANOVODONIKOM U PROIZVODNJI BRIKETA FEROSILICIJUMA

PAVLA ČREMOŠNIK-PAJIĆ i M. I. MIKOV

Zavod za medicinu rada, Medicinski fakultet, Novi Sad

(Primljeno 2. VII 1976)

Prikazano je 12 slučajeva trovanja cijanovodonikom radnika u odeljenju briketiranja ferosilicijuma i feromangana, u uslovima rada gde se prema poznatim elementima u tehnološkom procesu pojava cijanovodonika nije očekivala. Simptomatologija trovanja poslužila je kao putokaz za otkrivanje cijanovodonika u radnoj atmosferi. Pojava trovanja cijanovodonikom je bila posledica zbirne nepovoljnih faktora u proizvodnom procesu i dovela je do saznanja da je moguće prisustvo cijanovodonika u tehnološkom procesu briketiranja ferosilicijuma, što do sada nije bilo poznato. Ukazuje se na potrebu dobrog poznavanja tehnološkog procesa i mogućih štetnih agenasa u svim fazama procesa, na neophodnu saradnju tehnologa i stručnjaka medicine rada, na potrebu praćenja uslova rada i morbiditeta zaposlenih, kao i timskog ispitivanja mogućih štetnih noksi u radnoj atmosferi, naročito pri uvođenju novih materija u tehnološkom procesu.

Iz literature je poznata mogućnost nastanka profesionalnog trovanja cijanidima, gde se u procesu proizvodnje dobija, upotrebljava ili stvara cijanovodonik i cijanidi (1—3). U procesu cementacije stvara se cijanovodonik i cijanidi. Cijanovodonik se stvara kod sagorevanja celuloida, prisutan je u gasovima visokih peći, javlja se u procesima galvanizacije, pri primeni cijanovih jedinjenja kao insekticid i dr. (1, 3, 4). Trovanje cijanovodonikom u procesu briketiranja ferosilicijuma ili feromangana u nama dostupnoj literaturi nije opisano.

U prethodnom saopštenju (5) iznešena je činjenica da je 24. februara 1975. godine došlo do trovanja cijanovodonikom u jednom preduzeću u SAP Vojvodini, u uslovima rada gde se prema poznatim materijama koje učestvuju u tehnološkom procesu nije očekivala pojava cijanovodoni-

ka. Do pojave trovanja kod grupe radnika je došlo u odeljenju briketiranja ferossilicijuma i feromangana u vreme rada sa ferossilicijumom.

Na zahtev radne organizacije ekipa Zavoda za medicinu rada je imala zadatak da utvrdi uzroke trovanja radnika, jer je inspektor rada privremeno zabranio rad.

METOD RADA

Ispitivanje je obuhvatilo ispitivanje radne sredine, epidemiološko anketiranje oboljelih i kliničko ispitivanje istih lica. Uslovi rada ispitivani su standardnom opremom i metodama koje se koriste u medicini rada. Prisustvo cijanovodonika u radnoj atmosferi ne samo da se nije očekivalo, nego se i osporavalo od strane tehničkih stručnjaka radne organizacije u kojoj je došlo do trovanja radnika, kao i drugih tehničkih stručnjaka. Zbog toga je dokazivanje cijanovodonika u radnoj atmosferi više puta rađeno. Cijanovodonik u radnoj atmosferi dokazan je prvi put 24. februara 1975. godine Drägerovim detektorom, korišćenjem cevčica za cijanovodonik (6). Ispitivanje je ponovljeno posle nedelju dana, kada je konstatovano prisustvo cijanovodika u vazduhu i iznad sirovine, znači na svim mestima gde se nalazi ferossilicijum i feromangan. Prisustvo HCN dokazano je uporedo indikatorskim cevčicama i u laboratoriji argentometrijskom titracijskom metodom po *Liebigu* za određivanje cijanovodonika u uzetim uzorcima vazduha (7). Zagađenost vazduha s HCN ispitana je ponovno nakon puštanja u rad tog odeljenja, kada su izvršene predložene mere zaštite: hermetizacija procesa mlevenja, uvođenje isisne ventilacije iznad mešalice, sprovedena opšta ventilacija u odeljenju briketiranja i neke izmene u načinu rada.

Privredna organizacija je preduzela potrebne mere za dokazivanje mogućnosti prisustva cijanovodonika u radnoj atmosferi. Ispitivanjima je podvrgnuta sirovina — ferossilicijum i feromangan, kao i vodeno staklo, koje služi kao vezivo i dodaje se sirovini.

Ispitivanje radnika je obuhvatilo: uzimanje anamnestičkih podataka o oboljenju, detaljnu radnu anamnezu i epidemiološku anketu o zbivanjima kritičnog dana i u danima koji su prethodili pojavi oboljenja. Izvršen je klinički pregled, EKG, spirografsko ispitivanje funkcije ventilacije pluća, pregled očiju, rendgenografija pluća i laboratorijske analize sedimentacije eritrocita, kompletna krvna slika i pregled urina, određivanje vrednosti šećera i ureje u krvi.

REZULTATI

Tehnologija rada

U procesu proizvodnje briketa ferossilicijuma i feromangana kao sirovina služe ferossilicijum, feromangan i vodeno staklo. Sirovina se nabavlja u našoj zemlji, a skladišti se u grumenju različite veličine u dvorištu radne organizacije, pod vedrim nebom.

Ferosilicijum i feromangan se melju u mlinu, zatim se ručnim presejavanjem odvajaju zrna prema veličini i najsitnijim zrnima pune vreće. U odeljenju briketiranja ferosilicijum ili feromangan se iz vreće sipa u mešalicu, navlaži vodenim staklom (koje služi kao vezivo) i mehanički se meša. Ta smeša se prebacuje u korito pored vage, odakle se razmerava u kalupe i stavlja u prešu. Nakon mehaničkog presovanja, koje traje 3—4 sekunde, dobijeni briketi se slažu na police. Naslage briketa su ostajale u odeljenju briketiranja sve do konačnog transporta.

Radnici zaposleni u ovom odeljenju obavljaju umereni fizički rad, koji se sastoji u mešanju mase, razmeravanju smeše i stavljanju u kalupe težine 1/2 kg ili 1 kg, stavljanju kalupa u prešu i slaganju briketa na pokretne police. Rad se odvija u tri smene u proseku po 6 radnika u smeni.

Rezultati ispitivanja radne sredine

Ispitivani su uslovi rada u dvorištu, mlinu i odeljenju briketiranja. U mlinu, koji je smešten u prostoriji veličine 10 x 8 x 4 m, sirovina se melje i ručno presejava. Prostorija je prekrivena direktno krovom od crepa, trošna je i ima dobru prirodnu ventilaciju. Posao se obavlja povremeno u toku radnog vremena, najviše se melje u prepodnevnoj smeni.

U odeljenju briketiranja ferosilicijuma, koje se nalazi u prizemnoj zgradi, u prostoriji veličine 12 x 6 x 2,5 m meša se, razmerava i briketira ferosilicijum. Prostorija ima jedna vrata koja vode direktno na dvorište i dva manja prozora, što služe za provetravanje prostorija. Veštačka ventilacija nije bila sprovedena. U prostoriji su smeštene vreće sa mlevnim ferosilicijumom, mehanička mešalica, dve vage i dve prese za pravljenje briketa i pokretne police za slaganje briketa.

Spoljne temperature u tom periodu bile su dosta niske, tako da se nisu otvarali prozori i vrata. Kritičnog dana kada je došlo do trovanja, bila je gusta magla, što je uticalo na to da su radnici manje izlazili napolje. Radni zadatak odeljenja bio je velik, pa je rad bio intenzivniji, a time sigurno i prisustvo cijanovodonika veće. Saobraćaj između odeljenja je bio manji, pa i prirodno provetravanje slabije.

Prvog dana ispitivanja (3. 3. 1975) spoljna temperatura se kretala od 8°C ujutro do 15°C u 13 časova. Dan je bio vedar i sunčan, a zbog potreba ispitivanja stvoreni su približno isti uslovi rada kakvi su vladali prilikom pojave oboljenja, tako što nisu otvarana vrata, čime je izostalo prirodno provjetranje radne prostorije, a i intenzitet rada je bio isti.

Prilikom prvog ispitivanja nađen je ugljendioksid u vrlo malim količinama (150 ppm), prisustvo amonijaka u tragovima, što je sve daleko ispod MDK (8). Prisustvo ugljenmonoksida i sumpordioksida nije dokazano. Dokazano je prisustvo cijanovodonika u količinama od 20 do 30 ppm, a to su vrednosti koje više puta prelaze MDK.

Nakon preduzetih mera tehničke zaštite, ispitivanje je ponovljeno u izmenjenim uslovima, ali je prisustvo cijanovodika u radnoj atmosferi ponovo dokazano.

Na tablici 1. prikazani su rezultati ispitivanja cijanovodonika u radnoj atmosferi, na različitim mestima u raznim vremenskim intervalima i kod različitih radnih operacija. Iz tablice se vidi da je prisustvo HCN dokazano u vazduhu iznad sirovine u mlinu u koncentracijama od 20 ppm, pa čak i iznad naslaga sirovine u dvorištu u koncentracijama od 0,75 ppm. Koncentracije HCN u atmosferi odeljenja briketiranja iznosile su do 30 ppm na radnim mestima neposrednog rada sa ferosilicijumom, dok su na udaljenosti od 2 do 3 m od izvora iznosile 15 ppm. Koncentra-

Tablica 1.

Prikaz nađenih koncentracija HCN u radnoj atmosferi (u ppm)

Mesto uzimanja uzorka	Vreme uzimanja uzoraka						1. 7. 1975. 10h
	3. 3. 1975.		14. 3. 1975.		24. 3. 1975.		
	10h	13h	10h	13h	10h	13h	
U krugu poduzeća gde se sirovina nalazi					0,75	u tragu	
Mlin za mlevenje: mlevena sirovina					20	20	2,5
Mlin za mlevenje: pri presejavanju manjih količina sirovina						10	
Punjenje vreća						5	
Odeljenje briketiranja: kod mešalice	25	25	4	4		10	2,5
kod preše	15	20	1	1,5	1	2	3
kod kolica	30	30	5-6		10	8	2,5
Na sredini odeljenja	15	15-20			1	2	0,5
Odeljenje za lagerovanje briketa:							
hlađenje briketa						8	
pakovanje briketa						2	

cije HCN u atmosferi su bile različite prilikom različitih radnih operacija i zavisile su od količine materijala i vrste rada sa njim. Tako su se koncentracije u mlinu kretala do 20 ppm prilikom mlevenja i presejavanja, ali su se smanjile na 1 do 2 ppm, već nakon nekoliko minuta mirovanja naslaga ferosilicijuma u sitnim zrnima. Te brze promene koncentracije cijanovodonika uočene su i prilikom mešanja praha ferosilicijuma u mešalici. Povećale bi se kod mešanja i smanjivale nakon mirovanja.

Sve nađene vrednosti HCN u radnoj atmosferi su nekoliko puta prelazile dopuštene vrednosti prema važećem Jugoslavenskom standardu (MDK je 0,27 ppm ili 0,3 mg/m³ vazduha) (8).

Rezultati ispitivanja uzoraka sirovine — ferosilicijuma, feromangana i vodenog stakla

Ispitivanja sirovina ferosilicijuma, feromangana i vodenog stakla, koja je izvršila stručna ustanova tehničkog smera, nisu dala rezultate koji bi ukazivali na mogućnost prisustva cijanovodonika u radnoj atmosferi. Ispitivanjem je dokazan sastav i procentualni odnos pojedinih elemenata u sirovini. Cijanidi (CN) nisu dokazani ni u jednom materijalu, ali ugljenik (C) zastupljen je sa 0,24 procenta. I stručni nalazi radnih organizacija proizvođača sirovine ferosilicijuma i feromangana bili su kategorični u tvrdnji da je prisustvo cijanovodonika u radnoj atmosferi nemoguće. Tek u oktobru mesecu 1975. godine jedan od proizvođača sirovine potvrđuje pojavu cijanovodonika u radnoj atmosferi. Prema tom nalazu HCN se pojavljuje prilikom mlevenja svakog ferosilicijuma, a ne samo njihovog, naročito u vlažnom stanju.

Rezultati ispitivanja obolelih radnika

Rezultati epidemiološke ankete su pokazali da su se simptomi oboljenja pojavili kod svih 12 radnika koji su radili u popodnevnoj i noćnoj smeni u odeljenju briketiranja ferosilicijuma. U anamnestičkim podacima nije bilo indicija koje bi ukazivale na intoksikaciju hranom, te se pojava mogla tumačiti samo kao posledica dejstva nekog faktora radne sredine.

Tegobe su počele nakon 4—6 sati rada sa bolovima u želucu, sa mučninom, gađenjem, povraćanjem, glavoboljom, malaksalošću, nesigurnošću u nogama, sa osećanjem opijenosti i opšte slabosti. Radnici koji su radili u popodnevnoj smeni sa jače izraženim tegobama potražili su lekarsku pomoć, dok su oni sa slabije izraženim smetnjama otišli kućama. A svi oni koji su radili u noćnoj smeni javili su se dežurnom lekaru za pomoć. Radnici su uzimali uobičajenu svakodnevnu hranu, kao i ostali radnici i ukućani, koji nisu imali nikakvih tegoba.

Ukupno je pregledano 12 radnika iz odeljenja briketiranja i 2 iz mlina. Starost pregledanih kretala se od 19 do 56 godina, u proseku 34,6 godina, pretežno nekvalifikovanih radnika. Dužina radnog saža u odeljenju briketiranja ferosilicijuma kretala se od mesec dana pa do 3 godine, koliko se do tada radila ta vrsta posla u radnoj organizaciji. Prosečni ukupni radni staž iznosi 8 godina. U grupi radnika koji su se razboleli bila su samo 3 radnika koja su ranije bolovala od drugih bolesti, ostali su bili zdravi ljudi. Najčešći simptomi oboljenja su bili: glavobolja u 10 slučajeva, malaksalost 10, bolovi u stomaku sa povraćanjem 9, mučnina 6, gubitak apetita 4, suvoća u ustima 3, žeđ 3, osećaj pospanosti i opijenosti 2. Pečenje u očima sa suzenjem, smetnje sa vidom, znojenje i nestašica vazduha pojavljivali su se u pojedinačnim slučajevima. Osećaj mučnine i gubitak apetita javljao se kod nekolicine radnika već i ranije, kada su radili u popodnevnoj smeni. Sprovedeno je simptomatsko lečenje, a ishod lečenja je bio povoljan kod svih zbog blage forme trovanja.

DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

Cijanovodonik je od davnina poznat kao veoma jak protoplazmatski otrov koji se izvanrednim afinitetom vezuje za trovalentno gvožđe fermenta citohromoksidaze (tzv. žuti disanje ferment) i na taj način sprečava oksidativne procese u ćelijama i dovodi do tkivne hipoksije i anoksije. Ovim procesom u prvom redu su pogođene ćelije centralnog nervnog sistema (1—3). Sa velikim afinitetom vezuje se za methemoglobin i sa njim stvara relativno lako toksičan cijanmethemoglobin. Ta činjenica se koristi u terapijske svrhe pa se u cilju lečenja trovanja cijanovodonikom daje amil nitrat ili natrijev nitrat, koji stvaraju cijanmethemoglobin u organizmu, uz istovremeno intravensko davanje natrijum tiosulfata, kako bi se u prisustvu fermenta rodanaze pretvorio u netoksične tiocijanate — rodanide (9).

Najpoznatija su akutna trovanja i to kriminalna, samoubilačka i zadesna. Ređa su profesionalna trovanja ali pretežno samo kod profesionalnih trovanja su poznati slučajevi sa povoljnim ishodom. U našoj literaturi je mali broj opisanih slučajeva trovanja cijanovodonikom i njegovim jedinjenjima sa povoljnim ishodom (1, 4, 10). U dostupnoj stručnoj literaturi, kako domaćoj tako i inostranoj, nismo našli saopštenje o profesionalnom trovanju radnika u procesu briketiranja ferosilicijuma i feromangana. Broj profesionalnih trovanja cijanovodonikom verovatno je mnogo veći, no što je poznato, iz prostog razloga što je teško otkriti lake slučajeve trovanja.

Simptomi trovanja i njegova težina zavise od koncentracije udahnutog gasa odnosno od količine cijanida, njegovog hemijskog oblika i agregatnog stanja unetog otrova u organizam, bilo putem inhalacije, ingestijom ili apsorbovanog preko kože. Smrtonosna doza cijanovodonika zavisi od koncentracije i vremena ekspozicije. Doza od 0,05 g ili koncentracije od 3000 ppm prouzrokuju trenutnu smrt. Opasnost po život nastaje već pri koncentracijama većim od 100 ppm pri viščasovnoj ekspoziciji. Laki simptomi trovanja pojavljuju se nakon viščasovne ekspozicije koncentracijama od 20 do 40 ppm kakve smo našli i mi u radnoj atmosferi (2,4).

Simptomatologija trovanja cijanovodonikom grupe radnika izloženih uticaju uslova rada na radnom mestu briketiranja ferosilicijuma bila je putokaz u otkrivanju cijanovodonika u radnoj atmosferi.

U dosad poznatim činjenicama o svojstvima sirovine — ferosilicijuma i feromangana, tehnologije briketiranja te sirovine, mogućnost prisustva cijanovodonika u radnoj atmosferi nije bila poznata. U traganju za poreklom HCN koje bi objašnjavalo prisustvo HCN u radnoj atmosferi, a kojeg nema u prvobitnim sastojcima sirovine, sačinjena je pretpostavka koja objašnjava prisustvo HCN u radnoj atmosferi prilikom rada sa ferosilicijumom. Činjenica da se ferosilicijum dobija spajanjem opiljaka gvožđa sa peskom na temperaturi od 2000°C, kao i činjenica da se kod »cementiranja«, gde se gvožđe zagreva u prisustvu ugljenika i azotnih materija, stvaraju i cijanova jedinjenja (1) i da je cijanovodo-

nik prisutan u gasovima visokih peći, poslužila je kao polazna tačka. Do nastajanja cijanidnih soli ili cijanovodonika verovatno dolazi prilikom spajanja opiljaka gvožđa i peska na temperaturi 2 000°C u prisustvu azota iz vazduha i ugljenika grafitnih elektroda i ugljenika koji se nalazi kao primesa sirovini. Tako stvoreni HCN isparava i nalazi se u gasovima visokih peći, a delomično se nalazi pomešan u samoj vreloj masi ferosilicijuma. U toku hlađenja površina grumenja ferosilicijuma i feromangana se hladi brže no unutrašnji delovi, pa skrama koja se stvori na površini zarobljava preostale soli cijanida ili HCN u unutrašnjim delovima inače porozne mase. Pod dejstvom vlage i ugljen dioksida iz vazduha oslobađa se HCN, a mlevenjem se ferosilicijum usitni i stvore se velike površine materijala, pa je oslobođenje HCN olakšano.

Koncentracije HCN izmerene u različitim fazama tehnološkog postupka govore tome u prilog.

Nađene koncentracije cijanovodonika su najveće prilikom mlevenja i presavijanja ferosilicijuma u mlinu, prilikom presipavanja usitnjenog materijala i mešanja u mešalici. Koncentracije iznad usitnjenog materijala u mirovanju se brzo smanjuju. Ponovo se povećavaju iznad briкета kada u njima počinje zagrevanje zbog egzotermne reakcije, a te povećane temperature ubrzavaju isparavanje preostalog cijanovodonika.

Pojava trovanja bila je povod za otkrivanje prisustva cijanovodonika u radnoj atmosferi u tehnologiji briketiranja ferosilicijuma i feromangana u ispitivanoj radnoj organizaciji. Tek splet faktora kao što su loši meteorološki uslovi — hladnoća, magla, niski barometarski pritisak, nedovoljna prirodna ventilacija pogoršana zbog meteoroloških uslova, intenzivnijeg rada u popodnevnoj smeni, a bez veštačke ventilacije stvorio je uslove u kojima su koncentracije cijanovodonika dostigle koncentracije oko 30 ppm, verovatno i više, što je bilo dovoljno da kod višečasovne ekspozicije dođe do pojave lakšeg oblika akutnog trovanja.

Oblik trovanja je bio lakog stepena, pa je ishod bio povoljan i bez specifične terapije.

Od pojave trovanja do identifikacije toksičnog agensa i sprovođenja kliničko-laboratorijskog ispitivanja radnika prošao je bio vremenski interval od sedam dana, pa se cijanovodonik i metaboliti u serumu, urinu ili pljuvački nisu mogli dokazati.

Postoji verovatnoća da su i ranije pojave slabosti i sličnih smetnji većeg broja zaposlenih u odeljenju briketiranja bili u stvari lakši oblici trovanja, koji nisu bili prepoznati kao takvi. Iskustvo iz ovog rada ukazuje na neophodnost saradnje tehnologa i stručnjaka medicine rada i potrebu dobrog poznavanja tehnološkog procesa i intermedijarnih produkata, koji mogu biti opasni po zdravlje radnika, iako ni sirovina, ni finalni proizvodi to nisu. Potrebno je praćenje morbiditeta u poređenju sa uslovima rada i štetnim agensima u radnoj sredini, kao i timsko ispitivanje mogućih štetnih noksi, naročito pri uvođenju novih materija u tehnološkom procesu.

Literatura

1. *Mokranjac M.*: Toksikološka hemija, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva Srbije, Beograd, 1973.
2. *Monov A.*: Klinička toksikologija, »Medicina i fiskultura«, Sofija, 1972.
3. *Hamilton, A. Hardy, H. L.*: Industrial toxicology, third Edition, Publishing Sciences Group, Inc., Acton, Massachusetts, 1974.
4. *Đuričić, I. Savičević, M.*: Medicina rada, Medicinska knjiga, Beograd-Zagreb, 1966.
5. *Čremošnik-Pajić, P.*: Zdrav. zaštita, br. 10 (1975) 52.
6. Operating Instructions, Dräger Tube Hydrocyanic Acid, in Gebrauchsanweisung, pp. 234—257, June 1970, Drägerwerk Heinr. & Bernh. Dräger, Lubeck.
7. *Cupples, H. L.*: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 5 (1933) 50.
8. Jugoslavenski zavod za standardizaciju: JUS Z. BO. 001, objavljen u »Slistu SFRJ« br. 35/71.
9. *Majdevac, M., Šovljanski, R., Kapamadžija, B.*: Arh. hig. rada, 26 (1975) 151.
10. *Radonić, M. Dimnik, R.*: Arh. hig. rada, 6 (195) 143.

Summary

OCCUPATIONAL POISONING WITH NITROGEN CYANIDE IN THE PROCESS OF FERROSILICIUM BRIQUETTING

Twelve cases of nitrogen cyanide poisoning in a ferrosilicium and ferromanganese briquetting works are described. The poisoning happened in such conditions of the technological process in which the occurrence of nitrogen cyanide could not have been expected. Symptoms of poisoning indicated a possible existence of nitrogen cyanide in the working atmosphere. Nitrogen cyanide poisoning was a consequence of unfavourable factors in the process of production and pointed to a possible presence of nitrogen cyanide in the technological process of ferrosilicium briquetting which had not been known before. The authors emphasize the need for thorough knowledge of the technological process, and point out that a cooperation of technologists and occupational health experts as well as a follow-up of working conditions and workers' morbidity are essential. Team investigations of possible harmful noxae in the working atmosphere, particularly when new substances are introduced into the technological process are recommended.

*Institute for Occupational Health,
Institute for Health Protection, Novi Sad*

*Received for publication
June 2, 1976.*