

## PROFESIONALNA OŠTEĆENJA PRI IZRADI CINKTETRAOKSIKROMATA

M. KOCIJANČIČ

*Dispanzer za medicino dela,*

*Zavod za zdravstveno varstvo, Kranj*

*(Primljeno 1. X 1966)*

Opisane su kemijske i tehničke karakteristike još uvijek malo poznatog i upotrebljavanog kromnog pigmenta cinktetraoksikromata –  $ZnCrO_4 \cdot 4 Zn(OH)_2$ . Zbog odličnog antikorozijskog djelovanja taj spoj se već upotrebljava kao »reakcijski premaz« (»wash primer«) za metale. U prvom redu za zaštitu brodskih trupova od štetne morske flore i faune. Usvojeni tehnološki postupak za izradu cinktetraoksikromata u jednoj našoj kemijskoj tvornici u zaključnoj je fazi premalo hermetiziran te dolazi do pojave prašine tog pigmenta u radnoj prostoriji iznad maksimalno dopuštene koncentracije. Radnici koji rade na tom poslu imaju naznačene subjektivne tegobe i objektivne lokalne promjene, karakteristične za ekspoziciju kromovim spojevima, iako je grupa radnika malena, a vrijeme ekspozicije kratko. Budući da se očekuje porast proizvodnje i potrošnje cinktetraoksikromata, potrebno je već sada izvršiti sve potrebne mjere tehničke i medicinske prevencije.

Cinktetraoksikromat ili cinkov hidroksikromat –  $ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2$  je bazični kromat, poznat u svijetu tek od drugoga svjetskog rata. Od 1948. godine je postao tehnički važan i poznat kao odličan antikorozijski pigment, jer služi kao osnovna sirovina za izradu zaštitnih premaza koje poznajemo pod imenom »reakcijski premazi« ili »wash primeri« (1).

Ti se premazi mogu osobito dobro upotrebljavati za antikorozijsku zaštitu lakih metala, a zbog svoje otrovnosti (u slanoj vodi se oslobađa otrovni  $CrO_3$ ) za floru i faunu mora osobito su prikladni za zaštitu trupova metalnih plovniha objekata. Bazični cinkov kromat je vezan u »reakcijskim premazima« na polivinilbutirol, toluol, isopropil alkohol i fosforu kiselinu u količini do 10% (1, 2).

Pored osnovne sirovine za izradu »reakcijskih premaza« cinktetraoksikromat se upotrebljava, kao i ostale kromove boje, za izradu različitih suhih i uljanih boja, iako se to događa rjeđe jer je osnovna sirovina vrlo skupa. Boje koje sadržavaju cinktetraoksikromat odlikuju se od po-

znatih kromovih boja (Zn-kromat, Pb-kromat, BaK-kromat) po netopljivosti u vodi i po čistoći, tj. ne sadržavaju ione koji bi ubrzali koroziju pri nastanku »lokalnih elemenata« ili »galvanskih članaka«.

U Evropi su veći proizvođači cinktetraoksikromata samo 3 tvornice – po jedna u Holandiji, SR Njemačkoj i Mađarskoj. Od 1956. godine je jedini proizvođač te sirovine u SFR Jugoslaviji tvornica u kojoj ovim člankom opisujemo mogućnost nastanka profesionalnih oštećenja pri izradi cinktetraoksikromata. Godišnja proizvodnja je zbog relativne skupoće i nezainteresiranosti tržišta u početku bila mala (10–15 t), ali je sada u stalnom porastu i dostiže 60–80 t proizvodne sirovine.

#### TEHNOLOŠKI POSTUPAK I RADNI UVJETI

Bazični cinkov kromat se u ovoj tvornici proizvodi iz kromove kiseline i suspenzije cinkova oksida. U svijetu se on proizvodi i iz natrijeva bikromata, cinkova oksida i sumporne kiseline. U oba postupka se po reakciji izlučuje u vodi skoro netopljiv zlatnožuti pigment – cinktetraoksikromat. Pigment je jako otrovan. Sadržava oko 70% ZnO i 18% CrO<sub>3</sub>; ostalo su nereaktivne supstancije. Vlaga je minimalna (0,50%), a tvornica jamči da sirovina nema ostalih reaktivnih onečišćenja, u prvom redu SO<sub>4</sub> iona.

U odvojenim posudama se prvo pripremi vrlo razrijeđena otopina kromove kiseline i priredi suspenzija cinkova oksida. Na to se u potpuno automatiziranom i hermetiziranom postupku vrši spajanje obiju pripremljenih reakcijskih komponenata i obaranje vodene suspenzije pigmenta cinktetraoksikromata. Preko posebnog rotacijskog filtra potpuno se automatizirano i hermetizirano vrši odvajanje vode od pigmenta pri čemu se na filtru izdvoji »pogača« pigmenta sa oko 70% vlage. Ona se pasira, nanosi na kružni trak za sušenje, suši u komori dovođenjem toplotnog zraka, melje i konačno kao gotova sirovina nasipa i pakuje u papirne vreće. Taj posljednji dio tehnološkog postupka (sušenje, mljevenje i embalaža-pakovanje) je doduše vrlo dobro automatiziran, ali ne i hermetiziran, pa se pri tom razvija prah cinktetraoksikromata u zraku prostorije.

Koncentracije prašnih čestica u radnim prostorijama smo mjerili konimetrijskom i gravimetrijskom metodom. Pri tom smo upotrijebili koniometar firme Carl Zeiss i sedimentacijske komore (3). Koniometrijski uzorci prašine su bili uzeti u radnim prostorijama gdje se vrši sušenje, mljevenje i embaliranje cinktetraoksikromata na radnim mjestima gdje se radnici najviše zadržavaju, i to u visini glave zaposlenih radnika. Za brojenje je upotrijebljen postupak što ga preporučuje proizvođač konimetra. Rezultate smo upoređivali sa standardom JUS Z.BO. 001 – 1964.

Koniometrijska mjerenja prašine su nam pokazala da je najveća količina prašnih čestica u 1 ccm u prostoriji za punjenje vreća s pigmentom, do 2040 svih prašnih čestica u 1 ccm. U istim prostorijama smo gravimetrijskom metodom dobili vrijednosti do 1,18 mg na m<sup>2</sup> sedimentacijske površine u jednoj radnoj smjeni.

Izmjerene količine prašine prekoračuju maksimalno dopuštene količine čak i za inertni prah, a ne samo za prašinu kojoj je najglavniji sastav cinktetraoksikromat sa 18% CrO<sub>3</sub>.

U kemijskoj literaturi je cinktetraoksikromat ponegdje naveden (1), ali su svagdje izostavljene njegove detaljne fizikalne, kemijske i toksikološke osobine. Ipak je, s obzirom na sadržinu CrO<sub>3</sub> i na poznati učinak na morsku floru i faunu, tehnolog tvornice (2) računao na mogućnost štetnog djelovanja pigmenta na zdravlje zaposlenih radnika pri njegovoj proizvodnji. Zato radnici na tom radnom mjestu nose radnu odjeću, pregaču, rukavice, a pri nekim radnim operacijama (vaganje CrO<sub>3</sub>, istresanje CrO<sub>3</sub> u posudu s vodom, punjenje i vaganje vreća s pigmentom) i respirator. U internom pravilniku poduzeća su ta lična zaštitna sredstva obavezna, ali je upotreba respiratora ipak često zanemarena.

#### REZULTATI PREGLEDA RADNIKA

Liječnički je pregledano svih 5 radnika koji su u posljednje 3 godine radili na opisanom radnom mjestu. Njihova cjelokupna ekspozicija prašini cinktetraoksikromata u tom vremenu jako varira, kao što je jako varirala i količinska proizvodnja te sirovine. Efektivni radni dan pregledanih radnika na opisanom radnom mjestu iznosi oko 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> sati, a na intenzivno udisavanje prašine cinktetraoksikromata otpada <sup>1</sup>/<sub>3</sub> do <sup>1</sup>/<sub>2</sub> efektivnog radnog vremena.

Od *subjektivnih tegoba* radnika su najvažnije krvarenje iz nosa i pojava krasta u nosu. Krvarenje iz nosa nema karakter epistakse, već se pokazuje povremeno kao crvenkasto obojen nosni sekret pri usekivanju. Kraste u nosu opažaju radnici samo ako su one lokalizirane pri samom vanjskom otvoru nosa, najčešće slučajno. Oba ta znaka prati osjećaj »suhog nosa«, a katkad i osjećaj »suhog grla«.

*Objektivno* smo kod svih pregledanih radnika našli hiperemičnu sluznicu u nosu s atrofičnom sluznicom u predjelu nosnog septuma. Ta atrofična sluznica na septumu je bila uvijek blijeda i mjestimično pokrivena naslagama i krastama iz stvrdnute krvi i stvrdnutog nosnog sekreta. Ni kod jednog pregledanog radnika nismo našli specifične perforacije nosnog septuma. Isto tako nismo našli defekte ili upale sluznice očiju i ždrijela, ni bilo kakve promjene na zubima i jeziku, kao što je to opisano u stručnoj literaturi (4, 5, 6, 7). Nijedan od pregledanih radnika nije imao subjektivnih tegoba ni objektivnih znakova po kojima bismo posumnjali na kromovu enteropatiju, hepatopatiju ili nefropatiju, koje su takođe opisane u stručnoj literaturi (4, 5, 6, 7). Laboratorijske

pretrage krvi i urina te hepatogram bili su kod svih pregledanih radnika bez osobitosti. Isto tako nismo našli nikakvih sumnjivih rendgenoloških promjena na plućima.

Zanimljivo je napomenuti da je svih 5 pregledanih radnika imalo promjene na *koži ruku*. Koža na dorzumu šake bila je suha, a na dlanovima stanjena, raspucana i žuto-smeđe obojena. Do tih promjena došlo je poslije 2-3 mjeseca rada na opisanom radnom mjestu i nestajale su 1-2 mjeseca poslije prestanka rada. Inače na koži ruku nismo našli ekcematoznih promjena ni ulceracija, ali pri tom moramo napomenuti da je sam radni postupak takav, da ne uzrokuje mikrotraumatske promjene na koži ruku, koje obično favoriziraju ulceracije i ekcematozne promjene kože uzrokovane kromovim spojevima.

#### DISKUSIJA I ZAKLJUČCI

Poznavajući toksičnost kromovih spojeva općenito i posebno  $\text{CrO}_3$ , kojega je u pigmentu cinktetraoksikromata oko 18%, tehnološka služba i služba zaštite na radu su predvidjele u svojem pravilniku upotrebu ličnih zaštitnih sredstava pri izradi te sirovine. Usprkos zaštitnim mjerama kao što su obavezno nošenje radne odjeće, pregače, rukavica i respiratora, kod svih smo 5 pregledanih eksponiranih radnika našli početne promjene na sluznici nosnog septuma, koje su karakteristične za specifično iritativno djelovanje kromovih spojeva.

Zato rad pri izradi cinktetraoksikromata prema sadašnjem tehnološkom postupku možemo s velikom vjerojatnošću klasificirati kao *opasno zanimanje* po zdravlje eksponiranih radnika. Da te promjene nisu većeg stupnja valja u prvom redu zahvaliti već poduzetim mjerama lične zaštite radnika, malom obimu proizvodnje i kratkom vremenu ekspozicije. Djelomično je blagoj kliničkoj slici eksponiranih radnika uzrok i relativno mala količina  $\text{CrO}_3$  u pigmentu, jer kod drugih u industriji često upotrebljivanih kromovih spojeva, kao što su natrijev bikromat i amonijev bikromat, količina  $\text{CrO}_3$  iznosi oko 60-70%.

Budući da se očekuje stalno povišenje proizvodnje cinktetraoksikromata, i to paralelno s većim brojem zaposlenih, potrebno je već sada poduzeti neke preventivne mjere za sprečavanje eventualnih težih posljedica pri ovom radu.

*Tehnička prevencija* mora težiti za tim da se spriječi nastanak i širenje prašine cinktetraoksikromata i njegovo lokalno i, vjerojatno, u perspektivi čak i sistematsko djelovanje na zdravlje zaposlenih radnika. To se idealno može izvesti samo s boljom hermetizacijom i ventilacijom posljednjeg dijela tehnološkog postupka, tj. sušenja, mljevenja i embaliranja. Taj dio se, na žalost, ne može provesti kao »mokri postupak« (7). Do pravilne izvedbe hermetizacije i ventilacije mora radnik upotrebljavati, osobito pri punjenju vreće pigmentom, respirator s filtrom, koji se mora redovno mijenjati, a koji je deklariran da zadržava

i neutralizira kromov prah. Obavezno je spriječiti svaki dodir kože s cinktetraoksikromatom, i u tu svrhu radnici moraju imati protivprašnu odjeću, pregače, visoku obuću ili čizme te bezprijekorne rukavice.

Osnova *medicinske prevencije* prije stupanja na rad i za trajanja rada na tom radnom mjestu moraju biti valjano izvršeni prvi i periodični pregledi radnika. Osobito je važno da su pregledi izvršeni u pravilnom opsegu, da ih vrši liječnik-specijalist za medicinu rada i da se, prema potrebi, konzultiraju otorinolaringolog, dermatolog i pulmolog. Za predviđeni rad na radnom mjestu gdje se očekuje rizik ekspozicije kromovim spojevima treba imati na umu čitav niz medicinskih kontraindikacija kao što su:

- a) bolesti nosne sluznice – kronični, u prvom redu atrofični rinitis, ozena, sikoza nosne sluznice, polipi u nosu;
- b) malformacije nosnog septuma – u prvom redu izražena devijacija septuma;
- c) kronične upale paranazalnih sinusa;
- d) kronični faringitisi, laringitisi i stenozе grla, bez obzira na etiologiju;
- e) kronične bolesti zaštitnog aparata oka;
- f) kronične bolesti respiratornog aparata s recidivima (bronhitis, astma);
- g) plućna tuberkuloza (i neaktivni oblici);
- h) kronične enteropatije, hepatopatije i nefropatije;
- i) ekcem i druge kronične afekcije kože (bez obzira na etiologiju, čak i samo suspektni ekcem u ličnoj anamnezi);
- j) omladina, žene u drugom stanju i dojilje.

U literaturi je opisano (4) da su ljudi svijetle puti osobito skloni afekcijama kože kromovim spojevima. Smatra se da je evolucija raka pluća uzrokovana kromovim spojevima prilično duga, pa neki autori preporučuju da se pri radovima gdje postoji ta rizičnost zaposle radnici stariji od 35 godina.

*Terapija* opisanih promjena na sluznici nosa je ujedno i prevencija eventualnih narednih perforacija nosnog septuma. U tu svrhu je potrebna terapijska i profilaktična primjena 10% CaNa<sub>2</sub> EDTA masti za nos (5, 7), koju treba aplicirati u unutrašnjost nosa i tačno pokriti ugroženu ili već oštećenu sluznicu, a to nije uvijek lako.

Eventualno toksično lokalno i sistemsko djelovanje cinktetraoksikromata na radnike koji rade s »reakcijskim premazima« ne treba očekivati, jer su oni u tekućem stanju i imaju relativno male količine čistog CrO<sub>3</sub>, koji se oslobađa tek u slanoj vodi. Ostali opisani spojevi, koji su glavni i aktivni sastavni dijelovi »reakcijskih premaza«, poznati su industrijski otrovi. Ali, kao i uvijek kod kromovih spojeva, može i taj pigment djelovati kao alergen na kožu, pa to mora imati na umu zdravstvena i higijensko-tehnička služba brodogradilišta i remontnih plovniha objekata.

*Literatura*

1. *Römpp, H.*: Chemie Lexikon, IV izd., Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1958.
2. *Ravnik-Kajfež, J.*: Proizvodnja cinktetraoksikromata, Diplomski naloga Fakulteta za kemiju, Univerza v Ljubljani, Ljubljana 1956.
3. *Urhadinović, M.*: Priručnik za mikroklimatska merenja i merenja prašine u vazduhu, Biblioteka Higijenskog instituta NR Srbije, Beograd, 1959.
4. *Đuričić, J., Kesić, B., Savićević, M.* i suradnici: Medicina rada, Medicinska knjiga, Beograd-Zagreb, 1966.
5. *Moeschlin, S.*: Klinik und Therapie der Vergiftungen, Georg Thieme, Stuttgart, 1964.
6. *Simonin, C.*: Médecine du travail. Librairie Maloine, Paris, 1956.
7. *Šarić, M., Majić-Prpić, D., Beritić, T.*: Patologija rada, Panorama, Zagreb, 1965

*Summary*OCCUPATIONAL INJURIES IN THE PRODUCTION  
OF ZINC TETRAOXY-CHROMATE

Chemical and physical characteristics of a chromium pigment - zinc tetraoxy-chromate  $ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$  - are described. For its excellent anticorrosive effect the compound is used as a protective coating - »wash primer« for metals, chiefly for protecting the hull of a ship from noxious effects of sea flora and fauna. The technological process of zinc tetraoxy-chromate production in a Yugoslav chemical works which was not carried out under sufficiently hermetic conditions in its final stage resulted in the occurrence of zinc tetraoxy-chromate dust in the working environment exceeding maximum permissible concentration. In spite of short duration of exposure the exposed workers complained of subjective troubles and showed objective local changes characteristic of exposure to chromium compounds. As an increase in the production and application of zinc tetraoxy-chromate is to be expected it is necessary to undertake immediate measures of technical and medical prevention.

*Centre of Industrial Medicine,  
Institute of Public Health, Kranj*

*Received for publication  
October 1, 1966*