

Arh. hig. rada, 17 (1966) 309.

## OCJENA EKSPOZICIJE OLOVU PRI PRERADI POLIVINILA I PRIJEDLOG ZAŠTITNIH MJERA

V. SMOLČIĆ

*Zavod za zaštitu zdravlja, Split*

*(Primljeno 2. XI 1965)*

Opisan je postupak uzimanja uzoraka zraka kao i metodika određivanja olova u tim uzorcima. Uzorak prašine koja sadržava olovo spaljen je kod 500° C, zatim istaložen kao olovni kromat, a nakon otapanja taloga u solnoj kiselini vezani kromat je određen difenilkarbazidom fotokolorimetrijski.

U radu su zatim izneseni rezultati ispitivanja olova u atmosferi kod različitih tehnoloških operacija pri preradi PVC-a u tri tvornice za preradu plastičnih masa na području Dalmacije. Skoro na svim radnim mjestima su nađene u atmosferi koncentracije olova, koje znatno prelaze maksimalno dopuštene.

Na kraju su dati prijedlozi za asanaciju radnih mjesta, i to kao najvažnije da olovne soli u prahu treba primjenjivati isključivo u obliku paste pomiješane s tekućim omekšivačem, kako bi se eliminiralo stvaranje prašine.

Olovo i olovni spojevi spadaju među veoma toksična i veoma raširena onečišćenja zraka. Olovo se može nalaziti u atmosferi u obliku dima, koji nastaje kondenzacijom olovnih para, a one se stvaraju isparivanjem olova kod visokih temperatura, ili kao prašina koja se stvara pri manipulaciji olovnim solima.

U tvornicama za preradu polivinilklorida radnici su izloženi prašini koja sadržava olovne soli. Te se soli dodavaju PVC-prahu kao stabilizatori, jer je sam, čist PVC-prah nestabilan prema toplini i svjetlosti, a naročito prema ultravioletnim zrakama. Po količini se kao stabilizator najviše upotrebljava dibazni olovni karbonat  $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ , a zatim dibazni olovni stearat  $2 \text{PbO} \cdot \text{Pb(C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO)}_2$ . Osim toga, rjeđe – i to za specijalne svrhe – upotrebljavaju se još i druge olovne soli (npr. olovni fosfit, ftalat, silikat i dr.), kao i soli odnosno sapuni raznih drugih metala (Ca, Ba, Mg, Zn, Cd, Sn itd.), i to stearati, ricinoleati, laurati, salicilati, zatim još neki organometalni i organski stabilizatori.

Od ostalih dodataka dodavaju se prahu PVC-a omekšivači, punila i pigmenti.

Prema tome, PVC-prah se nikad ne prerađuje sam, već se miješa s raznim dodacima. Količina tih dodataka ovisi o produktu koji se proizvodi.

Miješanje PVC-praha s dodacima je operacija koja prethodi preradi na dvovaljcima ili ekstruderima, a vrši se u tzv. mješačim komorama.

Mješaće komore su većinom posebne manje prostorije uz preradu, a u njima se vrši vaganje i miješanje. Nakon miješanja na miješalicama masa se ispušta u sanduke koji se kolicima odvođe u prostorije za preradu.

Na dvovaljcima se masa plastificira i dobiva se folija, koja se dalje prerađuje na kalanderima i ekstruderima. Prerada PVC-a na ekstruderima može se vršiti direktno iz praha (bez prethodne prerade na dvovaljcima), pa su u tom slučaju ekstruderi povezani sa tzv. dry-blend miješalicama.

Pri miješanju na miješalicama, zatim kod prerade na ekstruderima, a i u nekim slučajevima kod prerade na dvovaljcima, stvara se prašina, koja se uglavnom sastoji od PVC-praha, olovnog karbonata i olovnog stearata, magle omekšivača i punila. Svakako, najtoksičnija komponenta u toj prašini su olovne soli.

Da bismo ocijenili stupanj ekspozicije radnika, ispitivali smo koncentraciju olova u uzorcima atmosfere na radnim mjestima, na kojima se stvara prašina pri preradi polivinila. U tu svrhu smo razradili analitičku metodiku za određivanje olova taloženjem kao kromata i određivanjem pomoću difenilkarbazida, pa iznosimo tu metodiku određivanja kao i rezultate ispitivanja olova u atmosferi pri preradi polivinila.

## MATERIJAL I METODE

### *Uzimanje uzoraka*

Uzorci atmosfere radi ispitivanja olova uzimani su na filtrir-papiru (Whatman br. 1, plava vrpca), koji je bio izrezan u obliku kružnice odgovarajućeg promjera i postavljen između dva aluminijska držača s otvorom od 3–5 cm. Držać filtrir-papira bio je spojen preko PVC-cijevi s električnom pumpom.

Uzorci atmosfere, koji su uzimani u kraćem vremenskom periodu (od 30 min. do 2 sata), uzeti su brzinom od 7–10 l/min. električnom pumpom vlastite konstrukcije, a uzorci koji su uzeti u dužem vremenskom periodu (5–8 sati) uzimani su kontinuirano brzinom od oko 1 l/min. i to pomoću električnog pulzatora. Električna pumpa i pulzator opisani su već prije. (1)

### Analitička metoda

Određivanje olova vršili smo taloženjem olova kao olovnog kromata prema postupku opisanom u knjizi *Bihovske, Ginsburga i Hulizove* (2), uz neke modifikacije, pa taj postupak detaljnije iznosimo:

Pošto je uzorak uzet, filtrir-papir se pažljivo skine s aluminijskog držača i pohrani u plitku kutiju od plastike, koja se zatim stavi u hermetički zatvorenu staklenu posudu na dnu koje se nalazi silikagel.

Prema potrebi se može odrediti ukupna količina prašine u atmosferi, ako se najprije vagne kutija s praznim filtrir-papirom i zatim opet, nakon uzimanja uzorka te sušenja u eksikatoru od najmanje 48 sati.

U laboratoriju se filtrir-papir s uzorkom stavi u lončić za žarenje i spali u električnoj peći kod 500° C do bijelog pepela. Pepco se, uglavnom sastoji od smjese olovnog oksida i karbonata.\*

Pepco se otopi u oko 5 ml 4%-dušične kiseline uz blago grijanje, a zatim filtrira u manju zdjelicu za isparivanje te ispari na pješčanoj kupelji do suha. Zatim se doda oko 5 ml vode, ponovo ispari do suha i ostatak otopi u oko 5 ml acetatne smjese (1% Na-acetat i 0.5% octene kiseline) uz blago grijanje. Nakon toga se doda 1 ml 1%-kalijeve kromata i ostavi najmanje 30 min. (najbolje preko noći).

Talag olovnog kromata se filtrira uz vakuum, isprc dobro vodom, da se sav nevezani kromat odstrani, talog se zajedno s lijevkom prenese na mali impinger, otopi u 3 ml HCl (1 + 2) i ispere s malo vode.

Olovo se nakon otapanja u solnoj kiselini može odrediti jodometrijski. U tu svrhu se filtratu doda nekoliko kristalića kalijeve jodida i titrira sa 0.01 N natrijevim tiosulfatom uz škrob.

Filtracija male količine taloga olovnog kromata pravila nam je u početku prilične poteškoće, pa smo to riješili na slijedeći način:

Staklenu cijev dužine 10 cm, promjera oko 1 cm na jednom smo kraju dali proširiti u obliku lijevka, a na drugi kraj smo dali zataliti pločicu od sintrovanog stakla najveće poroznosti. Na pločicu tog lijevka smo položili 2-3 sloja filtrir-papira promjera 1 cm, pa nam je tako priređeni lijevak s filtrir-papirom poslužio za filtriranje i otapanje (uz vakuum) i vrlo male količine taloga.

Radi provjeravanja valjanosti metode, iz standardne otopine olovnog nitrata, koja je sadržavala 0.1 mg/ml olova, taložili smo olovo kao kromat, i prema naprijed navedenom postupku dobili rezultate prikazane u tablici 1.

Količina olova koja se na taj način može jodometrijski odrediti iznosi 0.1-3 mg Pb.

Ako otopina sadržava više od 3 mg Pb, stvara se prevelika količina taloga pa je filtracija na tako malom filtru neprikladna. Ako se u otopini nalazi manje od 0.1 mg Pb, rezultati jodometrijskog određivanja ne mogu se reproducirati s dovoljnom tačnošću.

Taloženjem olova s kromatom mogu se kvantitativno odijeliti i količine manje od 0.1 mg, ali onda za određivanje kromata vezanog za olovo treba upotrijebiti difenil-karbazid (3, 4).

\* Ako su u uzorcima prisutni i drugi metali, potrebno je nakon spaljivanja prašine odijeliti olovo od ostalih metala.

Tablica 1.

Uzeto Pb	Nađeno Pb
1 mg	0.98 mg
	1.02
	1.03
0.5 mg	0.51 mg
	0.508
	0.52
0.1 mg	0.089 mg
	0.096
	0.097

Filtrat se nakon otapanja olovnog kromata u solnoj kiselini prelije iz impingera u odmjernu tikvicu od 50 ml i dopuni vodom do oko 40 ml, doda 1 ml 1%-difenil-karbazida (u bezvodnoj octenoj kiselini), dopuni do oznake, promiješa i ostavi 30 min. Nakon toga se fotometriira uz zeleni filter (540 m $\mu$ ) u kivetu od 2 cm.

Ako se u uzorku nalazi više od 0.1 mg Pb, a to se može ocijeniti iz količine taloga, onda filtrat, nakon otapanja taloga u solnoj kiselini, treba razrijediti i u odmjernu tikvicu od 50 ml uzeti alikvotni dio, dodati solne kiseline do 3 ml i odrediti olovo s difenilkarbazidom kao što je naprijed spomenuto.

Najmanja količina olova, koja se prema našim ispitivanjima može ovim postupkom odrediti, iznosi oko 0.01 mg u 50 ml, odnosno u uzorku atmosfere. Prema tome, da bi se u zraku mogla dokazati koncentracija na nivou maksimalno dopuštene MDK (0.15 mg/m<sup>3</sup>), potrebno je uzeti uzorak zraka od najmanje 70 l.

Koncentracije olova se očitavaju iz baždarne krivulje, u kojoj je ordinata ekstinkcija, a apscisa koncentracija od 0.01–0.10 mg Pb u 50 ml.

#### PREGLED I DISKUSIJA REZULTATA

Određivanje olova u atmosferi vršeno je u tri tvornice za preradu plastičnih masa na području Dalmacije u toku 1964. godine.

Tehnološki proces prerade PVC-a je u svim tvornicama praktički isti, a vrši se prema prije opisanom postupku. U tablici 2 dani su podaci određivanja olova u prašini koja se stvara pri različitim tehnološkim operacijama, i to u mješačim komorama pri vaganju i radu miješalica i u preradi iznad dvovaljaka i ekstrudera. U tablici su dani podaci za broj određivanja, prosječni rezultati, raspon i frekvencija pojedinačnih rezultata unutar pojedinih granica.

Određivanje koncentracije olova u atmosferi tvornica za preradu plastičnih masa  
(Prosječni rezultati, raspon i frekvencija pojedinačnih rezultata)

Mjesto rada i radna operacija	Tvornica	Koncentracija olova u atmosferi [mg/m <sup>3</sup> ]			Frekvencija rezultata u granicama koncentracije [mg/m <sup>3</sup> ]						
		Broj uzoraka	Pro-sječno	Raspon	do 0.15	0.15—1	1—2	2—4	preko 4		
U MJEŠAČOJ KOMORI <i>Kod vage</i> vaganje Pb-soli	I	9	2.75	0.48—3.8		1	2	6			
	II	3	1.26	0.71—2.0		1	2				
	III	2	3.6	2.6—4.6				1	1		
	<i>Kod miješalice</i> Miješanje smjese za kablove	I	3	0.68	0.12—1.77	1	1				
		III	2	2.65	2.25—3.05			2			
		I	11	1.23	0.51—3.6	2	6	2	1		
		II	5	0.39	0.12—0.63		5				
		I	4	1.54	0.24—3.9		2	1	1		
		I	11	0.48	0.042—1.02	3	6	2			
	U PRERADI <i>Iznad dvovaljaka</i> prerada smjese za kablove za podolit za tvrde preradevine za vrijeme prekida rada između radnih operacija	III	2	0.35	0.28—0.42	1	1				
		<i>Po sredini prostorije</i> <i>Iznad ekstrudera</i> prerada granulata za tvrde preradevine po sredini prostorije	III	3	0.048	0.022—0.055	3				
			I	2	0.072	0.068—0.076	2				
II			4	0.06	0.012—0.09	4					
I			8	1.07	0.22—1.46		6	2			
Ukupan broj uzoraka Postotak		I	3	0.06	0.03—0.12	3					
		I	3	0.64	0.44—0.77	2	3				
		I	2	0.16	0.012—0.02	2					
			77			21	32	12	11	1	
			100%			27.4	41.5	15.7	14.3	1.3	

Iznijet ćemo neka zapažanja u vezi s uvjetima rada kod pojedinih tehnoloških operacija:

1. *Vaganje olovnih soli.* Olovne soli dolaze pakovane u vrećama od 25 kg, odakle ih radnik vadi ručno pomoću lopatice i stavlja na vagu, a nakon toga ih prenosi do miješalica (u istoj ili drugoj prostoriji) u kojima se miješaju zajedno s PVC-prahom, omekšivačem, eventualno punilom i bojom. Ta operacija je kratkotrajna (3–5 min.), ali se ponavlja više puta (6–12), već prema tome koliko se šarža priprema.

Pri vaganju stvara se prašina, koja se neko vrijeme zadržava u atmosferi, pa se ekspozicija radnika olovnoj prašini može procijeniti na 1.5–2 sata po smjeni, a koncentracije olova u atmosferi su veoma visoke (10–25 puta MDK). Budući da se vaganje obavlja ručno, primitivno i bez ikakvih zaštitnih sredstava, pripadaju ta radna mjesta među najopasnija s obzirom na mogućnost trovanja olovom.

2. *Kod rada na miješalicama* za vrijeme miješanja PVC-praha s dodacima najviše se prašine stvara pri ubacivanju olovnih soli i PVC-praha u miješalice i kod ispuštanja smjese u sanduke, dok se manja količina prašine stvara za vrijeme samog miješanja.

Kao što se iz rezultata vidi, u tvornici I stvara se relativno najmanje prašine pri miješanju smjese za kablove, jer ta smjesa sadržava najviše tekućeg omekšivača. Veća količina prašine stvara se pri miješanju smjese za podolit, a najviše prašine pri miješanju smjese za tvrde predevine, budući da ta smjesa sadržava minimalnu količinu omekšivača.

Međutim, rezultati određivanja olova u atmosferi variraju u dosta širokom rasponu, i to, vjerojatno, zbog toga što se u mješačkoj komori te tvornice nalaze tri miješalice koje su bile u pogonu naizmjenično ili istovremeno, tako da je za vrijeme uzimanja uzoraka postojao različiti broj izvora prašine. Rezultati, svakako, pokazuju da su koncentracije olova za vrijeme rada miješalica znatno iznad MDK. Pa i za vrijeme dužih prekida rada (između radnih operacija), koji su trajali 1–2 sata, koncentracije prelaze MDK, premda su nešto niže nego za vrijeme intenzivnog rada. To pokazuje da prašina u mješačkoj komori polako sedimentira i da su radnici praktički za cijelog radnog vremena izloženi koncentracijama olova iznad MDK.

U mješačkoj komori tvornice II, koja uglavnom proizvodi podolit, prosječne koncentracije olova u atmosferi su manje, jer se miješaju manje šarže samo na jednoj miješalici.

U tvornici III su pri miješanju smjese za kablove nađene u zraku velike količine olova, jer je poklopac miješalice veoma slabo zatvarao.

3. *Kod rada na dvovaljcima* pri ubacivanju smjese radi plastificiranja, ako se prerađuje smjesa za kablove i podolit, količine olova u zraku ne prelaze MDK, jer je ta smjesa djelomično žclirana i homogenizirana s omekšivačem na miješalicama u mješačkoj komori. To se vidi iz tablice, jer ni jedan od 9 ispitanih uzoraka nije prelazio MDK.

Pri preradi smjese za tvrde prerađevine na dvovaljcima stvara se prašina, pa su koncentracije olova u zraku iznad dvovaljaka prelazile MDK. Ista situacija je nađena iznad ekstrudera, pri proizvodnji granulata za tvrde prerađevine.

#### ZAKLJUČCI I PRIJEDLOG ZASTITNIH MJERA

Na osnovu iznesenih rezultata ispitivanja olova, može se zaključiti da postoji velika potencijalna opasnost trovanja olovom na svim radnim mjestima na kojima se prerađuju smjese PVC-a, koje praše, a koje sadržavaju olovne stabilizatore. Potrebno je, prema tome, što prije poduzeti zaštitne mjere da se postojeća situacija sanira.

Općenito se mogu poduzeti različite zaštitne mjere, ali pri tom treba, po mogućnosti, voditi računa o materijalnim mogućnostima tvornica, i to naročito manjih, a i o činjenici da mjere budu zaista efikasne i da se stvarno primjenjuju.

U tvornicama u kojima je vršeno ispitivanje ne postoji ni jedna efikasna tehnička mjera zaštite. HTZ služba je, doduše, stavila na raspolaganje radnicima respiratore za zaštitu od prašine, ali ih radnici praktički ne nose. To je donekle i razumljivo, jer bi ih trebali nositi kroz cijelo radno vrijeme, a to se općenito smatra neprikladnim. Respiratori su svakako posljednje sredstvo koje bi u ovom slučaju trebalo primijeniti.

Izgledi da se olovne soli eliminiraju iz procesa prerade PVC-a za sada praktički ne postoje, budući da olovne soli pripadaju među najefikasnije toplinske stabilizatore, a osim toga proizvode se u našoj zemlji i relativno su jeftine.

Najefikasniji način da se spriječi prašenje olovnih soli pri preradi PVC-a je taj, da se olovne soli pomiješaju s tekućim omekšivačem prije negoli se primijene u preradi. Kod nas je izvršeno nekoliko pokusa s olovnim pastama (5), i to s veoma dobrim rezultatima, ali taj postupak još nije naišao na širu primjenu u tehnološkom procesu. Najbolje bi bilo kad bi proizvođači olovnih soli isporučivali već gotove smjese (olovne paste) tvornicama za preradu PVC-a, pa su – kako smo obaviješteni – u tom smislu i poduzete neke konkretne mjere.

Taj postupak je od osobitog značaja za sve, a naročito za manje proizvođače, jer su druge tehničke zaštitne mjere, kao npr. ventilacija i hermetizacija, znatno skuplje i često nedovoljno efikasne. Trebalo bi i zakonskim odredbama zabraniti upotrebu olovnih soli u obliku praha pri preradi PVC-a i isključivo dopustiti upotrebu smjese s omekšivačem u obliku paste.

Da li će biti potrebna još i neka tehnička zaštitna mjera (ventilacija, hermetizacija i sl.), ukoliko se olovne soli budu upotrebljavale u obliku paste, pokazat će sistematska ispitivanja onečišćenja zraka u radnim prostorijama. Takva ispitivanja treba provoditi redovito, barem dok se

sa sigurnošću ne utvrdi da je opasnost od trovanja olovom definitivno otklonjena, a i kasnije povremeno radi kontrole.

Da bi se spriječila mogućnost trovanja olovom preko probavnog trakta, potrebno je zabraniti pušenje i uzimanje hrane za vrijeme manipulacije s olovnim solima. Radnici također treba da redovito peru ruke, da se tuširaju nakon završetka rada, da mijenjaju radno odijelo s civilnim itd.

Radnici, osim toga, treba da budu detaljno upoznati s načinom manipulacije olovnim solima, kao i s opasnošću (predostrožnostima) i mjerama zaštite.

Sistematskim medicinskim pregledima, uz laboratorijsko ispitivanje krvi i mokraće, može se suvremenim dijagnostičkim metodama rano otkriti eventualno trovanje olovom, pa je i to jedna od važnih mjera za očuvanje zdravlja eksponiranih radnika.

#### ZAHVALE

Na kraju bih želio zahvaliti inž. Ljubi Perišinu, koji mi je pomogao pri izradi pribora za uzimanje uzoraka atmosfere, kao i Mladenu Limiću i Branku Šepcu, sanitarnim tehničarima, koji su obavili veći dio posla oko uzimanja uzoraka na terenu i pomagali pri laboratorijskom ispitivanju. Zahvaljujem i dru Mladenu Zorici na korisnim sugestijama.

#### Literatura

1. Smolčić, U.: Arh. hig. rada, 15 (1964) 67.
2. Bihovska, M. S., Ginsburg, S. L., Halizova, O. D.: Metodi opredelenia vrednih vešestv v vozduhe i drugih sredah. I Tom, Medgiz, Moskva, 1960, str. 187.
3. Jacobs, M. B.: The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents, Interscience, New York, 1959, str. 201.
4. Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience, New York, 1950, str. 260.
5. Kuzmanić, A.: Usmeno saopćenje.

#### Summary

#### ASSESSMENT OF LEAD EXPOSURE IN PVC MANUFACTURES AND SUGGESTIONS FOR CONTROL MEASURES

Air sampling procedure and the method for determination of lead in the samples collected are described. A dust sample containing lead was ashed at 500° C and lead was precipitated as lead chromate. After dissolving the precipitate in HCl lead chromate was determined by diphenylcarbazone.

In the paper results of lead determination in the air in three Dalmatian PVC manufactures are presented. At almost every examined operation the concentration of lead in the air was found to exceed maximum permissible concentrations.

Some suggestions for preventing lead hazard are given and it is pointed out that the most useful way of eliminating dust is to mix lead salts with a liquid plasticizer before application.

Received for publication  
November 2, 1965

Institute of Public Health,  
Split