

FORMALDEHID EMITOVAN TOKOM PROCESA FLEKSO ŠTAMPE**FORMALDEHYDE EMITTED DURING THE FLEXOGRAPHIC PRINTING PROCESS**Staša Šećerov, Savka Adamović, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad***Oblast – GRAFIČKO INŽENJERSTVO I DIZAJN**

Kratak sadržaj – Koncentracioni nivoi formaldehida koji se emituju u neposredno radno fleksno okruženje detektovani su apsorpcijom i spektrofotometrijski u radu. Izmereni koncentracioni nivoi formaldehida su upoređeni sa važećim zakonskim regulativama u cilju procene uticaja emitovanog formaldehida na kvalitet vazduha fleksno štamparije. Takođe je na osnovu detektovanih koncentracionih nivoa formaldehida izvršena i procena rizika od raka zaposlenih u fleksno okruženju.

Ključne reči: *Flekso proces štampe, Formaldehid, Rizik od raka*

Abstract – The concentration levels of formaldehyde emitted in the immediate working flexo environment were detected through absorption and spectrophotometric methods in the paper. The measured concentration levels of formaldehyde were compared with relevant legal regulations in order to assess the impact of emitted formaldehyde on the air quality in the flexo printing facility. Additionally, based on the detected concentration levels of formaldehyde, an assessment of the risk of cancer for employees in the flexo environment was also determined.

Keywords: *Flexo printing process, Formaldehyde, Cancer risk*

1. UVOD

Fleksografija, odnosno fleksno štampa je široko korišćena tehnika štampe koju karakteriše njena efikasnost u proizvodnji visokokvalitetnih slika na različitim podlogama, od papira, kartona i talasaste lepenke, pa do aluminijumske i plastične folije. S obzirom da je fleksno štampa jedna od najefikasnijih štamparskih tehnika kao i najzastupljenija tehnika visoke štampe, ona ima široku paletu primena u grafičkoj proizvodnji, ali predstavlja i glavni izbor kada je u pitanju izrada ambalaže [1].

Iako ima mnoge prednosti, fleksno industrija je, nažalost, veliki zagađivač vazduha. Usled korišćenja različitih mašina za štampu, sušara, sistema za mešanje i proizvoda za čišćenje, proizvode se značajne količine lakoisparljivih organskih jedinjenja (Volatile Organic Compounds, VOCs) i drugih zagađivača [2]. Flekso štampa koristi boje na bazi rastvarača koje sadrže VOCs kao što su alkoholi, glikoli, estri, ugljovodonici i etri, koji kada ispare tokom

procesa štampanja, reaguju u atmosferi i formiraju ozon koji može imati potencijalno štetne efekte na zdravlje ljudi. U fleksografiji, primenjene boje mogu da emituju i do 70% VOCs. Pored VOCs, mogu se osloboditi i opasni zagađivači vazduha (Hazardous Air Pollutants, HAPs), neprijatni mirisi ili drugi toksični gasovi [3].

Formaldehid, koji pripada klasi lakoisparljivih organskih jedinjenja, predstavlja problem u mnogim industrijskim procesima, uključujući i fleksno štampu. Primaran izvor formaldehida u fleksno štampi su boje na bazi rastvarača koje se koriste tokom proizvodnje. Emisija formaldehida dovodi do potencijalnih zdravstvenih rizika po radnike, opštu populaciju i životnu sredinu. U zavisnosti od količine, načina i trajanja izlaganja, zdravstveni rizici mogu uključiti kratkotrajne efekte u rasponu od iritacije očiju, nosa i grla do teških posledica kao što su respiratorni problemi. Dugotrajno izlaganje visokim koncentracijama formaldehida je povezano sa povećanim rizicima od raka, što izaziva zabrinutost za bezbednost na radu u industriji fleksno štampe [4].

U rada su detektovani koncentracioni nivoi formaldehida u neposrednom radnom fleksno okruženju primenom apsorpcione metode za uzorkovanje i spektrofotometrijske metode sa hromotropnom kiselinom za njegovu kvantifikaciju. U cilju procene uticaja emitovanog formaldehida na kvalitet vazduha u fleksno okruženju detektovani koncentracioni nivoi formaldehida su upoređeni sa važećim zakonskim regulativama i upotrebljeni za procenu rizika od raka zaposlenih.

2. EKSPERIMENTALNI DEO**2.1. Uzorkovanje i analiza formaldehida u vazduhu fleksno štamparije**

Koncentracioni nivoi formaldehida izmereni su u fleksno štampariji na teritoriji Novog Sada u kojoj su zaposlena četiri radnika. Nivoi formaldehida su praćeni tokom pet radnih dana, u kampanjama 1 i 2. Kampanja 1 je sprovedena posle 4 sata rada fleksno mašine, dok je kampanja 2 sprovedena na kraju osmočasovnog radnog vremena. U svakoj kampanji istovremeno u četiri Drekslerove (Drechsel) staklene ispiralice sakupljeni su apsorpcioni uzorci formaldehida.

Za određivanje formaldehida u vazduhu fleksno štamparije koristi se NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) 3500 metod, tj. spektrofotometrijski metod sa hromotropnom kiselinom. Formaldehid reaguje sa rastvorom hromotropne kiseline u prisustvu sumporne kiseline gradeći ljubičasto obojen hromogen. Apsorbanca obojenog rastvora se određuje spektrofotometrijski na

NAPOMENA:

Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bila dr Savka Adamović, vanr. prof.

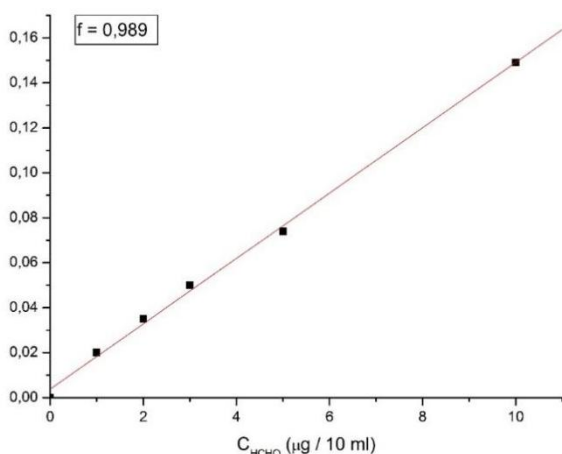
580 nm i proporcionalna je količini formaldehida u rastvoru [5,6].

Za analizu formaldehida u vazduhu flekso štamparije upotrebljeni su: uzorkivač vazduha PRO-EKOS AT-401X sa četiri kanala i Drekslerovim ispiralicama, UV/VIS spektrofotometar DR 5000 (HACH LANGE, Germany) sa optičkim kivetama od 1 cm, analitička vaga KERN, model ABJ-120, Germany, normalni sudovi, menzure, pipete, propipete, špatula, apsorpcioni rastvor za formaldehid i standardni rastvor formaldehida.

Na terenu, vazduh štamparije prolazio je kroz četvorokanalni uzorkivač vazduha sa Drekslerovim ispiralicama brzinom od 0,5 l/min. U Drekslerovim ispiralicama nalazio se apsorpcioni rastvor za formaldehid. Prema standardnoj NIOSH 3500 metodi, apsorpcioni rastvor za formaldehid pripremljen je sa 95 cm³ koncentrovane sumporne kiseline i 0,5 cm³ 1% hromotropne kiseline. U prisustvu koncentrovane sumporne kiseline, hromotropna kiselina reaguje sa formaldehidom i daje hidroksidifenilmetan derivat ljubičaste boje [5].

Po završetku uzorkovanja potrebno je bilo odmah odrediti koncentraciju formaldehida, jer intenzitet ljubičaste boje hidroksidifenilmetan derivata ostaje stabilan samo nekoliko sati. Iz tog razloga, flaše su umotane u aluminijumsku foliju, ohlađene, a zatim transportovane u laboratoriju Departmana za inženjerstvo životne sredine i bezbednost i zdravlje na radu Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu, gde su odmah urađene spektrofotometrijske analize kako bi se rizik od smetnji sveo na minimum [5].

Intenzitet obojenja dobijenog hidroksidifenilmetan derivata u laboratoriji određen je spektrofotometrijskim merenjem apsorpcije rastvora na 580 nm. Količina prisutnog formaldehida u uzorku određena je na osnovu kalibracione krive napravljene od serije standardnih rastvora formaldehida.



Slika 1. Kalibraciona kriva za formaldehid

Standardni rastvori za kalibracionu krivu pripremljeni su rastvaranjem 2,7 cm³ 37% rastvora formaldehida u 1000 ml destilovane vode. Radni rastvor formaldehida pripremljen je rastvaranjem 1 ml standardnog rastvora u 100 ml destilovane vode. Radni rastvor je veoma nestabilan i potrebno ga je svakodnevno pripremati.

Pipetiranjem 10, 20, 30, 50 i 100 µl radnog rastvora formaldehida u 10 ml apsorpcionog rastvora pripremljeno

je pet standardnih uzoraka sa koncentracijama formaldehida: 1, 2, 3, 5 i 10 µg u 10 ml, redom. Slepa proba je apsorpcioni rastvor za formaldehid. Na osnovu serije standardnih rastvora uzoraka formaldehida poznatih koncentracija i izmerenih absorbanci nacrtana je kalibraciona kriva za formaldehid (slika 1).

Koncentracija formaldehida, C_{HCHO} , u jedinicama µg/m³, u vazduhu flekso štamparije određena je prema formuli (1) [5]:

$$C_{HCHO} = \frac{A \cdot f}{V_{kor}} \quad (1)$$

gde su: V_{kor} – korigovana zapremina propuštenog vazduha u m³, A – apsorbanca uzorka na 580 nm i f – nagib krive čija je vrednost 0,015. V_{kor} je zapremina propuštenog vazduha korigovana na normalne uslove (T_k i P_k), prema formuli (2):

$$V_{kor} = \frac{P \cdot V}{T} \cdot \frac{T_k}{P_k} \quad (2)$$

gde su: V – zapremina propuštenog vazduha u m³, P – pritisak vazduha u Pa, T – temperatura vazduha u °C, $T_k = 25^\circ\text{C}$ i $P_k = 101325$ Pa.

Faktor konverzije za formaldehid na T_k i P_k je [5]: 1,228 mg/m³ = 1 ppm.

2.2. Procena rizika od raka u flekso okruženju

U okviru procene zdravstvenog rizika, kao posledice izloženosti formaldehidu u flekso okruženju, sprovedena je evaluacija rizika od raka zaposlenih. Verovatnoća da će pojedinac razviti rak tokom života (CR) procenjena je množenjem faktora nagiba raka (SF) sa hroničnim dnevnim unosom (CDI) prema Integriranom sistemu informacija o riziku (Integrated Risk Information System, IRIS) [7].

SF pretvara očekivanu vrednost dnevnog unosa supstance tokom celog života direktno u rizik od razvoja raka. Ako pretpostavimo da je faktor nagiba konstantan, rizik je direktno povezan sa unosom prema formuli (3) [5]:

$$CR = CDI \cdot SF \quad (3)$$

Prema IRIS sistemu, faktor nagiba za formaldehid je 0,0455 (mg/kg/dan)⁻¹ [5].

Za izračunavanje CDI primenjuje se formula (4) [5]:

$$CDI = \frac{C \cdot IR \cdot ED \cdot EF \cdot L}{BW \cdot ATL \cdot NY} \quad (4)$$

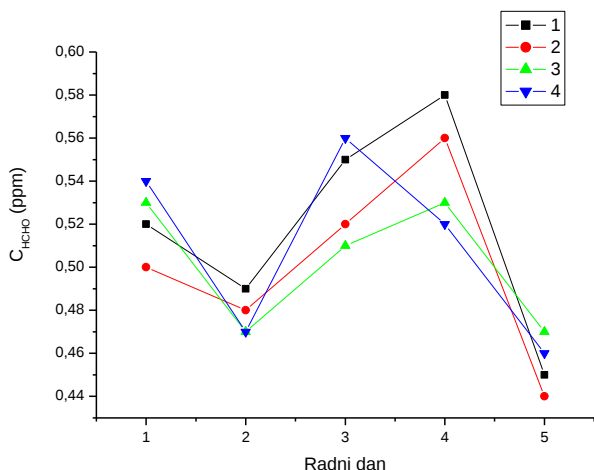
gde su: C – koncentracija zagađivača (formaldehida) u mg/m³, IR – brzina udisanja (za odraslu osobu 1,02 m³/h), ED – trajanje ekspozicije (40 h po nedelji), EF – učestalost izloženosti (36 nedelja po godini), L – dužina ekspozicije (40 godina), BW – telesna težina (70 kg), ATL – prosečno vreme života (muškarac 69 godina i žena 72 godine) i NY – broj dana u godini (365 dana).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Koncentracioni nivoi formaldehida u okruženju flekso mašine

Tokom petodnevnog monitoringa formaldehida u flekso štampariji sprovedena je kampanja 1, tj. uzorkovanje formaldehida na sredini radnog vremena, posle 4 sata rada flekso mašine. Kampanja 2 sprovedena je na kraju osmočasovnog radnog vremena. Tokom obe kampanje uzorkovanje formaldehida u flekso štampariji sprovedeno je na 4 merna mesta (Drekslerove ispiralice od 1 do 4) tokom pet radnih dana.

Rezultati detektovanih koncentracionih nivoa formaldehida u kampanji 1 pokazuju da nivoi opadaju u nizu: 4. > 3. > 1. > 2. > 5. dan. Najviše koncentracije formaldehida izmerene su 4. dana, u intervalu od 0,52 do 0,58 ppm. Najviša detektovana koncentracija 4. dana (0,58 ppm) je viša: 3,4% (u odnosu na 3. dan), 6,9% u odnosu na 1. dan, 15,5% u odnosu na 2. dan i 24,1% u odnosu na 5. dan monitoringa. Takođe, najniža koncentracija formaldehida u kampanji 1 od 0,41 ppm detektovana je 5. dana monitoringa i niža je 29,3% odnosu na najvišu detektovanu koncentraciju u kampanji 1.



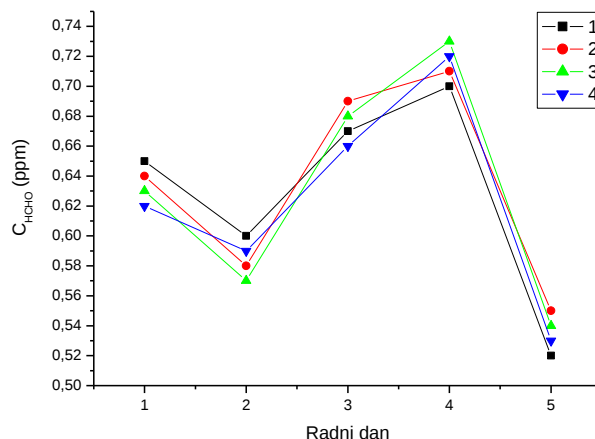
Slika 2. Promene koncentracionih nivoa formaldehida po danima i ispiralicama u kampanji 1

Poređenjem koncentracionih nivoa formaldehida po danima i ispiralicama u kampanji 1 (slika 2), uočavaju se najviše koncentracije od: 0,54 ppm (za 1. dan i ispiralicu 4), 0,49 ppm (za 2. dan i ispiralicu 1), 0,56 ppm (za 3. dan i ispiralicu 4), 0,58 ppm (za 4. dan i ispiralicu 1) i 0,44 ppm (za 5. dan i ispiralicu 2).

U istim danima monitoringa u flekso štampariji sprovedena je i kampanja 2, ali na kraju radne smene (posle 8 sati rada flekso mašine). U kampanji 2, koncentracioni nivoi formaldehida su u intervalima: od 0,70 do 0,73 ppm (4. dana), od 0,66 do 0,69 ppm (3. dana), od 0,62 do 0,65 ppm (1. dana), od 0,57 do 0,60 ppm (2. dana) i od 0,52 do 0,55 ppm (5. dana). Dakle detektovani intervali u kampanji 2 opadaju u nizu: 4. > 3. > 1. > 2. > 5. dan monitoringa.

Najviša detektovana koncentracija formaldehida u kampanji 2 od 0,73 ppm, detektovana 4. dana monitoringa, viša je: 5,5, 11, 17,8 i 24,7% u odnosu na 3., 1., 2. i 5. dan, redom. Najniža koncentracija formaldehida u kampanji 2 od 0,52 ppm detektovana je 5. dana

monitoringa i niža je 28,8% odnosu na najvišu detektovanu koncentraciju u kampanji 2.



Slika 3. Promene koncentracionih nivoa formaldehida po danima i ispiralicama u kampanji 2

Ako se uporede detektovani koncentracioni nivoi formaldehida po danima i ispiralicama u kampanji 2, uočava se da su najviše koncentracije: 0,65 ppm (za 1. dan i ispiralicu 1), 0,60 ppm (za 2. dan i ispiralicu 1), 0,69 ppm (za 3. dan i ispiralicu 2), 0,73 ppm (za 4. dan i ispiralicu 3) i 0,55 ppm (za 5. dan i ispiralicu 2).

3.2. Poređenje detektovanih koncentracionih nivoa formaldehida u sprovedenim kampanjama

Rezultati dobijeni poređenjem koncentracionih nivoa formaldehida u flekso štampariji u kampanjama 1 i 2 za četiri ispiralice tokom pet dana monitoringa pokazuju da su detektovani koncentracioni nivoi formaldehida u flekso štampariji u kampanji 1 niži u odnosu na vrednosti u kampanji 2 za sve četiri ispiralice. Posle dodatna 4 sata rada flekso mašine, detektovani koncentracioni nivoi formaldehida su očekivano viši. Ako se uporede koncentracioni nivoi u kampanjama 1 i 2 za istu ispiralicu tokom pet dana monitoringa, uočava se povećanje u intervalima: od 17 do 20% (za 1. ispiralicu), od 17 do 25% (za 2. ispiralicu), od 16 do 27% (za 3. ispiralicu) i od 13 do 28% (za 4. ispiralicu).

3.3. Koncentracioni nivoi formaldehida i zakonske regulative

U Republici Srbiji ne postoji Uredba u kojoj su definisane granične vrednosti emisije GVE formaldehida za flekso štampu i druge grafičke procese. Sa druge strane, Standardi bezbednosti i zdravlja na radu (Occupational Safety and Health Standards, OSHA) propisuju: dozvoljene granične vrednosti izlaganja (Permissible Exposure Limit, PEL) i granice kratkotrajnog izlaganja (Short-Term Exposure Limit, STEL) [8].

Takođe i Nacionalni institut za zaštitu i zdravlje na radu, NIOSH propisuje: preporučenu granicu izloženosti (Recommended Exposure Limit, REL) i granicu odmah opasnu po život i zdravlje (Immediately Dangerous to Life and Health, IDLH) [9].

Najviši koncentracioni nivoi formaldehida pored flekso mašine detektovani na sredini (0,58 ppm) i kraju osmočasovnog radnog vremena (0,73 ppm) tokom petodnevnog monitoringa su niži 23 i 3% od PEL i čak 71

i 64% od STEL vrednosti koje propisuje OSHA, redom. Navedene vrednosti su 97 i 96% niže od IDLH vrednosti koju propisuje NIOSH. Ipak, najviše vrednosti od 0,58 i 0,73 ppm su više 36 i 46 puta od REL vrednosti koju propisuje NIOSH.

3.4. Rizik od raka kod zaposlenih

Međunarodne ekspertske organizacije preporučuju sledeće vrednosti rizika od raka [5]:

- Američka agencija za zaštitu životne sredine (US Environmental Protection Agency, US EPA) propisuje prihvatljivu vrednost nivoa rizika reda 10^{-6} (1 u 1.000.000).

- NIOSH propisuje znatno viši nivo reda 10^{-3} (1 u 1.000).

Izračunate vrednosti rizika od raka (CR) zaposlenih u kampanji 1 i 2 su u intervalu od $5,2 \cdot 10^{-4}$ do $8,7 \cdot 10^{-4}$ i od $7,8 \cdot 10^{-4}$ do $1,1 \cdot 10^{-3}$ redom. Dobijene vrednosti CR za zaposlene u obe kampanje su više od vrednosti 10^{-6} koje preporučuje US EPA. Međutim, one su niže od nivoa koje preporučuje NIOSH. Međutim, kako su nivoi rizika reda veličine 10^{-3} i 10^{-4} , prema US EPA potrebna je akcija upravljanja rizikom za flekso okruženje.

Uprkos dobro poznatoj i dokazanoj toksičnosti i kancerogenosti formaldehida, grafička industrija u Republici Srbiji i mnogim drugim zemljama, pokazuje malo entuzijazma za smanjenje formaldehida u grafičkom okruženju. Iako obično nije moguće potpuno eliminisati rizik izazvan formaldehidom, njegovo smanjenje na najniži nivo treba postaviti kao krajnji cilj. Za postizanje tog cilja, neophodno je u flekso štampariji sprovesti određene mere prevencije među kojima su: kontinuirano praćenje i merenje koncentracionih nivoa formaldehida kako bi se osiguralo da dozvoljene koncentracije nisu prekoračene i kako bi se definisale zakonske regulative u Republici Srbiji, poboljšavanje lokalnih sistema izduvne ventilacije, korišćenje lične zaštitne opreme, izmeštanje police sa flekso grafičkim materijalima iz flekso štamparije u pripremnu prostoriju, kao i zamena grafičkih materijala visoke koncentracije formaldehida sa proizvodima bez ili sa nižom koncentracijom formaldehida.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu detektovanih koncentracionih nivoa formaldehida u flekso štampariji tokom petodnevog monitoringa izvedena su sledeća zaključna razmatranja:

- Posle 4 sata rada mašine (kampanja 1) najviši koncentracioni nivoi formaldehida izmereni su 4. dana u intervalu od 0,52 do 0,58 ppm, dok je najniža detektovana koncentracija formaldehida 0,41 ppm.

- Na kraju osmočasovnog radnog vremena (kampanja 2) najviši koncentracioni nivoi formaldehida izmereni su 4. dana u intervalu od 0,70 do 0,73 ppm., dok je najniža izmerena koncentracija formaldehida 0,52 ppm.

- U obe kampanje koncentracioni nivoi tokom petodnevog monitoringa opadaju u nizu: 4. > 3. > 1. > 2. > 5. dan.

- Detektovani koncentracioni nivoi formaldehida u flekso štampariji u kampanji 1 su niži u odnosu na vrednosti u

kampanji 2 za sve četiri ispiralice. Posle dodatna 4 sata rada flekso mašine uočava se povećanje koncentracija od: 20, 25, 27 i 28% za ispiralice 1., 2., 3. i 4., redom.

- Najviši koncentracioni nivoi formaldehida pored flekso mašine od 0,58 ppm (u kampanji 1) i 0,73 ppm (u kampanji 2) tokom petodnevog monitoringa su niži od PEL i STEL vrednosti koje propisuje OSHA i od IDLH vrednosti koju propisuje NIOSH. Ipak najviše vrednosti su više 36 i 46 puta od REL vrednosti koju propisuje NIOSH.

- Dakle, utvrđeno je da su dobijene vrednosti rizika od raka (CR) za zaposlene u obe kampanje reda veličine 10^{-3} i 10^{-4} i da su niže od nivoa koje preporučuje NIOSH. Međutim, više su od vrednosti 10^{-6} koje preporučuje US EPA, i zahtevaju akciju upravljanja rizikom od formaldehida za flekso okruženje.

- Za upravljanje rizikom od formaldehida moraju se sprovesti kolektivne mere prevencije zasnovane na sistemskim, tehničkim, organizacionim i ličnim merama.

5. LITERATURA

- [1] <https://www.grid.uns.ac.rs/predmetNA2.html?predmet=66> (pristupljeno 22.07.2024.)
- [2] <https://www.thecmmgroup.com/choosing-best-voc-abatement-technique-flexographic-printing-operation/> (pristupljeno 21.08.2024.)
- [3] <https://pca-air.com/en/voc-reduction-printing-painting-and-coating-industry> (pristupljeno 21.07.2024.)
- [4] <https://www.gov.uk/government/publications/formaldehyde-properties-incident-management-and-toxicology/formaldehyde-general-information> (pristupljeno 23.08.2024.)
- [5] D. Adamović, Z. Čepić, S. Adamović, M. Stošić, B. Obrovski, S. Morača, M. Vojinović Miloradov, "Occupational exposure to formaldehyde and cancer risk assessment in an anatomy laboratory", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Vol. 18, No. 21, 11198, 2021.
- [6] http://demo.paragraf.rs/demo/combined/Old/t/t2006_03/t03_0069.htm (pristupljeno 30.01.2024.)
- [7] <https://www.epa.gov/iris> (pristupljeno 30.01.2024.)
- [8] <https://www.osha.gov/sites/default/files/publications/formaldehyde-factsheet.pdf> (pristupljeno 22. 02. 2024.)
- [9] <https://www.cdc.gov/niosh/idlh/50000.html> (pristupljeno 22. 02. 2024.)

Kratka biografija:

Staša Šećerov rođena je u Novom Sadu 1998. godine. Master rad na Fakultetu tehničkih nauka iz oblasti Grafičkog inženjerstva i dizajna odbranila je 2024. godine.
kontakt: ctasa98@gmail.com

Savka Adamović rođena je u Novom Sadu 1976. godine. Doktorirala je na Fakultetu tehničkih nauka 2016. godine, a od 2022. godine je u zvanju vanredni profesor.
kontakt: adamovicsavka@uns.ac.rs

