

**МИНИСТЕРСТВО НА ЗДРАВЕОПАЗВАНЕТО  
НАЦИОНАЛЕН ЦЕНТЪР ПО ОБЩЕСТВЕНО ЗДРАВЕ И АНАЛИЗИ**

**ЕМИЛИЯ КОСТАДИНОВА МАВРОДИЕВА**

**ХИГИЕННА ФИЗИКОХИМИЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА  
ИЗКУСТВЕНИ МИНЕРАЛНИ ВЛАКНА**

**ДИСЕРТАЦИЯ**

**За присъждане на образователна и научна степен  
“ДОКТОР“**

**НАУЧНА СПЕЦИАЛНОСТ: “ХИГИЕНА“**

**НАУЧЕН РЪКОВОДИТЕЛ:**

**Доц. Радка Тодорова Луканова, дх**

**София**

**2018 г.**

## СПИСЪК НА ИЗПОЛЗВАНИТЕ СЪКРАЩЕНИЯ

ААС	Атомноабсорбционна спектрометрия
БДС	Български държавен стандарт
ГГДИ	Горна граница на доверителния интервал
ГС	Гранична стойност
ДВ	Държавен вестник
ДГДИ	Долна граница на доверителния интервал
ИАОС	Изпълнителна агенция по околна среда
Е-стъкло	Алумино-боросиликатно стъкло с ниско съдържание на алкални оксиди
Е-vlakна	Влакна от Е-стъкло
ЕП	Еквивалентен пункт
ЕТААС	Електротермична атомноабсорбционна спектрометрия
ИМВ	Изкуствени минерални vlakна
ЛПС	Лични предпазни средства
МЗ	Министерство на здравеопазването
МОТ (ILO)	Международна организация на труда
МТСП	Министерство на труда и социалната политика
НЦОЗА	Национален център по обществено здраве и анализи
НЦХМЕХ	Национален център по хигиена, медицинска екология и хранене
отн. %	Относителен процент
ПААС	Пламъкова атомноабсорбционна спектрометрия
ПМС	Постановление на Министерски съвет
СЗО (WHO)	Световна здравна организация
СКСД	Свободен кристален силициев диоксид
Ср. см. бр. конц. на респ. vlakна	Средносменна бройна концентрация на респирабилни vlakна
Ср. см. мас. конц. на инх. фр. на праха	Средносменна масова концентрация на инхалабилната фракция на праха
Ср. ст-ст	Средна стойност
ACGIH	Американска конференция на държавните промишлени хигиенисти
AES	Алкалоземни силикати
AES-vlakна	Влакна от алкалоземни силикати
b	Наклон на стандартната крива
carc. cat. 1B	Канцероген категория 2
carc. cat. 2	Канцероген категория 3
CRM	Сертифициран референтен материал
d	Диаметър на vlakно, $\mu\text{m}$
EDTA	Етилендиаминтетраоцетна киселина
f	Брой степени на свобода
$f/\text{cm}^3$	Брой vlakна в един кубичен сантиметър
$F_{\text{теорет.}(P95\%,f)}$	F-критей на Фишер за сравняване на 2 средноквадратични отклонения – теоретична стойност
$F_{\text{експ.}}$	F-критей на Фишер за сравняване на 2 средноквадратични отклонения – експериментална стойност

HSE	Health and Safety Executive (Изпълнителна агенция за здраве и безопасност), Великобритания
HSE/NPL	Тестов препарат за определяне разделителната способност на светлинния микроскоп
IARC	Международна агенция за изследвания върху рака
ICP-AES	Атомноемисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма
IOM	Институт по трудова медицина, Великобритания
in-vivo	Изследване, при което се проучват ефектите на различни биологични единици върху живи организми (животни, хора, растения) или клетки
ISO	Международна организация по стандартизация
in-vitro	Експеримент, който се провежда с цел проучване разтворимостта на ИМВ в моделни течности
IR-	Спектрометрия в инфрачервената област на спектъра
l	Дължина на влакно, $\mu\text{m}$
l:d	Отношение на дължина към диаметър на влакно
KI	Индекс на канцерогенност, възприет в Германия
LOD	Граница на откриване
LOQ	Граница на определяне
LWGMD	Средногеометричен диаметър, претеглен по дължина
mass %	Процент по маса
MDHS	Методи за определяне на опасни вещества, HSE
MS	Масспектрометрия
$n_A (n_i)$	Брой паралелни анализи (измервания)
$n_D$	Коефициент на пречупване на светлината
NIOSH	Национален институт по здраве и безопасност на САЩ
OSHA	Администрация по здраве и безопасност на САЩ
P95%	Статистическа вероятност 95%
pH	Показател за киселинност/алкалност на воден разтвор
PE	Perkin Elmer – производител на аналитична апаратура
REACH	Регламент № 1907/2006
PCM (ФАКО)	Фазовоконтрастна светлинна микроскопия
$r_{\text{теорет. (P95\%, f)}}$	Корелационен коефициент – теоритична стойност
$r_{\text{експ.}}$	Корелационен коефициент – експериментална стойност
RI	Рефрактивен индекс
RM	Референтен материал
Rö - микроанализ	Рентгенов микроанализ
S	Средноквадратично отклонение
SEM	Сканираща електронна микроскопия
$t_{\text{теорет. (P95\%, f)}}$	t-критерий на Стюдънт за срезвяване на средни стойности – теоритична стойност
$t_{\text{експ.}}$	t-критерий на Стюдънт за срезвяване на средни стойности – експериментална стойност
TEM	Трансмисионна електронна микроскопия
TRGS	Технически правила за опасни вещества (Германия)
VIS-	Спектрометрия във видимата област на спектъра
UV-	Ултравиолетова спектрофотометрия
WB	Окулярен микрометър на Улолтън-Бекет
$\lambda$	Дължина на вълната, nm
$\text{cm}^{-1}$	Обратен сантиметър

$\text{dm}^3/\text{min}$	1 кубически дециметър за 1 минута
$\text{mol/l (dm}^3)$	1 мол разтворено вещество в един литър (кубически дециметър) разтворител
$\text{mg/l (dm}^3)$	1 милиграм разтворено вещество в един литър (кубически дециметър) разтворител
$\text{mg/cm}^3$	1 милиграм в 1 кубичен сантиметър
$\mu\text{g/cm}^3$	1 микрограм разтворено вещество в един кубически сантиметър разтворител
ppm	Единица за следови съдържания на химични елементи – части на милион
$\bar{x}_{\text{ср.}}$ ( $\bar{x}$ )	Средна стойност на резултата за анализа
$\bar{U}_B$	Средна стойност на измерената абсорбция в празната проба
$\sigma$	Стандартно геометрично отклонение

## СЪДЪРЖАНИЕ

№	НАИМЕНОВАНИЕ НА РАЗДЕЛА	Стр.
<b>I.</b>	<b>ВЪВЕДЕНИЕ</b>	7
<b>II.</b>	<b>ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР</b>	9
<b>II.1.</b>	ИМВ – методи за производство, наименования, свойства и приложение	9
<b>II.2.</b>	Биологични ефекти на ИМВ	14
<b>II.3.</b>	Критерии за класифициране на ИМВ в групите на вероятните канцерогени	17
<b>II.3.1.</b>	Средногеометричен диаметър, претеглен по дължина	18
<b>II.3.2.</b>	Съдържание на алкални и алкалоземни оксиди	19
<b>II.4.</b>	Хигиенни норми за експозиция и степен на експозиционни ефекти	21
<b>II.5.</b>	Експозиция при производство и употреба на ИМВ	23
<b>II.6.</b>	Правила за безопасна работа с ИМВ	24
<b>II.7.</b>	Методи за определяне на характеристикните за специфично въздействие физикохимични параметри на ИМВ	25
<b>II.7.1.</b>	Микроскопски методи	25
<b>II.7.1.1.</b>	Фазовоконтрастна (РСМ) светлинна микроскопия	25
<b>II.7.1.2.</b>	Електронномикроскопски методи	28
<b>II.7.2.</b>	Аналитични методи за определяне на химичния състав	29
<b>II.7.3.</b>	Определяне на масовата концентрация на инхалабилната фракция на праха	34
<b>II.8.</b>	Заклучение	36
<b>III.</b>	<b>ЦЕЛ И ЗАДАЧИ</b>	38
<b>IV.</b>	<b>ПОСТАНОВКИ, МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ</b>	39
<b>IV.1.</b>	Постановки и материали	39
<b>IV.1.1.</b>	Проби от материали	39
<b>IV.1.2.</b>	Професионални групи работници, експонирани на прах от ИМВ	40
<b>IV.1.3.</b>	Проби от въздуха	41
<b>IV.2.</b>	Постановки	42
<b>IV.3.</b>	Използвани методи	43
<b>IV.4.</b>	Апаратура, реактиви, котсумативи и лабораторни принадлежности	44
<b>V.</b>	<b>РЕЗУЛТАТИ</b>	49
<b>V.1.</b>	Процедура за определяне на алкални и алкалоземни оксиди с ААС	49
<b>V.2.</b>	Параметри на определянето на $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{CaO}$ и $\text{MgO}$	51
<b>V.3.</b>	Процедура за комплексонометрично определяне на $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ и $\text{MgO}$	54
<b>V.4.</b>	Параметри на определянето на $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ и $\text{MgO}$	57
<b>V.5.</b>	Процедура за определяне на общ $\text{SiO}_2$	61
<b>V.6.</b>	Параметри на определянето на общ $\text{SiO}_2$	61
<b>V.7.</b>	Резултати от определянето на характеристикните за специфично биологично въздействие на влакната физикохимични параметри на изследваните вати	64

<b>№</b>	<b>НАИМЕНОВАНИЕ НА РАЗДЕЛА</b>	<b>Стр.</b>
V.7.1.	Дисперсни характеристики на влакната в материалите (средногеометричен диаметър, претеглен по дължина (LWGMD) и в праха от въздуха на работната среда)	64
V.7.2.	Химичен състав на влакната	69
V.8.	Експозиция на влакнест прах при производство и монтаж на изолационни изделия от ИМВ	70
V.8.1.	Експозиция на респирабилни влакна	72
V.8.2.	Експозиция на инхалабилен прах	73
V.9.	Указания за безопасна работа с ИМВ	76
V.9.1.	Цел	76
V.9.2.	Основни положения	76
V.9.3.	Общи мерки за профилактика и защита	77
V.9.4.	Специфични мерки за профилактика и защита	82
V.9.4.1.	Монтажни дейности	82
V.9.4.2.	Ремонтни дейности и демонтаж на изолационни материали	83
V.9.4.3.	Производство	83
V.9.5.	Информация, обучение, квалификация, консултации, експертиза	83
V.9.6.	Мониторинг на работната среда	84
V.9.7.	Медицински прегледи на работниците	84
VI.	<b>ОБСЪЖДАНЕ</b>	85
VII.	<b>ИЗВОДИ</b>	89
VIII.	<b>ПРИНОСИ</b>	91
IX.	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> – Производство, внос и дистрибуция на изолационни материали от ИМВ в България	92
X.	<b>БИБЛИОГРАФИЯ</b>	97
XI.	<b>СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ</b> по темата на дисертацията	110
XII.	<b>УЧАСТИЕ В НАУЧНИ ПРОЯВИ</b> във връзка с дисертацията	111

## ВЪВЕДЕНИЕ

Изкуствени минерални влакна (ИМВ) е термин за общо описание на голям брой силикатни влакнести материали: стъклени и огнеупорни (керамични, алумосиликатни, алумооксидни, мулитови, циркониеви) влакна; стъклена, скална (базалтова, мергелна, каменна), шлакова вати и др.

За разлика от азбестовите влакна, които имат кристална структура, повечето ИМВ са аморфни. Аморфната мрежа на ИМВ се образува от оксидите на Si, B, Al, алкални (K и Na) и алкалоземни (Ca, Mg, Ba) метали и/или и амфотерни оксиди (FeO). Изключение правят някои огнеупорни влакна, при които в резултат на високите температури (над 1000°C) настъпва частично превръщане на аморфната структура (мрежа) в кристална решетка (кристобалит и мулит) [66, 130]. Огнеупорните влакна с температурна приложимост до 1500°C са аморфни, а тези над 1500°C са поликристални.

Материалите от ИМВ са придобили изключително значение в света, в т.ч. и България като заместители на азбеста в топло-, хидро-, електро-, шумоизолации, уплътнители, фрикционни изделия, армировки и др. Здравното им значение се обуславя от прахообразувания характер на производството на изделията и дейностите с тях и свързаните с това потенциални здравни рискове от прахова експозиция за работещите с тези материали.

Тази група прахове е обект на активни проучвания в света през последните 40 години. Интересът за проучването им се провокира от доказаната професионална белодробна заболяемост при експозиция на азбестови влакна (мезотелиом на плеврата, азбестоза, белодробен рак) от една страна и сходството по технически и други физикохимични свойства между азбеста и някои видове ИМВ от друга. През последните две десетилетия на миналия век в света са събрани много данни от експериментални изследвания, които хвърлят светлина върху връзката между физикохимичните свойства на влакнестите прахове и техните биологични ефекти и заострят вниманието върху потенциалния риск от специфично, включително канцерогенно въздействие на някои видове ИМВ. Някои видове влакна са включени в списъка на вероятните канцерогени в класификацията на IARC [66]. Успоредно с това за хигиенна оценка на професионалната експозиция на образуващите се от тях прахове се въвежда

нормативен показател за специфични ефекти – бройна концентрация на респирабилни влакна [130].

В професионален контакт с прахове от тези материали в страната са голям брой, в повечето случаи малки групи работници, ангажирани както при производството, така и при монтажа и демонтажа на изделията (изолаторчици, пещоремонтчици в ТЕЦ и металургията, работници в строителството, авто-, електромонтьори и др).

Българските и голям брой вносни изолационни материали от ИМВ в употреба в страната към настоящия момент не са характеризирани в аспект на специфични биологични ефекти, а хигиенната оценка на професионалната експозиция в рутинната практика се извършва само по общия показател - концентрация по маса на инхалабилната фракция на праха.

В съответствие с необходимостта от оценка на потенциалния риск от професионална експозиция на ИМВ на нивото на съвременните знания за биологичното им действие, настоящата разработка е фокусирана върху изследването на влакната в използваните материали и в праха при работа с тях по съвременните показатели за специфични ефекти на минерални влакнести прахове.

## РАЗДЕЛ II ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

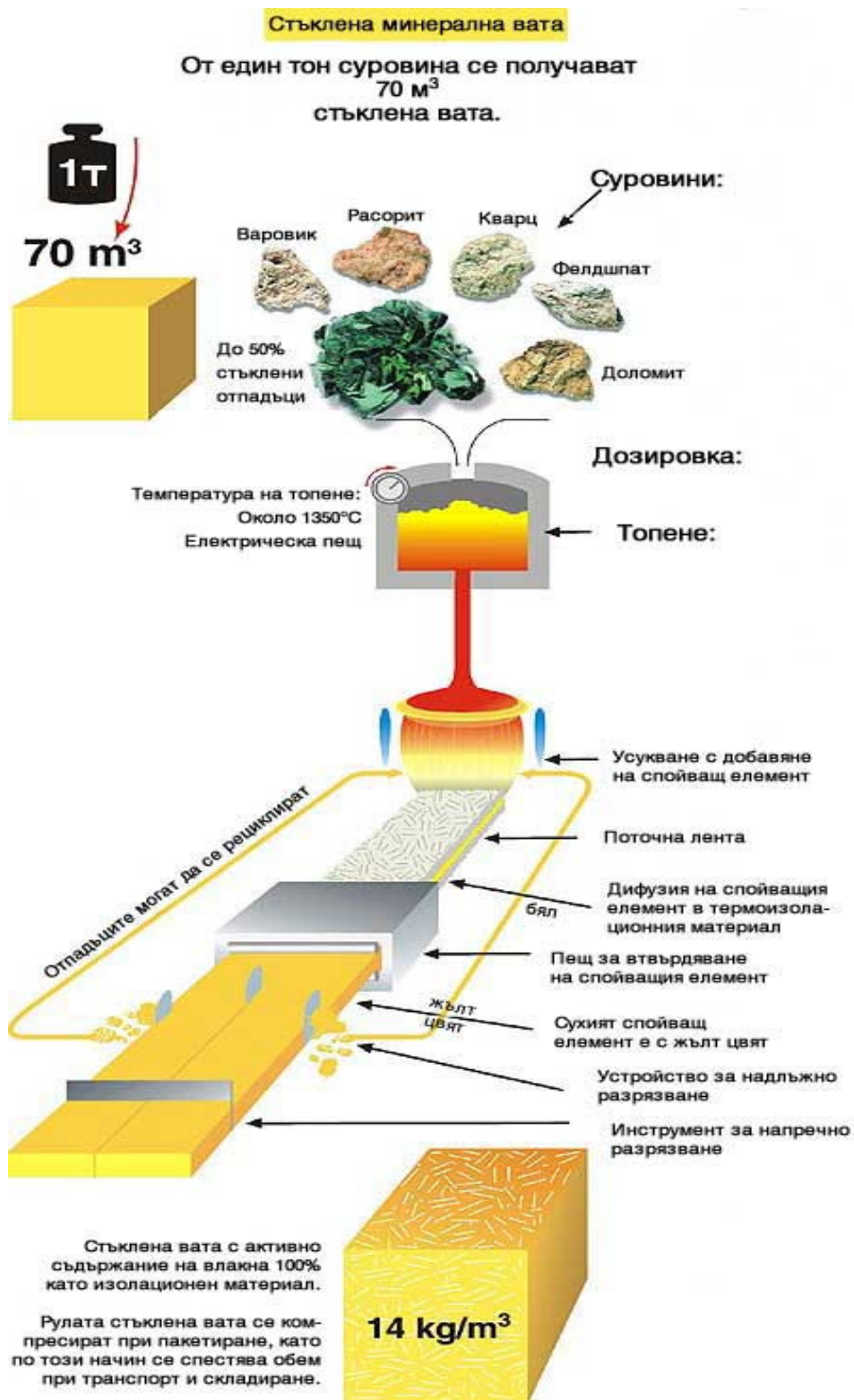
### 1. ИМВ – МЕТОДИ ЗА ПРОИЗВОДСТВО, НАИМЕНОВАНИЯ, СВОЙСТВА И ПРИЛОЖЕНИЕ

ИМВ се произвеждат от стопилки на различни природни материали (скали, каолинови глини, варовик, расорит, фелдшпат, доломит, кварц), отпадни продукти от металургичните и стъкларски производства и др., при температури от 1000 – 1600°C (фиг. 1) [155]. За производството им се прилагат различни техники - механично изтегляне, издухване с горещи газове/прегрята водна пара, центрофугиране или комбинация от трите метода. Широко разпространен метод за получаване на аморфни огнеупорни влакна е чрез преохлаждане на стопилката с въртящ диск, а за производство на непрекъснати поликристални влакна се прилага и предене от висококонцентрирани колоидни разтвори [66, 130].

За намаляване на разпрашаването на ватите при производство и употреба те се импрегнират с различни свързващи вещества и омаслителни: неорганични (водно стъкло, пластични глини, бентонит, алумооксиден цимент) и органични (фенолформалдехидни и епоксидни смоли, минерални масла, поливинилацетат, силикон, тефлон, каучук и др.) Някои специални влакна включват в състава си и ПАВ за подобряване на отделни техни свойства (разсейване на светлината) [71, 74, 85, 110, 128, 130].

Технологиите на производство на ИМВ се развиват непрекъснато и се разширява асортимента на продуктите. През последните 2-3 десетилетия е разработена нова фамилия минерална вата, известна като високотемпературна изолационна вата (AES). Получени са и нови видове влакна от стъклена вата, с диаметър по-малък от 1  $\mu\text{m}$  (стъклени микровлакна), които се използват във високотехнологични продукти, като високоефективни въздушни филтри или в космическа изолация [161, 162].

Класификацията и наименованията на ИМВ (фиг. 2) се свързват с употребата, структурата, изходните суровини или процесите на производство. В някои случаи наименованието им се свързва с размеровите характеристики на влакната (напр. стъклени микровлакна) [130]. Произвеждат се както непрекъснати влакна, така и къси (щапелни). Непрекъснатите влакна са с неограничена дължина, а щапелните влакна – от няколко милиметра до десетки сантиметра [130].



Фиг. 1. Схема за производство на стъклена вата [155].

Размеровите характеристики на материалите от ИМВ са изключително разнообразни. Нишките (фиг. 2) са грубодисперсни със средни диаметри над 6 до 15  $\mu\text{m}$ , ватите – с диаметри от 2 до 9  $\mu\text{m}$ , а огнеупорните влакна са значително по-фини, с диаметри от 1,2 до 3,5  $\mu\text{m}$ . Микровлакната са изключително фини, в много случаи с диаметри в субмикронната област.

Литературните данни от проучвания на **дисперсните характеристики на ИМВ в материали и прахове**, показват:

- Съществени различия между стандартните отклонения на диаметрите на влакната, произведени по различни методи. При нишките (изтегляне от стопилка) диаметрите на отделните влакна се доближават до средния геометричен диаметър, докато при ватите (центрофугиране и/или издухване с горещ въздух) стандартното отклонение на дисперсното разпределение около средния диаметър е голямо [130].
- При работа с ИМВ във въздуха се отделят преимуществено по-фините влакна. За влакнестия прах във въздуха при работа с вати с диаметри на влакната 14  $\mu\text{m}$  и 6  $\mu\text{m}$  са измерени средногеометрични диаметри съответно 4  $\mu\text{m}$  и 1,5  $\mu\text{m}$  [55, 130].

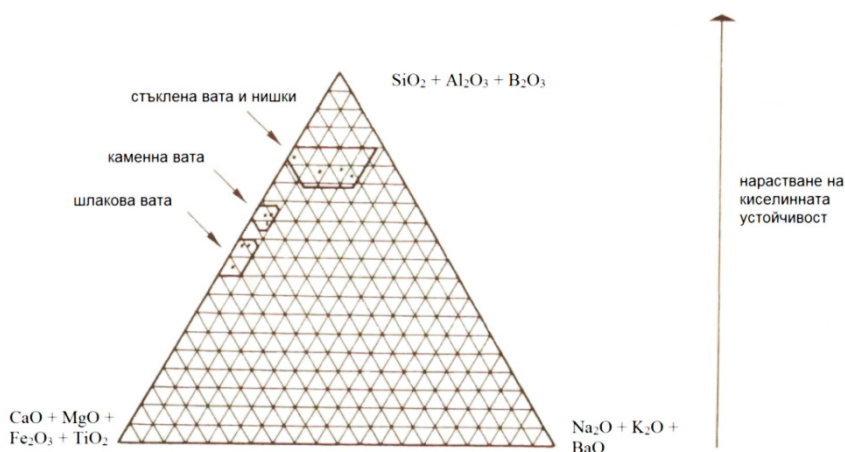
**Химичният състав на ИМВ** е представен от  $\text{SiO}_2$ , алкални ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) и алкалоземни ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , железни оксиди, а също и  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и други (фиг. 3, табл. 1).

Характерна за ИМВ е вариабилността на съдържанията на компонентите в отделните видове влакна в относително широки интервали (табл. 1), в зависимост от състава на използваните за производството суровини.

- Силициевият диоксид  $\text{SiO}_2$  варира в интервала от 37 % до 70% при всички видове влакна. Най – високо е съдържанието му в стъклена вата (до 70 %), а най – ниско – в керамичните и влакната от Е-стъкло (от 37 % до 57 %);
- Съдържанието на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  е най-високо в керамичните влакна 30-60 %, като в някои случаи достига до 95 %, докато при другите видове влакна то е значително по-ниско (в интервала от под 1 до 25%);
- Алкалните ( $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ ) оксиди са в по-малки количества. Най-високо е съдържанието на алкалните оксиди във влакната със специално предназначение – до 23 %. Най - ниско (под 1 %) е съдържанието на алкални оксиди в огнеупорните керамични влакна и някои нови видове стъклени влакна (Е – влакна, приложими като армировка на пластмаси, AES влакна (алкалоземни силикати), предназначени за топлоизолация при температури над 800 до над 1000°C.



Фиг. 2: Наименования, методи за производство и диаметри на различни видове ИМВ [130].



Фиг. 3. Химичен състав на ИМВ [130]

Таблица 1: Примери за химичен състав на ИМВ, в mass % [50, 161].

Компонент	Съдържание, % по маса						
	Влакна от Е-стъкло [161]	Изоляционни вати [47]				Огнеупорни керамични (алумосиликатни) влакна [50]	Влакна със спец. предназначение [50]
		Непрекъснати стъкл. нишки	Стъклена	Скална (каменна)	Шлакова		
SiO <sub>2</sub>	54	53-65	57-70	40-57	38-52	37-57	54-69
Алкални оксиди (Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O)	< 2	12-15	12-18	0,5-5	0,5-3	< 1	11-23
Алкалоземни оксиди (CaO, MgO)	22	4-25	8-15	18-40	30-45	< 1	3-24
Железни оксиди	-	0,1-< 1	< 0,5	3-15	0-5	< 1	< 0,4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	0-9	0-10	Следи	Следи	< 1	3,3-11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	0,7-25	0-5	0-20	5-16	30-60	0-15
TiO <sub>2</sub>	-	0-3	Следи	0,5-4	< 1	< 1	0-8
ZrO <sub>2</sub>	-	0-15	-	-	-	0-20	0-4

- Алкалоземните оксиди присъстват във високи съдържания в шлаковата вата (до 45%) и AES - влакната. Най – ниско (под 1 %) е съдържанието им в огнеупорните керамични влакна;
- С най-ниско съдържание са B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до 11 %), TiO<sub>2</sub> (до 8%), железни оксиди (до 5 %, с изключение на скалната вата, която съдържа до 15% Fe-оксиди). Някои видове влакна съдържат ZrO<sub>2</sub> – непрекъснати стъклени нишки, огнеупорни керамични влакна и влакна със специално предназначение [50].

**България** развива собствено производство на материали от ИМВ за нуждите на промишлеността, енергетиката, металургията, строителството и др. от повече от 60 години. До началото на настоящия век функционират 3 производства на изолационни изделия от стъкленни, мергелни и шлакови влакна (въжета, плочи, дюшеци, насипни вати, нишки, воалит и др.), които се влагат в промишлеността и строителството в страната. Значителна част от тези продукти са налични и до днес в инсталации и конструкции. Понастоящем се произвеждат изделия от разнообразни вносни материали от ИМВ. Освен това се предлагат и употребяват и много широк асортимент готови вносни изделия с различни предназначения [Приложение]. Проектира се производство и на нов вид български изолационни материали от ИМВ от собствена базалтова суровина [11].

## 2. БИОЛОГИЧНИ ЕФЕКТИ НА ИМВ.

Дразнещото действие на ИМВ върху кожата (дерматит, усложнен в някои случаи с уртикария или екзема), очите (конюнктивити) и горните дихателни пътища е отдавна известно [38].

През последните няколко десетилетия тези влакна са обект на активни проучвания по отношение на тяхната способност да предизвикват специфични биологични ефекти. Необходимостта от тези изследвания се предполага с изясняването на механизма на токсично действие на азбестовите влакна при инхалиране, ролята на техните размери, доза и биоперсистенция в тази връзка през 1970 г. [130, 102, 104, 116] и сходството на аеродинамичните свойства на някои видове ИМВ и азбестови влакна.

→ **Размерите на влакната** определят мястото на отлагането им в белия дроб при дишане. Значение от гледна точка на специфично прахово въздействие имат онези влакна, които са способни да проникнат дълбоко в белите дробове и да образуват там трайно депо. Такава способност притежават респирабилните по дефиницията на WHO - влакна ( $c\ d < 3\ \mu\text{m}$ ,  $l > 5\ \mu\text{m}$  и  $l:d \geq 3:1$ ). По-дебелите влакна могат да бъдат вдишани, но могат да се задържат в горните дихателни пътища и елеминирани с естествените механизми на пречистване, а късите могат да бъдат фагоцитирани от алвеоларните макрофаги и елеминирани.

→ **Дозата** се отнася до количеството влакна, които достигат до белодробния паренхим и могат да причинят патология, когато концентрацията им надхвърля способността на защитните механизми да ги елиминират.

→ **Биоперсистенцията** е времето през което влакното може да остане в белите дробове. То се определя от скоростта, с която влакното може да бъде разтворено или раздробено и която е свързана с неговия химичен състав.

В световен мащаб са проведени голям брой експериментални („in-vitro“ и „in-vivo“), а също и епидемиологични проучвания за оценка на здравния риск от специфични ефекти на ИМВ върху дихателната система [16].

В резултат на задълбочени изследвания на физикохимичните свойства и биологичното действие на влакната е откроята значимост на химичния състав и по-специално съдържанието на алуминиев оксид, за възникване на неоплазми [16]. Най-опасни за здравето са тънките, дълги и устойчиви в биологична среда влакна [21, 32, 113].

С изследвания на цитотоксичността на ИМВ е установена корелация на индекса на цитотоксичност на стъклените влакна с дисперсните характеристики на влакната. С най-голям потенциал за цитотоксичността са тънките и дълги влакна [41, 50, 57, 60, 121]. Счита се, че дължината на влакната е по-значим параметър за цитотоксичността от диаметъра им [50]. Установено е, че стъклени влакна с дисперсни характеристики на азбеста имат сравнима токсичност „in vitro“ [35, 40, 50, 62, 95, 105, 122, 123], а при огнеупорните керамични влакна цитотоксичност се наблюдава при диаметри на влакната под 2  $\mu\text{m}$  [50, 61]. За другите видове влакна информацията е по-малко [48].

С изследвания „in-vitro“ е доказано категорично, че разтворимостта на ИМВ е свързана с концентрацията на алкални и алкалоземни оксиди [50, 77]. Установено е [58,72], че върху повърхността на ИМВ от стъклена, каменна, шлакова вати се образува алкално-алумосиликатен гел с различна дебелина при различните видове влакна, при което настъпва корозия на влакната, водеща до загуба на структурна цялост, способстващо накъсването им на по-малки фрагменти и отстраняването им чрез нормалния механизъм на белия дроб за изчистване [72]. Киселинната устойчивост на ИМВ нараства с увеличаване съдържанието на Si, Al и B [71]. Каменните и шлаковите вати са по-малко устойчиви в кисела среда от стъклена вата и стъклени влакна [34, 71, 109]. Някои нови видове високотемпературноустойчиви каменни (AES) влакна с високо съдържание на алуминиев оксид (9 - 23 mass %) и ниско съдържание на силициев диоксид (32 - 47 mass %) са по-разтворими от каменните влакна с високо съдържание на силициев диоксид [70, 76, 79, 129]. Азбестовите влакна [58] са стабилни във физиологични течности - не се наблюдава корозия, а влакната се разцепват на множество изключително тънки влакна [37, 72].

С голям брой експериментални изследвания „in vivo“ върху животни са наблюдавани при **интратрахеална апликация** на стъклени влакна фиброза [75, 86, 95] и тумори [100]. Случаите на белодробен рак при използване на тези влакна са по-малко от тези с канадски хризотил, но животните развили саркома и мезотелиом при експериментите със стъклени влакна са повече [75]. При **интраплеврално/интраперитонеално инжектиране** е доказано значението на размера и вида на влакната за техния канцерогенен потенциал [50]. Установено е, че при интраплеврална апликация [106, 127] на стъклени влакна, стъклена и скална вати някои от животните развиват мезотелиом. При интраперитонеално въвеждане [112] на стъклени и керамични влакна, 32 % от животните, обработени със стъклени влакна развиват мезотелиом, но при животните, обработени с керамични влакна този процент е значително по-висок - 83 %. Наблюдават се и плеврални лезии при опитните животни [56]. Вероятността за плеврални тумори е най-висока при влакна с  $d \leq 0,25 \mu\text{m}$  и  $l \geq 8 \mu\text{m}$ . Керамичните влакна имат по-голяма способност да индуцират плеврални/перитонеални тумори в сравнение с другите видове влакна [50, 99, 101, 115, 127]. С **инхалаторни тестове** е установено че, бързо настъпват промени [127] по повърхността на влакната (ерозия и изтъняване), а в алвеолите [87] се отлагат много по-малко ИМВ, отколкото азбестови. При експонираните със стъклени влакна животни е налице незначителна фиброза [81], докато при тези, експонирани с алумосиликатни влакна [49] се наблюдават голям брой неоплазми, в т.ч. 3 карцинома и 1 аденом. Тъканныят отговор при експонирани с ИМВ животни е по-слаб и след прекратяване на експозицията настъпилите промени не прогресират [16]. Налице са данни, които показват, че само малко изменение в диаметъра на керамични влакна води до огромна разлика в биологичния ефект [50, 57, 60, 108]. Проучвания, проведени със стъклена и шлакова вати показват незначим биологичен ефект за всяко от нивата на експозиция (от 25 до  $225 \text{ f/cm}^3$ ) [50, 103, 112], докато при тези, проведени с каменна вата, приемниците експонирани с най-високите концентрации ( $150$  и  $225 \text{ f/cm}^3$ ) развиват лека форма на белодробна фиброза, но не е установено наличие на тумори [50, 108]. Определен е [88] градиент за биоперсистенция на влакна след едноседмична експозиция на плъхове на сходни респирабилни фракции на търговски продукти ИМВ и крокидолит:

**крокидолит > каменна вата > шлакова и стъклена вати.**

Устойчивостта на влакната намалява в посока на стъклената вата.

При „in-vivo“ експериментите е установено, че дългите амфиболони и керамични влакна се изчистват от организма по-бавно отколкото късите, докато при стъклените влакна се наблюдава обратното явление [50, 65, 88], което се дължи на разликите между вътре- и извънклетъчните стойности на рН.

Резултатите от проведени обширни епидемиологични проучвания на професионални увреждания на дихателната система (фиброза, неоплазми, белодробен рак) [16, 107] не доказват връзка между професионалната експозиция и нарушения на белодробната функция и развитие на фиброза, тъй като всички епидемиологични проучвания в Европа [111] и САЩ [53] обхващат работници със смесена експозиция, вкл. и на азбест, полиароматни въглеводороди и арсен. Освен това проучванията включват периода на т. нар. „ранна технологична фаза“ (преди 1950 г.), която е свързана с много по-висока запрашеност [16, 107].

В България не са провеждани насочени медицински проучвания на работещите с ИМВ по показателите за специфични увреждания. През 2000-2001 г. е направено (д-р София Евстатиева, сътрудник в лаборатория „Химични фактори и прах“, НЦХМЕХ) [21] ориентировъчно проучване на здравето състояние на работещите при производствата на български изолационни вати по сведения от личните амбулаторни карти, проведени периодични профилактични прегледи и данни от болнични листове. Резултатите от проучването показват, че преобладават простудните заболявания (остри вирусни инфекции, катарни на горните дихателни пътища, остри бронхити и единични случаи на пневмонии), които могат да се свържат с непрекъснатия дразнещ ефект на праха в работната среда, както и с неблагоприятния микроклимат - преохлаждащ през зимата и прегряващ през лятото. От наличните данни не са регистрирани професионални заболявания на дихателната система при експонираните лица. Не може да се пренебрегне и присъствието на фактора тютюнопушене при работниците.

### **3. КРИТЕРИИ ЗА КЛАСИФИЦИРАНЕ НА ИМВ В ГРУПИТЕ НА ВЕРОЯТНИТЕ КАНЦЕРОГЕНИ [39, 42, 91, 110, 125].**

Въз основа на данните от физикохимичните и експериментални изследвания на биологичните ефекти на ИМВ за рамките на Европейския съюз е утвърден с Директива 97/69/ЕС [12] комплекс от физикохимични критерии (табл. 2) и определени тестове в експерименти „in vivo“ за класифициране в групата на вероятните канцерогени (категория 1В и 2) и етикетиране на опасните разновидности минерална вата и се

подчертава необходимостта от оценка на всеки конкретен вид минерална вата по тези критерии.

### 3.1. Средногеометричен диаметър, претеглен по дължина (LWGMD).

Като критерий за размеровите характеристики на влакната е приет **средногеометричният диаметър, претеглен по дължина на влакната (LWGMD)** (табл. 2). Дефинира се като диаметър в средната точка на мислено дълго влакно, образувано при линейно свързване на всички измерени влакна по ред на нарастване на диаметъра им [23]. Този параметър държи сметка както за диаметъра, така и за дължината на влакната и е независим от промените в дължините на отделните влакна при условията на препарирането. Влакната, чийто средногеометричен диаметър, претеглен по дължина, намален с две стандартни грешки е по-голям от 6  $\mu\text{m}$  не се класифицират като канцерогенни [23, 126]:

Таблица 2. Физикохимични показатели за класифициране и етикетиране на ИМВ от изолационни вати по Директива 97/69/ЕО [12] и TRGS 905 [120].

Категория	LWGMD [12]	Съдържание на алкални и алкалоземни оксиди [12]	$KI = \sum(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{BaO}, \text{B}_2\text{O}_3) - 2\text{Al}_2\text{O}_3$ [120]
1	2	3	4
<b>Категория 1В</b> Вещество, за което се предполага, че притежава потенциал за канцерогенност за хората: класифицирането е основано главно на данните за животни.	< 6 $\mu\text{m}$	< 18%	< 30
<b>Категория 2</b> Предполагаеми канцерогени за човека: класифицирането се основава на данни, получени в резултат на проучвания на хора и/или изпитвания на животни, но когато тези данни не са достатъчно убедителни за класифицирането на веществото в категория 1А или 1В.	< 6 $\mu\text{m}$	> 18%	30 ÷ 40
<b>Неканцерогенни влакна</b>	> 6 $\mu\text{m}$	-	> 40

### 3.2. Съдържание на алкални и алкалоземни оксиди.

Като критерий за химичния състав на аморфни силикатни влакна е прието съдържанието на алкални и алкалоземни оксиди в mass %. Влакната се отнасят към канцерогени категория 1В, ако съдържанието на алкални и алкалоземни оксиди е по-ниско от 18 mass % и към категория 2 канцерогени – при по-високо от 18 mass % съдържание на тези компоненти (табл. 2). С Директива 97/69/ЕО [12] се обръща специално внимание на необходимостта от оценка на всеки конкретен вид минерална вата по тези показатели.

Огнеупорните керамични влакна с LWGMD, по-малък от 6  $\mu\text{m}$  и стъклените микровлакна със специално предназначение са класифицирани в категория 1В канцерогени.

Съгласно Директива 97/69/ЕО [12] класифицирането на влакната като канцерогенни не е наложително, ако е изпълнено едно от следните условия:

- LWGMD на влакната намален с 2 стандартни грешки е по-голям от 6  $\mu\text{m}$ , или
- При проведен краткосрочен тест за биоперсистентност на влакната при инхалаторен експеримент е установено, че времето на полуживот на по-дългите от 20  $\mu\text{m}$  влакна е по-кратко от 10 дни; или
- При проведен краткосрочен тест за биоперсистентност при интратрахеална инстилация на влакната е установено, че времето на полуживот на по-дългите от 20  $\mu\text{m}$  влакна е по-кратко от 40 дни; или
- При проведен интраперитонеален тест не са установени данни за канцерогенно въздействие на влакната; или
- При проведен дългосрочен инхалаторен експеримент с влакната е установено отсъствие на съответна патогенност или неопластични изменения.

В Германия е приет индекс на канцерогенност (KI) [120] за разграничаване на опасните от безопасните (без специфично биологично действие) респирабилни изкуствени минерални влакна във въздуха и класифициране на опасните влакна в категориите на канцерогените (табл. 2):

$$KI (\text{mass } \%) = \sum (\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{BaO}, \text{B}_2\text{O}_3) - 2 \text{Al}_2\text{O}_3.$$

- ИМВ, при които стойността на KI  $\geq 40$ , не се включват в категориите на канцерогените;
- ИМВ, при които стойността на KI е в интервала от 30 до 40 ( $40 < KI < 30$ ), се отнасят към категория на опасност 2 – потенциален канцероген;

- ИМВ, при които стойността на  $KI \leq 30$ , се отнасят към категория на опасност 1В – канцероген. Според този критерий в категория 1В канцерогени се включват и повечето от изолационните материали от ИМВ с по-високо от 18 mass % съдържание на алкални и алкалоземни оксиди [97].

За изключване на такива материали от категориите на канцерогените се изискват доказателства за повишена разтворимост на влакната с определени експериментални тестове на влакнест прах с типично за работната среда размерово разпределение (време на полуживот при интратрахеална инстилация) или отсъствие на специфични ефекти при интраперитонеален тест. С „in-vitro“ и „in-vivo“ изследвания е установено [52, 70, 78], че новата генерация високотемпературни изолационни (AES) влакна изпълняват Европейските регулаторни изисквания за изключване от класификацията за канцерогенност и е изведено съотношението  $\frac{Al}{Al+Si}$  като функция за оценка на тяхната биоразтворимост.

От 2002 г. физикохимичните критерии по Директива 97/69/ЕО [12] са официално въведени в РБългария с ПМС №130/01.07.2002 г. – Наредба за опасните химични вещества и препарати, подлежащи на забрана или ограничения при търговия и употреба, обн. ДВ, бр. 69/2002 г., изм. и доп. ПМС №156/07.07.2004 г., обн. ДВ, бр. 62/2004 г. От 2010 г. Наредбата е отменена и влиза в сила Регламент (ЕО) № 1907 на Европейския парламент и на съвета от 18.12.2006 г. относно регистрацията, оценката, разрешаването и ограничаването на химикали (REACH) [23], а в следствие и Регламент (ЕС) № 1272/2008 г. относно класифициране, опаковане и етикетирание на субстанции и смеси, които регламентират същите критерии и условия за класифициране на ИМВ в минералните вати [24]. Огнеупорните керамични влакна са идентифицирани допълнително по REACH като субстанции с много висок риск [23, 98].

Българските изолационни материали не са изследвани до сега в аспект на канцерогенен риск. Данни за биологично значимите физикохимични характеристики на влакната липсват и в придружаващата документация на значителна част от вносните ИМВ в употреба в страната.

#### 4. ХИГИЕННИ НОРМИ ЗА ЕКСПОЗИЦИЯ И СТЕПЕН НА ЕКСПОЗИЦИОННИ ЕФЕКТИ.

Нормите за професионална експозиция на различни видове прах във въздуха са показатели за концентрацията на частиците в дихателната зона на работниците, изведени или приети на база на епидемиологични и/или експериментални изследвания на експозиционните ефекти.

Средносменната бройна концентрация на респирабилни ИМВ е утвърдена като водещ за специфичните ефекти на влакната нормативен показател за професионална експозиция на тази група прахове във всички държави, с изключение на Германия. ГС варират в границите от 0,5 (Австралия, Австрия, Испания, Швейцария) до 3 f/cm<sup>3</sup> (САЩ – NIOSH) [133, 134, 137, 139, 146, 149, 150]. Австрия е установила и краткотрайна максимална гранична стойност за влакна с респирабилни размери (2 f/cm<sup>3</sup>) [134].

Почти всички държави са въвели отделна средносменна бройна ГС за прах от огнеупорни керамични влакна (Австралия, Белгия, Великобритания, Испания, Канада-Онтарио, Полша, Финландия, Франция, Швейцария, Швеция) [133, 135, 136, 137, 139, 140, 142, 147, 148, 150, 151], която е значително по-ниска от граничната стойност за другите видове влакна и варира в интервала от 0,1 (Франция) до 1 f/cm<sup>3</sup> (Великобритания) [136, 148]. Франция класифицира огнеупорните керамични влакна като канцерогенни и е въвела същата гранична стойност както за азбестовите влакна – 0,1 f/cm<sup>3</sup> [13]. За страните от Европейския съюз, с Директива 2004/37/ЕО от 29.04.2004, изменена с Директива (ЕС) 2017/2398, се въвежда отделна ГС за керамичните влакна 0,3 f/cm<sup>3</sup> [13]. Част от държавите са въвели и средносменни ГС за концентрацията по маса на праха от този вид влакна – Австралия (2,0 mg/m<sup>3</sup>), Великобритания (5,0 mg/m<sup>3</sup>), Полша (1,0 mg/m<sup>3</sup>) [133, 136, 142].

Някои държави са въвели средносменни ГС за концентрацията по маса на инхалабилна фракция на прах от ИМВ – Австралия, Белгия, Великобритания, Германия, Канада-Онтарио, Нова Зеландия, Полша, САЩ. Граничните стойности варират в интервала от 2 (Полша) до 15 mg/m<sup>3</sup> (САЩ) [133, 135, 136, 138, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146].

В Германия (1,25 mg/m<sup>3</sup>) и САЩ - OSHA (5,0 mg/m<sup>3</sup>) са приети и средносменни гранични стойности за концентрацията по маса на респирабилната фракция [138, 144].

В България до 1987 г. действа ГС само за средносменната концентрация по маса на инхалабилната фракция на прах от ИМВ. С БДС 16608/1987 [4] са въведени отделни ГС

за прахове, образувани от изделия от фини ( $d < 3 \mu\text{m}$ ) и от груби ( $d > 3 \mu\text{m}$ ) ИМВ. За образуваниите от финодисперсни ИМВ прахове е установена средносменна ГС за бройна концентрация на респирабилните влакна ( $0,2 \text{ f/cm}^3$ ), а за праховете от груби влакна е приета средносменна ГС за концентрацията по маса на инхалабилната фракция ( $3 \text{ mg/m}^3$ ). Въз основа на технологични данни за диаметри на влакната над  $4 \mu\text{m}$  в произвежданите и повечето от използваните изолационни материали от ИМВ в страната концентрацията на инхалабилната фракция по маса се прилага в рутинната практика като единствен нормативен параметър за оценка на праховете от ИМВ в течение на повече от 15 г. През 2003 г., в хода на настоящата разработка, бройната концентрация на респирабилните влакна е утвърдена с Наредба №13/2003 г. на МТСП и МЗ [19] като задължителен нормативен показател за оценка на експозицията на прахове от всички видове ИМВ, със средносменна гранична стойност  $1 \text{ f/cm}^3$ , в комплекс със средносменната ГС за концентрацията по маса на инхалабилната фракция ( $6 \text{ mg/m}^3$ ). Огнеупорните керамични влакна съставляват значителен дял в общия обем на внасяните, употребявани и произвеждани към момента у нас материали от ИМВ, но в България все още не е утвърдена разделна ГС за професионална експозиция на такива влакна.

Отношението на реалната към граничната стойност на експозиция е информативно за степента, до която експозицията превишава или е по-ниска от изведената като допустима за здравния риск ГС. Въведено е като индекс за опасност (коефициент на риска) с числов рейтинг, със скала от едно до пет, при оценката на степента на експозиционния ефект (табл. 3) и на мерките за предпазване от експозиция и технически контрол на праха (табл. 4) [76, 79, 129].

Таблица 3. Оценка на степента на експозиционния ефект.

Оценка на степента на експозиционния ефект	Коефициент на риска от експозиция	Честота и продължителност на експозиция, ниво на прахообразуване
1	2	3
5 - много висока	Около и над 1	Висока честота и продължителност на експозиция при много висока концентрация на праха. Висок потенциал на прахообразуване на материалите

Таблица 3 - прозължение

1	2	3
4 - висока	Между 0,5 и 1	Обичайна експозиция при високи концентрации и редки случаи на много високи концентрации. Материалите са със значителен потенциал на прахообразуване.
3 - средна	Между 0,1 – 0,5	Еспрозиция при умерени концентрации и редки случаи на високи концентрации. Материалите са с нисък потенциал на прахообразуване.
2 - ниска	Под 0,1	Нечест контакт с агента.
1 - пренебрежима	Не се открива	На нивота на съвременните знания не се открива експозиция.

Таблица 4: Оценка на мерките за контрол на праха.

Оценка на нивото на контрол на праха	Коефициент на риска от експозиция
1 - високо ниво	под 0,1
2 – добро ниво	от 0,1 до 0,5
3 – приемливо ниво	от 0,5 - до 1
4 – липса на контрол	над 1

## 5. ЕКСПОЗИЦИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВО И УПОТРЕБА НА ИМВ.

В резултат от изследванията за оценка на здравния риск при професионална експозиция на влакна от изолационни вати са събрани много данни от системни наблюдения на концентрацията на респирабилни влакна и масовата концентрация на инхалабилната фракция на праха в САЩ [54] и Европа [93]. Данните очертават обичайно ниска до умерена експозиция при наличие на съвременни технологии за прахов контрол [39, 46, 47, 55, 73, 75, 117, 118, 130]. Средносменната концентрация на респирабилни влакна в праха във въздуха на работната среда при производство на изолационни материали (вати) е от порядъка на 0,1 до 0,3 f/cm<sup>3</sup>, а при манипулации с тях (полагане на изолации в съществуващи и нови сгради, кораби, технически и

звукоизолации) – в интервала от 0,05 до 82 f/cm<sup>3</sup> [50]. Сравнително по-висока (умерена до висока) е експозицията по параметъра масова концентрация на инхалабилната фракция на праха (1 до 5 mg/m<sup>3</sup>). С оглед на това при рутинните измервания на прахове, отделени при работа с минерални вати и непрекъснати нишки някои автори предпочитат [83] контрол само по маса на инхалабилната фракция. За да се изясни въпроса за връзката доза-отговор при експозиция на тези прахове вниманието се насочва към необходимостта от оценка на експозицията в миналото. В тази връзка интерес представляват комбинирани експериментални и моделни изследвания, които очертават на порядък по-високи стойности за концентрациите на респирабилните влакна и съответно висока и много степен на експозицията през периода на „ранната технологична фаза” [96, 130].

Обект на измерване е и концентрацията на респирабилния свободен кристален силициев диоксид (СКСД) поради неговото фиброзогенно действие. Кварцът е изходна минерална суровина за производството на някои от ватите и може да присъства в праха във въздуха на работната среда. Примеси от кварц и/или високотемпературни модификации на СКСД (кристобалит и тридимит) са установени и във включения от частично запазена кристална решетка на изходни минерални суровини в аморфната структура на някои видове ИМВ [73].

## **6. ПРАВИЛА ЗА БЕЗОПАСНА РАБОТА С МАТЕРИАЛИ ОТ ИМВ.**

Въпреки значително по-ниския риск от професионални ракови заболявания на дихателните органи при работа с материали от ИМВ, в сравнение с риска при експозиция на азбест, има консенсус, че продължителна висока експозиция на влакнести прахове от ИМВ може да доведе до нарастване на здравния риск. В тази връзка е необходимо да се привлече вниманието на ангажираните с производството, търговията и употребата на ИМВ лица да следят:

- Новостите в промените на технологиите и усъвършенстването на продуктите и
- Най-добрите практики на работа с ИМВ за контрол на професионалната експозиция на най-ниските постижими нива, в съответствие с ГС.

За тази цел е разработен Кодекс на практиката за безопасност при употреба на материали от ИМВ от Международното бюро по труда [45].

В Кодекса са определени основните принципи и подходи за осигуряване спазването на изискванията за безопасност и предпазните мерки при използването на изолационни вати (стъклена вата, каменна вата и шлакова вата). Препоръчани са ефективни практически мерки за контрол и свеждане до минимум на експозицията на влакна и прахове от изолационни вати и предотвратяване на дразнене, дискомфорт и всякакви дългосрочни рискове за здравето, при работата с такива продукти. Кодексът насърчава интегриран подход, като се отчита фактът, че изолационните вати не се състоят само от чисти ИМВ, но са по-скоро композиционни продукти от ИМВ и други компоненти. Акцентира се върху всички рискове, произтичащи от продукта (изолационни влакна, свързващи вещества и други материали), като се вземат предвид реални работни ситуации.

## **7. МЕТОДИ ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ХАРАКТЕРИСТИЧНИТЕ ЗА СПЕЦИФИЧНО ВЪЗДЕЙСТВИЕ ФИЗИКОХИМИЧНИ ПАРАМЕТРИ НА ИМВ.**

За определяне на характеристикните за специфично въздействие физикохимични параметри на изкуствените минерални влакна в света се използват микроскопски (светлинна и електронна микроскопия), гравиметрични химични и физични (атомно спектроскопски) и др. методи.

### **7.1. Микроскопски методи.**

Микроскопските методи се прилагат за определяне на разпределението по размери и бройната концентрация на влакната във въздуха, а също за идентификация - по елементен състав, оптични свойства и кристална структура на индивидуалните частици.

Микроскопските методи имат конкретни области на приложение относно долна граница на размери на измерваните влакна и на определяемата концентрация.

#### **7.1.1. Фазовоконтрастна (РСМ) светлинна микроскопия [3, 82, 83, 91, 92, 131].**

Прилага се в рутинната практика като директна техника за определяне на дисперсното разпределение по проекционен диаметър на частиците и бройната концентрация на респирабилни влакна във въздуха на работната среда. Пробите се взимат на смесени целулозно-естерни или целулозно-нитратни мембранни филтри и се анализират без отделяне на пробовземния филтър. Използват се препаративни техники, които превръщат филтъра в оптично прозрачен филм, като разпределението на

влакната върху повърхността му се запазва. Анализът се извършва при наблюдение под микроскоп с фазов контраст при увеличение 600 х.

➤ **Определяне на дисперсните разпределения на частиците.**

Анализът включва измерване с микрометрична линия на размерите на частици и групиране на частиците по брой в размеровите интервали [3, 29]. Резултатите се представят като диференциални криви или кумулативни разпределителни криви, построени на логаритмично вероятностна мрежа. На ординатната ос, по скала, изведена от вероятностния интеграл, се нанася частта (в % по брой) на частиците, по-малки или равни на размера, определен от горната граница на съответния размеров интервал, а на абсцисата - размерът на частиците в логаритмична скала. По графиката се определят двата основни параметъра на разпределението: средногеометричният размер, който отговаря на 50 % от частиците и стандартното геометрично отклонение, което характеризира полидисперсността на праха и се определя като отношение на средногеометричния (50 %-ов) размер към размера при 15,87 %-ната честота. Параметрите на методиката са представени на табл. 5.

Таблица 5. Параметри на методиката за определяне на дисперсното разпределение на прах от ИМВ във въздуха на работната среда чрез РСМ [29].

Показател	Стойност
<b>Долна граница на измерване на размерите на частиците</b>	0,4 $\mu\text{m}$
<b>Аналитична област</b> (натоварване на филтъра)	от 500 до 1000 частици/ $\text{mm}^2$ при оптимална плътност 1000-5000 частици/ $\text{mm}^2$ от филтърната площ
<b>Относително стандартно отклонение в условия на повторемост</b> (при измерване и преброяване на 1000 частици)	до $\pm 25\%$

➤ В НЦОЗА е разработена и валидирана съответна светлинно-микроскопска методика: **ФАКО-микроскопски метод за определяне на бройната концентрация на респирабилни влакна на мембранни филтри** [30].

Извършва се измерване на влакната по дължина и диаметър и изброяване на респирабилните влакна върху определена площ от препарата. Възможностите на метода се дискутират в литературата [43, 68, 80, 82, 91, 119, 131]. Долната граница на видимите и броими влакна е 0,25 – 0,3  $\mu\text{m}$  по диаметър, а минималната им определяема

концентрация –  $0,1 \text{ f/cm}^3$ . Методът е неселективен за определяне вида на влакната, а също и в присъствие на люспести и иглести частици, и органични влакна. Параметрите на методката са представени на табл. 6.

Таблица 6. Параметри на РСМ-метода за определяне на бройната концентрация на респирабилни ИМВ [30].

Показател	Стойност
<b>Граница на откриване</b>	$13 \text{ f/cm}^3$
<b>Аналитична област</b> (натоварване на филтъра)	$50\text{-}1000 \text{ f/mm}^2$ при оптимална стойност от $100$ до $650 \text{ f/mm}^2$ от филтърната площ
<b>Относително стандартно отклонение на микроскопското определяне в условия на повтораемост</b> (зависи от равномерността и плътността на покритие на филтърната повърхност с влакна, от броя на анализирани влакна и от квалификацията на микроскописта:	
-При преброяване на 100 влакна	$\pm 20 \%$
-При преброяване на 40 влакна в 100 видни полета	$\pm 35\%$

Специфични особености на метода са субективния характер на анализа, малката пропорция на действително анализирания част от пробата и случайното (поасоново) разпределение на влакната вълху мембрания филтър. Освен това препаративната техника за анализ на пробите директно на мембранни филтри ограничава приложимостта на метода за анализ на ИМВ с коефициенти на пречупване на светлината (RI) по-ниски от 1,51. Това налага проверка на коефициентите на пречупване на влакната за всеки отделен обект и използван материал. За целта се прилагат метод на Бекевата линия (подходящ за влакна с диаметър над  $1 \mu\text{m}$ ) и ФАКО-микроскопски метод (прилага се за влакна с диаметър около и под  $1 \mu\text{m}$ ). За случаите на по-нисък RI се използва предварително опепеляване на пробата нискотемпературна плазма [83].

С цел намаляване на грешките, ISO и СЗО [68, 131], въвеждат международна стандартизация по отношение на: пробовземния филтър, конструкция на филтродържателя, скорост на аспириране на въздуха, плътност на покритие на филтъра с влакна, време на пробовземане на единичната проба, подготовка на препарати, разрешителна способност на микроскопа, която се контролира със стандартен тестов препарат HSE/NPL, геометрия на видното поле (окуляр микрометър на Walton-Becket),

правила за броене на влакната, контрол на фоновото замърсяване на филтъра и качествен контрол.

При спазване на всички изисквания се постига задоволителна обща грешка на измерване: под 20 отн. % - при оптимално покритие на пробата с влакна ( $100-200 \text{ f/mm}^2$ ) и до 35 отн. % - при по-малко от  $50 \text{ f/mm}^2$ .

Границата на откриване на замърсяването на въздуха с влакна е  $13 \text{ f/mm}^2$  (при фоново замърсяване на филтъра – до 5 влакна на 100 видни полета). Този метод е верифициран и въведен като рутинен лабораторен метод в НЦОЗА [30] (табл. 6).

### **7.1.2. Електронно-микроскопски методи (сканираща [SEM] и трансмисионна [TEM] микроскопия).**

SEM и TEM са стандартни методи за целите на хигиенната практика при оценка на дисперсните характеристики на минералните влакна и тяхната концентрация във въздуха [131, 132]. Селективни са за разграничаване на различните видове минерални влакна и осигуряват по-ниска долна граница при определяне размерите на влакната: SEM дава възможност за определяне на дисперсните характеристики и бройната концентрация на влакната, а с приспособление за R $\ddot{o}$  - микроанализ може да се определя и елементния състав на влакна с диаметри до  $0,2 \mu\text{m}$ .

Възможностите на тази техника се използват в практиката за определяне на LWGMD на влакната в материалите от ИМВ. За целта е разработена методика за измерване само на диаметрите на онези влакна, които отговарят на условието  $l/d \geq 3$  и пресичат тънка линия на зрителното поле на микроскопа. При това условие вероятността за избор на дадено влакно е пропорционална на неговата дължина [25, 44, 126]. Процедурата на подготовка на пробата включва раздробяване, диспергиране във вода на представителна извадка, филтруване на аликвотна част от суспензията през поликарбонатен филтър с диаметър на порите  $0,2 \mu\text{m}$  и препариране на филтъра за анализ на SEM. Анализът се състои в измерване, при увеличение  $\times 5000$  или  $\times 10000$  на диаметрите на 300 влакна, пресичащи линията на зрителното поле. Измерените при анализа стойности на диаметрите на влакната се представят като кумулативни разпределителни криви на логаритмично вероятностна мрежа и се определят графично или емпирично, след трансформиране на измерените размери в логаритмични стойности, средногеометричният, претеглен по дължина на влакната диаметър, стандартното отклонение и стандартната грешка [25, 83].

**ТЕМ** дава възможност за определяне на по-тънки от 0,01  $\mu\text{m}$  влакна, а с приспособление за електронна микродифракция и рентгенов микроанализ е приложима и за идентифициране на вида на влакната.

Двата метода са недостъпни, поради скъпата апаратура, сложните препаративни техники, времеемкостта на анализите и необходимостта от специална квалификация на оператора.

## **7.2. Аналитични методи за определяне на химичния състав.**

За определяне на химичния състав на влакната се използват възможностите на атомната (ААС и ICP-AES) и молекулната спектрометрия (VIS-, UV-, IR-). Широко приложение за тази цел намира и комплексонометрията [1, 2, 8, 9, 17, 18, 20, 22, 27, 28, 33, 36, 51, 59, 63, 64, 67, 69, 84, 90, 94, 124].

Силикатните материали са твърде разнообразни по състав, поради което привеждането им в разтвор с цел определяне на техните компоненти се извършва по различен начин. Най-често се прилагат разлагане с киселини или стапяне и следващо разлагане на стопилката. За подготовка на пробите за ААС и комплексонометрично определяне най-често се използва мокро минерализация с киселини на горещо (HCl, HNO<sub>3</sub>, царска вода, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF) [9, 17, 33]. При ААС - и ICP-AES - определянето се прилага и техниката на мокро минерализиране под налягане в микровълнова пещ при зададена температурна програма [9, 33]. Много силикати се разлагат с киселини след налягане при висока температура [1, 51]. Разлагане с HF се прилага успешно при определяне на алкални оксиди (Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O). HF разлага напълно повечето силикати по реакциите [1]:



Обработката се извършва в присъствието на H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> или HNO<sub>3</sub>, за да се избегне реакцията:



При ICP-AES и комплексонометрично определяне се прилага разлагане и чрез стапяне. Най-често използваните топители са алкални съединения: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl, KNaCO<sub>3</sub>, NaOH, KOH, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10 H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O и др. По-рядко се използват H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, PbO и др. Изборът на съединение зависи от състава на силикатите и целта на анализа [1]. Най-често използваният топител е Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. KCl се използва рядко,

защото е хигроскопичен. Използването на съставна смес от  $K_2CO_3$  и  $Na_2CO_3$  е много подходящо за стапяне на силикати, които съдържат леснолетливи компоненти. Алкалните хидроксида ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) са твърде енергични топители, освен това са хигроскопични. При стапяне с  $K_2S_2O_7$  се отделя  $SO_3$ , който взаимодейства с отделните оксиди и ги превръща в разтворими киселинни сулфати [1, 43].

Много често е достатъчно да се получи спечена маса. Тя лесно се отделя от тигела с гореща дестилирана вода, след което пробата се разлага със  $HCl$  при нагряване. Така се избягва кородирането на тиглите и онечистването на пробата с техни компоненти [1, 9].

Предварителната обработка на пробите със силикатна матрица може да доведе до загуби на определяемите компоненти, поради изпръскване на пробата или до грешки, вследствие на адсорбция върху стените на лабораторните съдове, наличие на летливи компоненти в пробата, онечиствания от използваните реактиви и лабораторни съдове и др. За отстраняването на тези грешки се разработва и празна проба [9].

Най-добри възможности за определяне на алкални, алкалоземни оксиди и алуминиев оксид по отношение на граница на откриване, повторемост и концентрационен диапазон осигуряват ААС (ПААС и ЕТААС) и ICP-AES (MS) (табл. 7).

Таблица 7. Параметри на определянето по Тайлър [59].

Определяем елемент	ААС				ICP-AES			
	$\lambda$ , nm	LOD, $\mu g/l$	Прецизност	Линеен обхват	$\lambda$ , nm	LOD, $\mu g/l$	Прецизност	Линеен обхват
Al	309,3	30	0,1-1 %	$10^3$	167,081	1,5	0,3-2%	$10^5$
K	766,5	3			766,490	10		
Na	589,0	0,2			588,995	1		
Ca	422,7	1			393,366	0,03		
Mg	285,2	0,3			279,553	0,1		

ААС (ПААС и ЕТААС) [84] и ICP-AES [67, 69, 90, 124] се прилагат за определяне на Al, алкални (K, Na) и алкалоземни (Ca, Mg, Ba) и др. елементи, съдържащи се в ИМВ.

ААС определенията са свързани с възникване на химични и йонизационни пречения, които могат да се отстраняват или намаляват с добавка на спектрохимични (или химични модификатори) и йонизационни буфери. При ЕТААС-метода химичните

модификатори се използват като термични стабилизатори при определяне на елементи с висока и средна летливост, вкл. Al [9].

- **ААС определянето на алуминий** се извършва в редукционен пламък  $N_2O/C_2H_2$ . За минимизиране на преченията при ПААС се използват йонизационен буфер KCl и спектрохимични буфери (разтвор на La в HCl, Ca в  $HClO_4$  и др). При ЕТААС се прилагат, за отстраняване на преченията на  $HClO_4$ , HCl и Fe, опепеляване при висока температура и добавяне на  $(NH_4)_2SO_4$ , а за повишаване чувствителността на определенията се прибегва до внасяне на определено количество  $H_2O_2$ , Ca (нитрат),  $CH_4$  ( $C_2H_2$ ,  $C_3H_8$ ) към инертния газ (Ar) [28].

- **ААС определянето на калий и натрий** е чувствително и селективно в окислителен пламък въздух/ $C_2H_2$ . При определянето на калий в разтворите се внася йонизационен буфер - Cs или Na, а при много ниски съдържания е подходящо използването на въздушно – пропанов пламък за повишаване на чувствителността и не е необходимо внасяне на йонизационен буфер. При този пламък влиянието на киселините е по-силно и се влошава възпроизводимостта. При високи съдържания на натрий се предпочита да се работи по дублета при 330,2 и 330,3 nm, в условия на по-ниска чувствителност и незначителна йонизация [28].

- При наличие на сложни матрици **ПААС определянето на калций** се извършва във високотемпературен пламък  $N_2O/C_2H_2$  с използване на йонизационен буфер KCl и спектрохимичен буфер сулфосалицилова киселина в смес с KCl. В практиката се използва широко и въздушно-ацетиленов пламък с въвеждане на спектрохимични буфери – La (хлорид); Sr; Ba; EDTA; La в смес с EDTA и др. и калибриране по метода на стандартната добавка поради непълното освобождаващо действие на добавките. Прилагането на ЕТААС техниката се използва по-ограничено поради възникване на значителни матрични ефекти [28].

- **ПААС определянето на магнезий** се извършва в пламък въздух/ $C_2H_2$  или в окислителен пламък  $N_2O/C_2H_2$ , но при по-ниска чувствителност, възпроизводимост и граница на откриване. При определяне на високи съдържания се работи по ивицата 202,6 nm за сметка на по-ниска чувствителност. Преченията (Si, Ti, Al, Zn) се минимизират успешно при работа по метода на стандартната добавка и чрез добавяне на спектрохимични буфери: La; La в смес с EDTA (амониева сол); сол на Sr, Ba, Ca, сулфосалицилова киселина и др. Към разтворите се добавя йонизационен буфер KCl. Определянето на магнезий по ЕТААС-метода е селективно и чувствително, но изисква

конкретен подбор на температури на опепеляване и атомизация в зависимост от матрицата на пробата [28].

ICP-AES методът има значителни предимства пред ААС. Дава възможност за едновременното определяне на много елементи в широк концентрационен интервал – 4-6 порядъка, което осигурява определяне на следови и макроколичества. Емисионният спектър е богат, което позволява да се избере най-подходящата линия за определяемия елемент. Измерването е с голяма производителност и автоматизация [9]. При ICP-AES–определенията, за разлика от ААС, не съществува проблема химични пречения. Химичните връзки, налични под 3000°C, се разкъсват напълно при повече от 6000°C. Високата температура в плазмата елиминира химичните влияния, с което се постига значително по-ниска границата на откриване за амфотерните елементи (Al). Поради големия брой свободни електрони в ICP не се проявяват и йонизационни пречения в повечето приложения на метода. Такива пречения могат да възникнат, ако се определят елементи в матрици, съдържащи високи концентрации на елементи от група I (Na, K). Тези ефекти могат да се минимизират чрез оптимизиране на височината на наблюдение на плазмата [156]. Възможно е да възникнат трудни за корекция спектрални пречения, а пречещите матрични компоненти влошават границата на откриване – до 2-3 порядъка [9].

Недостатък на тази техника е, че първоначалните и експлоатационните разходи са много големи, а също се изисква висока квалификация и опитност на аналитика [9].

ICP-AES техниката е получила предпочитания пред другите аналитични техники за определяне на характеристикните за биоперсистентността на влакната компоненти на химичния състав на ИМВ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). По този метод в практиката е разработена методика на ВИА № 7488/09/1995 [36]. Пробата се обработва с HF и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за отстраняване на  $\text{SiO}_2$  (като  $\text{SiF}_4$ ), след което се третира с разрежена HCl, получения неразтворим остатък се стапя с  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и стопилката се извлича с разрежена HCl. Минерализираната проба се пулверизира директно или след разреждане. Филтратът след обработката с HF и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и HCl и извлекът на стопилката, след стапяне с  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  се анализират поотделно, а резултатите се сумират. Определянето се извършва по стандартни скали.

**Комплексонометрията** е най-използваният титриметричен метод за определяне на метални катиони с концентрации над  $10^{-3}$  mol/l. Методът има широк обхват на приложения, вкл. анализ на минерални суровини и продукти. [8, 9]. Този метод е универсален, притежава висока възпроизводимост и точност, а също простота и

бързина на изпълнението. Системни грешки в комплексонометрията могат да възникнат при определяне на концентрацията на титранта, избор на неподходящ индикатор (вид и концентрация), неправилно избрани условия за титруване и др. [9]. С най-голямо приложение от комплексоните е динатриевата сол на етилен-диамин-тетраоцетната киселина, известна под наименованието комплексон III. Приложение намират и нитрилооцетна киселина (комплексон I) и EDTA (комплексон II). Индикаторите, които се използват в комплексонометрията са повече от 100, но малко от тях намират трайно приложение в практиката: ериохромчерно T (за определяне на Mg), мурексид (определяне на Ca, Cu, Ni), калконкарбонова киселина (определяне на алкалоземни метали в алкална среда), ксиленолоранж (определяне на Al) и др. [9].

Определянето с комплексон III е възможно само в случаите, когато индикатора не е блокиран от присъстващите в разтвора пречещи компоненти. Например при определяне на магнезий, присъствието на Fe(III), дори в малки количества, блокира индикатора (ериохромчерно T), т.е. пречещите йони трябва да се отделят или маскират по подходящ начин. Калций и магнезий могат да се определят в присъствие на желязо и алуминий, ако последните бъдат маскирани с триетаноламин [9].

- $Al^{3+}$  се определят по остатъчния метод, като изборът на разтвор за титруване на излишния комплексон е изключително важен. Препоръчват се [18, 22] съединения на Zn, Pb, Fe и др. Като индикатори се използват ксиленолоранж, хромазуrol S, сулфосалицилова киселина и др. Най добри резултати се получават при използване на ксиленолоранж и рН 4,8-5 с цинкови или оловни соли (ацетати или нитрати). Влиянието на пречещите йони ( $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  и др.) може да се избегне, ако алуминият се утаи с  $NH_3OH$  или уротропин, или като се превърне в алуминат, след което се определя комплексонометрично. Алкалните и алкалоземните метали не пречат на определянето [1].

- CaO се определя във филтрата след отделяне на хидроксидите на Fe, Al и Ti при индикатор мурексид или калконкарбонова киселина.  $Ca^{2+}$  в малки количества се определят трудно в присъствие на големи количества  $Mg^{2+}$ . За алкализиране на разтвора (рН 12) се използват натриев хидроксид NaOH, свободен от натриев карбонат  $Na_2CO_3$  или калиев хидроксид KOH. Големи количества амониеви соли в разтвора затрудняват правилното отчитане на еквивалентния пункт (ЕП). На титруването пречат железни  $Fe^{3+}$  и алуминиеви  $Al^{3+}$  йони [1].

- MgO се определя във филтрата, с комплексон III, след утаяване на Fe, Al и Ti, по два начина [1]:

✓ След отделяне на хидроксидите на Fe, Al, и Ti, първо се титруват  $\text{Ca}^{2+}$  (pH 12), с мурексид, след което индикатора се разрушава и  $\text{Mg}^{2+}$  се титруват с ериохромчерно Т (pH 10) в същия разтвор или

✓ В част от разтвора се титрува сумата от  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , а в друга част от същия разтвор – само  $\text{Ca}^{2+}$ .  $\text{Mg}^{2+}$ , съответно MgO се изчислява по разликата от резултатите от двете титрувания. По този начин определянето е по-точно.

Пречещите  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  се отстраняват от разтвора или се блокират под формата на стабилни комплексни съединения, чрез прибавяне на триетаноламин, NaF или KCN. [1].

### Определяне на свободен кристален силициев диоксид в ИМВ.

В практиката най - често се прилагат рентгенова дифрактометрия и IR-спектрофотометрия. В НЦОЗА е разработена и валидирана IR – спектрофотометрична методика [27] с подготовка на препарати – таблетки със спектрално чист калиев бромид и определяне на кварц, кристобалит и тридимит по характеристични ивици в абсорбционния спектър на пробата в областта от 1000 до 200  $\text{cm}^{-1}$ . Параметрите на методиката са представени на табл. 8.

Таблица 8. Параметри на IR-спектрофотометричен метод за определяне на СКСД в ИМВ [25].

Показател	Стойност
<b>Линеен диапазон:</b>	
-при използване на средноинтензивните ивици на модификациите на СКСД с $\lambda_{\text{max}}$ 798 $\text{cm}^{-1}$ , 792 $\text{cm}^{-1}$ , 790 $\text{cm}^{-1}$	От 0,015 до 0,4 mg
-при използване на слабоинтензивната ивица с $\lambda_{\text{max}}$ 695 $\text{cm}^{-1}$ и 622 $\text{cm}^{-1}$	От 0,03 до 0,4 mg
<b>Граница на откриване:</b>	
-при използване на средноинтензивните ивици ма модификациите на СКСД с $\lambda_{\text{max}}$ 798 $\text{cm}^{-1}$ , 792 $\text{cm}^{-1}$ , 790 $\text{cm}^{-1}$	0,09 mg
-при използване на слабоинтензивната ивица на кварца с $\lambda_{\text{max}}$ 695 $\text{cm}^{-1}$	0,015 mg
<b>Относително стандартно отклонение (коэф. на вариация):</b>	
-При съдържание на СКСД над 5 %	6%
-При съдържание на СКСД под 5 %	25 %

**7.3. Определяне на масовата концентрация на инхалабилната фракция на праха [5, 6, 7, 10, 14, 31, 47, 89, 156, 157, 158, 159].**

В рутинната практика най-често се използва тегловния метод. В НЦОЗА е разработена и валидирана методика за определяне на средносменната концентрация на

инхалабилната фракция на праха чрез гравиметрично измерване масата на филтри от перхлорвинилови микровлакна, тип ФПП-15 [26]. Параметрите на методиката са представени на табл. 9.

Таблица 9. Параметри на методиката за измерване на средносменната масова концентрация на инхалабилната фракция на прах от ИМВ [26].

Показател	Стойност
<b>Граница на измерване</b>	от 0,27 до 2 mg
<b>Откриваем минимум</b>	0,08 mg
<b>Граници на концентрация</b> (за проба от 1 m <sup>3</sup> въздух)	от 0,3 до 50 mg/m <sup>3</sup>
<b>Средноквадратично отклонение на измерването при условия на повторяемост</b>	0,27 mg
<b>Относително стандартно отклонение</b> (коэф. на вариация)	12 %

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нарастващата употреба на разнообразни по технически и други физико-химични свойства ИМВ като заместители на азбеста в промишлеността, строителството и бита, прахообразуваният характер на дейностите с тях и експериментално установените специфични биологични ефекти, включително висок канцерогенен потенциал на някои видове влакна, определят здравното значение на ИМВ в аспект на потенциален риск от специфично въздействие при професионална експозиция.

В резултат на голям обем проучвания на физикохимичните свойства и биологичното действие на ИМВ са регламентирани физико-химични показатели за класифициране на тези влакна в групите на вероятните канцерогени.

Действащите в ЕС и у нас нормативни документи формират основните насоки за оценка и контрол на риска за работещите с тези материали, както следва:

➤ Продуктите от ИМВ трябва да се оценяват по физико-химичните показатели за класифициране в групите на вероятните канцерогени (LWMGD и биологично значими параметри на химичния състав на влакната -  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ . Българските изолационни материали от ИМВ и повечето от употребяваните в страната вносни изолационни материали не са оценени по тези показатели.

• За определяне на биологично значимите физикохимични параметри на ИМВ са разработени препоръчителни аналитични методики – микроскопска, за определяне на LWMGD и ICP-AES – за определяне на алкални, алкалоземни оксиди и  $Al_2O_3$ , но ICP-AES-метода изисква специална и скъпа апаратура, недостъпна за санитарно-химичните лаборатории в страната. За характеризиране на влакната по химичните показатели за специфично въздействие са подходящи и приложими на апаратурната база на тези лаборатории AAS-методите и комплексонметрията.

➤ ИМВ представляват здравен риск когато са диспергирани във въздуха. За оценка на професионалната експозиция на праха от тези влакна са въведени в почти всички страни в Европа и света и у нас, с гранични стойности, два нормативни показателя – средносменна концентрация по маса на инхалабилната фракция на праха и средносменна концентрация по брой на респирабилните влакна във въздуха. ГС за инхалабилната фракция на праха се прилага в повечето случаи като единствен показател за оценка на тази група прахове в досегашната практика у нас. В много страни е приета отделна ГС за бройната концентрация на огнеупорните керамични

vlakna. В България все още не е въведено разделно нормиране за експозиция на тези vlakna.

- За определяне на бройната концентрация на респирабилни минерални vlakna във въздуха с цел оценка и контрол на професионалната експозиция е утвърден в практиката на хигиенния контрол в света и у нас препоръчителният ФАКО-микроскопски метод на WHO.

- За предпазване на работниците от здравен риск е необходимо ограничаване на употребата на ИМВ от категория 1В канцерогени за сметка на въвеждане на безопасни или по-безопасни от тях материали и контрол на професионалната експозиция на минерални vlakna на допустими от хигиенните норми нива. Основните принципи и подходи за осигуряване спазването на изискванията за безопасност и предпазните мерки при използването на изолационни вати са определени в Кодекс на практиката за безопасност при употреба на материали от ИМВ на МОТ.

За осигуряване на ефективен хигиенен контрол е необходимо развитие на националната методология по отношение на физикохимичните показатели и аналитичните методи за оценка на канцерогенния потенциал и нормите за оценка на професионалната експозиция на ИМВ.

## ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

**Основната цел на дисертационния труд е хигиенна физикохимична характеристика на изолационните материали от ИМВ и на влакнестия прах във въздуха на работната среда при работа с такива материали по съвременните показатели за специфично действие на изкуствени минерални влакна.**

За постигане на основната цел на дисертационния труд са поставени следните

### **ЗАДАЧИ:**

1. Разработване и валидиране на аналитични процедури за определяне на биологичнозначимите компоненти на химичния състав на ИМВ както следва:

1.1. Съдържание на алкални, алкалоземни оксиди и алуминиев оксид с прилагане на ААС и комплексометрия;

1.2. Съдържание на общ силицев диоксид по VIS-спектрометричен метод.

2. Определяне на характеристичните в аспект на специфично биологично действие физикохимични параметри на ИМВ в материали и прах във въздуха:

2.1. Определяне на средногеометричния диаметър, претеглен по дължина на влакната в произвеждани и употребявани в страната материали от ИМВ.

2.2. Определяне на дисперсните разпределения на влакнести прахове във въздуха при работа с материали от ИМВ.

2.3. Определяне на съдържанието на алкални, алкалоземни оксиди, алуминиев оксид, общ и свободен кристален силицев диоксиди в произвеждани и употребявани в страната материали от ИМВ.

3. Измерване и хигиенна оценка на праховата професионална експозиция при работа с изолационни материали от ИМВ:

3.1. Измерване на средносменната бройна концентрация на респирабилни влакна при производство и употреба на изолационни материали, съдържащи изкуствени минерални влакна по персонален метод.

3.2. Измерване на средносменната масова концентрация на инхалабилната фракция на праха при производство и употреба на изолационни материали, съдържащи изкуствени минерални влакна по персонален метод.

4. Подготовка на указание за безопасна работа с материали от ИМВ.

## РАЗДЕЛ IV

### ПОСТАНОВКИ, МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

#### 1. Постановки и материали.

##### 1.1. Проби от материали.

По отношение на характеристикните за специфично въздействие на ИМВ физикохимични параметри са изследвани широко употребяваните в страната български изолационни материали и изолационни материали, внос от Русия, Турция, Германия и Китай.

- **Български изолационни материали.**
- ✓ **Стъклена вата.**

Произвежда се от стопена при 1450°C силициевонатриева стопилка, чрез изтичане през платинови дюзи и издухване на влакна с горещ въздух под налягане. Получените влакна постъпват в утаителна камера, наслояват се на рула и се разпределят за изработване на изолационни материали – дюшеци и въжета. Изходните суровини за производството са кварцов пясък, перлит, доломит, варовик и калцинирана сода. По технологични данни влакната са с диаметри в интервала 6-9  $\mu\text{m}$  и съдържат  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

- ✓ **Мергелна вата.**

Произвежда се от стопилка при температура 1400°-1500°C чрез центрофугиране и издухване. Изходни суровини са варовици, мергели и отпадъци на производството. От получените свободни влакна се произвеждат насипна вата, изолационни въжета или влакната се импрегнират с фенолформалдехидна смола. Формираният килим се разкроява на плочи – твърди или полутвърди, с различни размери. По технологични данни влакната са с диаметри 4-7  $\mu\text{m}$  и съдържат:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и Fe-оксиди.

- **Вносни изолационни материали.**
- ✓ картон и платно от базалтови (скални) влакна, внос от Русия;
- ✓ 3 вида стъклени вати от производител I и 3 вида каменни (скални) вати: 2 вида от производител I и 2 вида – от производител II, внос от Турция;
- ✓ 3 вида керамични влакна, внос от Русия, Китай и Германия;

При разработването и оценката на аналитичните процедури за определяне на алкални, алкалоземни и алуминиеви оксиди са използвани **материали от:** керамични влакна, стъклени влакна- Мерск, мергелни, базалтови влакна.

➤ **Сертифицирани референтни материали (CRM) и изкуствени смеси.**

✓ При разработването и прилагането на аналитична процедура за ААС количествено определяне на алкални и алкалоземни метали в ИМВ са използвани: CRM за калий на Fluka, концентрация 1000 mg/l; CRM за натрий на Sigma-Aldrich, концентрация 1000 mg/l; CRM за калций на Sigma-Aldrich, концентрация 1000 mg/l; CRM за магнезий на Fluka, концентрация 1000 mg/l.

✓ При ICP-AES анализите на химичния състав на ИМВ са използвани: CRM за алуминий на Sigma-Aldrich, концентрация 1000 mg/l; CRM за калций на Sigma-Aldrich, концентрация 1000 mg/l; CRM за магнезий на Sigma-Aldrich, концентрация 1000 mg/l; CRM за натрий на Sigma-Aldrich, концентрация 1000 mg/l; CRM за калий на Sigma-Aldrich, концентрация 1000 mg/l.

Всички CRM са произведени съгласно изискванията на БДС EN ISO/IEC 17025 и БДС EN ISO 17034.

➤ При спектрометричните анализи на ИМВ по отношение съдържание на общ и свободен кристален силициев диоксид са използвани RM за кварц на Merck и RM за кристобалит, предоставен от ИОМ. От референтните материали са подготвени прахове:

✓ за VIS-спектрометричен анализ - чрез стриване в ахатов хаван и пресяване през сито с размери на отворите 63  $\mu\text{m}$  и

✓ за IR-спектрометричен анализ – чрез стриване и пресяване до размери 63  $\mu\text{m}$  и оделяне на фракцията под 5  $\mu\text{m}$  със седиментация по Стокс в пипета на Андреазен.

➤ При разработването на аналитична процедура за комплексонометрично определяне на алуминиев оксид и алкалоземни оксиди (CaO, MgO) са използвани 3 изкуствени смеси на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  и 3 - на CaO, MgO и  $\text{SiO}_2$ , в различни отношения:

9,3 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 90 %  $\text{SiO}_2$ ; 52,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 50 %  $\text{SiO}_2$ ; 89,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 10 %  $\text{SiO}_2$ ;

7,7 % CaO + 69,2 % MgO + 23,1 %  $\text{SiO}_2$ ; 37,5 % CaO + 37,5 % MgO + 25 %  $\text{SiO}_2$ ;

69,2 % CaO + 7,7 % MgO + 23,1 %  $\text{SiO}_2$ ;

Изкуствените смеси са подготвени чрез стриване на съответните компоненти до размери на частиците под 60  $\mu\text{m}$ , при микроскопски контрол, теглене с точност 0,001 g и хомогенизиране в ахатов хаван в продължение на 15-20 min.

## 1.2. Професионални групи работници, експонирани на прах от ИМВ:

С изследвания на професионалната експозиция на ИМВ са обхванати 21 професионални групи работници на 10 обекта, от които:

- 10 професионални групи работещи при производство на изолационни материали от стъклена и мергелна вата, изолационни шнурове от стъклени и керамични влакна и огнеупорни изолационни материали от керамични влакна на 4 обекта, както следва:

- ✓ Три професионални групи работници на Обект № 1 с експозиция на ИМВ при производство на стъклени влакна и изделия от тях.

- ✓ Четири професионални групи работници на Обект № 2, експонирани на ИМВ при производство на мергелна вата и изделия от нея.

- ✓ Една професионална група работници на Обект №3, с експозиция на ИМВ при производство на изолационни шнурове от стъклени или керамични влакна.

- ✓ Две професионални групи работници на Обект № 4, с експозиция на ИМВ при производство на огнеупорни изолационни плочи от керамични влакна.

- Специализирани работни групи по монтаж на изолационни вати, българско производство и от внос - 11 професионални групи (изолаторчици, енергоремонтчици, футеровчици, строителни работници) на 6 обекта, както следва:

- ✓ Една професионална група работници на Обект № 5, експонирани на ИМВ при монтаж на въже от стъклена вата на тръбопроводи;

- ✓ Три професионални групи работници на Обект № 6, с експозиция на ИМВ при инсталиране на тръбни изолации и изолация на турбини от мергелна вата;

- ✓ Две професионални групи работници на Обект № 7, с експозиция на влакна от мергелни плочи при облицовка на котли;

- ✓ Две професионални групи работници при ремонт на леярски съдове на Обект № 8 - монтаж на изолация от базалтови влакна, внос от Русия;

- ✓ Две професионални групи работници на Обект № 9, експонирани на стъклени влакна при механична обработка на изолационни материали.

- ✓ Една професионална група работници на Обект № 10, с експозиция на стъклени влакна при рязане и монтиране на изолация от стъклена вата.

### **1.3. Проби от въздуха:**

В рамките на разработката са взети от въздуха на работната среда общо 80 персонални проби от 10 обекта:

- 27 проби инхалабилна фракция прах на филтър от перхлорвинилови влакна, тип ФПП-15 и 32 проби на мембранен филтър, за определяне на професионалната експозиция на ИМВ.

➤ 21 проби на мембранни филтри за характеризирани на дисперсното разпределение на частиците на ИМВ във въздуха.

## 2. Постановки.

При разработването на аналитичната процедура за ААС определяне на алкални и алкалоземни оксиди са изпитани при сравнение 3 методики за минерализиране на пробите с 5-кратни анализи на стъклена вата:

- Методика № 1 – обработка на пробата с HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> за отстраняване на SiO<sub>2</sub> като SiF<sub>4</sub>, последващо третиране с разредена HCl, стапяне на получения неразтворим остатък с Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O и извличане на стопилката с разредена HCl;
- Методика № 2 – минерализиране на пробата със смес от концентрирани HNO<sub>3</sub> и HClO<sub>4</sub> и престой 1 денонощие;
- Методика № 3 – минерализиране на пробата със смес от концентрирани HNO<sub>3</sub> и HClO<sub>4</sub> и царска вода.

Оценката на разработените ААС, комплексонометрични и VIS-спектрофотометрична процедури за определяне на биологично значимите компоненти на химичния състав на влакната (уточняване на LOD, LOQ, повторяемост, неопределеност) е направена по резултати от многократни анализи на стандарти, изкуствени смеси, различни материали от ИМВ и празни проби, съдържащи използваните реактиви без определяемите компоненти, както и при сравнение на процедурите за определяне на алкални и алкалоземни оксиди помежду им или по отношение на паралелни данни от ICP-AES анализ.

С разработените процедури са характеризирани по отношение съдържание на алкални и алкалоземни оксиди и алуминиев оксид във всички обхванати в дисертационния труд материали. Материалите са характеризани и по отношение на общ SiO<sub>2</sub>, а част от тях и за съдържание на свободен кристален силициев диоксид.

Всички материали са анализирани по отношение на разпределението на влакната по размери с определяне на действащия по REACH [22] показател за канцерогенен потенциал LWGMD. С изследване на дисперсното разпределение са обхванати и влакната в праха от въздуха на работната среда при някои дейности на производство и монтаж на ИМВ.

- Материалите са подготвени за микроскопски анализ чрез натрошаване в чукова мелница за 15 s, проверка на показателя на лъчепречупване на светлината за

съответствие с обхвата на FАСО-микроскопски анализ на мембранни филтри ( $RI > 1,51$ ), диспергиране във вода с използване на мокрител (натриев хексаметафосфат) и филтруване на аликвотни части от суспензията през мембранен филтър с размер на порите  $0,45 \mu\text{m}$ .

- Пробите от въздуха са взети на смесени целулозно-естерни мембранни филтри, с размер на порите  $0,8 \mu\text{m}$ . Пробовземането е проведено при открита и ориентирана надолу повърхност на филтъра (open face) и обемна скорост на аспириране на въздуха  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ . За всяко работно място за взети по 3 проби с различна продължителност - 5, 20 и 60 min за постигане на оптимална плътност на покритие на филтъра с частици. От мембранните филтри са подготвени препарати за микроскопско наблюдение по ацетон-триацетиновата препаративна техника.

- Експозицията на влакнест прах от ИМВ е характеризирана по параметрите бройна концентрация на респирабилни влакна и концентрация по маса на инхалабилната фракция на праха. Двата параметъра са определени като средносменни стойности, с успоредно пробовземане по работни операции, с хронометраж на операциите при обхващане на 1 до 2 работни смени и обемна скорост на аспириране на въздуха  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ .

При пробовземането и анализа е извършен контрол на фоновите замърсявания на филтрите с полеви и лабораторни празни проби.

Определени са относителните стандартни отклонения и доверителните интервали при  $P=95\%$  на резултатите от измерванията на броя на влакната в 100 видни полета.

Установените при измерванията паралелни данни за масовата и бройна концентрация са изследвани като отношения на измерени стойности към съответната ГС за взаимна зависимост с корелационен анализ.

### 3. Използвани методи

- **Валидирана IR – спектрометрична методика** [27] – за количествено определяне на СКСД в % по маса. Границата на определяне на метода е 1 mass % [0,0122 (A)];

- **Фазовоконтрастен микроскопски метод (PCM)** [30] – за определяне на бройната концентрация на респирабилни влакна във въздуха при производство и употреба на ИМВ. Методът е приложим за влакна с диаметри над  $0,25 \mu\text{m}$  и коефициенти на пречупване на светлината над 1,51. Границата на измерване на концентрацията е  $0,1 \text{ f/cm}^3$ .

- **Микроскопска (PLM) методика** за определяне на коефициентите на пречупване на светлината на ИМВ по Бекева линия [83].
- **Микроскопски метод (Регламент № 761/23.07.2009)** за определяне на LWMGD [25].
- **Фазовоконтрастен микроскопски метод (PCM)** [29] – за определяне на дисперсното разпределение на размерите на частиците в прах от въздуха при производство и употреба на ИМВ. Методът е приложим за размери на частиците над 0,25  $\mu\text{m}$  или долна граница на измерване на размерите на частиците - 0,4  $\mu\text{m}$ .
- **Валидирана методика за определяне на средносменната масова концентрация на инхалабилната фракция на прах от ИМВ** [26]. Границата на определяне на метода е 0,2  $\text{mg}/\text{m}^3$  (0,16  $\text{mg}$  прах на филтър).
- **Статистически методи** [15] – вариационен анализ за изчисление на параметрите на определяне по разработените аналитични процедури и корелационен анализ на резултатите от оценка на експозицията по двата нормативни параметъра.

#### **4. Апаратура, реактиви, консумативи и лабораторни принадлежности.**

- **Апаратура**
  - Поляризационен микроскоп с приставка за фазов контраст, тип Imager A1, “Zeiss”, Германия – за извършване на микроскопските анализи;
  - Окулярен микрометър на Walton-Becket, тип G-22, Великобритания – за измерване на влакната;
  - Обект микрометър 1/0,01, „Carl Zeiss”, Германия, използван за калибриране на окулярен микрометър на Walton-Becket;
  - Тестов препарат HSE/NPL Mark II, Великобритания, използван за периодична проверка на минималния видим диаметър на влакната, за комбинацията „микроскоп-микроскопист“. Необходимо е да се виждат изцяло пета и частично – шеста група линии;
  - Дигитален рефрактометър, тип „Abbe“, AR2008, „A. Kruss-Optronic“, Германия с обхват 1,3 – 1,7  $n_D$  – за проверка на имерсионни течности.
  - Инфрачервен спектрофотометър, Model 883, PE, САЩ, с аналитична област (4000 ÷ 200)  $\text{cm}^{-1}$  – за определяне съдържанието на свободен кристален силициев диоксид в ИМВ;
  - UV/VIS – спектрофотометър, Lambda 5, PE, САЩ – за определяне съдържанието на общ силициев диоксид в ИМВ;

- Атомноабсорбционен спектрофотометър с пламъков атомизатор, PE 3110, САЩ – за определяне съдържанието на алкални (K, Na) и алкалоземни (Ca, Mg) метали в ИМВ.
- Сканиращ ICP-спектрометър, JY 24, Jobin Yvon, Франция – за определяне на  $Al_2O_3$ , CaO, MgO,  $Na_2O$  и  $K_2O$  в ИМВ.
- Микропроцесорен рН-метър, тип рН 211, Hanna Instrument, САЩ, комплектован с електрод ВА 25, за рН от 1 до 14, ВОЕСО, Германия – за измерване рН на разтворите при комплексонометричното титруване.
- Електронна двуинтервална везна, тип CP 225D, Sartorius, Германия, с точност 0,00001 g – за определяне масата на праха върху пробовземния филтър и определяне масата на пробите за анализ. Използвана е и за определяне масата на необходимите реактиви;
- Еталонен дебитомер, тип Gilibrator, Gillian, САЩ, с обхват  $(1 \div 30) dm^3/min$  – за калибриране на дебита на пробовземане;
- Персонални пробовземни помпи с електронностабилизиран дебит: Gillian, САЩ, с обхват  $(1 \div 5) dm^3/min$ ; SKC, Великобритания, с обхват  $(1 \div 5) dm^3/min$ ; Casella, Великобритания, с обхват  $(1 \div 4,5) dm^3/min$  – за вземане на проби от въздуха върху мембранен или филтър от перхлорвинилови влакна, тип ФПП-15.

➤ **Реактиви**

- Азотна киселина, puriss. p.a.,  $\geq 65 \%$ , Sigma-Aldrich: концентрирана и водни разтвори с концентрация  $0,2 mol/dm^3$ ;  $0,5 mol/dm^3$ ; 1:1;
- Алуминиев оксид, ч.з.а.,  $\geq 98 \%$ , Алфахим ЕООД;
- Амониев молибдат, puriss. p.a.,  $\geq 99,0 \%$ , Fluka: воден разтвор с концентрация 7,5 %;
- Амониев хидроксид, puriss. p.a.,  $\sim 25 \%$   $NH_3$ , Sigma-Aldrich: концентриран, воден разтвор с концентрация 1:1 и воден разтвор с концентрация 10 %;
- Амониев хлорид, ч.з.а.,  $\geq 99,5 \%$ , Алфахим ЕООД;
- Аскорбинова киселина, puriss. p.a., 99,7-100,5 %, Sigma-Aldrich: воден разтвор с концентрация 1 %;
- Ацетон, ч.з.а.,  $\geq 99,5 \%$ , Алфахим ЕООД;
- Борна киселина, puriss. p.a.,  $\geq 99,8 \%$ , Fluka;
- Буферен разтвор с рН 4,7;

- Буферен разтвор с рН 5;
- Буферен разтвор с рН 10;
- Винена киселина [L (+) tartaric acid], puriss. p.a.,  $\geq 99,5-101,0 \%$ , Sigma-Aldrich: воден разтвор с концентрация 5 %;
- Глицерол-триацетат (триацетин), p.a., Fluka;
- Етилендиаминтетраоцетна киселина, динатриева сол (Комплексон III), 99,0-101,0 %, Sigma-Aldrich: воден разтвор с концентрация  $0,05 \text{ mol/dm}^3$ ;
- Етилов алкохол, 96 %, Алфакхим ЕООД;
- Калиев бромид за IR-спектроскопия, Merck;
- Калиев карбонат,  $\geq 99 \%$ , Fluka;
- Калиев пиросулфат, for analysis, ACS, 97,5-100,0 %, Merck;
- Калиев хидроксид, puriss. p.a.,  $\geq 85 \%$ , Sigma-Aldrich: воден разтвор с концентрация 20 %;
- Калиев хлорид, puriss. p.a., 99-100,5 %, Sigma-Aldrich;
- Калиево алуминиев сулфат, 12 – хидрат, ч.з.а.,  $\geq 98 \%$ , Алфакхим ЕООД;
- Калциев оксид, ч.з.а.,  $\geq 97 \%$ , Алфакхим ЕООД;
- Калциев карбонат, ч.з.а., 99 %, Алфакхим ЕООД: воден разтвор с концентрация  $0,05 \text{ mol/dm}^3$ ;
- Лантанов ( $\text{La}^{3+}$ ) трихлорид хептахидрат, puriss. p.a.,  $\geq 99 \%$ , Sigma-Aldrich: воден разтвор с концентрация 0,2 %;
- Ледена оцетна киселина, puriss. p.a.,  $\geq 99,8 \%$ , Sigma-Aldrich;
- Магнезиев оксид, p.a.,  $\geq 97 \%$ , Merck - суха субстанция и воден разтвор с концентрация  $0,05 \text{ mol/dm}^3$ ;
- Магнезиев сулфат, ч.з.а., 99,5-100,5 %, Алфакхим ЕООД: воден разтвор с концентрация  $0,05 \text{ mol/dm}^3$ ;
- Металохромни индикатори:
  - ✓ Калконкарбонова киселина, Merck;
  - ✓ Ксиленолоранж, Алфакхим ЕООД, в смес с калиев хлорид 1:100;
  - ✓ Ериохромчерно Т, Sigma-Aldrich, в смес с натриев хлорид 1:50;
- Натриев ацетат трихидрат, puriss., 99,0-101,0 %, Fluka;
- Натриев карбонат, безводен, puriss., 99,5-100,5 %, Sigma-Aldrich;
- Натриев тетраборат декахидрат (боракс), puriss. p.a.,  $\geq 99,5 \%$ , Fluka;
- Натриев флуорид, ч.з.а., 99 %, Алфакхим ЕООД;

- Натриев хексаметафосфат, puriss., 99 %, Fluka;
- Натриев хлорид, puriss. p.a.,  $\geq 99,8$  %, Sigma-Aldrich: суха субстанция и воден разтвор с концентрация 0,1 %;
- Перхлорна киселина, p.a., 70,0-72,0 %, Fluka: концентрирана;
- Солна киселина, puriss. p.a.,  $\geq 37$  %, Sigma-Aldrich: концентрирана и водни разтвори с концентрация 1:1; 1:3; 1 %;  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ ,  $6 \text{ mol/dm}^3$ ;  $12 \text{ mol/dm}^3$ ;
- Сярна киселина, puriss. p.a., 95-97 %, Sigma-Aldrich: концентрирана и водни разтвори с концентрация  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ ;  $5 \text{ mol/dm}^3$ ; 1:1;  $18 \text{ mol/dm}^3$ ;
- Флуороводородна киселина, puriss. p.a.,  $\geq 40$  %, Fluka;
- Цинков ацетат дихидрат, puriss., 99-102 %, Sigma-Aldrich: воден разтвор с концентрация  $0,05 \text{ mol/dm}^3$ ;
- Дестилирана вода;
- Двойнодестилирана вода.

➤ **Консумативи и лабораторни принадлежности.**

- Микроскопски предметни и покривни стъкла, Isolab, Германия;
- Устройства за филтруване на течни суспензии при воден вакуум, през мембранен филтър, с диаметър 25 mm и 40 mm, Sartorius, Германия;
- 15-тонна лабораторна преса, Spescas, Великобритания;
- Пресформа за калиево-бромидни дискови препарати с диаметър 13 mm, PE, САЩ;
- Муфелна пещ, Оптикоелектрон, България, с температурен интервал от 20 до  $1000^\circ\text{C}$ ;
- Електротермична пещ, „Electro“, MLW, Германия, с температурен интервал от 0 до  $1200^\circ\text{C}$ ;
- Сушилня лабораторна, ОМЗ, София, комплектувана с електроконтактен термометър с обхват от  $-8^\circ\text{C}$  до  $208^\circ\text{C}$ ;
- Автоматична бюрета, клас AS, обем  $50 \text{ cm}^3 \pm 0,050 \text{ cm}^3$ , Isolab, Германия;
- Кухокатодна лампа за K, PE, САЩ;
- Кухокатодна лампа за Na, PE, Сингапур;
- Кухокатодна лампа за Ca, Cathodeon, Англия;
- Кухокатодна лампа за Mg, PE, САЩ;

- Пробовземни касети със защитни цилиндри, SKC, Англия и Casella, Англия, с диаметър 25 mm;
- Пробовземни касети за инхалабилна фракция на праха, Millipore, САЩ, с диаметър 37 mm;
- Ахатов хаван;
- Платинови тигли и блюда;
- Целулозно-естерни мембранни филтри, с размер на порите 0,8  $\mu\text{m}$  и диаметър на диска 25 mm, SKC, Англия;
- Целулозно-нитратни мембранни филтри, с размер на порите 0,45  $\mu\text{m}$  и диаметър на диска 47 mm, Sartorius, Германия;
- Филтри от перхлорвинилови микровлакна, тип ФПП-15, с диаметър на диска 37 mm, Хигитест, България;
- Безпепелни филтри „синя“, „бяла“ и „червена лента“ за количествено филтруване на утайки, с диаметър на диска 125 mm, ВОЕСО, Германия;
- Индикаторна хартия за рН от 1 до 4, Macherey-Nagel, Германия;
- Универсална индикаторна хартия за рН от 1 до 14, LLG International, Германия.
- Стандартно лабораторно оборудване.

## РАЗДЕЛ V РЕЗУЛТАТИ

### 1. Процедура за определяне на алкални и алкалоземни оксиди с ААС.

Резултатите от проведените в рамките на разработването на процедурата сравнителни изпитания на различни методики за мокро минерализиране (табл. 10) не доказват значими разлики между средноквадратичните отклонения по F-критерия на Фишер и между средните стойности на измерените концентрации за Na и алкалоземни метали по t-критерия на Стюдънт за трите изпитани методики и за калия – по методиките № 1 и № 3 ( $F_{\text{експ.}} < F_{\text{теорет}(P95\%,f)}$  и  $t_{\text{експ.}} < t_{\text{теорет}(P95\%,f)}$ ) – табл. 11. На тази база и предвид значително по-голямата трудоемкост и времеемкост на обработката по ВИА 7488/09/1995 (75) за целите на изследването беше подбрана методика № 3.

С използване на богатия опит на специализираното звено за атомноабсорбционни анализи към отдел „Химични фактори“, НЦОЗА е съставена следната аналитична процедура:

Пробата се стрива с етилов алкохол и след квартуване се суши при 105°C. Част от средната проба (1 g) се третира на горещо с концентрирани HNO<sub>3</sub> и HClO<sub>4</sub> до влажен остатък, след което се обработва с царска вода при същите условия. Минерализатът се прехвърля количествено с разтвор на HCl (0,5 mol/dm<sup>3</sup>) чрез филтруване през количествен филтър „синя лента“ в мерителна колба и обемът се довежда до марката (100 cm<sup>3</sup>). По същата процедура се разработва и празна проба.

От изходните стандартни разтвори за четирите елемента, с концентрация 1000 mg/dm<sup>3</sup>, се приготвят работни стандартни разтвори чрез разреждане на аликвотни части с вода (Na, K, Ca) или с разтвор на La (Mg). За Mg предварително се приготвя междинен стандартен разтвор с концентрация 0,1 mg/cm<sup>3</sup>. Използват се аналитичните ивици 330,2 nm и процеп 0,7 nm за Na; 769,9 nm и процеп 0,7 nm за K; 422,7 nm и процеп 0,7 nm за Ca и 285,2 nm, процеп 0,7 nm и включен деутериев коректор за Mg. От получените данни за всеки елемент се построява стандартна крива с координати: абсорбция (A) – концентрация (mg/dm<sup>3</sup>).

Работните стандартни разтвори се пулверизират в окислителен пламък въздух/C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. За K измерването се извършва спрямо фон йонизационен буфер (разтвор на Na), а при Ca и Mg – спрямо фон разтвор на ланатан.

Таблица 10. Резултати от сравнително изпитване на различни методики за подготовка на пробите за ААС-анализ.

№ по ред	Изпитвана методика	Na		K		Ca		Mg	
		ср. ст-ст $x_{ср.}, \mu\text{g}/\text{cm}^3$	средноквадрат. откл. S на $x_{ср}$	ср. ст-ст $x_{ср.}, \mu\text{g}/\text{cm}^3$	средноквадрат. откл. S на $x_{ср}$	ср. ст-ст $x_{ср.}, \mu\text{g}/\text{cm}^3$	средноквадрат. откл. S на $x_{ср}$	ср. ст-ст $x_{ср.}, \mu\text{g}/\text{cm}^3$	средноквадрат. откл. S на $x_{ср}$
1	Методика № 1*	766,7	8,0	105,3	0,4	1599,7	23,2	391,8	3,6
2	Методика № 2**	760,3	8,4	103,0	0,3	1576,7	29,8	387,5	6,3
3	Методика № 3***	759,7	16,0	104,5	1,2	1575,0	18,9	387,5	6,3

\*Обработка с HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и следващо третиране с разредена HCl, стапяне на минералния остатък с Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O и извличане на стопилката с разредена HCl.

\*\*Минерализиране със смес от HNO<sub>3</sub> и HClO<sub>4</sub> и 1 денонощие престой.

\*\*\*Третиране със смес от HNO<sub>3</sub> и HClO<sub>4</sub> и следваща обработка с царска вода.

Таблица 11. Сравнение на резултатите от изпитване на методиките за мокро минерализиране на пробата по критериите на Фишер и Стюдънт.

Na <sub>2</sub> O		K <sub>2</sub> O		CaO		MgO		F <sub>теорет.</sub> (P95%, f)	t <sub>теорет.</sub> (P95%, f)
F <sub>експ.</sub>	t <sub>експ.</sub>	F <sub>експ.</sub>	t <sub>експ.</sub>	F <sub>експ.</sub>	t <sub>експ.</sub>	F <sub>експ.</sub>	t <sub>експ.</sub>		
F <sub>1,2</sub> =1,1 I и II мет.	t <sub>1,2</sub> =1,36 I и II мет.	F <sub>1,2</sub> -няма съответствие I и II мет.	t <sub>1,2</sub> -няма съответствие I и II мет.	F <sub>1,2</sub> =1,65 I и II мет.	t <sub>1,2</sub> =1,5 I и II мет.	F <sub>1,2</sub> =3,06 I и II мет.	t <sub>1,2</sub> =1,46 I и II мет.	5,05 [15]	2,23 [15]
F <sub>1,3</sub> =4,0 I и III мет.	t <sub>1,3</sub> =0,96 I и III мет.	F <sub>1,3</sub> =1,78 I и III мет.	t <sub>1,3</sub> =1,54 I и III мет.	F <sub>1,3</sub> =1,51 I и III мет.	t <sub>1,3</sub> =2,03 I и III мет.	F <sub>1,3</sub> =3,06 I и III мет.	t <sub>1,3</sub> =1,46 I и III мет.		
F <sub>2,3</sub> =3,6 II и III мет.	t <sub>2,3</sub> =0,08 II и III мет.	F <sub>2,3</sub> -няма съответствие II и III мет.	t <sub>2,3</sub> -няма съответствие II и III мет.	F <sub>2,3</sub> =2,49 II и III мет.	t <sub>2,3</sub> =0,12 II и III мет.	F <sub>2,3</sub> =1 II и III мет.	t <sub>2,3</sub> =1,46 II и III мет.		

Измерването на четирите елемента в изследваните проби се извършва по аналогичен начин – с предварително разреждане за К с йонизационен буфер, за Са и Mg – с разтвор на лантан, а за Na – директно пулверизиране или след разреждане с разтвор на HCl.

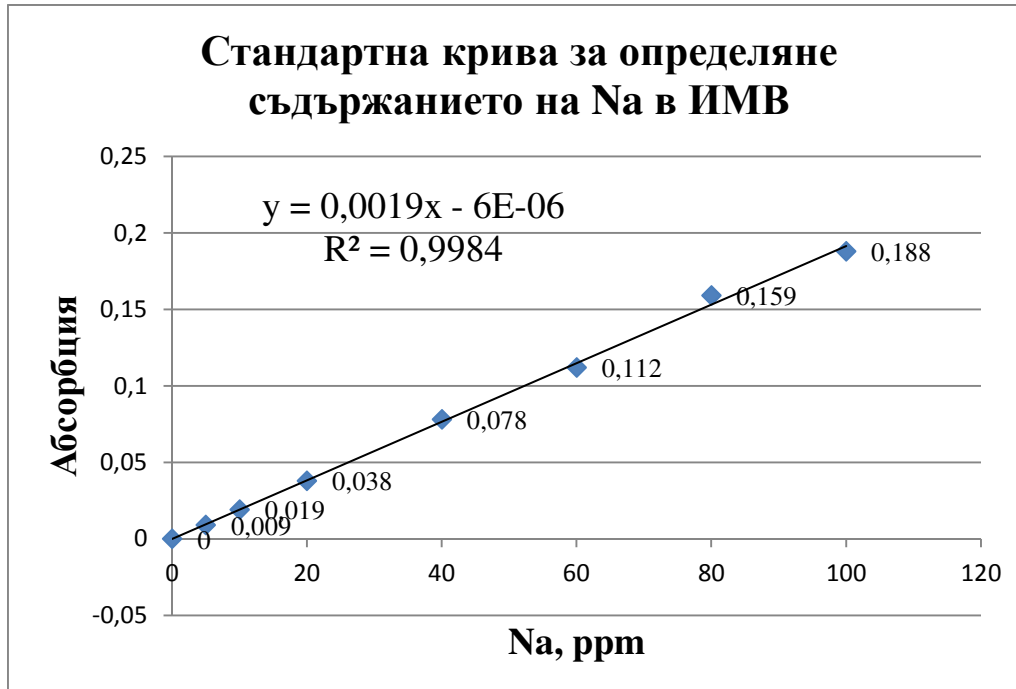
По същия начин се разработват и отчитат концентрациите на елементите в празната проба. В случай, че аналитичният сигнал на изследваната проба е извън обхвата на стандартната графика, пробата се разрежда допълнително.

Изчислява се съдържанието на Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO и MgO в mass % в пробата. Разреждането и стойността на празната проба се взема под внимание при изчисляването на резултатите. Разработват се най-малко две успоредни проби.

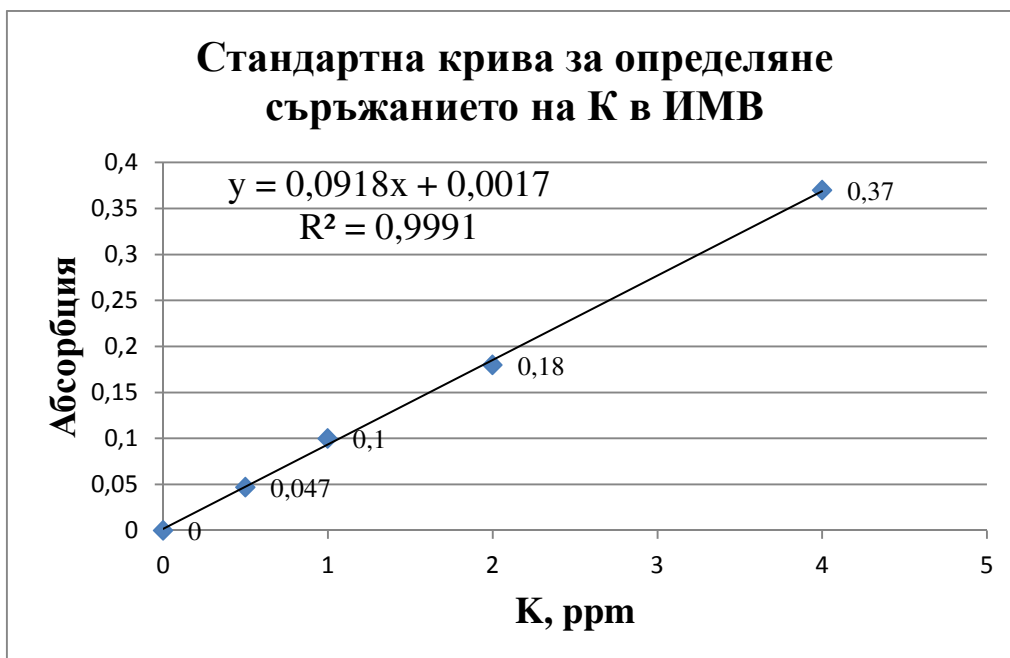
## 2. Параметри на определянето на Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO и MgO

Параметрите на определянето са установени с многократни анализи на празни и реални проби от ИМВ.

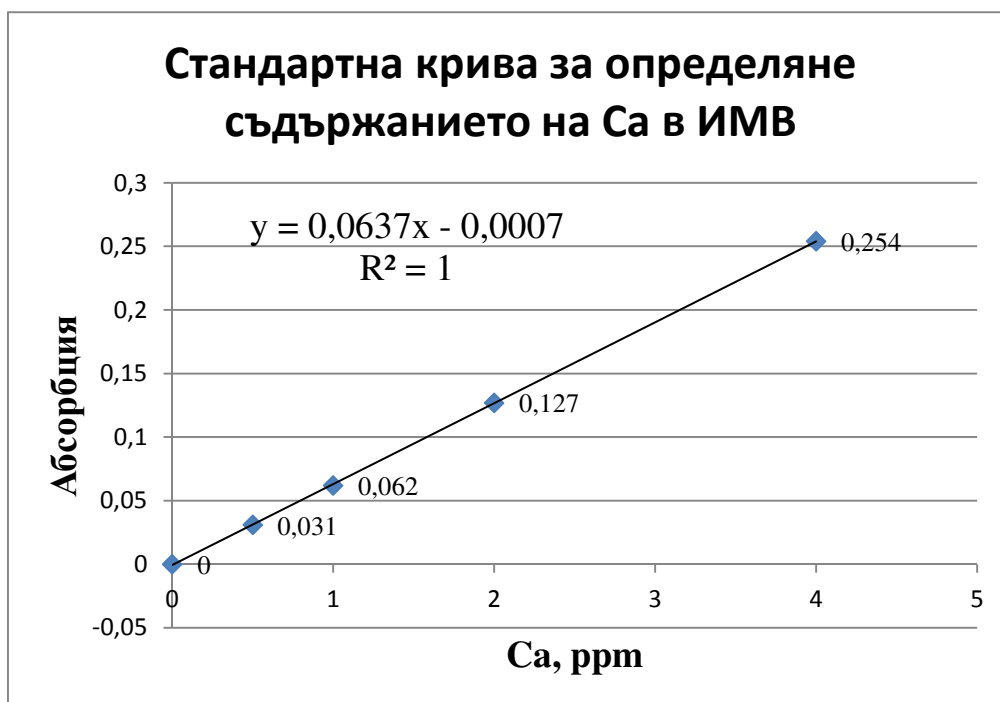
Стандартните криви за определяне съдържанията на алкални (Na, K) и алкалоземни (Ca, Mg) метали са представени на фиг. 4 до фиг. 7.



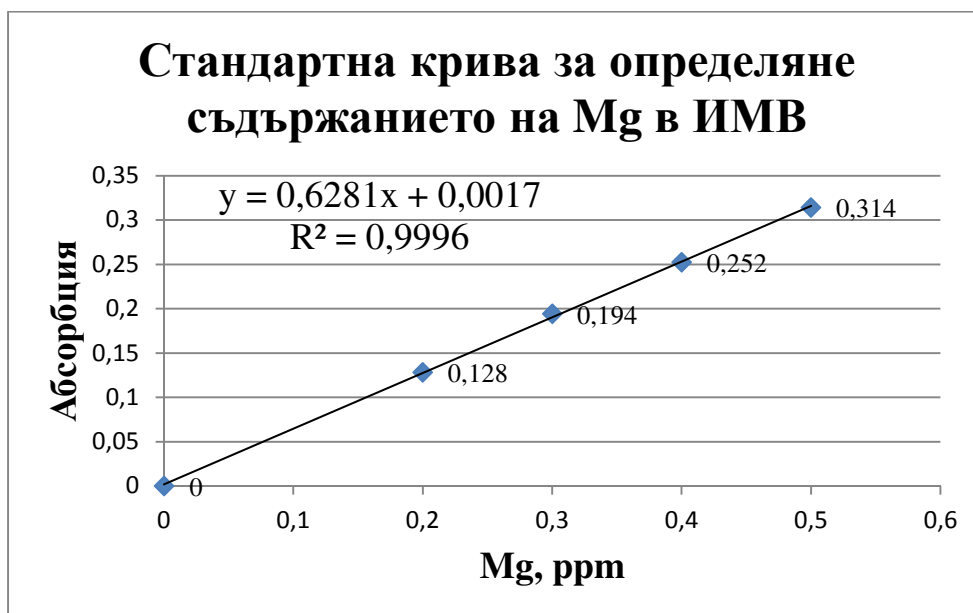
Фиг. 4. Стандртна крива за определяне на натрий в ИМВ.



Фиг. 5. Стандартна крива за определяне на калий в ИМВ.



Фиг. 6. Стандартна крива за определяне на калций в ИМВ.



Фиг. 7. Стандартна крива за определяне на магнезий в ИМВ.

Резултатите от изследванията на празни проби за определяне на  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  (табл. 12) установяват LOD в интервала 0,0006 mass % до 0,023 mass %, а LOQ – в интервала 0,001 mass % до 0,044 mass %, най-високи за определянето на  $\text{Na}_2\text{O}$  и най-ниски - за  $\text{MgO}$ .

Таблица 12. Резултати от анализи на празни проби по ААС процедурата за определяне на  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ .

Аналит	Уравнение на стандартната скала	Брой паралелни анализи	Измерена абсорбция, $\bar{y}_B$ , ppm	Средно-квадратично отклонение, $S_y$	LOD* (аналит, mass %)	LOQ** (аналит, mass %)
$\text{Na}_2\text{O}$	$y=0,0019x-6E^{-6}$	10	0,0000792	0,0004	0,023	0,044
$\text{K}_2\text{O}$	$y=0,0918x+0,0017$	10	0,0039032	0,0005	0,004	0,005
$\text{CaO}$	$y=0,0637x-0,0007$	10	0,0001	0,0003	0,005	0,009
$\text{MgO}$	$y=0,6281x+0,017$	10	0,0001	0,0003	0,0006	0,001

$$*\text{LOD: } x_{\min} = \frac{\bar{y}_B + 3\sigma_B}{b}$$

$$**\text{LOQ: } x_{\min} = \frac{\bar{y}_B + 6\sigma_B}{b} [15]$$

Средноквадратичните отклонения на средните стойности на аналитичните резултати за реалните проби (табл. 13) обхващат всички възможни източници на случайни грешки в аналитичния ход и се установяват в интервала от 0,01 mass % до 1,1

mass %. Коефициентът на вариация на резултатите се установява в интервала 3 - 4 отн. % при определяне на  $\text{Na}_2\text{O}$  и в областта от 3 до 7 отн. %, при определяне на ниски, под 2 mass % съдържания  $\text{K}_2\text{O}$ , а при определяне на  $\text{CaO}$  - от 3 до 8 отн. % и  $\text{MgO}$  – от 1 до 4 отн. %, независимо от съдържанието на алкалоземните метали в пробите.

Таблица 13. Резултати от атомноабсорбционно определяне на  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  в три вида каменни вати.

Изследван изолационен материал	Аналит	Брой проби	Брой анализи	Измерено съдържание на аналита, mass %	Средно-квадрат. откл., $S_{\text{ср.}}$ , mass %	Коеф. на вариация (%)
Каменна вата II - вид: проба 5	$\text{Na}_2\text{O}$	3	1	4,00	0,13	3,25
	$\text{K}_2\text{O}$	3	1	0,20	0,01	5,00
	$\text{CaO}$	3	1	12,34	1,1	7,67
	$\text{MgO}$	3	1	15,93	0,14	0,94
Каменна вата III - вид: проба 6	$\text{Na}_2\text{O}$	3	1	1,77	0,05	2,82
	$\text{K}_2\text{O}$	3	1	0,69	0,02	2,90
	$\text{CaO}$	3	1	9,23	0,29	3,14
	$\text{MgO}$	3	1	16,73	0,24	2,05
Каменна вата IV - вид: проба 7	$\text{Na}_2\text{O}$	3	1	0,73	0,03	4,11
	$\text{K}_2\text{O}$	3	1	1,92	0,14	7,29
	$\text{CaO}$	3	1	11,90	0,68	4,56
	$\text{MgO}$	3	1	19,07	0,83	4,35

### 3. Процедура за комплексонометрично определяне на $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ и $\text{MgO}$ .

За определяне на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  в рамките на дисертационния труд са извършени изпитания на комплексонометричния метод, като един от достъпните и най-широко използвани аналитични методи за определяне на химичния състав на минерали, продукти на силикатната промишленост и други.

За разлагане на ИМВ е възприето стапяне с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или допълнително и с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , при което те се превръщат в разтворими алкални силикати.

За определяне на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  се използва взаимодействието между  $\text{Al}^{3+}$  и комплексон III при рН 3-8, при което се образува комплексния йон  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{Y}]$ . Той се разрушава при обработка с  $\text{NaF}$  (получава се малкоразтворимото комплексно съединение  $[\text{11NaF.4AlF}_3]$ , а съдържанието на  $\text{Al}^{3+}$ , респ.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  се отчита по освободения комплексон III при титруване с цинков ацетат.

$\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  се определят в разтвора след блокиране на пречещия  $\text{Al}$  (с комплексон III). За определяне на  $\text{Ca}^{2+}$ , респ.  $\text{CaO}$  разтворът се титрува с комплексон III, при

индикатор калконкарбонова киселина, след алкализирание с КОН до рН 11. Сумата от  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  се определя след прибавяне на буфер с рН 10 и титруване с комплексон III, при индикатор ериохромчерно Т. Съдържанието на  $\text{Mg}^{2+}$ , съотв.  $\text{MgO}$  се изчислява по разликата от резултатите от двете титрувания.

**Аналитична процедура е следната:** пробата се стрива в етилов алкохол и след квартуване се суши при  $105^{\circ}\text{C}$ . Част от средната проба (0,2 g) се стапя с 6-кратно количество  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в платинов тигел при  $1100^{\circ}\text{C}$ . Стопилката се измива със  $\text{HCl}$ , разредена с дестилирана вода в съотношение 1:1 и гореща дестилирана вода, а получената суспензия се обработва няколко пъти с концентрирана  $\text{HCl}$  при изпарение на пясъчна баня до получаване на влажен остатък. Остатъкът се разрежда с гореща дестилирана вода и се филтрува през количествен филтър „бяла лента“ в мерителна колба ( $500\text{ cm}^3$ ). Филтърът се отстранява чрез изгаряне при  $600^{\circ}\text{C}$ . Минералният остатък се обработва с концентрирани  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на пясъчна баня до сух остатък, след което се налява при  $1100^{\circ}\text{C}$ . При наличие на минерален остатък той се стапя с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  при  $1100^{\circ}\text{C}$ . Стопилката се извлича с гореща дестилирана вода, подкислена с няколко капки концентрирана  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а извлекът се добавя към основния филтрат в същата мерителна колба и се долива до марката. Разработват се най-малко две успоредни проби.

Титърът на  $0,05\text{ mol/dm}^3$  комплексон III по отношение на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  се определя по следния начин:  $25\text{ cm}^3$  стандартен разтвор на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  се разреждат с дестилирана вода до около  $100\text{ cm}^3$ , прибавят се 10 %  $\text{NH}_4\text{OH}$  до поява на мътилка,  $\text{HCl}$  (разредена с дестилирана вода в съотношение 1:3) до промяна на цвета на индикаторна хартия,  $30\text{ cm}^3$   $0,05\text{ mol/dm}^3$  комплексон III и  $10\text{ cm}^3$  ацетатен буферен разтвор. Титрува се с  $0,05\text{ mol/dm}^3$   $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , при индикатор ксиленолоранж до червено оцветяване. За сравнение се използва претитрувана проба. Извършват се 3 паралелни измервания.

Титърът на  $0,05\text{ mol/dm}^3$  комплексон III по отношение на  $\text{CaO}$  се определя по следния начин:  $20\text{ cm}^3$   $0,05\text{ mol/dm}^3$   $\text{CaCO}_3$  се алкализират до рН 12 с 20 % КОН и се титруват с комплексон III при индикатор калконкарбонова киселина до промяна на цвета от лилаво до мастилено синьо. За сравнение се използва претитрувана проба. Извършват се 3 паралелни измервания.

Титърът на  $0,05\text{ mol/dm}^3$  комплексон III по отношение на  $\text{MgO}$  се определя по следния начин: към  $20\text{ cm}^3$   $0,05\text{ mol/dm}^3$   $\text{MgO}$  се прибавят 3-5  $\text{cm}^3$  буферен разтвор с рН 10 и се титрува с комплексон III, при индикатор ериохромчерно Т, до промяна на цвета

от виненочервен в металносин. За сравнение се използва претитрувана проба. Извършват се 3 паралелни измервания.

Титърът на  $0,05 \text{ mol/dm}^3$   $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  спрямо  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  комплексон III се определя по следния начин: към  $10 \text{ cm}^3$  комплексон III се прибавят  $10 \text{ cm}^3$  буферен разтвор с рН 4,7 и се титруват с  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при индикатор ксиленолоранж до промяна на цвета от лимонено жълт в оранжево червен. За сравнение се използва претитрувана проба. Извършват се 3 паралелни измервания.

За измерване на  $\text{Al}^{3+}$ , респ.  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $50 \text{ cm}^3$  от разтвора на изследваната проба се обработват с  $20 \text{ cm}^3$   $0,05 \text{ mol/dm}^3$  комплексон III при кипене и след охлаждане до стайна температура разтворът се неутрализира с  $\text{NH}_4\text{OH}$  разреден с дестилирана вода в съотношение 1:1 до рН 5, прибавят се  $3 \text{ cm}^3$  буферен разтвор с рН 5, загрява се до кипене и след рязко охлаждане, излишъкът от комплексон III се титрува с  $0,05 \text{ mol/dm}^3$   $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при индикатор ксиленолоранж до промяна на цвета от лимонено жълт до оранжево червен. Прибавя се  $\text{NaF}$  до връщане на цвета и отново се загрява до кипене. След охлаждане до стайна температура, освободеният комплексон III, еквивалентен на  $\text{Al}^{3+}$ , респ.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  се титрува с  $0,05 \text{ mol/dm}^3$   $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , при индикатор ксиленолоранж, до промяна на цвета от лимонено жълт до оранжево червен. За сравнение се използва претитрувана проба. Извършват се 3 паралелни измервания.

За измерване на  $\text{Ca}^{2+}$ , респ.  $\text{CaO}$  към  $50 \text{ cm}^3$  от разтвора на пробата се прибавя толкова  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  комплексон III колкото е изразходван при определянето на  $\text{Al}^{3+}$ , респ.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , разрежда се с дестилирана вода до около  $100 \text{ cm}^3$  и се загрява до кипене. След охлаждане до стайна температура разтворът се алкализират до рН 11 с 20 %  $\text{KOH}$  и се титрува с  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  комплексон III, при индикатор калконкарбонова киселина, до промяна на цвета от лилаво в мастиленосиньо. За сравнение се използва претитрувана проба. Извършват се 3 паралелни измервания.

За определяне на сумата от  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  към  $50 \text{ cm}^3$  от разтвора на пробата се прибавя толкова  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  комплексон III колкото е изразходван при определянето на  $\text{Al}^{3+}$ , респ.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , разрежда се с дестилирана вода до около  $100 \text{ cm}^3$ , прибавят се  $8-10 \text{ cm}^3$  буферен разтвор с рН 10 и се загрява до кипене. След охлаждане до стайна температура разтворът се титрува с  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  комплексон III, при индикатор ериохромчерно Т, до промяна на цвета от виненочервен до металносин.  $\text{Mg}^{2+}$ , съответно  $\text{MgO}$  се изчислява по разликата от резултатите от двете титрувания. За сравнение се използва претитрувана проба. Извършват се 3 паралелни измервания.

#### 4. Параметри на определянето на $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ и $\text{MgO}$ .

Параметрите на определянето са установени с многократни анализи на празни проби, изкуствени смеси на определяемите компоненти и  $\text{SiO}_2$  в различни съотношения и реални проби от ИМВ.

Резултатите от изследванията на празни проби за определяне на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  (табл. 14) показват отсъствие на странични замърсявания в използваните реактиви (не се регистрира съдържание на определяните оксиди в 90 % от анализирани проби), LOD се установяват в интервала 0,73 - 1,26 mass %, а LOQ – в интервала 1,35 - 2,3 mass %, най-високи за определянето на  $\text{CaO}$  и най-ниски - за  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таблица 14. Резултати от анализи на празни проби по процедурата за комплексонометрично определяне на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ .

Аналит	Брой проби	Брой анализи	Обем на изразх. титрант, $\bar{y}_B$ , $\text{cm}^3$	Средно-квадрат. откл., $S_y$	$y'_{min}$ *	$y''_{min}$ **	LOD, mass %	LOQ, аналит, mass %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10	30	0,01	0,032	0,065	0,12	0,73	1,35
$\text{CaO}$	10	30	0,01	0,032	0,065	0,12	1,26	2,3
$\text{MgO}$	10	30	0,01	0,032	0,065	0,12	0,9	1,66

$$*y'_{min} = \bar{y}_B + \frac{3\sigma_B}{\sqrt{n_A}}$$

$$**y''_{min} = \bar{y}_B + \frac{6\sigma_B}{\sqrt{n_A}} [15]$$

Резултатите от анализите на изкуствени смеси (табл. 15) дават данни за съответствие на аналитично определените с вложените в изкуствените смеси количества на трите оксиди (доверителните интервали на измерените концентрации включват стойностите на внесените в смесите количества). Средноквадратичните отклонения на средните стойности на аналитичните резултати обхващат всички възможни източници на случайни грешки в аналитичния ход и се установяват в интервала от 0,79 до 1,83 mass % за 7 от общо 9 анализирани изкуствени смеси. В същия интервал се разпределят и стойностите на  $S_{cp.}$ , изведени по резултатите от анализ на 7 вида ИМВ (табл. 16). За две от изкуствените смеси, едната с 37,5 %-но съдържание на  $\text{CaO}$ , другата – с 37,5 %-но съдържание на  $\text{MgO}$ , се откроява значимо по-голяма дисперсия на резултатите ( $S_{cp.} > 3$ ), най-вероятно причинена от недостатъчна хомогенизация в етапа на подготовката на смесите.

Таблица 15. Резултати от комплексонометрично определяне на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  в изкуствени смеси.

Аналит	Компоненти на изкуствените смеси (аналит, mass %)	Брой проби	Брой анализи	Измерено съдържание на анализа, mass %	Средно-квадрат. откл., $S_{\text{cp.}}$ , mass %	*ГГДИ <sub>(p95%)</sub> , mass %	*ДГДИ <sub>(p95%)</sub> , mass %
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> 9,3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	18	9,13	0,80	9,54	8,72
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> 52,1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	18	51,69	0,89	52,14	51,23
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> 89,1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	18	89,39	0,79	89,79	88,98
<b>CaO</b>	CaO, MgO, SiO <sub>2</sub> 7,7 % CaO	6	18	7,66	0,98	8,16	7,15
	CaO, MgO, SiO <sub>2</sub> 37,5 % CaO	6	18	36,15	3,11	37,74	34,55
	CaO, MgO, SiO <sub>2</sub> 69,2 % CaO	6	18	68,2	1,83	69,14	67,05
<b>MgO</b>	CaO, MgO, SiO <sub>2</sub> 69,2 % MgO	6	18	69,23	0,86	69,67	68,78
	CaO, MgO, SiO <sub>2</sub> 37,5 % MgO	6	18	39,21	3,23	40,87	37,54
	CaO, MgO, SiO <sub>2</sub> 7,7 % MgO	6	18	7,73	1,03	8,26	7,20

$$*\bar{x} \pm \frac{t(P,f) \cdot S_{\text{cp.}}}{\sqrt{n_i}} \quad [15]$$

Коефициентът на вариация при комплексонометричен анализ на ИМВ се установява при определяне на Al в областта от 2,7 – 4,0 %, при високи съдържания над 20 mass %, а при определяне на Ca от 7,5 % до 16,9 % и за Mg от 3,7 % до 49,6 %, регистрирано за съдържание под 3 mass % (табл. 16).

Таблица 16. Резултати от комплексонометрично определяне на  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  в ИМВ.

Изследван изолационен материал	Аналит	Брой проби	Брой анализи	Измерено съдържание на анализа, mass %	Средно-квадрат. откл., $S_{cp.}, mass \%$	Коеф. на вариация (%)
Стъклена вата I-вид: проба 1	$Al_2O_3$	6	18	5,79	1,08	18,7
	$CaO$	6	18	8,94	1,39	15,5
	$MgO$	6	18	2,62	1,30	49,6
Стъклена вата II-вид: проба 2	$Al_2O_3$	6	18	6,05	1,24	20,5
	$CaO$	6	18	8,16	0,91	11,1
	$MgO$	6	18	4,83	1,18	24,3
Стъклена вата III-вид: проба 3	$Al_2O_3$	6	18	6,45	1,08	16,7
	$CaO$	6	18	7,58	1,28	16,9
	$MgO$	6	18	4,06	1,08	26,6
Каменна вата I-вид: проба 4	$Al_2O_3$	6	18	14,87	1,76	11,8
	$CaO$	6	18	9,83	1,03	10,5
	$MgO$	6	18	17,53	0,73	4,2
Каменна вата II-вид: проба 5	$Al_2O_3$	6	18	13,56	1,39	10,25
	$CaO$	6	18	10,69	0,80	7,5
	$MgO$	6	18	16,43	1,21	7,4
Каменна вата III-вид: проба 6	$Al_2O_3$	6	18	40,28	1,63	4,0
	$CaO$	6	18	10,30	0,80	7,8
	$MgO$	6	18	17,53	0,65	3,7
Каменна вата IV-вид: проба 7	$Al_2O_3$	6	18	32,64	0,87	2,7
	$CaO$	6	18	10,49	1,20	11,4
	$MgO$	6	18	17,67	0,80	4,5

За оценка на точността на комплексонометричното определяне е проведено на лабораторната база на Изпълнителна агенция по околна среда (ИАОС), сравнително определяне на съдържанието на  $Al_2O_3$  в два вида ИМВ по стандартния по ВИА ICP-AES-метод (табл. 17) и паралелно са определени по ААС-метода съдържанията на алкалоземни оксиди в три вида ИМВ (табл. 18).

Таблица 17. Съдържание на  $Al_2O_3$ , в mass %, определено по ICP-AES и комплексонометричен метод в анализирани материали.

Вид ИМВ	ICP-AES	Комплексонометричен метод
Стъклена вата - Merck	22,1	19,5 < 20,8 < 22,1
Керамични влакна	70,2	67,2 < 68,9 < 70,6

Таблица 18. Съдържание на алкалоземни оксиди, mass %, определено по ААС и комплексонометричен метод в три вида ИМВ.

Вид ИМВ	ААС				Комплексонометричен метод			
	CaO, mass %	Средно-квадрат. откл., $S_{\text{ср.}}$ , mass %	MgO, mass %	Средно-квадрат. откл., $S_{\text{ср.}}$ , mass %	CaO, mass %	Средно-квадрат. откл., $S_{\text{ср.}}$ , mass %	MgO, mass %	Средно-квадрат. откл., $S_{\text{ср.}}$ , mass %
Каменна вата II вид - проба 5	12,34	1,1	15,93	0,14	10,69	0,80	16,43	1,21
Каменна вата III вид - проба 6	9,23	0,29	16,73	0,24	10,30	0,80	17,53	0,65
Каменна вата IV вид - проба 7	11,90	0,68	19,07	0,83	10,49	1,2	17,67	0,80

При сравнението на данните от ICP-AES и комплексонометричния анализ (табл. 17) не се установява съществена разлика между резултатите за съдържанието на  $Al_2O_3$ . Регистрираните относителни разлики са по-малки от 6 отн. %.

Таблица 19. Сравнение на резултатите от ААС и комплексонометрично определения на алкалоземни оксиди по критериите та Фишер и Стюдънт.

Вид ИМВ	F-критерий на Фишер			t-критерий на Стюдънт		
	$F_{\text{експ.}}$		$F_{\text{теорет. (P95\%, f)}}$	$t_{\text{експ.}}$		$t_{\text{теорет. (P95\%, f)}}$
	CaO	MgO		CaO	MgO	
Каменна вата II вид - проба 5	1,89	няма съотв.	19,30 [15]	1,57	няма съотв.	2,36 [15]
Каменна вата III вид - проба 6	7,61	7,34		2,04	1,88	
Каменна вата IV вид - проба 7	1,38	1,08		1,58	1,70	

При сравнение на резултатите от паралелните ААС и комплексонометрично определения на CaO и MgO (табл. 19) по критериите на Фишер и Стюдънт не се установиха значими разлики между средноквадратичните отклонения и средните стойности на измерените концентрации за CaO в трите анализирани проби и за MgO – в две от тях (проби 6 и 7) ( $F_{\text{експ.}} < F_{\text{теорет. (P95\%, f)}}$  и  $t_{\text{експ.}} < t_{\text{теорет. (P95\%, f)}}$ ). Значимо различие се констатира между средноквадратичните отклонения на резултатите от определянето на MgO в една проба - № 5.

## 5. Процедура за определяне на общ силициев диоксид

Възприет е VIS-спектрофотометричен метод (син силикомолибденов комплекс) за определяне на общ  $\text{SiO}_2$ , който се основава на способността на сместа от  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при стапяне да превръща  $\text{SiO}_2$  в разтворим алкален силикат.

Съставена е следната аналитична процедура: пробата се стрива с етилов алкохол и след квартуване се суши при  $105^\circ\text{C}$ . Част от средната проба (2-5 mg) се смесва със 150-кратно количество топилна смес ( $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в съотношение 1:1) в платинов тигел и се стапя при  $950^\circ\text{C}$  за 20 min. Водният извлек на стопилката се събира в мерителна колба от 25, 50 или  $100\text{ cm}^3$  в зависимост от съдържанието на  $\text{SiO}_2$ , разтвора се подкислява до pH 2,1 със  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,5\text{ mol/dm}^3$ ) и се долива до марката. По същата процедура се разработва и празна проба. Разработват се най-малко две успоредни проби.

За подготовка на стандартната скала се приготвя изходен стандартен разтвор, от кварцов прах, с концентрация  $0,1\text{ mg/cm}^3$  и работен стандартен разтвор, с концентрация  $0,01\text{ mg/cm}^3$ , подкислен до pH 2,1 със  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,5\text{ mol/dm}^3$ ). Стандартната скала еталони се получава чрез разреждане на аликвотни части от работния стандартен разтвор с дестилирана вода, прибавят се реактивите за образуване на синия силикомолибденов комплекс (7,5 % амониев молибдат, 5 % винена киселина и 1 % аскорбинова киселина), регистрират се спектрите им в областта 650 – 900 nm спрямо нулева проба (дестилирана вода с прибавени реактиви за синия силикомолибденов комплекс) и се отчита абсорбцията при 820 nm. Построява се стандартна крива с координати: съдържание (mg) на силициев диоксид – абсорбция.

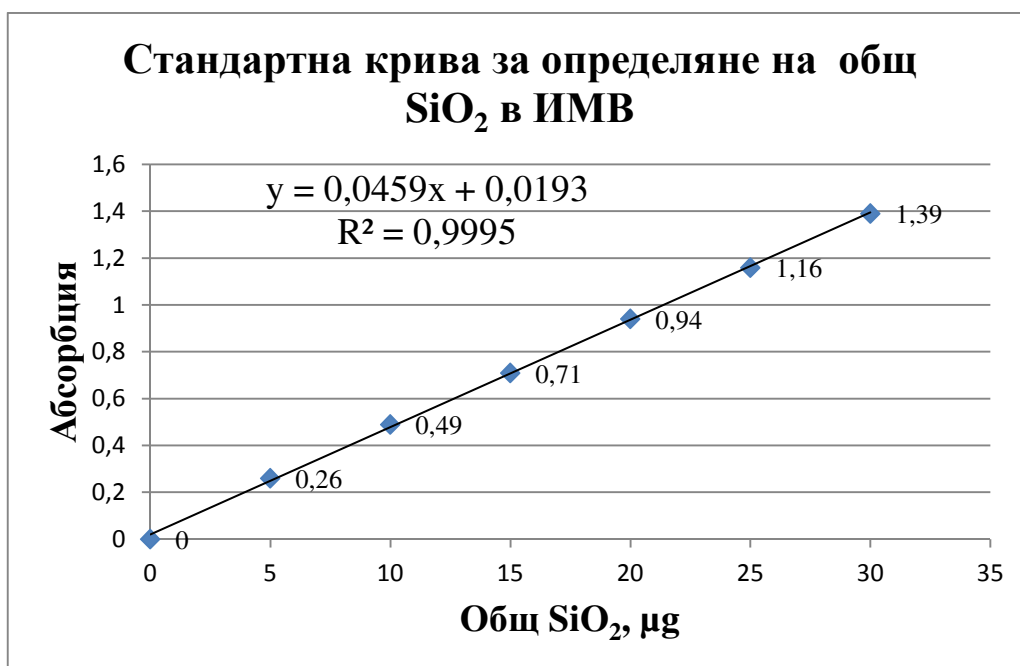
За измерването на силициевия диоксид в изследваните проби се приготвят два разтвора: с обем  $2\text{ cm}^3$  (долива се с дестилирана вода до  $4\text{ cm}^3$ ) и с обем  $4\text{ cm}^3$ , прибавят се реактивите за синия силикомолибденов комплекс и се извършва спектрофотометрично отчитане по процедурата за измерване на разтворите за стандартна скала. При необходимост се провежда второ измерване след допълнително разреждане на изходния разтвор с дестилирана вода.

Изчислява се съдържанието на силициев диоксид в mass % в пробата. Разреждането се взема под внимание при изчисляването на резултатите.

## 6. Параметри на определянето на $\text{SiO}_2$ .

Параметрите на определянето са установени с многократни анализи на празни и реални проби от ИМВ.

Стандартната крива за определяне съдържанието на общ силициев диоксид е представена на фиг. 8.



Фиг. 8. Стандартна крива за определяне на общ SiO<sub>2</sub> в ИМВ по VIS-спектрофотометричен метод.

Резултатите от изследванията на празни и реални проби (табл. 20 и табл. 21) показват постигане на десетократно по-ниски стойности за границите на откриване и определяне на SiO<sub>2</sub> (LOD= 2,16 %, а LOQ = 3,3 %) в сравнение с реалните съдържания на анализа в материалите от ИМВ (от 25 до 80 mass %). Средноквадратичните отклонения на средните стойности на аналитичните резултати за реалните проби от ИМВ обхващат всички възможни източници на случайни грешки в аналитичния ход и се установяват в интервала от от 0,85 % до максимум 1,14 %, а коефициентът на вариация – от 1,3 % до 4,2 %, обратнопропорционално на съдържанието на силициев диоксид в пробата.

Таблица 20. Резултати от анализи на празни проби по VIS-спектрофотометричната процедура за определяне на общ SiO<sub>2</sub>. (уравнение на стандартната скала:  $y=0,0459x+0,0193$ ).

№ на проба	Брой паралелни анализи	Измерена абсорбция ( $\bar{y}$ )	Средноквадратично отклонение $S_y$	LOD* (SiO <sub>2</sub> , mass %)	LOQ** (SiO <sub>2</sub> , mass %)
1	10	0,06325	0,018	2,16	3,34
2	10	0,0637			
3	10	0,04795			
4	10	0,05835			
5	10	0,01415			
6	10	0,0454			
7	10	0,02185			
8	10	0,04765			
		$\bar{y}_B=0,0452875$			

$$*LOD: x_{min} = \frac{\bar{y}_B + 3\sigma_B}{0,0459}$$

$$**LOQ: x_{min} = \frac{\bar{y}_B + 6\sigma_B}{0,0459} [15]$$

Таблица 21. Резултати от многократни анализи на ИМВ по VIS-спектрофотометричен метод за определяне на SiO<sub>2</sub>.

Изследван изолационен материал	Аналит	Брой проби	Брой анализи	Измерено съдържание на аналита, mass %	Средноквадрат. откл., $S_{cp.}$ mass %	Коеф. на вариация, %
Стъклена вата I-вид: проба 1	SiO <sub>2</sub>	6	36	56,05	1,0	1,80
Стъклена вата II-вид: проба 2	SiO <sub>2</sub>	6	36	62,70	1,14	1,80
Стъклена вата III-вид: проба 3	SiO <sub>2</sub>	6	36	79,10	1,11	1,30
Каменна вата I-вид: проба 4	SiO <sub>2</sub>	6	36	47,35	1,05	2,20
Каменна вата II-вид: проба 5	SiO <sub>2</sub>	6	36	48,10	0,85	1,80
Каменна вата III-вид: проба 6	SiO <sub>2</sub>	6	36	25,10	1,05	4,20
Каменна вата IV-вид: проба 7	SiO <sub>2</sub>	6	36	30,90	0,95	3,10

**7. Резултати от определянето на характеристикните за специфично биологично въздействие на влакната физикохимични параметри на изследваните изолационни вати.**

**7.1. Дисперсни характеристики на влакната в материалите (средногеометричен диаметър, претеглен по дължина (LWGMGD) и в праха от въздуха на работната среда.**

Резултатите от дисперсометричните изследвания са получени при ФАКО-микроскопско наблюдение на препарати на мембранни филтри. Направената предварителна проверка на показателите на пречупване на светлината на изследваните ИМВ, по метода на Бекевата линия, установи по-високи от 1,51 стойности за този показател, в областта на приложимост на използваната аналитична методика, за всички обхванати в дисертационната разработка видове ИМВ.

Данните за LWGMGD на влакната в изследваните материали, българско производство и от внос, получени с прилагане на стандартната по Регламент № 761/23.07.2009 г. процедура за подготовка на пробата и анализ с измерване по диаметър на 300 пресичащи средната линия на микроскопското видно поле влакна са представени на табл. 22, а резултатите от дисперсометричните анализи на праха във въздуха при производство и монтаж на българските материали - на табл. 23.

Таблица 22. Данни за LWGMGD на влакната в изследваните изолационни материали.

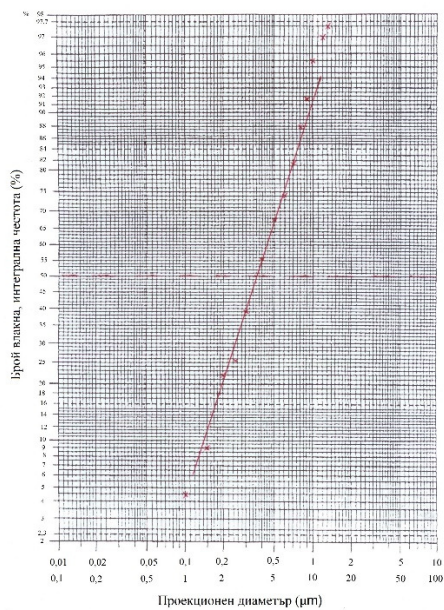
Вид на материала	LWGMGD, $\mu\text{m}$	Стандартно геометрично отклонение, $\sigma_d$
<b>Български изолационни материали</b>		
Насипна мергелна вата	2,3	2,5
Плоча от мергелна вата	1,8	2,58
Насипна стъклена вата	1,3	2,04
Утаен прах от стъклена вата	1,4	2,64
<b>Вносни изолационни материали</b>		
Стъклена вата I вид – проба 1	3,5	3,17
Стъклена вата II вид – проба 2	3,3	2,65
Стъклена вата III – проба 3	3,7	5,79
Каменна вата I вид – проба 4	5,2	1,73
Каменна вата II вид – проба 5	4,0	1,85
Каменна вата III вид – проба 6	3,2	1,88
Керамична вата I вид – проба 8	1,9	2,42
Керамична вата II вид – проба 9	1,2	2,25

Таблица 23. Параметри на дисперсното разпределение на влакната, българско производство, в праха от въздуха на работната среда по диаметри ( $d$ ), дължини ( $l$ ) и отношение дължина/диаметър ( $l/d$ ): медианен размер ( $m$ ) и стандартно геометрично отклонение ( $\sigma$ ).

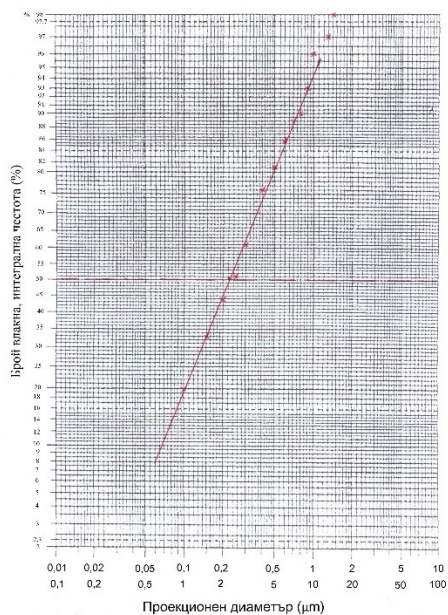
Работна операция	$d$		$l$		$l/d$	
	$d_m$	$\sigma_d$	$l_m$	$\sigma_l$	$l/d_m$	$\sigma_{l/d}$
<b><i>Праха от стъклена вата</i></b>						
<b>Обект 1</b>						
Навиване на вата	0,75	2,0	11	1,8	12	2,3
Изработка на дюшек	1,75	2,66	32	4,38	14	3,29
<b>Обект 5</b>						
Монтиране на изолация от стъклено въже	0,85	2,59	12	1,54	9,5	1,53
<b><i>Праха от мергелна вата</i></b>						
<b>Обект 2</b>						
Балиране	1,5	1,93	55	3,1	30	2,6
Изработка на въже	1,9	2,32	50	3,6	23	2,7
<b>Обект 6</b>						
Облицовка на турбина	1,7	1,8	26	2,5	17	2,8
<b>Обект 7</b>						
Изолване на котли	2,0	1,8	39	3,12	21	3,8

На фиг. 9 до фиг. 12 са представени интегралните криви на дисперсното разпределение на диаметрите на влакната (LWGMD) в 4 от изследваните материали. На фиг. 13 до фиг. 16 е показано дисперсното разпределение на размерите на влакната в праховете от въздуха на работната среда при различни прахоотделящи операции при производство и употреба на българските материали от стъклена и мергелна вати.

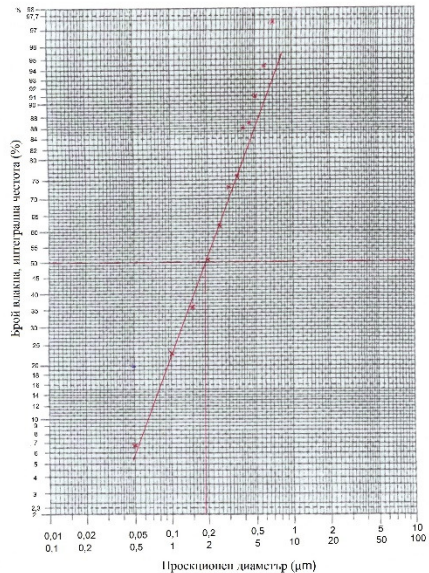
От получените данни за дисперсните разпределения на ИМВ (фиг. 13 до фиг. 16) във въздуха на работната среда се вижда, че преобладава фракцията на респирабилни влакна, с относителен дял над 70 % по брой на влакната. По-високо е съдържанието ѝ при употреба на ватите (от над 80 до 95 %) и при началните манипулации с тях в процеса на производството им – балиране на мергелна вата и навиване на стъклена вата на руло (от над 87 до 99 %). Влакната са предимно дълги. Средната им дължина е в интервала на 26 до 55  $\mu\text{m}$  за прах от мергелна вата и над 11 до 32  $\mu\text{m}$  – за прах от стъклена вата. Диаметрите на влакната варират в тесни граници. Отношението  $l/d$  е по-високо при праховете от мергелна вата (от 17 до 30) и по-ниско – при операциите в конфекционните отделения на производствата (изработка на дюшеци – 14; въжета – 23). При операциите по монтажа на изделията отношението  $l/d$  е сравнително по-ниско: монтиране на изолация от стъклено въже – 9,5; облицовка на турбина – 17 и т.н.



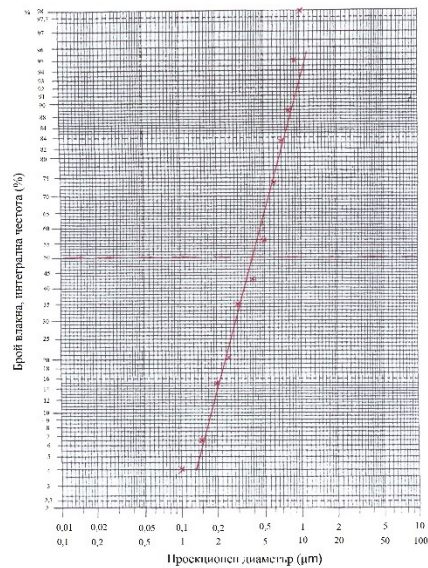
Фиг. 9. Интегрална крива на дисперсното разпределение на диаметрите на влакната в **стъклена вата III вид**:  $LWGMD=3,7 \mu\text{m}$ ;  $\sigma_d=5,79$ .



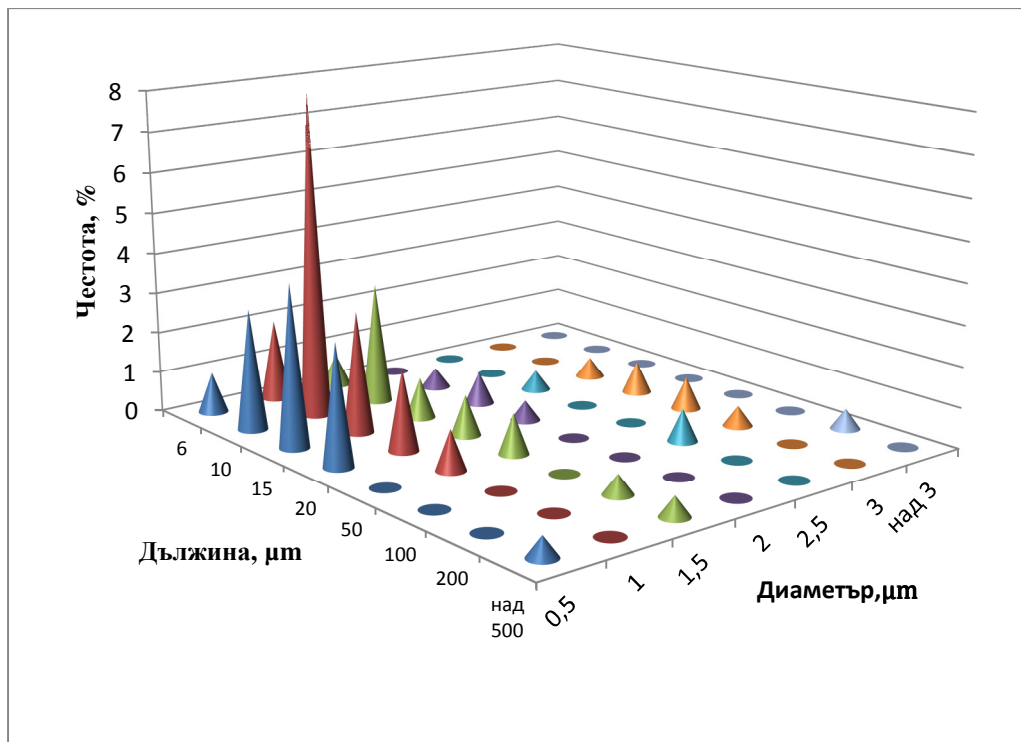
Фиг. 10. Интегрална крива на дисперсното разпределение на диаметрите на влакната в **наситна на мергелна вата**:  $LWGMD=2,3 \mu\text{m}$ ;  $\sigma_d=2,5$ .



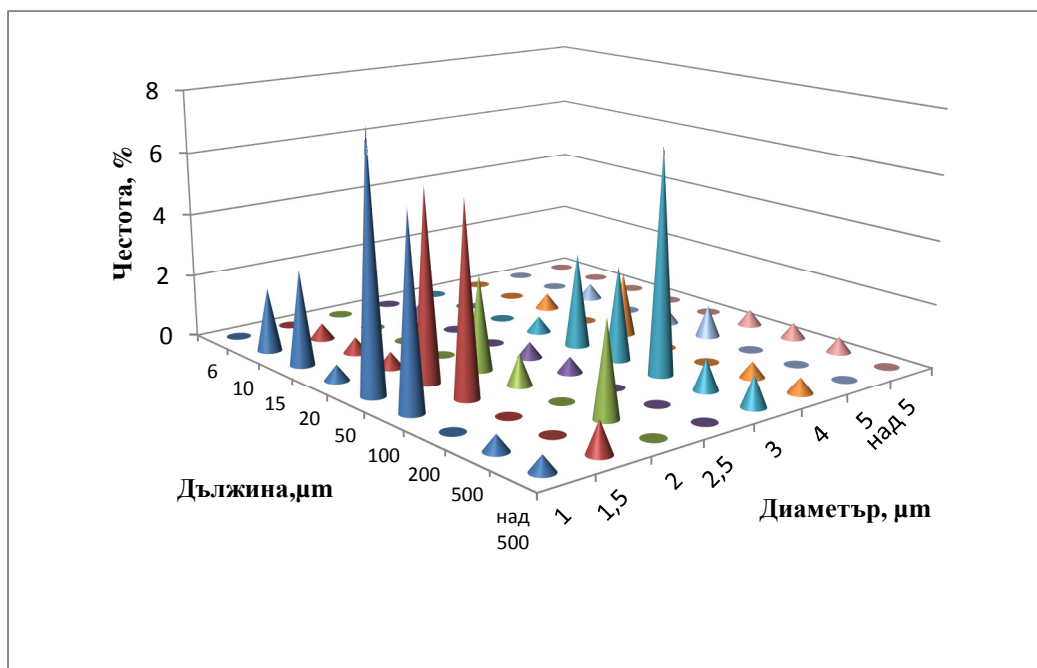
Фиг. 11. Интегрална крива на дисперсното разпределение на диаметрите на влакната в **керамична вата I вид**:  $LWGMD=1,9 \mu\text{m}$ ;  $\sigma_d=2,42$ .



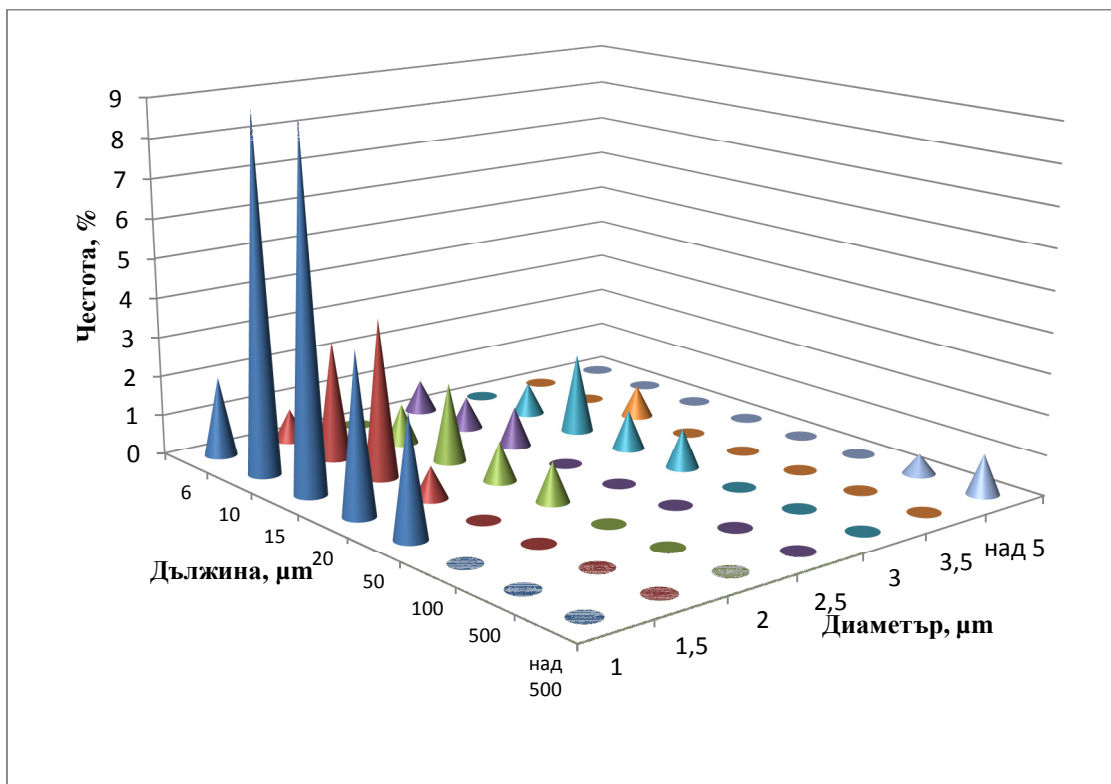
Фиг. 12. Интегрална крива на дисперсното разпределение на диаметрите на влакната в **каменна вата II вид**:  $LWGMD=4,0 \mu\text{m}$ ;  $\sigma_d=1,85$ .



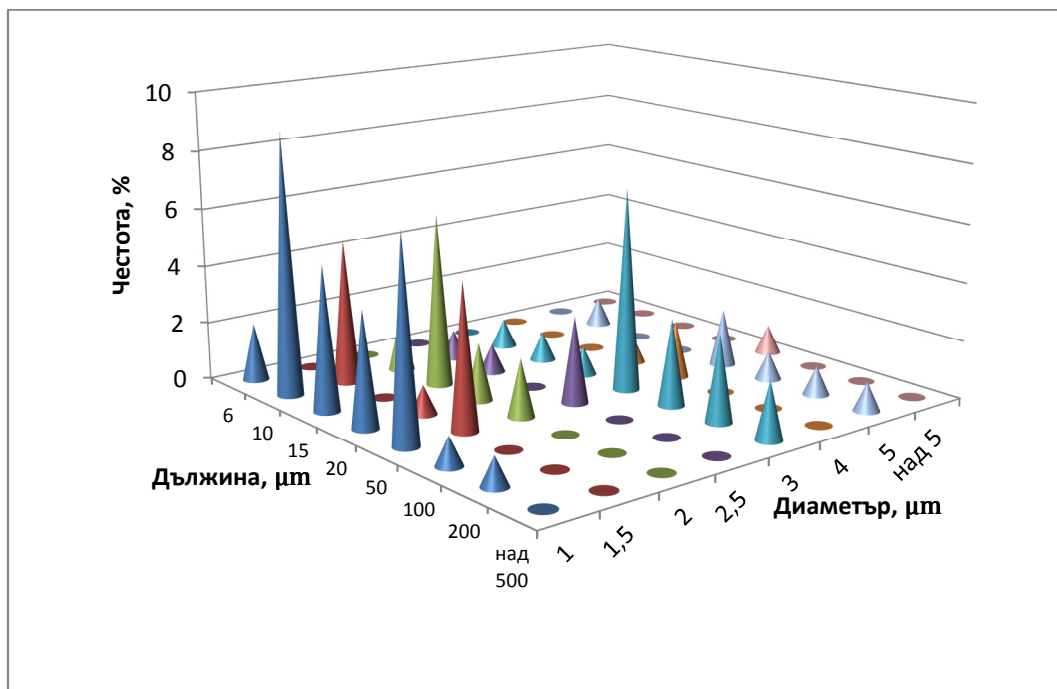
Фиг. 13. Дисперсно разпределение на прах от стъклени влакна във въздуха на работната среда в Обект 1 при навиване на руло.



Фиг. 14. Дисперсно разпределение на прах от мергелни влакна във въздуха на работната среда в Обект 2 при балиране.

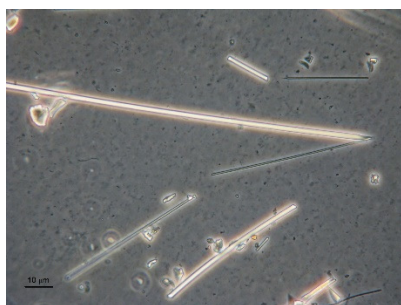


Фиг. 15. Дисперсно разпределение на прах от стъквени влакна във въздуха на работната среда в Обект 5 при монтиране на изолация.



Фиг. 16. Дисперсно разпределение на прах от мергелни влакна във въздуха на работната среда в Обект 6 при облицоване с изолационни плоскости

На фиг. 17 и фиг. 18 са представени микроскопски снимки на керамични влакна от суровина.



Фиг. 17. Керамични влакна във вносна суровина II вид



Фиг. 18. Керамични влакна във вносна суровина I вид

## 7.2. Химичен състав на влакната.

Резултатите от определянето на характеристикните за специфично биологично действие на влакната компоненти на химичния състав на изследваните изолационни материали от ИМВ са представени на табл. 24.

При химичния анализ на двата вида изолационни материали от мергелна вата, производство на Обект 2 (насипна вата и изолационна плоча) (табл. 24) не са установени значими различия в техния състав. Разликите между съдържанията на алкални, алкалоземни оксиди и алуминиев оксид в двата материала са по-малки от доверителните интервали на резултатите от определянето.

Силициевият диоксид е основна съставка на всички изследвани материали от ИМВ със съдържание в интервала от около 25 до 79 %.

Алкалните и алкалоземни оксиди и  $Al_2O_3$ , които представляват интерес за оценка на канцерогенния потенциал на ИМВ, са представени във всички изследвани материали. Общото съдържание на алкални и алкалоземни оксиди в материалите е в областта над 20 %, с изключение на стъклените вати I и III вид, а съдържанието на  $Al_2O_3$  е регистрирано в интервала от 4% при българската стъклената вата до около 40 % - при каменна вата III вид. Тези параметри очертават вероятност за по-висока разтворимост и съответно по-нисък риск от специфично въздействие на влакната в изследваните изолационни материали, в сравнение с керамичните влакна, при които алуминиевият оксид е основен компонент на химичния състав, а общото съдържание алкалните и алкалоземни оксиди е по-ниско от 18 %.

В изследваните материали не е установено присъствие на основния фактор за фиброгенно действие на праха – кварц и високотемпературните модификации на свободен кристален силициев диоксид - кристобалит и тридимит (табл. 24).

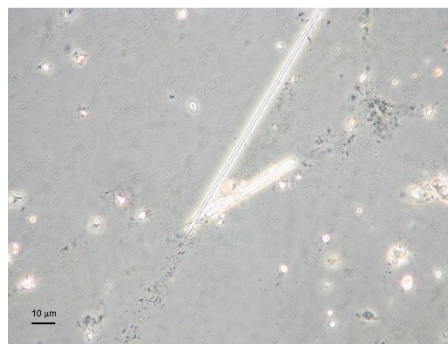
#### **8. Експозиция на влакнест прах при производство и монтаж на изолационни изделия от ИМВ.**

Данните, получени от измерване на експозицията на респирабилни влакна и инхалабилната фракция на влакнест прах от ИМВ за обхванатите професионални групи в производствата и употребата на изолационните материали са представени в табл. 25.

На фиг. 19 и фиг. 20 са показани микроскопски снимки на керамични влакна в проби от въздуха на Обект № 4.



Фиг. 19. Керамични влакна I вид в проба от въздуха – смесител



Фиг. 20. Керамични влакна I вид в проба от въздуха – изсипване на готова смес

Таблица 24. Резултати от определянето на химичния състав на изследваните изолационни материали.

Вид на материала	Съдържание, mass %												СКСД
	SiO <sub>2</sub>	Доверит. интервал P <sub>95</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Доверит. интервал P <sub>95</sub>	Na <sub>2</sub> O	Доверит. интервал P <sub>95</sub>	K <sub>2</sub> O	Доверит. интервал P <sub>95</sub>	CaO	Доверит. интервал P <sub>95</sub>	MgO	Доверит. интервал P <sub>95</sub>	
<b>Български изолационни материали</b>													
Насипна мергелна вата	48,0	±2,91	12,70	±0,05	0,70	±0,03	2,20	±0,23	28,8	±1,59	2,90	±0,05	под 0,09 mg*
Плоча от мергелна вата	47,0	±2,85	13,80	±0,06	0,60	±0,03	1,60	±0,17	29,5	±0,85	3,0	±0,05	под 0,09 mg
Стъклена вата	58,7	±3,56	3,80	±0,02	10,0	±0,16	1,20	±0,13	9,5	±0,25	6,10	±0,11	под 0,09 mg
<b>Вносни изолационни материали</b>													
Базалтово платно	50,0	±3,03	19,5	±0,08	0,90	±0,04	3,4	±0,36	9,5	±0,38	6,0	±0,11	под 0,09 mg
Керам. влакна	7,80	±0,46	73,10	0,31	1,20	±0,05	1,6	±0,17	3,5	±0,04	11,1	±0,20	под 0,09 mg
Стъкл. вата I вид	56,1	±0,34	5,8	±1,13	2,70	±0,76	0,01	±0,03	8,9	±1,46	2,62	±1,40	-
Стъкл. вата II вид	62,7	±0,39	6,1	±1,30	8,24	±0,80	0,01	±0,05	8,2	±0,95	4,8	±1,24	-
Стъкл. вата III вид	79,1	±0,38	6,5	±1,13	4,0	±0,68	0,01	±0,04	7,6	±1,34	4,1	±1,13	-
Каменна вата I вид	47,4	±0,36	14,9	±1,85	8,3	±0,98	2,5	±0,05	9,8	±1,08	17,5	±0,77	-
Каменна вата II вид	48,1	±0,29	13,6	±1,46	4,0	±0,32	0,2	±0,02	12,3	±0,84	15,9	±1,27	-
Каменна вата III вид	25,1	±0,36	40,3	±1,71	1,8	±0,12	0,7	±0,02	9,2	±0,84	16,7	±0,89	-
Каменна вата IV вид	30,9	±0,32	32,6	±0,91	0,7	±0,08	1,9	±0,15	11,9	±1,26	19,1	±0,84	-

\*0,09 mg – граница на откриване на СКСД по IR-спектrophотометричен метод.

Експозиционните нива на обследваните професионални групи работници са различни.

За някои професионални групи при производството на изолационни изделия от ИМВ и монтаж на изолационни материали се констатира висока експозиция на респирабилни влакна (над 4 до 6 вл/см<sup>3</sup>) или на инхалабилната фракция на праха (17 - 19 mg/m<sup>3</sup>).

✓ **Експозиция на респирабилни влакна.**

Превишение на ГС за експозиция на респирабилни влакна се установи за 5 от изследваните професионални групи работещи:

- Помощник топитьор при производство на стъклена вата в Обект 1 – над 4 ГС.
- Машинист на центрофуга при производство на изделия от мергелна вата в Обект 2 – над 1,3 ГС.
- Изолаторчик при полагане на плочи от мергелна вата в Обект 6 – 1,2 ГС (1996-1997 г.).
- Футеровчик в леярството в Обект 8 – около 6 ГС и
- Плетачка на керамични изделия в Обект 3 – 1,3 ГС

Възможно превишение на ГС за експозиция на респирабилни влакна се очертава за три професионални групи работещи при производствата на стъклена и мергелна вати:

- Оператор на прошивна машина при производство на дюшеци от стъклена вата в Обект 1 (0,97 ГС);
- Оператор на пълначна машина при производство на въже от мергелна вата в Обект 2 (0,99 ГС).
- Балировач при манипулации с наспна мергелна вата в Обект 2 (0,90 ГС).

Най-ниските измерени стойности за бройна концентрация на респирабилни влакна при производство на изолационните материали са под и около 0,5 ГС и се отнасят за:

- Оператор на пълначна машина при производство на въже от стъклена вата в Обект 1 – 0,59 ГС.
- Оператор на пулт, обслужващ линия за производство на мергелна вата в Обект 2 – 0,45 ГС.
- Плетачка на изделия от стъквени влакна в Обект 3 – 0,4 ГС.

При производство на текстилни изделия от керамични влакна в Обект 3, експозицията на плетачката се установява по действащата ГС (Наредба № 13/2003 г.) на

три пъти по- високо ниво (1,2 ГС) от нивото на експозиция на същата професионална група при производство на изделия от стъклени влакна (0,4 ГС).

Експозицията на работещите по монтажа на изолационни материали е сравнително ниска, в интервала от под 0,1 до 0,5 ГС, тъй като манипулациите при монтаж на материалите са по-краткотрайни.

За експозицията на изолаторчиците от Обект 6 при полагане плочи от мергелна вата се регистрира понижение, от 1,2 f/cm<sup>3</sup> през 1996-1997 г. до 0,31 f/cm<sup>3</sup> през 1999-2000 г.

Незначителни са измерените експозиционни нива на:

- Работници при производство на огнеупорни плочи от керамични влакна в Обект 4 – под 0,1 ГС.
- Футеровчик в леярството в Обект 8 – на работната площадка до ремонтираното съоръжение (гнездо на индуктор) в Обект 8 – 0,1 ГС;
- Първи и втори работник в Механичен участък и работник в Дърводелска работилница в Обект 9 – под 0,1 ГС;
- Работник, полагащ изолация от стъклена вата Обект 10 – 0,1 ГС.

При анализите на празните теренни и лабораторни проби не се установи превишение на допустимата по световния стандарт граница на фоново замърсяване – 5 f/mm<sup>2</sup>.

✓ **Експозиция на инхалабилен прах.**

Превишение на ГС за средносменна концентрация по маса на инхалабилната фракция на праха е установено за 2 професионални групи:

- Оператор на прошивна машина при производство на стъклена вата в Обект 1–2,8 ГС.
- Оператор на пълначна машина при производство на стъклена вата в Обект 1-3,2 ГС.

Експозицията по този параметър на другите обследвани професионални групи е в рамките на ГС. Нивата варират в интервала от под 0,1 ГС (първи работник в Механичен участък в Обект 9) до 0,8 ГС (помощник топильор в Обект 1 и машинист на центрофуга – Обект 2).

Таблица 25. Данни за експозицията на работниците при производство и монтаж на изолационни материали, българско производство и ОТ ВНОС.

Обект, професия, продукт	Ср.см. бр. конц. на респ. влакна, f/cm <sup>3</sup>			Ср.см. мас. конц. на инх. фр. на праха, mg/m <sup>3</sup>		
	Стойност	ГС	Коеф. на риска от експозиция (доверителен интервал)	Стойност	ГС	Коеф. на риска от експозиция (доверит. Интервал)
1	2	3	4	5	6	7
<b>ПРОИЗВОДСТВО</b>						
<b>Обект 1</b>						
Оператор на прошивна машина (дюшек от стъклена вата)	0,97	1,0	0,97 (0,7 ÷ 1,26)	16,7	6,0	2,78 (2,5 ÷ 2,9)
Оператор на пълначна машина (въже от стъклена вата)	0,59	1,0	0,59 (0,3 ÷ 0,9)	18,7	6,0	3,12 (3,0 ÷ 3,5)
Помощник топильор	4,32	1,0	4,32 (4,11 ÷ 4,53)	4,42	6,0	0,74 (0,5 ÷ 0,9)
<b>Обект 2</b>						
Оператор на пълначна машина (въже от мергелна вата)	0,99	1,0	0,99 (0,82 ÷ 1,16)	0,62	6,0	0,1 (0,1 ГС)
Балировач (насипна мергелна вата)	0,90	1,0	0,90 (0,61 ÷ 1,19)	1,8	6,0	0,3 (0,26 ÷ 0,64)
Оператора на пулт (линия за мергелна вата)	0,45	1,0	0,45 (0,22 ÷ 0,68)	0,9	6,0	0,15 (около 0,1 ГС)
Машинист на центрофуга	1,5	1,0	1,5 (1,26 ÷ 1,74)	4,8	6,0	0,8 (0,54 ÷ 0,98)
<b>Обект 3</b>						
Плетачка (стъклени влакна)	0,4	1,0	0,4 (0,20 ÷ 0,60)	1,2	6,0	0,2 (0,17 ÷ 0,43)
Плетачка (керамични влакна)	1,3	1,0	1,3 (1,1 ÷ 1,5)	2,8	6,0	0,46 (0,4 ÷ 1,0)
<b>Обект 4</b>						
Работник 1 (керамични влакна)	0,05	1,0	0,05 (0,03 ÷ 0,07)	1,1	6,0	0,18 (0,43 ÷ 1,77)
Работник 2 (керамични влакна)	0,03	1,0	0,03 (0,01 ÷ 0,05)	1,1	6,0	0,18 (0,43 ÷ 1,77)
Работник 3 (керамични влакна)	0,04	1,0	0,04 (0,02 ÷ 0,06)	0,8	6,0	0,13 (0,13 ÷ 1,47)

1	2	3	4	5	6	7
<b>УПОТРЕБА</b>						
<b>Обект 5</b>						
Изолаторчик (полагане на въже от стъклена вата)	0,45	1,0	0,45 (0,16 ÷ 0,74)	0,67	6,0	0,11 (около 0,1 ГС)
<b>Обект 6 (1996-1997)</b>						
Изолаторчик (полагане на плочи от мергелна вата)	1,2	1,0	1,2 (1,0 ÷ 1,44)	4,2	6,0	0,7 (0,48 ÷ 0,86)
<b>Обект 6 (1999-2000)</b>						
Пещоремонтчик (монтаж на плочи от мергелна вата на турбина) – ръчен транспорт и разкрояване	0,5	1,0	0,5 (0,10 ÷ 0,90)	3,4	6,0	0,56 (0,38 ÷ 0,69)
Пещоремонтчик (полагане на плочи от мергелна вата)	0,31	1,0	0,31 (0,10 ÷ 0,90)	2,9	6,0	0,48 (0,42 ÷ 1,03)
<b>Обект 7</b>						
Изолаторчик (полагане на плочи от мергелна вата)	0,17	1,0	0,17 (0,11 ÷ 0,23)	1,15	6,0	0,19 (0,16 ÷ 0,25)
Помощник	0,1	1,0	0,1 (0,07 ÷ 0,13)	0,1	6,0	0,02 (0,01 ÷ 0,03)
Обшиване на котли с ламарина (пробиване, занитване, заваряване)	0,1	1,0	0,1 (0,07 ÷ 0,13)	0,1	6,0	0,02 (0,01 ÷ 0,03)
<b>Обект 8</b>						
Футеровчик, гнездо на индуктора (базалтови влакна)	5,6	1,0	5,6 (5,34 ÷ 5,86)	4,7	6,0	0,78 (0,53 ÷ 0,96)
Футеровчик, раб. площадка до ремонтираното съоръжение (базалтови влакна)	0,1	1,0	0,1 (0,05 ÷ 0,15)	0,9	6,0	0,15 (0,09 ÷ 0,21)
<b>Обект 9</b>						
Работник 1 в Механичен участък (стъклени влакна)	под 0,1	1,0	под 0,1 ГС	0,6	6,0	0,1 (0,06 ÷ 0,14)
Работник 2 в Механичен участък (стъклени влакна)	под 0,1	1,0	под 0,1 ГС	3,5	6,0	0,58 (0,40 ÷ 0,71)
Работник в Дърводелска работилница (стъклени влакна)	под 0,1	1,0	под 0,1 ГС	1,8	6,0	0,3 (0,26 ÷ 0,64)
<b>Обект 10</b>						
Работник 1-разкрояване и монтиране на стъклена вата	0,1	1,0	0,1 (0,04 ÷ 0,16)	1,0	6,0	0,17 (0,14 ÷ 0,36)
Работник 2-разкрояване и монтиране на стъклена вата	0,1	1,0	0,1 (0,04 ÷ 0,16)	1,5	6,0	0,25 (0,22 ÷ 0,53)

За професионалните групи, при които установената експозиция за двата параметъра е по-ниска от ГС, отношението на концентрацията на респирабилните влакна към ГС е по-високо от съответното ниво на инхалабилната фракция на праха за 1 професионална група при производство на изолационни материали и 1 – при монтаж на изолация в ТЕЦ и по-ниско – за 3 професионални групи при производство на изолационни изделия и 5 професионални групи по монтаж на промишлени изолации и изолации на сгради. По-високата експозиция на инхалабилен прах на тези професионални групи вероятно се дължи на наличие на придружаващ прах, генериран във въздуха от други прахоотделящи операции едновременно с влакната от изолационните материали.

## **9. Указания за безопасна работа с ИМВ.**

### **9.1. Цел.**

Указанията за безопасна работа имат за цел защита на здравето на работещите при производство и употреба на изолационни вати. Предпазните мерки са насочени към:

- Намалване експозицията на влакна и прах от изолационни вати при работа;
- Предотвратяване на механичното дразнене и дискомфорт свързани с тези материали и на потенциалните дългосрочни здравни ефекти;

Указанията са предназначени да подпомагат ангажираните с осигуряване на безопасността и здравето при производство, употреба (монтаж, техническо обслужване, ремонт, демонтаж), рециклиране и изхвърляне на отпадъци за ограничаване на риска от експозиция на прах от ИМВ.

Настоящите указания за безопасна работа с ИМВ са разработени въз основа на ILO Code of practice on safety in the use of synthetic vitreous fibre insulation wools (glass wool, rock wool, slag wool), Geneva, 2000.

### **9.2. Основни положения.**

За ограничаване на риска от експозиция на прах от ИМВ е необходимо лицата ангажирани с производство, разпространение и употреба на материали от ИМВ да осигурят:

- Оценка на опасностите и рисковете и да информират работниците за тях;
- Свеждане и поддържане на експозиционните нива по-ниски от действащите гранични стойности;
- Развитие и прилагане на безопасни работни практики;

- Създаване и поддържане на база данни от мониторинг при различни работни ситуации;

Те трябва да поддържат високо ниво на информираност за промените в технологиите и усъвършенстване на продуктите и да подпомагат процеса за развитие на технологиите и усъвършенстване на продуктите с цел намаляване отделянето на влакна и прах.

### **9.3. Общи мерки за профилактика и защита.**

#### **✓ Информация за продукта.**

- Производителите осигуряват информация за продуктите си по отношение на здраве и безопасност при работа.

- Информацията трябва да бъде разбираема за работодатели, работници и потребители.

- Информацията се осъвременява на база на резултати от проучвания или изменения на продуктите.

#### **✓ Избор на изолация.**

Изолацията, която ще се използва, се избира съобразно:

- Изискванията за техническите свойства на изолацията;
- Информацията за възможни здравни ефекти;
- Възможност за прилагане на безопасни работни практики и спазване на граничните стойности, при монтаж, употреба, експлоатация и демонтаж;

- При избора се отдава предпочитание на продуктите, които съдържат груби по диаметър или биологично разтворими влакна или отделят най-малко прах или влакна.

#### **✓ Информационни листове за безопасност и етикетиране.**

#### **➤ Информационни листове за безопасност.**

Информационните листове за безопасност трябва да съдържат следната информация:

- Идентификация на производителя, продукта и компонентите, вкл. биологично значимите физикохимични параметри, съгл. Регламент № 1907/2006 г. и Регламент 1272/2008 г.;

- Физични и химични свойства, вкл. продуктите на термично разлагане на свързващите вещества, информация за здравни ефекти, въздействие върху околната среда и гранични стойности;

- Препоръки за безопасни работни практики, транспорт, складиране и манипулиране, изхвърляне на отпадъци, защитно облекло, лични предпазни средства, първа помощ и пожаробезопасност.

➤ **Етикетиране.**

Етикетите, съгласно Регламент № 1272/2008 г. трябва да съдържат следната информация:

- Надписи за опасност carc. cat. 1B или carc. cat. 2: предупреждения за опасност: H315 – предизвиква дразнене на кожата; H319 – предизвиква сериозно дразнене на очите; H318 – предизвиква сериозно увреждане на очите; H319 – може да предизвика дразнене на дихателните пътища; H350 – може да причини рак (за carc. cat. 1B); H351 – предполага се, че причинява рак (за carc. cat. 2);

- Препоръки за безопасност, съдържащи съвети за безопасно съхранение и използване:

- ❖ Общи препоръки: P101 – при необходимост от медицинска помощ, носете опаковката или етикета на продукта; P102 – да съхранява извън обсега на деца; P103 – преди употреба прочетете етикета;

- ❖ Препоръки за безопасност при предотвратяване: P201 – преди употреба се снабдете със специални инструкции; P202 – не използвайте, преди да се сте прочели и разбрали всички предпазни мерки за безопасност; P261 – избягвайте вдишване на прах/пушек/газ/дим/изпарения/аерозоли; P270 – да не се яде, пие или пуши при употреба на продукта; P271 – да се използва само на открито или на добре проветриво място; P272 – да не се изнася замърсено работно облекло извън работното помещение; P273 – да се избягва изпускане в околната среда; P280 – използвайте предпазни ръкавици/предпазно облекло/предпазни очила/предпазна маска за лице (производителят/доставчикът да посочи типа оборудване – да се посочат защитни маски за лицето, предпазни ръкавици и предпазни средства за очите); P281 – използвайте предписаните ЛПС; P284 – носете респираторни предпазни средства (производителят/доставчикът да посочи оборудването); P285 – в случай на лоша вентилация носете респираторни предпазни средства (производителят/доставчикът да посочи оборудването);

- ❖ Препоръки за безопасност при реагиране: P302 – при контакт с кожата; P304 – при вдишване; P305 – при контакт с очите; P306 – при попадане върху облеклото; P308 – при явна или предполагаема експозиция; P313 – потърсете медицински съвет/помощ; P332 – при поява на кожно дразнене; P335 – отстранете от кожата

посипаните частици; P350 – измийте внимателно и обилно със сапун и вода; P351 – промивайте внимателно с вода в продължение на няколко минути; P362 – свалете замърсеното облекло и го изперете преди повторна употреба;

❖ Смесени: P302+P352 – при контакт с кожата: измийте обилно със сапун и вода; P305+P351+P338 – при контакт с очите: промивайте внимателно с вода в продължение на няколко минути. Свалете контактните лещи, ако има такива и доколкото това е възможно. Продължавайте да промивате; P308+P313 – при явна или предполагаема експозиция: потърсете медицински съвет/помощ; P332+P313 – при поява на кожно дразнене: потърсете медицински съвет/помощ;

❖ Препоръки за безопасност при съхранение: P401 – да се съхранява..... (в съответствие с местната/регионалната/националната/международната употреба (да се посочи); P402 – да се съхранява на сухо място;

❖ Препоръки за безопасност при изхвърляне/обезвреждане: P501 – съдържанието/съдът да се изхвърли в..... (в съответствие с местната/регионалната/националната/международната употреба (да се посочи).

❖ Допълнителна информация за опасност: ЕИН210 – информационен лист за безопасност ще бъде предоставен при поискване; ЕИН401 – за да се избегнат рискове за човешкото здраве и околната среда, спазвайте инструкциите за употреба.

- Когато се отбелязва допълнителна информация за безопасност на етикета, това не трябва да засяга или да противоречи на изискванията посочени по-горе;

- Етикетите трябва да бъдат от външната страна на опаковката на продукта, плътно залепени или прикрепени към опаковката, или директно отпечатани върху нея.

- За неопаковани продукти, съдържащи ИМВ етикетирването се извършва в съответствие с предходните изисквания.

- За осигуряване на безопасност при работа с продуктите, които в процеса на употреба могат да се обработват допълнително, етикетът трябва да се придружава от подходящи инструкции за безопасност, включително:

- ✓ Да се работи на открито или добре проветрявано място.

- ✓ Да се използват ръчни инструменти или механизирани инструменти, които са снабдени с подходяща вакуумна екстракция.

- ✓ Да се прилага омокряне преди рязане и пробиване.

- ✓ Прахообразните отпадъци се омокрят и поставят в подходящи затворени съдове и се обезвреждат безопасно.

- Етикетът на всеки продукт, предназначен за домашна употреба, не придружен с инструкции по горната точка трябва да съдържа следната инструкция за безопасност: „Замени при износване”.

- Етикетът трябва да съдържа следните кодове на пиктограмата: GHS08 – опасност за здравето, GHS07 – удивителен знак, Wng – за метериали, класифицирани в група 2 и GHS08 – опасност за здравето, GHS07 – удивителен знак, Dgr - за метериали, класифицирани в група 1B.

✓ **Опаковане.**

- Опаковъчните материали трябва да са достатъчно здрави, така че изолационните вати да са сигурно опаковани преди употреба.

- Размерите на опаковките се съобразяват с нуждите и изискванията за безопасно подреждане, транспорт и складиране, манипулиране, употреба и предпазване от повреди при ръчни манипулации.

✓ **Транспорт и складиране.**

- Транспортирането на изолационните вати трябва да се осъществява по начин, предотвратяващ загуби и повреди на продукта.

- Подреждането на материалите в складовите помещения трябва да позволява преместване на малки количества от изолационните вати до работното място.

✓ **Инженерни и технически мерки.**

- Стационарните манипулации, при които се генерират влакна и прах се осигуряват с местна вентилационна инсталация.

- Ако източникът на прах не е стационарен се използва мобилна местна вентилационна инсталация, ако това е възможно, или източникът на прах се капсулова или се осигурява общообменна вентилационна система.

- Вентилационната инсталация трябва да бъде с висока ефективност на филтрация на замърсения въздух.

- При механична обработка на изолационните вати се използват ръчни инструменти или механизирани, снабдени с подходящи устройства за засмукване и улавяне на праха.

✓ **Хигиенни мерки.**

- Осигурява се централизирано изпиране на работното облекло, а също душове за работниците, които работят с изолационни вати.

- На работното място се забранява пушенето и храненето.

✓ **Защитно облекло.**

- За работа с изолационни вати от ИМВ се осигурява работно облекло с дълги ръкави, ръкавици и шапки.

- Защитното облекло се използва само при работа с материали от изолационни вати и не се изнася извън работното място. Замърсеното защитно облекло се изпира преди повторна употреба. Замърсеното защитно облекло се съхранява на определени за целта места, отделени от местата за съхраняване на други дрехи.

✓ **Лични предпазни средства (ЛПС).**

- Изборът и използването на ЛПС е съгласно Наредба № 3/2001 г. на МТСП и МЗ за минималните изисквания за безопасност и опазване на здравето на работещите при използване на ЛПС на работното място, обн. ДВ бр. 46/2001, изм. и доп. бр. 40/2008 г.

- ЛПС не са мярка за постоянна профилактика. Те не са заместители на инженерните и технически мерки.

- При изолиране на тавани на помещения или при наличие на запрашени среди се използват защитни очила с предпазен щит.

- В затворени пространства или при наличие на запрашени среди се използват ЛПС за частичкови замърсители.

✓ **Почистване.**

- Работните зони се почистват вакуумно или се прилага омокряне.

- Използването на сгъстен въздух и сухо метене са неподходящи методи за почистване.

- Остатъците от изолационните материали се съхраняват в контейнери за отпадъци, които се поставят възможно най-близо да работните зони.

✓ **Манипулиране и изхвърляне на отпадъците.**

- Манипулирането, съхранението и изхвърлянето на отпадъците съдържащи ИМВ е съгл. Наредба № 2/2014 г. на МОСВ и МЗ, за класифициране на отпадъците, обн. ДВ, бр.66/2014 г.

- При производство, транспорт и употреба на изолационни вати се прилагат техники, при които се избягва или се намалява отделянето на отпадъци.

- Където е възможно отпадъчните материали и демонтираните изолации се рециклират чрез включване в производствения процес или в други продукти. Всички

материали подлежащи на рециклиране се поставят в отделни маркирани за целта контейнери.

- Отделените отпадъци се събират незабавно.

#### **9.4. Специфични мерки за профилактика и защита.**

##### **8.4.1. Монтажни дейности.**

###### **✓ Изолации от сбита вата, одеала, завеси.**

Механичната обработка на изолационните материали се извършва с ръчни режещи и пробиващи инструменти върху твърда основа. Използването на механизирани инструменти с висока скорост трябва да се избягва.

- При разопаковане и разкрояване на продуктите се използват ръкавици.
- Монтажните дейности се извършват на височината на работещия.
- Работниците извършващи монтажни дейности се снабдяват с подходящи респиратори и защитни очила.

**✓ Нанасяне на изолации чрез торкретиране (пореста изолация за тавани на помещения, пръскана изолация, запълване на дупки).**

• Работната зона се изолира със защитна лента или с други подходящи средства.

• Работникът трябва да използва подходящ респиратор и защитни очила. Операторът на пневматична машина трябва да носи ръкавици.

• По време на работа и веднага след извършване на монтажа не се допускат неснабдени с ЛПС лица в маркираните зони.

• Където е възможно пневматичните устройства се изолират с временни бариери.

- След приключване на работа всички замърсени повърхности се почистват.

• След приключване на монтажните дейности, пневматичните устройства се изнасят от маркираните зони.

• Седиментиралите по повърхностите на работната площадка влакна се фиксират с подходящи разтвори, вода или други преди продуктът да е изсъхнал.

• Отпадъчният изолационен материал се почиства незабавно след приключване на работа и се поставя в подходящи, херметически затварящи се контейнери.

###### **✓ Изолация на котли, пещи и тръби.**

- В построени преди 2000 г. сгради се извършва проучване за наличие на азбестови материали, съгласно Наредба № 9/2006 г, обн. ДВ бр. 71/2006 г. на МТСП и МЗ.
- Тръбните изолации се обшиват, боядисват или обмазват възможно най-скоро след монтажа така, че да се предотврати износване и отделяне на влакна.
- Парата, дима и газовете, които се отделят от котлите и пещите по време на експлоатация предизвикват разлагане на свързващите вещества. За предпазване на въздуха от замърсяване се използват временни местни аспирационни инсталации.
- Органичните свързващи вещества се разлагат при температура по-висока от 175°C, и изгарят през първите 96 часа от включването на съответното съоръжение в експлоатация. През този период трябва да се избягва продължителен престой на работници или други лица в работната зона. Работниците, които остават в работната зона през този период трябва да са снабдени с ЛПС.
- При монтаж на изолация на муфелни пещи се използва местна вентилационна инсталация.

#### **9.4.2. Ремонтни дейности и демонтаж на изолационни материали.**

- Преди извършване на ремонт или демонтаж на съществуваща изолация се провежда оценка на потенциалния риск. Ако е необходимо се предприемат допълнителни мерки за обезопасяване на дейностите.
  - Работната зона се обозначава с въжета и табели.
  - Преди извършване на ремонта или демонтажа изолациите се омокрят.
  - Работниците, които извършват ремонтните дейности и демонтажа на изолационни вати се осигуряват с подходящо защитно облекло и оборудване.
  - Работниците, които не са включени в дейностите по ремонт или демонтаж не се допускат на повече от 3 метра от обозначената зона.
  - Отпадъците се поставят в подходящи контейнери след демонтажа им. Мокрите материали се поставят във водонепромокаеми контейнери.

#### **9.4.3. Производство.**

- В предприятията, в които се произвеждат изолационни вати трябва да се използват местни вентилационни инсталации.
  - Изходящият въздух от местната вентилационната инсталация се пречиства чрез филтри с висока задържаща способност или техни еквиваленти преди да бъде върнат в работната среда.

- При липса на вентилационна инсталация, се използват подходящи ЛПС.

#### **9.5. Информация, обучение, квалификация, консултации, експертиза.**

Всички, работещи с продукти от изолационни вати трябва да преминават обучение по:

- Законодателството и правилата за работа с материалите.
- Етикетите и информационните листове за безопасност.
- Методите за безопасна работа, включително почистване и изхвърляне на отпадъците, мерки за техническа профилактика, ЛПС и защитно облекло.
- Целите и методите на мониторинга на влакна и прах на работното място.
- Здравните ефекти, които може да са резултат от експозиция на изолационни вати.

#### **9.6. Мониторинг на работната среда.**

- Мониторингът на работната среда трябва да включва гравиметрично измерване на концентрацията по маса на инхалабилната фракция на праха и ФАКО-светлинномикроскопско определяне на бройната концентрация на респирабилни влакна във въздуха. За оценка се прилагат съответните гранични стойности (т. 301 от Наредба № 13/2003 г. обн. ДВ бр. 8/2004 г. на МЗ и МТСП). Пробите за определяне на бройната концентрация на респирабилни влакна и на масовата концентрация на инхалабилната фракция на праха се вземат паралелно.

- За специфични дейности (монтаж/демонтаж) или професионални групи е подходящо да се извършва мониторинг по операции. Данните от мониторинга се използват за създаване на експозиционни профили на специфични дейности.

#### **9.7. Медицински прегледи на работниците.**

Работещите с изолационни вати подлежат на задължителни предварителни и периодични медицински изследвания по реда и изискванията на Наредба № 3/1987 на МЗ обн. ДВ, бр. 16/1987; изм. и доп. ДВ, бр. 65/1991 г., бр. 102/1994 г., бр. 78/2005 г. Системното наблюдение на здравето състояние на работниците е необходимо за ранното откриване на професионални увреждания и общи заболявания.

## ОБСЪЖДАНЕ

Разработените процедури за количествен химичен анализ на ИМВ използват възможностите на 3 принципно различни и взаимно допълващи се аналитични методи: ААС-ПААС за определяне на алакални и алкалоземни оксиди, комплексонометрия – за определяне на алуминиев, калциев и магнезиев оксиди и VIS-спектрометрия – за определяне на общ силициев диоксид.

За преодоляване на аналитичните проблеми, свързани с възможни йонизационни и спектрални пречения при ААС определенията на алкални и алкалоземни оксиди се въвеждат йонизационни и спектрохимични буфери – йонизационен буфер за калий – 0,1 %-ен разтвор на Na и 0,2 %-ен разтвор на La – за калций и магнезий. Пречещите на комплексонометричното определяне на калциев и магнезиев оксиди алуминиеви йони се блокират с комплексон III, а влиянието на железните йони се отстранява чрез утаяване с амониев хидроксид или маскиране с натриев флуорид или триетаноламин.

Установените в резултат на проведените изпитания на разработените методи граници и прецизност на определенията са достатъчни за целите на анализите на ИМВ. С най-ниски стойности са открити LOQ за ААС-определенията на алкални и алкалоземни оксиди (0,001 mass % до 0,044 mass %). Постигнатите с възможностите на комплексонометрията и VIS-спектрометрията граници на определяне са в интервала 1,35 mass % до 1,66 mass % за комплексонометрията и 3,34 mass % - за VIS-спектрометрията, но по-ниски от долните граници на реалните съдържания на  $Al_2O_3$ , CaO, MgO и  $SiO_2$  в ИМВ. Стойностите на средноквадратичното отклонение на резултатите от определянето са в интервала 0,03 mass % до 1,1 mass % за ААС, от 0,73 mass % до 1,76 mass % за комплексонометрията и от 0,85 mass % до 1,14 mass % при VIS – спектрометрията и не се установява значимо различие между трите методики по този параметър. При сравнителното изпитване на комплексонометрията и ААС за определяне на алкалоземни оксиди и на комплексонометрията и ICP-AES за определяне на алуминиев оксид върху различни видове ИМВ не се доказва статистически значима разлика по t-критерия на Стюдънт (P95%, f) между средните стойности на паралелно получените по принципно различни методи резултати. Това дава основание за положителна оценка на сравнените методи по отношение на точността на определяне и позволява взаимната им заменяемост.

Комплексонометричната методика не изисква специализирана аналитична апаратура и може да се прилага в стандартно оборудвани лаборатории.

Резултатите от ФАКО-микроскопските дисперсометрични анализи на обхванатите в изследването ИМВ показват за всички изследвани материали по-ниски стойности на LWGMD от приетата като критерий за способността на тези влакна да предизвикват канцерогенни ефекти горна граница 6  $\mu\text{m}$ . По-високи от тази граница резултати на ФАКО-микроскопията трябва да се потвърждават или отхвърлят с прилагане на стандартния по Регламент 761/2009 г. SEM метод, който осигурява видимост и възможност за измерване на фината фракция влакна (с диаметри под 0,3  $\mu\text{m}$ ).

Резултатите от извършеното в рамките на дисертационния труд изследване на дисперсните характеристики на праха от ИМВ във въздуха на работната среда при производство и употреба на български изолационни вати дават данни за присъствие във влакнестия прах на фракцията респирабилни влакна (с диаметър под 3  $\mu\text{m}$ , дължина над 5  $\mu\text{m}$  и отношение  $l/d \geq 3$ ), във високи съдържания над 70 % и достигащи в някои случаи до 99 % по брой на влакната. За влакната във въздуха се констатира по-ниски диаметри в сравнение с технологичните данни за материалите. Стандартното геометрично отклонение на диаметрите на влакната  $\sigma_d$  е в интервала от 1,8 до 2,66 – белег за монодисперсност на отделения прах във въздуха, а дължините им са разпределени в широк диапазон (стандартно геометрично отклонение  $\sigma_l$  от 1,54 до 4,38), което е свързано с вида и интензивността на прахообразуващите процеси. Отношението  $l/d$  е по-голямо от 10. Фракцията на най-опасните за здравето влакна (по-дълги от 8  $\mu\text{m}$  и по-тънки от 1,5  $\mu\text{m}$ ), е с високо (30 - 60%-но) съдържание по брой на влакната в праховете във въздуха от двата вида вати българско производство, в съгласие с литературните данни [55].

Изведените от направените химичните анализи данни за съдържанието на биологично значимите компоненти ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в изследваните 11 вида ИМВ очертават по-високо от 18 mass % съдържание на алкални и алкалоземни оксиди в 9 от материалите и съответно вероятност за по-висока разтворимост и по-нисък риск от специфично въздействие на влакната, в сравнение с керамичните влакна, при които алуминиевият оксид е основен компонент на химичния състав, а общото съдържание алкалните и алкалоземни оксиди е по-ниско от 18 mass %. На база на литературните данни [151] за ниска биоперсистентност на новото поколение устойчиви при високи температури каменни вати, за каменна вата III вид, откроява по резултатите от химичния анализ с относително високо (40 mass %) съдържание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и ниско (25 mass %) съдържание на  $\text{SiO}_2$ , може да се очаква висока биоразтворимост.

За два вида ИМВ, обозначени от производителя като стъклена вата, са регистрирани значително по-ниски от обичайните за стъклените влакна съдържания на алкални оксиди и общо съдържание на алкални и алкалоземни оксиди - по-ниско от 18 mass %.

Установените за изследваните изолационни материали от ИМВ данни за дисперсните характеристики на влакната и съдържания на алкални и алкалоземни оксиди покриват комплексния физикохимичен критерий по Регламент (ЕО) № 1272/2008 г. за класифициране на 9 от обхванатите материали в Carc.cat.2 [24]. Тази класификация може да се отхвърли или потвърди с провеждане на краткосрочни тестове за биоперсистентност или дългосрочни изследвания „in vivo“. За класифициране на откритите с ниско съдържание на алкални оксиди и по-ниско от 18 mass % общо съдържание на  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  два вида стъклени вати е необходимо допълнително изпитване за съдържание на  $\text{BaO}$ .

Резултатите от проведеното в рамките на разработката изследване на професионалната експозиция на ИМВ открояват с превишение на ГС за експозиция по параметрите бройна концентрация респирабилни влакна и/или масова концентрация на инхалабилната фракция на праха, съответно 35 % и 9 % от изследваните професионални групи работници. Изведеният въз основа на данните от експозиционните измервания коефициент на риска от експозиция откроява много висок (от степен 5) риск от експозиция за тези професионални групи и свидетелства за липса на технически контрол за прахообезопасяване. Конкретно изведения при прилагане на действащата ГС коефициент на риска от експозиция на керамични влакна при производство на текстилни материали (1,3) нараства значително на 4,3 при съпоставка с препоръчителната по Директива (ЕС) 2017/2398 нова, отделна ГС за керамични влакна –  $0,3 \text{ f/cm}^3$  [13]. Новата норма е съобразена с високия канцерогенен потенциал на тези влакна и класификацията им в категория канцерогени 1В и следва да се прилага при оценката и управлението на риска от професионална експозиция. Експозиция в интервала 0,5 – 1 ГС се констатира за 30 % от професиите по бройния и 26 % по тегловния параметър, което дава основание за оценка на риска от експозиция на съответните професионални групи като висок (от степен 4) и на осигурения технически контрол като приемлив. Нисък риск от експозиция (от степен 2) се констатира предимно при кратки дейности с ИМВ за 50 % от професиите при оценка по бройния нормативен параметър и за 23 % - по тегловния нормативен параметър.

При сравнителния анализ на данните от паралелното измерване на експозицията по двата нормативни параметъра не се установява корелация между тях:

$$r_{\text{теор.}} (P_{95\%}, f=18) [0,44] > r_{\text{експ.}} [0,1519] [15]$$

Отсъствие на корелация между стойностите на двата параметъра е установено при подобни сравнителни изследвания от Ottery и кол. през 1984 г. [93].

За осем от изследваните професионални групи (35%) се констатира нееднозначност на резултатите за степента на експозицията по двата параметъра - съответствие с граничната стойност за единия от параметрите и несъответствие с ГС за другия параметър. Това налага при оценката на професионалната експозиция на влакнестите прахове от ИМВ да се прилагат паралелно двата параметъра.

## ИЗВОДИ

От проведеното изследване на характеристикните за специфично биологично действие физикохимични параметри на ИМВ в изолационни материали и праха във въздуха на работната среда и съгласно получените резултати могат да се направят следните изводи:

1. Разработени и валидирани са аналитични процедури за определяне на биологично значимите параметри на химичния състав на ИМВ (ААС за алкални и алкалоземни оксиди, комплексонометричен метод за алкални, алкалоземни оксиди и  $Al_2O_3$  и VIS-спектрофотометричен метод – за общ  $SiO_2$ ).

2. С прилагане на стандартния по Регламент №761/2009 г. микроскопски метод за определяне на LWGMD и разработените аналитични процедури са характеризирани по биологичнозначимите физикохимични показатели българските и 9 вида вносни изолационни материали от ИМВ в употреба в страната в настоящия момент. Резултатите от анализите отговарят на критериите за класифициране в категориите на вероятните канцерогени за всички видове обхванати в изследването ИМВ.

3. Определени са разпределенията по диаметър, дължина и отношение на дължина и диаметър на влакната от български изолационни вати във въздуха на работната среда и е установено присъствие на фракцията на най-опасните за здравето влакна (по-дълги от 8  $\mu m$  и по-тънки от 1,5  $\mu m$ ) във високо (30 - 60%-но) съдържание по брой на влакната в праховете от двата вида вати.

4. Измерена е експозицията на влакна по бройния и тегловен нормативни параметри за 22 професионални групи работници при производство и монтаж на различни видове изолационни материали от ИМВ. На база на получените резултати е установен различен по степен риск от експозиция - много висок - от степен 5 за 32% от изследваните групи, висок (степен 4) - за 8 %, среден (степен 3) – за 48 % и нисък (степен 2) – за 12 % от изследваните групи.

- За работните места на изложените на много висок и висок риск от експозиция работници са констатирани съответно липса на технически контрол (ниво 4) и приемливо ниво (3) на контрол за прахообезопасяване.

- Резултатите от оценка на експозицията по бройния показател не корелират със съответните данни по тегловния показател. Това налага при оценката на експозицията да се прилагат и двата нормативни показателя. Досегашната практика на оценка на

експозицията на ИМВ само по тегловния показател за инхалабилна фракция на праха трябва да се прекрати.

- Оценката на експозицията на керамични влакна трябва да се извършва по отношение на препоръчаната с Директива 2017/2398 отделна ГС за тези влакна, съобразена с високия им канцерогенен потенциал и класификацията им в категория канцерогени 1В.

5. Събраните данни от измервания на професионалната експозиция на ИМВ във въздуха допълват банката данни за професионална прахова експозиция на минерални влакна в страната.

## ПРИНОСИ

Получените резултати и изводите направени в съответствие с тях дават основание да се формулират някои по-важни факти с приносен характер в областта на хигиенната характеристика на материали и прахове във въздуха на национално ниво:

1. Разработени и валидирани са ААС процедура за определяне на алкални и алкалоземни оксиди и комплексонометрична процедура за определяне на алуминиев оксид, алкални и алкалоземни оксиди. Методиките са приложими за оценка на материалите от ИМВ по регламентиранияте химични показатели за канцерогенен потенциал на тези влакна.

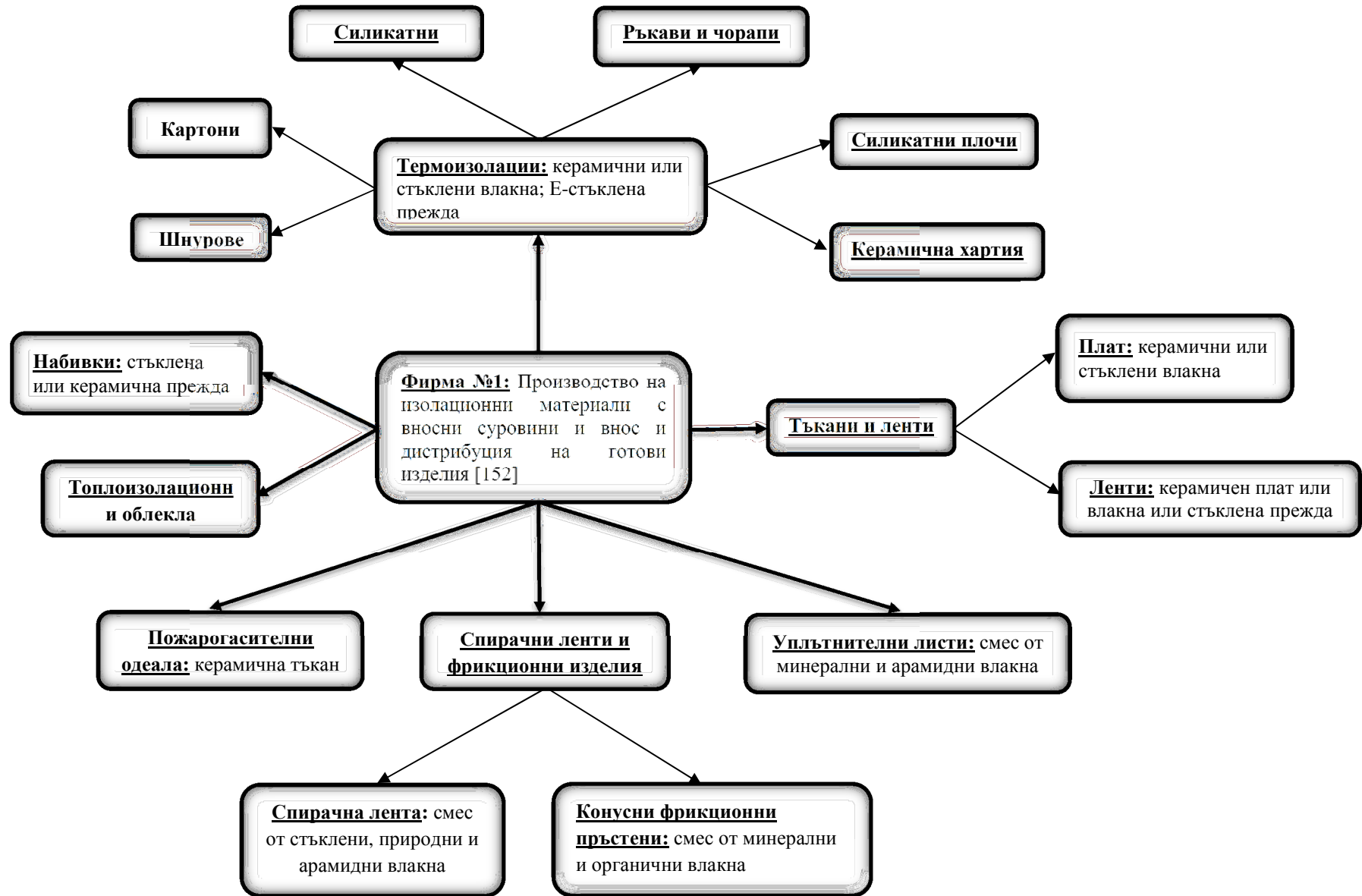
2. Бройната концентрация на респирабилни влакна от ИМВ е утвърдена с Наредба № 13/2003 г. в МТСП и МЗ като задължителен нормативен параметър за оценка на експозицията на влакнести прахове при работа с материали от ИМВ.

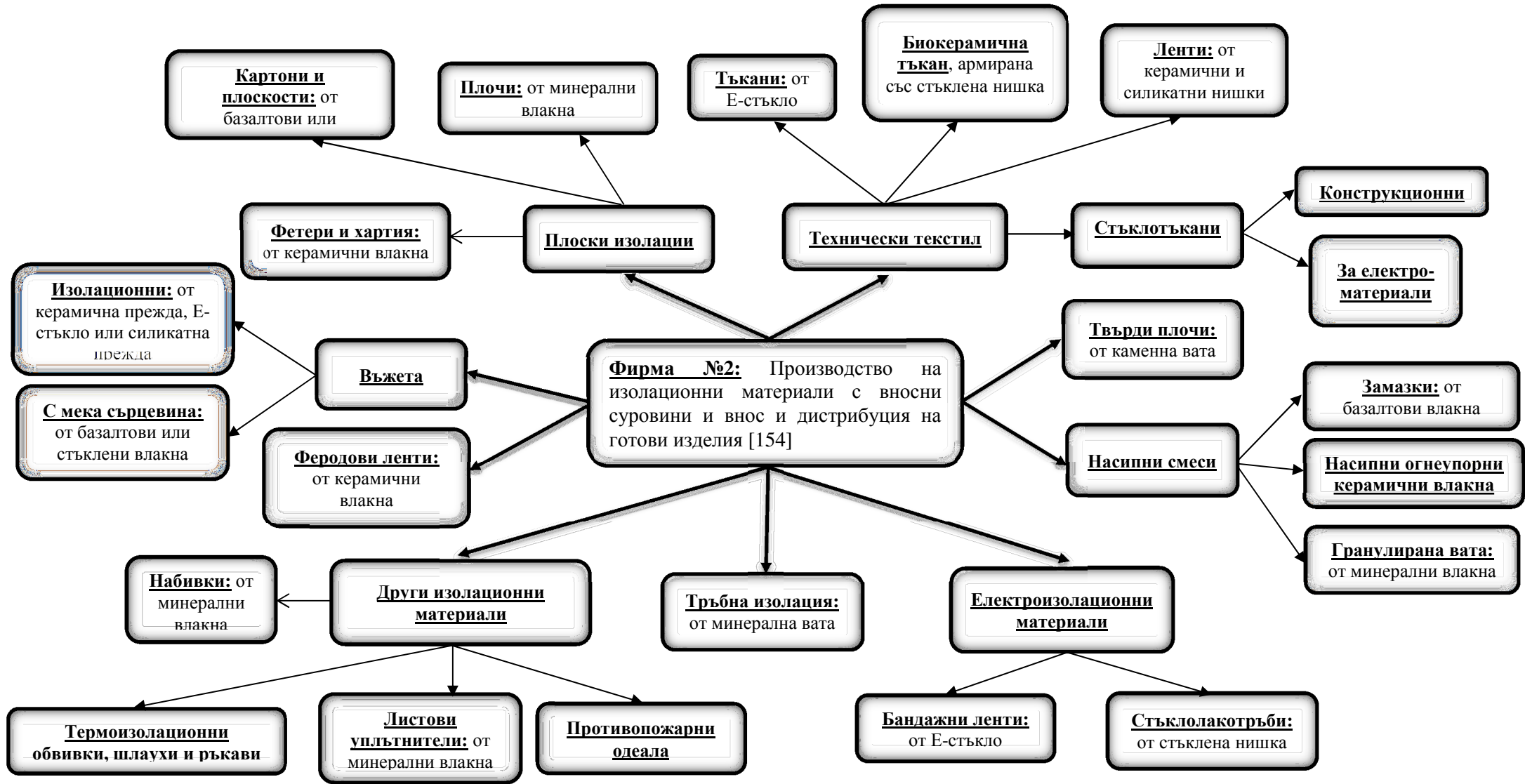
3. Подготвени са указания за безопасна работа с изкуствени минерални влакна с цел предпазване на здравето на работещите при производство и употреба на изолационни материали.

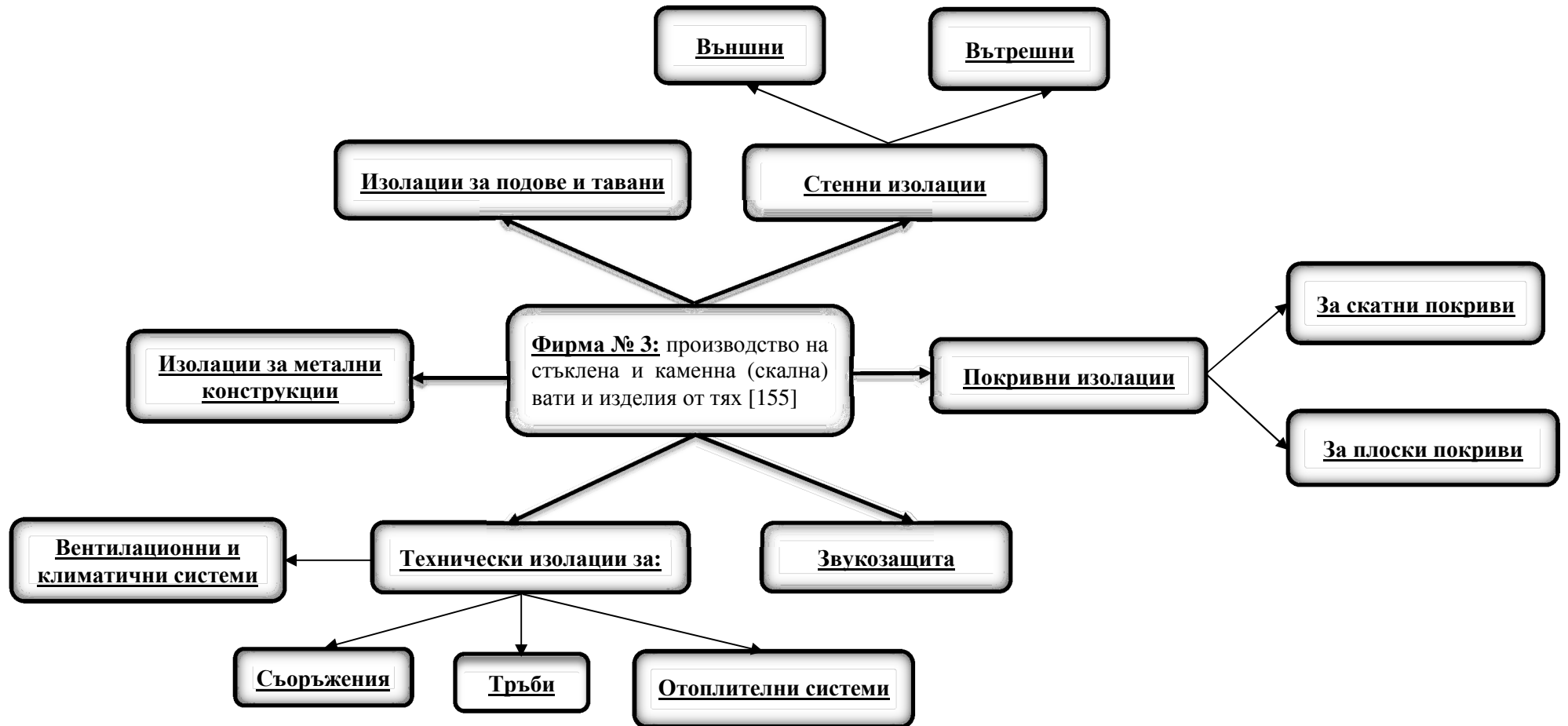
4. Събраните данни за размеровите характеристики и концентрацията на ИМВ във въздуха в дихателната зона на работещите допълват банката характеристични данни за професионална прахова експозиция на минерални влакна в страната.

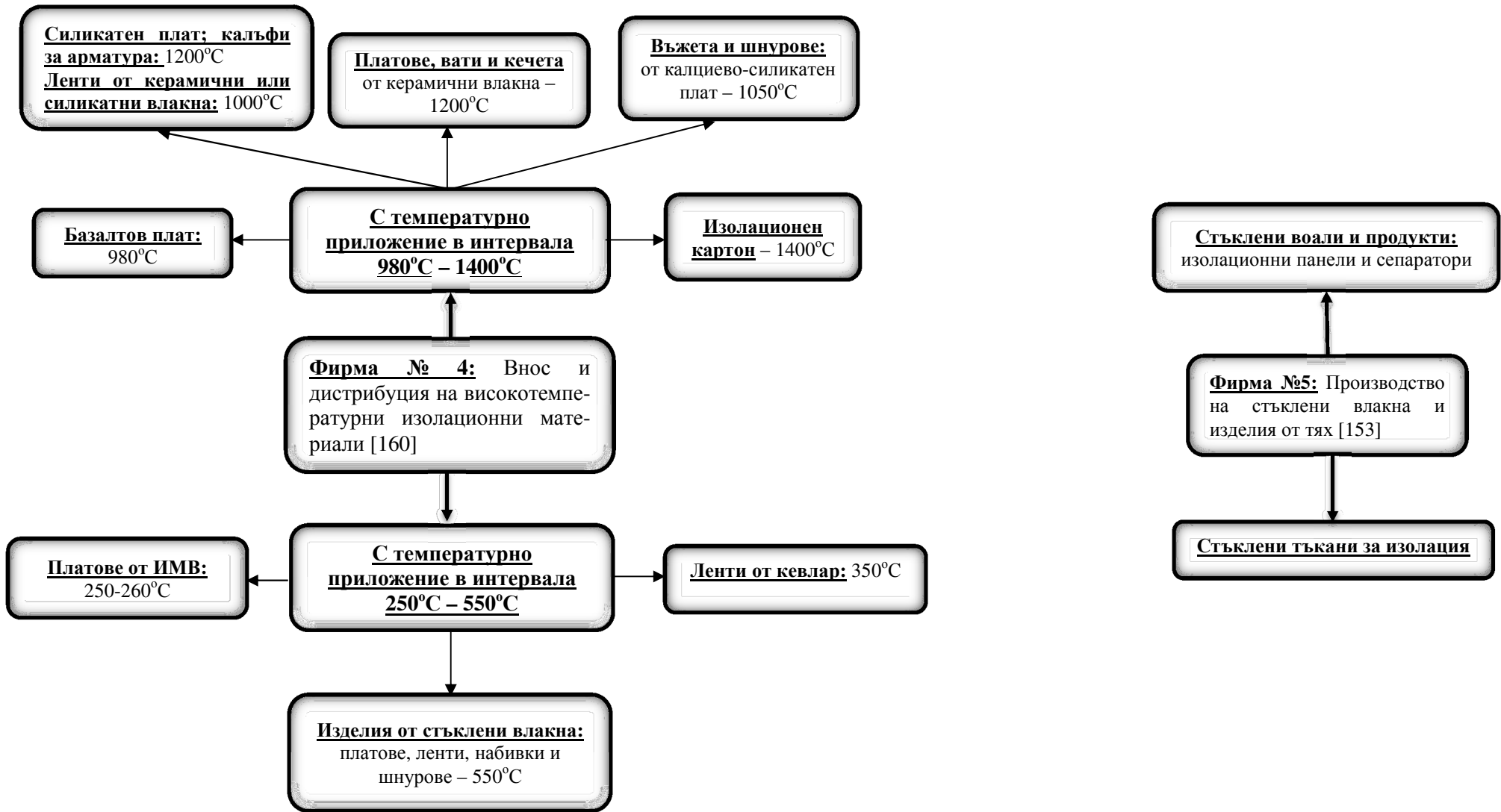
**IX. ПРИЛОЖЕНИЕ:**

ПРОИЗВОДСТВО, ВНОС И ДИСТРИБУЦИЯ НА ИЗОЛАЦИОННИ  
МАТЕРИАЛИ ОТ ИМВ В БЪЛГАРИЯ









## Х. БИБЛИОГРАФИЯ

1. Бабачев, Б., Анализ на минерални суровини и продукти, С., Техника, 1978.
2. БДС 2280-87. Вредни вещества. Свободен силициев двуокис в праха във въздуха на работната среда. Методи за определяне.
3. БДС 5483-87. Вредни вещества. Бройно дисперсно разпределение на праха във въздуха на работната среда. Метод за определяне.
4. БДС 16608-87 Вещества вредни. Пределно допустими концентрации във въздуха на работната среда.
5. БДС EN 481:2000. Въздух на работното място. Определяне на фракциите според размера на частиците за измерване на суспендираните във въздуха частици.
6. БДС EN 689:2001. Въздух на работното място. Ръководство за оценка на експозицията при вдишване на химични агенти за сравняване с гранични стойности и стратегия на измерване.
7. БДС EN 482:2012. Излагане на въздействие на работното място. Общи изисквания при изпълнение на процедурите за измерване на химични агенти.
8. Бончев, П., Увод в аналитичната химия, Наука и изкуство, С., 1985.
9. Борисова, Р., Основи на химичния анализ, изд. Водолей, 2009.
10. Бурилков, Т., Добрева, М., Джубрилова, С. И., Минерални прахове в работната среда, Медицина и физкултура, С., 1983.
11. Григорова, И., Маринова, Е., Проучване на възможностите за производство на базалтова вата, Годишник на Минно-геоложкия университет „Св. Иван Рилски“, т. 54, св. II, Добив и преработка на минерални суровини, 2011 г.
12. Директива 97/69/ЕС относно 23-то адаптиране към техническия прогрес на Директива 67/548/ЕИО на съвета за сближаване на законовите, подзаконовите и административните разпоредби относно класификацията, опаковането и етикетирането на опасни вещества.
13. Директива 2004/37/ЕО относно защита на работниците от рискове, свързани с експозицията на канцерогени или мутагени по време на работа, изменена с Директива (ЕС) 2017/2398 на Европейския парламент и Съвета.
14. Добрева, М., Мухтарова, М., Методично указание „Вредни вещества във въздуха на работната среда. Вземане на проби. Анализ и оценка“, ЦИМ, С., 1998.
15. Дьорфел, К., Статистика в аналитичната химия, Наука и изкуство, С., 1987.

16. Евстатиева, С., Биологични ефекти на изкуствени минерални влакна, Хигиена и здравеопазване, 1999, кн. 1, стр. 31-35.
17. Карадаков, Б., и кол., Ръководство за упражнения по аналитична химия и физични методи в аналитичната химия, С., Техника, 1985.
18. Мышляева, Л.В. и кол. Современные ускоренные методы химического анализа материалов цементного производства, М., ЦНИИТЭСПРОМ, 1969.
19. Наредба № 13/2003 г. на МТСП и МЗ за защита на работниците от рискове, свързани с експозиция на химични агенти при работа, обн. ДВ бр. 8/2004 г., изм. и доп. бр. 71/2006 г., посл. изм. и доп. ДВ бр. 46/2015 г.
20. Отчет на тема по държавния план на НЦХМЕХ, Разработване на методи за анализ и хигиенна оценка на изкуствени минерални влакна във въздуха на работната среда, 1997 г.
21. Отчет на тема по държавния план на НЦХМЕХ, Хигиенна характеристика на влакнестия прах при основни производства и приложения на изкуствени минерални влакна, 2000 г.
22. Пономарёв, А. И., Методы химического анализа железных, титано-магнетитовых и хромовых руд, М., Наука, 1966.
23. Регламент (ЕО) № 1907 на Европейския парламент и на съвета от 18.12.2006 г. относно регистрацията, оценката, разрешаването и ограничаването на химикали (REACH).
24. Регламент (ЕО) № 1272 на Европейския парламент и на съвета от 16.12.2008 г. относно класифицирането, етикетирването и опаковането на вещества и смеси, за изменение и за отмяна на директиви 67/548/ЕИО и 1999/45/ЕО и за изменение на Регламент (ЕО) № 1907/2006 г.
25. Регламент № 761/23.07.2009 г. за изменение с цел адаптиране към техническия прогрес на Регламент (ЕО) № 440/2008 за определяне на методи за изпитване в съответствие с Регламент (ЕО) № 1907/2006 на Европейския парламент и на Съвета относно регистрацията, оценката, разрешаването и ограничаването на химикали (REACH).
26. Луканова, Р., Методика за определяне на концентрацията на инхалабилен прах, Сборник методи за хигиенни изследвания на НЦХМЕХ, том I, раздел „Прахове“, 1999, стр. 4-6.

27. Луканова, Р., ИЧ-спектрофотометрична методика за определяне съдържанието на свободен кристален силициев диоксид, Сборник методи за хигиенни изследвания на НЦХМЕХ, том II, раздел „Прахове“, 2000, стр. 11-13.
28. Хавезов, И., Цалев, Д., Атомно-абсорбционен анализ, Наука и изкуство, С., 1980.
29. Чернева, П., Димитрова, С., Методика за микроскопско определяне на дисперсното разпределение на частиците в прах от въздуха на работната среда, Сборник методи за хигиенни изследвания на НЦХМЕХ, том III, раздел „Прахове“, 2001, стр. 33-40.
30. Чернева, П., Методика за определяне на бройната концентрация на влакна от въздуха чрез фазово-контрастна светлинна микроскопия, Сборник методи за хигиенни изследвания на НЦХМЕХ, том II, раздел „Прахове“, 2000, стр. 14-28.
31. Чернева П., Димитрова С., Мавродиева Е., Маркова И., Теренно изпитване на ефективността на уреди за фракционно прахово пробовземане за съответствие с изискванията на новите Европейски стандарти, Безопасност и трудова медицина, кн. 5, 2006 г.
32. Anderson, A. The Asb. Inst., 1: I-3, 1995.
33. ASTM C 1463-13 Standard Practices for dissolving glass containing and mixed waste for chemical and radioactive analysis, 2003 г.
34. Bauer, J. F., Law, B. D., Hesterberg, T. W., Dual pH durability studies of man-made vitreous fibres (MMVF), Environ. Health Persp., 1994, 102, (Suppl. 5), pp. 61-66.
35. Beck, E. G., Holt, P. F., Manojlovic, N., Comparison of effects on macrophage cultures of glass fibre, glass powder, and chrysotile asbestos, Br. J. Ind. Med., 1972, 29, 280-286.
36. Bia-Report 7488/09 Ermittlung des KI-Wertes von amorphen Mineralfasern Bestimmung von  $Al_2O_3$ ,  $N_2O$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $BaO$  und  $B_2O_3$  mit ICP-AES, 1995.
37. Bia-Report, HUBG 2/98 Fasern-Tests zur Abschaetzung des Biobestaendigkeit und zum verstaubung verhalten.
38. Bjornberg, A, Glass fiber dermatitis, Am. J. Ind. Med., 8, 1985, pp. 395-400.
39. Boeckler, M., Kempfes, E., Mattes, L., Konzentrationen Kuenstlicher mineral Fasern bei der Demontage und Montage von Isolierungen in Walrmekraft wagen. Staub-Reinh. 55, 1995, pp. 293-298.
40. Brown, R. C., Chamberlain, M., Davies, R., Gaffen, J., Skidmore, J. W., In vitro biological effects of glass fibres, J. Environ. Pathol. Toxicol., 1979, 2, 1369-1383.

41. Brown, G. M., Cowie, H., Davis, J. M. G., Donaldson, K., In vitro assays for detecting carcinogenic mineral fibres: a comparison of two assays and the role of fibre size, *Carcinogenesis*, 1986, 7, pp. 1971-1974.
42. Burdett, G. J., Bard, D., An Inventory of fibres to classify their potential hazard and risk, Research report 503, Health and Safety Laboratory, Harpur Hill, Buxton, Derbyshire.
43. Burdett, G. J., Kenny, L. C., Orden, T. L. et al. Problems of fiber containing and its automation, Pres. WHO/EURO, Biological effects of man-made mineral fibres. Proceedings of WHO/IARC Conference, Copenhagen, Denmark, 20-22 April 1982, Vol. 1, pp. 201-216.
44. Burdett G. J., Revell G., Development of a standard method to measure the length-weighted geometric mean fibre diameter: Results of the Second inter-laboratory exchange. IR/L/MF/94/07. Project R42.75 HPD. Health and Safety Executive. Research and Laboratory Services Division, 1994.
45. Code of practice on safety in the use of synthetic vitreous fibre insulation wools (glass wool, rock wool, slag wool), ILO, Geneva, 2000.
46. Corn, M., Lees, P. S. J & Breyse, P. N., Characterisation of end-user exposures to commercial insulations products, John Hopkins University Report submitted to Medical & Scientific Committee Thermal Insulations Manufacturers Association, 1992.
47. Dagson, J., Harrison, C. E., McCutcheon, G. J., Alderschaw, P. J., Problems in measuring the mass concentration of airborne man-made mineral fibres. Presentation WHO/EURO Biological effects of Man-made Mineral fibres. Proceedings of WHO/IARC Conference, Copenhagen, Denmark, 20-22 April 1982, vol.1, pp. 232-243.
48. Davies, R., The effects of mineral fibres on macrophages. In: Wagner, J. C., ed. *Biological Effects of Mineral Fibres*, Lyon, IARC Sci Publ, № 30, 1980, 1, pp. 419-425.
49. Davis, J. M. G., Addison, J., Bolton, R. E., Donaldson, K., Jones, A. D. & Writh, A., The pathogenic effects of fibrous ceramic aluminium silicate glass administered to rats by inhalation or peritoneal injection, In: *Biological effects of man-made mineral fibres*. Proceedings of WHO/IARC Conference, Copenhagen, Denmark, 20-22 April 1982, Vol. 2, pp. 303-322.
50. De Vuyst, P., Dumortier, P., Swaen, G. M. H., Pairen, J. C., Brochard, P., Respiratory health effects of man-made vitreous (mineral) fibres, *Eur. Respir. J.*, 1995, 8, pp. 2149-2173.
51. DIN 51083 Teil 3: Prüfung keramischer Roh-und Werkstoffe: chemische Analyse von Alumosilicaten der Feinkeramik: Anschlussverfahren. Benth Verlag, Berlin, 1992.

52. EC-Employment Social Affairs of inclusion SCOEL, Recommendation for MMMF with no indication for carcinogenicity and no specified elsewhere, March 2012.

53. Enterline, P., March, G., Henderson, V. & Callahan, C., *Ann. Occup. Hyg.*, 31, 1987, pp. 625-656.

54. Esmen, N. A., Short-term survey of airborne fibres in US manufacturing plants, Biological effects of man-made mineral fibres. Proceedings of WHO/IARC Conference, Copenhagen, Denmark, 20-22 April 1982, Vol. 1, pp. 65-82.

55. Esmen, N. A., Sheehan, M. J., Corn, M., Engel, M., Exposures of employees to man-made vitreous fibres: installation of insulations materials. *Environ. Res.*, 28, 1982, pp. 386-398.

56. Everitt, J., Bermudez, E., Mangum, J. B., et al.: Pleural lesions in Syrian golden hamsters and fischer-344 rats following intrapleural instillation of man-made ceramic or glass fibres, *Toxicol. Pathol.*, 22, 1994, pp. 229-236.

57. Forget, G., Lacroix, M. J., Brown, R. C., Evans, P. H., Sirois, P., Response of perfused alveolar macrophages to glass fibers: effect of exposure duration and fiber length, *Environ. Res.*, 1986, 39, pp. 124-135.

58. Förster, H., The behavior of mineral fibres in physiological solution, Pres. WHO/EURO, Biological effects of man-made mineral fibres. Proceedings of WHO/IARC Conference, Copenhagen, Denmark, 20-22 April 1982, Vol. 2, pp. 60-86.

59. Geoff Tyler, AA or ICP-Which do you choose?, ICP-AES Instruments at work Varian, Varian Australia, ICP-3, Sept. 1991.

60. Gormley, I. P., Brown, G. M., Cowie, H., Wright, A., Davis, J. M.G., The effects of fiber length on the in vitro cytotoxicity of asbestos samples in three different assay systems. In: Beck, E. G., Bignon, J., eds. *In vitro effects of mineral dusts*, Berlin, NATO ASI series, 1985, G3, pp. 397-404.

61. Hart, G. A., Newman, M. M., Bunn, W. B., Hesterberg, T. W., Cytotoxicity of refractory ceramic fibres to chinese hamster ovary cells in culture, *Toxic In Vitro*, 1992, 6, 317-326.

62. Haugen, A., Schafer, P. W., Lechner, J. F., Stoner, G. D., Trump, B. F., Harris, C. C., Cellular ingestion, toxic effects, and lesions observed in human bronchial epithelial tissue and cells cultured with asbestos and glass fibers, *Int. J. Cancer*, 1982, 30, pp. 265-272.

63. Henk Ivan de Will, Determination of elements by ICP-AES and ICP-MS, National Institute of Public Health and Environment (RIVM), Netherland, Sept. 2003 r.

64. Howard Price Shafer, Simultaneous Spectrophotometric determination of calcium and magnesium with arsenazo III, дисертационен труд, 1968 г.
65. Holmes, A., Morgan, A., Davidson, W., Formation of pseudo asbestos bodies on sized glass fibres in the hamster lung, *Ann. Occup. Hyg.*, 1983, 27, pp. 301-313.
66. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Man-made mineral fibres and radon, Lyon, France, vol. 43, 1988.
67. ICP Information Newsletter abstracts, 1989, № 6, pp. 253.
68. ISO 8672:1993: Airborne quality-Determination of the number concentration of airborne inorganic fibres by Phase contrast optical microscopy-Membrane filter method.
69. Narayanan, P., Csanády, G., Wegscheider, W. & Knapp, G., Enrichment of aluminium from calcium gluconate and determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1989, 4, № 4, pp. 347-350.
70. K. Brown R. C., P. Harrison, Alkaline earth silicate wools - A new generation of high temperature insulation, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 64, Issue 2, Nov. 2012, 296-304.
71. Klingholz, R., Technology and production of man-made mineral fibres, *Ann. Occup. Hyg.*, 20:153-159, 1977.
72. Klingholz, R. & Steinkopf, B., The reaction of MMMF in a physiological model fluid and in a water. Pres. WHO/EURO, Biological effects of man-made mineral fibres. Proceedings of WHO/IARC Conference, Copenhagen, Denmark, 20-22 April 1982, Vol. 2, pp. 60-86.
73. Koenig, A.R. & Axten C.W., Exposures to airborne fibres and free crystalline silica during installation of commercial and industrial mineral wool products, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 56, 1995, pp. 1016-1022.
74. Konzen, M. D., Production trends in fibre sizes of man-made mineral fibres (MMMF) insulation, Presentation at the WHO/IARC, Biological effects of man-made mineral fibres. Proceedings of WHO/IARC Conference, Copenhagen, Denmark, 20-22 April 1982, Vol. 1, pp. 44-63.
75. Kuschner, M. & Wright, G. W., In: Occupational Exposure to fibrous glass. Proceedings of a symposium, College Park, Maryland, 26-27 June 1974, Washington DC, US Dept. of Health Education and Welfare, pp. 151-168.
76. Leided, N.A., Busch, K.A. and Lynch J.R., Occupational exposure sampling strategy manual, DEW/NIOSH Pub. № 77-173, Washington D.C.: Government Printing Office, 1977.

77. Leineweber, J.P., Solubility of fibres in-vitro and in-vivo. Biological effects of man-made mineral fibres. Proceedings of WHO/IARC Conference, Copenhagen, Denmark, 20-22 April 1982, Vol. 2, pp. 87-101.
78. Mariane Guldborg, S.L. Sensen, T. Knudsen, T. Steenberg, O. Kamstryp, High alumina low silica high temperature stone wool fiber. A chemical compositional range with high biosolubility, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 35, Issue 2, April 2002, 217-226.
79. Martha Wattes, Lauralyn Mckenan, Andrew Maier, Mihael Jayjock, Val Schaeffer and Lisa Brosseau, Exposure estimation and interpretation of occupational risk, *Journal of Occupational Environmental Hygiene*, 2015, Nov. 25, 12, S 99-111.
80. A Manual on preventive and control measures, Fibre monitoring 6-8, Quebec Asbestos Mining Association, 1994.
81. McConell, E. E., Wagner, J. C., Skidmore, J. W. & Moore, J. A., A comparative study of the fibrogenic and carcinogenic effects of UICC Canadian chrysotile B asbestos and glass microfiber (JM 100), In: Biological effects of man-made mineral fibres. Proceedings of WHO/IARC Conference, Copenhagen, Denmark, 20-22 April 1982, Vol. 2, pp. 234-252.
82. MDHS 59 Man-made mineral fibre. Methods for the Determination of Hazardous Substances. Airborne number concentration by phase contrast light microscopy.
83. MDHS 59/2 Machine-made fibres. Airborne number concentration and classification by phase contrast light microscopy, HSE, June, 2014 г.
84. Millward, C. G., Kluckner, P. D., J., *Anal. Atom. Spectrom.*, 1989, 4, № 8, pp. 709-713.
85. Mohr, J.G, Rowe, W.P., Fiber glass blown wool or insulation products and their application, in: *Fiber glass*, New York, Van Nostrand Reinhold, 1978, pp. 17-189.
86. Mohr, U., Pott, F. & Vonnahme, F., J., *Exp. Pathol.*, 1984, 26, pp. 179-183.
87. Morgan, A. & Holms, A., The deposition of MMMF in the respiratory tract of the rats, their subsequent clearance, solubility in vivo and protein coating, In: Biological effects of man-made mineral fibres. Proceedings of WHO/IARC Conference, Copenhagen, Denmark, 20-22 April 1982, Vol. 2, pp. 1-17.
88. Morgan, A, Holms, A., Davidson, W., Clearance of sized glass fibres from the rat lung and their solubility in vivo, *Ann. Occup. Hyg.*, 1982, 25, pp.317.
89. NIOSH method 0500 Issue 2, 1994, Particulates not otherwise regulated, total.
90. NIOSH method 7300 Issue 2, 1994, Elements by ICP.
91. NIOSH method 7400 Issue 2, 1994, Asbestos and other fibres by PCM.

92. NIOSH methos 9002, Issue 2, 1994, Asbestos (bulk) by PLM.
93. Ottery, J. et al. A summary report on environmental condition at 13 European MMMF plants, in: Biological effects of man-made mineral fibres. Proceedings of WHO/IARC Conference, Copenhagen, Denmark, 20-22 April 1982, Vol. 1, pp. 83-117.
94. Perkin Elmer, Analytical Methods for Absorption spectroscopy, 1994.
95. Pickrell, J. A., Hill, J. O., Carpenter, R. L., Hahn, F.F. & Rebar, A. H., In vitro and in vivo response after exposure to man-made mineral and asbestos insulation fibers, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 1983, 44, pp. 557-561.
96. Plato, N. et al. Assessment of past exposure to man-made vitreous fibres in the Swedish prefabricated house industry, Am. J. of Ind. Med., 32, 1997, pp. 349-354.
97. Plog M., Rackroff R., German Federal Institute for Occupational Safety and Health (BAUA) Dusts and aerosols - man-made mineral fibres, OSHWIKI Networking knowledge, European agency for safety and health at work, Gefahrstoffverordnung, Anhang IV, 2006, № 22.
98. Plog M., Rackroff R., German Federal Institute for Occupational Safety and Health (BAUA) Dusts and aerosols - man-made mineral fibres, OSHWIKI Networking knowledge, European agency for safety and health at work, 2 dec.2013; ECHA – European Chemicals Agency, “Aluminosilicate Refractory Ceramic Fibres”, SVHC Support Document, 2011, pp. 1-10, ECHA – European Chemicals Agency, „Zirconia Refractory Ceramic Fibres“, SVHC Support Document, 2011, pp. 1-10.
99. Pott, F., Ziem, U., Reifer, F. J., Huth, F., Ernst, H., Mohr, U., Carcinogenicity studies on fibres, metal compounds and some other dusts in rats, Exp. Path, 1987, 32, pp. 129-152.
100. Pott, F., Roller, M., Ziem, U., Reifer, F. J., Bellman, B., Rosenburch, M. & Hith, F., In: Proceedings of symposium on Mineral Fibres in the Non-Occupational Environment, Lyons, 8-10 September 1987, IARC.
101. Pott, F., Roller, M., Ziem, U., et al., Carcinogenicity studies on natural and man-made fibres with the intraperitoneal test in rats. In: Bignon J., Peto J., Saracci R., eds., Nonoccupational Exposure to Mineral fibres, Lyon, IARC, 1989, pp. 173-179.
102. Pott, F., Some aspects of the dosimetry of the carcinogenic potency of asbestos and other fibrous dusts, Staub-Reinhalt. Luft, 38: 486-490, 1978.
103. Pott, F., Roller, M., Die krebserzeugende Wirkung von Fasern unter besonderer Berücksichtigung von Inhalations-experimenten. In: Umwelthygiene Bd, 25, pp. 178-247.

Jahresbericht 1992/93 des Medizinischen Instituts für Umwelthygiene. Hrsg.: Gesellschaft zur Förderung der Lufthygiene und Silikose-forschung e.V. Düsseldorf: Stefan W. Albers, 1993.

104. Report on a WHO Consultation, EURO Reports and Studies 48, ROE WHO Copenhagen, 1981.

105. Richards, R. J., Jacoby, F., Light microscope studies on the effects of chrysotile asbestos and fiber glass on the morphology and reticulin formation in cultured lung fibroblasts, *Environ. Res.*, 1976, 11, pp.112-121.

106. Roller, M., Pott, F., Kamino, K., et al.: Results of current intraperitoneal carcinogenesis studies with mineral and vitreous fibres. *Exp. Toxicol. Pathol.*, 48, 1996, pp. 3-12.

107. Roser Costa, Ramon Orriols, Man-made mineral fibers and the respiratory tract, *Archivos de Bronconeumologia*, 48&460-8, vol. 48, ) 12, 2012 г.

108. Rossiter, C., Chase, J., Statistical analysis of results of carcinogenicity studies of synthetic vitreous fibres at Research and Consulting Company, Geneva, *Ann. Occup. Hyg.*, 1995, vol. 39, Issue 5, pp. 759-769.

109. Sealr, A., A review of the durability of inhaled fibers and options for the design of safer fibers, *Ann. Occup. Hyg.*, 1994, Vol. 38, pp. 839-855.

110. Schneider, T., Physical characterisation of MMMF, *An. Occ. Hyg.*, 39, 1995, № 5, pp. 673-689.

111. Simonato, L., et al. *Ann. Occup. Hyg.* 31, 1987, pp. 603-623.

112. Smith, D. M., Ortiz, L. W., Archuleta, R. F., & Johnston, N. F., Long-term health effects in hamsters and rats exposed chronically to man-made vitreous fibres, *Hyg. Occup.*, 1987, 31, pp. 731-754.

113. Spurny, K.R. et al., On the chemical changes of asbestos fibres and MMMFs in biologic residence and in the environment, part 1, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 44, 1983, pp. 833-845.

114. Stanton, M. F. et al., Relation of particle dimension to carcinogenicity in amphibole asbestos and other fibrous materials, *J. Natl. Cancer Inst.*, 67, 1977, 965-975.

115. Stanton, M. F., Layard, M., Tegeris, A., Miller, E., May, M., Kent, E., Carcinogenicity of fibrous glass: pleural response in the rat in relation to fibre dimension, *J. Nat. Cancer Inst.*, 1981, 58, pp. 587-603.

116. Stanton, M. F. and Wrench, C., Mechanisms of mesothelioma induction with Asbestos and glass fibre, *J. Natl. Cancer Inst.*, 48:797-816, 1972.

117. Struebel, G., Peter, M., Loeffler, F. W., Simon, R., Schwieger, Th., Arbeitsplatzmessungen beim Umgang mit keramischen Fasern, Staub-Renh. der Luft, 55, 1995, pp. 341-351.
118. Synthetic Mineral Fibres, Australia, Nat SMF exposure Datebank, 1992.
119. Technical report on synthetic mineral fibres and guidance note on the membrane filter method for the estimation of airborne synthetic mineral fibres, Worksafe, Australia, june 1989, p. 11.
120. Technishe Regen fuer Gefahrstoffe: Verzeichnis krebser zeugender, erbgutveraendern der oder fortpflanzungsgefaehrden der stoffe (Bekanntmachung des BMA nach 52 Abs 4 Gefahrstoffverordnung (TRGS 905). BArbBL, 1994, № 6.
121. Tilkes, F., Beck, E. G., Comparison of length dependent cytotoxicity of inhalable asbestos and man-made mineral fibres. In: Wagner, J. C., ed. Biological Effects of Mineral Fibres, Lion, IARC Sci Publ., 1980, 30, pp. 475-483.
122. Tilkes, F., Beck, E. G., Macrophege function after exposure to mineral fibres, Environ. Health Persp., 1983, 51, pp. 67-72.
123. Tilkes, F., Beck, E. G., Influence of well-defined mineral fibers on proliferating cells, Environ. Health Persp., 1983, 51, 275-279.
124. Thompson, M., Walch, N., A Handbook of ICP Spectrometry, 1, Edn., Blackie Publisher, Glazgow, London, 1983.
125. TUTB Newslwttter June 1997, № 6, European commission finally proposes MMVF classification system, pp. 22-23.
126. Tylee B., Length weighted geometric mean diameter of fibres, ECB/TM/1(00), rev.2, Draft 4, SOP MF 240, Health and Safety Executive, February, 1999.
127. Wagner, J. C., Berry, G. B., Hill, R. J., Munday, D. E. & Skidmore, J. W., Animal experiments with MMM/V/F fibres-effects of inhalation and intrapleural inoculation in rats. In: Biological effects of man-made mineral fibres. Proceedings of WHO/IARC Conference, Copenhagen, Denmark, 20-22 April 1982, Vol. 2, pp. 209-233.
128. Welz, B., Chemie Technik, Somderdruk, 9, 1980, 161.
129. William Bullock and Joselito Ignasio, AIHA: A strategy for assessing and managing occupational exposures, Third edition, Fairfax, VA: AIHA Press, 2006.
130. WHO (Geneva) 1988. Man-made mineral fibres, Environmental Health Criteria 77.
131. WHO (Geneva) 1997: Determination of airborne fibre number concentration, a recommended method my phase contrast optical microscopy (membrane-filter method).

132. ZH1/12046/1991: Verfahren zur getrennten Bestimmung von lungengaengigen Asbestosfasern und anderen anorganischen Fasern, Kaster Carl Heymanns Verlag KG, Koeln.

133. [http://www.safeworkaustralia.gov.au/sites/SWA/about/Publications/Documents/639/Workplace Exposure Standards for Airborne Contaminants.pdf](http://www.safeworkaustralia.gov.au/sites/SWA/about/Publications/Documents/639/Workplace%20Exposure%20Standards%20for%20Airborne%20Contaminants.pdf), Workplace exposure standards for Airborne contaminants, Safe Work Australia, Canberra, 2013, Австралия, 2017 г.

134. [http://www.ris.bka.gv.at/Dokumente/BgblAuth/BGBLA\\_2011\\_II\\_429/COO\\_2026\\_100\\_2\\_721131.pdf](http://www.ris.bka.gv.at/Dokumente/BgblAuth/BGBLA_2011_II_429/COO_2026_100_2_721131.pdf), BGBl.II Nr 429/2011-Verordnung des Bundesministers für Arbeit, Soziales und Konsumentenschutz, Австрия, 2017 г.

135. <http://www.werk.belgie.be/moduleDefault.aspx?id=3010>, Bijlage I.A. van het koninklijk besluit van 11 maart 2002 betreffende de bescherming van de gezondheid en de veiligheid van de werknemers tegen de risico's van chemische agentia: a)hijst van de grenswaarden voor blootstelling aan chemische agentia; b) Nieuwe agentia, 2006; c) Aanpassingen, 2006, Белгия, 2017 г.

136. <http://www.hse.gov.uk/pubns/priced/eh40.pdf>, Workplace exposure limits – EH 40, HSE books, Second edition, 2011, Великобритания, 2017 г.

137. <https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=136417>, Arbejdstilsynets bekendtgørelse № 507 af 17 maj 2011 senere ændringer – “Bekendtgørelse om grænseværdier for stoffer og materialer, Arbejdstilsynet, Дания, 2017 г.

138. [http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-900.htm\\_nnn=true](http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-900.htm_nnn=true), TRGS 900 (Technical Rules for Hazardous Substances in German) – Arsschuss für Gefahrstoffe, BarBl Helt 1/2006, S. 41-55, zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2014, 271-274, v. 2.4.2004 (№ 12), Германия, 2018 г.

139. <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Instituto/Comision/GruposTrabajo/ficheros/documentoLEP2014definitivo.pdf>, Límites de exposición profesional para agentes químicos en España 2014, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) – Испания, 2018 г.

140. [http://www.labour.gov.on.ca/english/hs/pdf/ontario\\_oels.pdf](http://www.labour.gov.on.ca/english/hs/pdf/ontario_oels.pdf), Current OELs for Ontario workplaces/Required under Regulation 833, Канада – Онтарио, 2018 г.

141. <http://www.business.govt.nz/worksafe/information-guidance/all-guidance-items/workplace-exposure-standards-and-biological-exposure-indices/workplace-exposure-standards-and-biological-indices-2013.pdf>, “Workplace Exposure Standards and Biological Exposure Indices”, effective from February 2013, 7<sup>th</sup> edition, Ministry of Business, Innovation & Employment, Нова Зеландия, 2017 г.

142. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20022171833>, Wykaz wartosci najwizszych dopuszczalnych stezeń chemicznych i pyłowych czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy, Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29.11.2002 Dziennik Ustaw Nr 217, Poz 1833, Полша, 2018 г.
143. <http://www2.worksafebc.com/Publications/OHSRegulation/GuidelinePart5.asp?ReportID=32895&from=regulation.healthandsafetycentre.org>, Table of exposure limits for chemical and biological substances, updated 2014/04/07, CAИЦ – ACGIH, 2017 г.
144. <https://www.osha.gov/SLTC/syntheticmineralfibers/table.html>, OSHA Standards 1915.1000-table z, CAИЦ – OSHA, 2017 г.
145. [https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show\\_document?p\\_table=STANDARDS&p\\_id=9994](https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9994), OSHA Standards 1910.1000-table z-3 mineral dusts, CAИЦ – OSHA, 2017 г.
146. <https://www.osha.gov/SLTC/syntheticmineralfibers/table.html>, Exposure limits for Synthetic Mineral Fibres, NIOSH REL, CAИЦ – NIOSH, 2017 г.
147. [http://www.stm.fi/c/document\\_library/get\\_file?folderId=9882186&name=DLFE-30018.pdf](http://www.stm.fi/c/document_library/get_file?folderId=9882186&name=DLFE-30018.pdf), HTP-ARVOT 2014: Haitallisiksi tunnetut pitoisuudet, Sosiaali-ja Terveysministeriö, Helsinki, Финландия, 2018 г.
148. <http://www.inrs.fr/accueil/produits/mediatheque/doc/publications.FOO?refINRS=ED%20984>, “Valeurs limites d’exposition professionnelle aux agents chimiques en France”, ED 984/2012, L’Institut national de recherche et de securité (INRS), Франция, 2018 г.
149. <http://www.ser.nl/nl/themas/grenswaarden/overzicht%20van%20stoffen.aspx>, Databank Grenswaarden op de Werkplek (GSW), Ingesteld bij besluit van de raad van 16 april 1993 en aange past bij besluit van het DB op 16 februari 2007, Холандия, 2017 г.
150. [https://extra.suva.ch/suva/b2c/b2c/start.do;jsessionid=4CL37RPzaFJHHCa\\_Q2TxMdx-8VRwFWdT4e\\_SAPozwHvn19EOSID2Dzt76nRwmn;saplb\\_\\*=%28J2EE507409720%29507409750](https://extra.suva.ch/suva/b2c/b2c/start.do;jsessionid=4CL37RPzaFJHHCa_Q2TxMdx-8VRwFWdT4e_SAPozwHvn19EOSID2Dzt76nRwmn;saplb_*=%28J2EE507409720%29507409750), Grenzwerte am Arbeitsplatz 2014, Maximale Arbeitsplatzkonzentrations-werte (MAK-Werte), SUVA PRO SicherArbeiten, Швейцария, 2018 г.
151. [http://www.av.se/dokument/afs/afs2011\\_18.pdf](http://www.av.se/dokument/afs/afs2011_18.pdf), AFS 2011:18: Hygienska gränsvärden, Arbetsmiljö verkets föreskrifter och allmänna råd om hygieniska gränsvärden, Arbetsmiljö verkets, Stockholm, Швеция, 2018 г.
152. <http://uim.avko.bg/bg/produkti/teflonoviPfte>, електронен адрес на фирма производител, вносител и дистрибутор на уплътнителни и изолационни материали № 1, 2018 г.
153. <http://www.bulgaria.domino.bg/gabrovo/firmi/simat/>, електронен адрес на фирма производител на изолационни материали № 5, 2018 г.

154. <http://www.tregaltd.com/products.aspx?id=1>, електронен адрес на фирма производител, вносител и дистрибутор на уплътнителни и изолационни материали № 2, 2017 г.

155. [http://isover.bg.server12.host.bg/center/center\\_history/center\\_history\\_isover/center\\_history\\_isover.htm](http://isover.bg.server12.host.bg/center/center_history/center_history_isover/center_history_isover.htm), електронен адрес на фирма производител на изолационни материали № 3, 2018 г.

156. <http://airsamplingsolutions.com/index.php/cassette-housing/>, електронен адрес на фирма производител на пробовземна апаратура № 1, 2018 г.

157. <http://www.skcltd.com/index.php/sampling-heads>, електронен адрес на фирма производител на пробовземна апаратура № 2, 2018 г.

158. <http://www.zefon.com/store/gilian-gilibrator-ii-calibrators/>, електронен адрес на фирма производител на пробовземна апаратура № 3, 2018 г.

159. <http://hygitest.com/aparatura.html>, електронен адрес на фирма производител на пробовземна апаратура № 4, 2017 г.

160. [http://deatrade.eu/%D0%B2%D0%B8%D1%81%D0%BE%D0%BA%D0%BE%D1%82%D0%B5%D0%BC%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B0%D1%82%D1%83%D1%80%D0%BD%D0%B8-%D0%B8%D0%B7%D0%BE%D0%BB%D0%B0%D1%86%D0%B8%D0%B8/%D0%92%D0%B8%D1%81%D0%BE%D0%BA%D0%BE%D1%82%D0%B5%D0%BC%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B0%D1%82%D1%83%D1%80%D0%BD%D0%B8-%D0%B2%D0%B0%D1%82%D0%B8?gclid=EAIaIQobChMI75b\\_5NuG1wIV18myCh3YAwLIEAAAYASAAEgLz7vD\\_BwE](http://deatrade.eu/%D0%B2%D0%B8%D1%81%D0%BE%D0%BA%D0%BE%D1%82%D0%B5%D0%BC%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B0%D1%82%D1%83%D1%80%D0%BD%D0%B8-%D0%B8%D0%B7%D0%BE%D0%BB%D0%B0%D1%86%D0%B8%D0%B8/%D0%92%D0%B8%D1%81%D0%BE%D0%BA%D0%BE%D1%82%D0%B5%D0%BC%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B0%D1%82%D1%83%D1%80%D0%BD%D0%B8-%D0%B2%D0%B0%D1%82%D0%B8?gclid=EAIaIQobChMI75b_5NuG1wIV18myCh3YAwLIEAAAYASAAEgLz7vD_BwE), електронен адрес на фирма вносител и дистрибутор на високотемпературни изолационни материали № 4, 2018 г.

161. <https://en.wikipedia.org/wiki/Fiberglass> - Fiberglass, електронен адрес на wikipedia, 2018 г.

162. <http://www.orcon.com/orcofilm-list/orcon-jm-fiberglass-felt-batting>, Продукти от стъкленни микровлакна за космическа изолация, електронен адрес на фирма дистрибутор, 2018 г.

## **XI. СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ по темата на дисертацията**

1. Мавродиева, Е., Маркова, И., Луканова, Р., Приложимост на ICP-AES метод при оценката на канцерогенния потенциал на изкуствени минерални влакна (предварително проучване), Проблеми на хигиената, том XXI, кн. 3, стр.37-40, 2000 г.
2. Мавродиева, Е., Димитрова, С., Луканова, Р., Хигиенна физико-химична характеристика на топлоизолационни материали от базалтови минерални влакна, Проблеми на хигиената, том XXII, кн. 2, стр. 6-9, 2001 г.
3. Мавродиева, Е., Луканова, Р., Комплексонометрична методика за определяне на алуминиев оксид в изкуствени минерални влакна, Сборник методи за хигиенни изследвания на НЦХМЕХ, том IV, раздел „Прахове“, 2002, стр. 53-56.
4. Мавродиева, Е., Мечкуева, Л., Петров, И., Луканова, Р., Методика за определяне съдържанието на алкални и алкалоземни метали в изкуствени минерални влакна чрез ААС, Сборник методи за хигиенни изследвания на НЦХМЕХ, том IV, раздел „Прахове“, 2002, стр. 60-63.
5. Мавродиева, Е., Луканова, Р., VIS-спектрофотометрична методика за определяне съдържанието на общ силициев диоксид, Сборник методи за хигиенни изследвания на НЦХМЕХ, том IV, раздел „Прахове“, 2002, стр. 64-66.
6. Мавродиева, Е., Мечкуева, Л., Луканова, Р., Определяне на биологичнозначимите компоненти на химичния състав на изкуствени минерални влакна, Проблеми на хигиената, том XXVI, кн. 3, стр. 14-17, 2005 г.
7. Мавродиева, Е., Луканова, Р., Указания за безопасна работа с изкуствени минерални влакна, Безопасност и трудова медицина, кн. 2, стр. 26-31, 2013 г.
8. Димитрова, С., Мавродиева, Е., Характеристика на дисперсните разпределения на изкуствени минерални влакна и влакнестия прах при основни производства и приложения на изолационни материали, Българско списание за обществено здравеопазване, т. 7, кн. 2, стр. 26-33, 2015 г.
9. Мавродиева, Е., „Физикохимични показатели за специфично биологично въздействие и оценка на експозицията на изкуствени минерални влакна (литературен обзор), Здраве и безопасност при работа, т. 2, кн. 1, стр. 32-41, 2016 г.

## **XII. УЧАСТИЕ В НАУЧНИ ПРОЯВИ във връзка с дисертацията**

1. Евстатиева, С., Буркова, Т., Мавродиева, Е., Димитрова, С., Луканова, Р., Професионална експозиция на изкуствени минерални влакна в страната и биологични ефекти, XII научно-практическа конференция с международно участие „Методи и средства за санитарно-химичен контрол и хигиенна профилактика, София, 16-17 октомври, 1997 г.
2. Мавродиева, Е., Луканова, Р., Методи за определяне на веществения състав на изкуствени минерални влакна, XII научно-практическа конференция с международно участие „Методи и средства за санитарно-химичен контрол и хигиенна профилактика, София, 16-17 октомври, 1997 г.
3. Мавродиева, Е., Маркова, И., Луканова, Р., Приложимост на ICP-AES метод при оценката на професионалния риск за канцерогенно действие на изкуствени минерални влакна (предварително проучване), Научна сесия посветена на 75 г. от основаването на Катедрата по аналитична химия в СУ „Св. Климент Охридски“, София, 27 май 1999 г.
4. Луканова, Р., Чернева, П., Мавродиева, Е., Димитрова, С., Евстатиева, С., Хигиенна характеристика на влакнестия прах при основни производства и приложения на ИМВ, VII Национален конгрес по хигиена, София, ноември 2000 г.
5. Мавродиева, Е., Димитрова, С., Станкова, Д., Паунова, Г., Мечкуева, Л., Хигиенна характеристика на изолационни вати от изкуствени минерални влакна, Симпозиум по токсикология, София, 12 ноември 2016 г.
6. Мавродиева, Е., Димитрова, С., Измерване и оценка на професионалната прахова експозиция при производство на материали от изкуствени минерални влакна и дейности с тях, Семинар за докторанти и млади учени „Съвременни аспекти на общественото здраве и екология“, София, 17 октомври 2017 г.