

*Originalni članci/
Original articles*

**BIOLOŠKI MONITORING ŽIVE KOD
RADNIKA ZAPOSLENIH U POGONU
HLORALKALNE ELEKTROLIZE**

**BIOLOGICAL MONITORING OF MERCURY
OF WORKERS EXPOSED IN CHLORALKALY
INDUSTRY**

Correspondence to:

Prim. mr ph **Vladimir Nešić**, specijalista
toksikološke hemije

Odeljenje za toksikološku hemiju, Centar
za kontrolu trovanja, Vojnomedicinska
akademije.

Crnotravska 17, Beograd, Srbija

GSM: +381 63 8449725

E-mail: mr.ph.v.nesic@gmail.com

Vladimir Nešić¹, Nikola Torbica², Snežana Đorđević¹,
Kristina Denić¹, Branislava Rusić¹, Vesna Kilibarda¹,
Marko Antunović¹

¹ Centar za kontrolu trovanja, Vojnomedicinska akademija, Beograd,
Srbija

² Institut za medicinu rada i radiološku zaštitu Srbije, „Dr Dragomir
Karajović”, Beograd, Srbija

Ključne reči

hloralkalna elektroliza, biološki monitor-
ing, koncentracija žive u urinu

Key words

chloralkaly electrolysis, biological moni-
toring, mercury concentration in urine

Sažetak

Određivanje žive u biološkom materijalu ima značajnu ulogu u proceni ekspozicije i zdravstvenog rizika radnika u elektrolizi alkalnih hlorida.

Cilj rada je poređenje nivoa ekspozicije radnika tokom dva različita procesa: tokom generalnog remonta pogona i tokom rutinskog čišćenja živinih ćelija. Procena ekspozicije je vršena određivanjem koncentracije žive u urinu 11 radnika (N), koji su u kontinuitetu praćeni od 1999. do 2002. godine.

U septembru 1999. godine, nakon NATO bombardovanja, raden je generalni remont pogona, tokom 30 dana. Uzorci urina radnika su uzimani: pre (grupa I), desetog dana (grupa II), dvadeset petog dana remonta (grupa III), kao i dvadeset dana nakon završetka remonta (grupa IV). U toku sledeće tri godine isti radnici su praćeni periodičnim pregledima, nakon procesa rutinskog čišćenja ćelija. Tako su dobijene vrednosti za 2000. (grupa V), 2001. (grupa VI), kao i za 2002. godinu (grupa VII).

Koncentracija žive određivana je metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije, tehnika „hladnih para” (Unicam SP90A), a izražavana je u µg Hg/g kreatinina. Kreatinin je određivan spektrofotometrijskom metodom (Unicam SP1800).

Iz dobijenih rezultata očigledno je da je stepen ekspozicije živi radnika mnogo veći tokom dugotrajnog remonta, nego tokom rutinskog čišćenja ćelija.

UVOD

Proizvodi fabrike hloralkalne elektrolize (NaOH, NaOCl i HCl) nalaze veoma široku primenu u hemijskoj industriji.

Postupak elektrolize rastvora NaCl zasniva se na živinoj tehnologiji. Ćelije se sastoje od anode koja je od titanijuma, presvučena rutenijumom, i katode koja je od elementarne žive.

Zaposleni u pogonu hloralkalne elektrolize su izloženi mnogobrojnim štetnim agensima, od kojih je živa jedan od potencijalno najopasnijih. Opasnost od izloženosti živi i njenim isparenjima se mnogostruko uvećava tokom procesa čišćenja živinih ćelija. U okviru zadatih procedura ovaj proces čišćenja se obavlja u određenim vremenskim intervalima.

Živa u telo može da dospe: inhalacijom (u hloralkalnoj elektrolizi preko 90% unete žive biva uneto na ovaj način), ingestijom, kao i preko kože (1).

Otprilike oko 90% inhalirane metalne žive u toku hronične prekomerne ekspozicije se akumulira. Primarni organ akumulacije je bubreg, a odmah za njim je i nervni sistem (2). U većini organa poluživot eliminacije žive iznosi između 50 i 90 dana, a dokazano je da se u mozgu zadržava i do godinu dana. Uglavnom se eliminiše preko bubrega (predominantan put eliminacije pri hroničnoj ekspoziciji) i fecesa (predominantan pri akutnoj ekspoziciji).

Na toksično dejstvo žive najosetljiviji je nervni sistem. I pored nedostatka u smislu uniformnosti u koncipiranju do sada objavljenih radova na tu temu, ipak su u većini radova

konstatovani subklinički efekti ovog dejstva, kao što su tremor ruku, usporena provodljivost neurona, kao i različite promene u ponašanju. Kada se o dejstvu na bubrege radi ustanovljena je povezanost između hroničnog dejstva visokih koncentracija žive i nefrotičnog sindroma (3). Proteinurija i enzimurija, koje nisu povezane sa kliničkim oboljenjem ili gubitkom funkcije bubrega, se javljaju pri koncentracijama višim od 20 µg/g kreatinina (4).

Cilj ove publikacije je poređenje nivoa ekspozicije iste grupe radnika tokom dva različita procesa: tokom rutinskog čišćenja živinih ćelija, kao i tokom generalnog remonta pogona. Čišćenje ćelija je kratak proces, dok je generalni remont trajao mesec dana i ovaj proces je podrazumevao svakodnevni rad u uslovima stalne izloženosti elementarnoj živi i njenim isparenjima.

MATERIJAL

Uzorci urina 11 (N) radnika izloženih živi i njenim isparenjima u pogonu hlorkalne elektrolize.

Procena ekspozicije vršena je određivanjem koncentracije žive u urinu radnika, koji su u kontinuitetu praćeni od 1999. do 2002. godine.

METODE

U septembru 1999. godine, nakon NATO bombardovanja, koje je dovelo do ozbiljnih oštećenja, rađen je generalni remont pogona tokom 30 dana. Uzorci urina radnika su uzimani: pre (grupa I), desetog dana (grupa II), dvadesetpetog dana remonta (grupa III), kao i dvadeset dana nakon završetka remonta (grupa IV). U toku sledeće tri godine isti radnici praćeni su periodičnim pregledima, nakon procesa rutinskog čišćenja ćelija. Tako su dobijene vrednosti za 2000. (grupa V), 2001. (grupa VI), kao i za 2002. godinu (grupa VII). Urini su uzimani po završenoj smeni, i po obavljenom tuširanju radnika, kako bi se izbegla kontaminacija uzoraka.

Koncentracija žive određivana je metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije, tehnika „hladnih para“ (instrument Unicam SP90A). Izražavana je u µg Hg/g kreatinina, kako bi bila data u odnosu na „konstantnu“ brzinu izlučivanja. Ova metoda određivanja predstavlja modifikovanu Lindštatovu metodu (5) za digestiju i analizu ukupne koncentracije žive u urinu.

Kreatinin je određivan spektrofotometrijskom metodom (instrument Unicam SP1800), i ni jedna vrednost nije bila izvan raspona 0,5 – 2,5 g kreatinina/L urina.

Dobijeni rezultati obrađivani su standardnom statističkom metodom (Studentov T-test).

REZULTATI I DISKUSIJA

I pored stalnih nastojanja da se procesi u hlorkalnoj elektrolizi hermetizuju pojava isparenja žive se dešava ne samo tokom proizvodnog procesa, nego i kao posledica tehničkih grešaka, ili u toku procesa održavanja i popravki sistema (6).

Individualni monitoring ekspozicije radnika u ovim pogonima najčešće se zasniva na određivanju koncentracije žive u krvi i urinu.

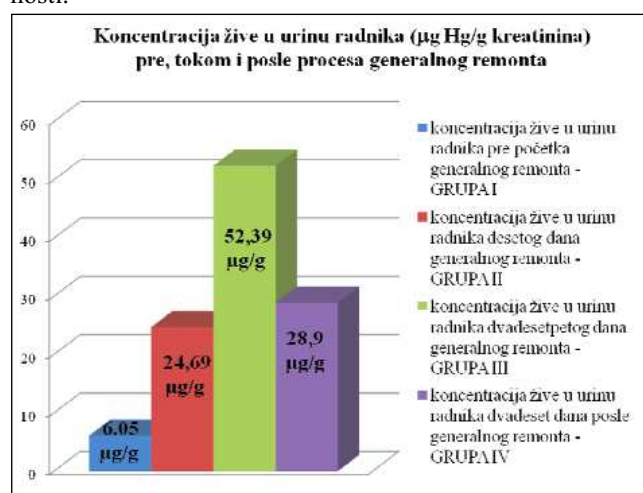
Kada se radi o skorašnjoj ekspoziciji (u poslednja dva dana), kao bolji pokazatelj se uzima koncentracija žive u krvi (7-9), jer poluživot eliminacije žive iz krvi iznosi 2-4 dana (10).

Koncentracija žive u urinu, međutim, predstavlja dobar pokazatelj kako trenutne ekspozicije, tako i opterećenosti organizma koja je nastala kao posledica ekspozicije u dužem vremenskom periodu, kakva se javlja u proizvodnim procesima (11-12). Poluživot eliminacije žive iz urina iznosi 91 dan (5), a iz bubrega, kao glavnog organa akumulacije žive, je 64 dana (5, 13).

Sallsten i saradnici (14) su u studiji izvedenoj na radnicima koji su ranije bili izloženi parama elementarne žive u pogonu hlorkalne elektrolize tokom 2-18 godina (medijana 5 godina), zaključili da je eliminacija žive urinom bila dobro definisana kao jednodimenzionalni model, pri čemu je ustanovljen poluživot eliminacije od 55 dana.

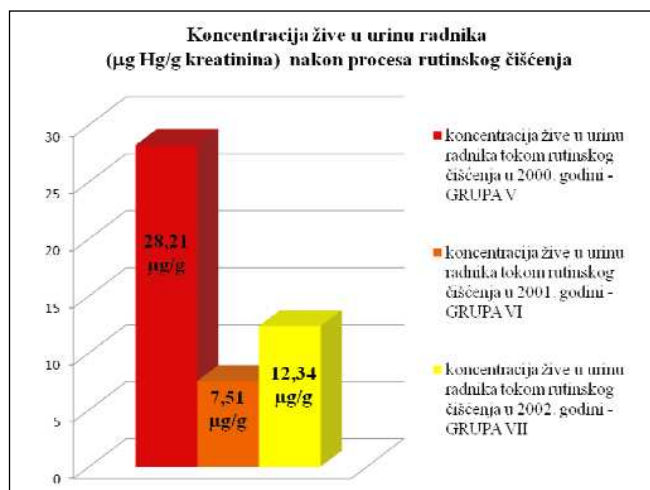
Sve do sada navedeno predstavljalo je osnovni razlog da se prilikom koncipiranja ovog rada opredelimo za urin kao uzorak izbora. Uz to uzorkovanje urina, je u odnosu na uzorkovanje krvi, neinvazivan postupak.

U grafiku 1. prikazani su rezultati koncentracije žive u urinu radnika pre, tokom i nakon generalnog remonta. Jedino je srednja vrednost uzoraka grupe uzorkovane dvadesetpetog dana generalnog remonta (grupa III), povišena u odnosu na vrednost maksimalno dopuštene koncentracije (MDK=50,00 µg/g kreatinina). Čak pet radnika ove grupe ima vrednost koncentracije žive u urinu višu od MDK vrednosti.



Grafikon 1. Koncentracija žive u urinu (µg/g kreatinina) pre, tokom i posle generalnog remonta.

U grafiku 2. prikazani su rezultati koncentracije žive u urinu radnika nakon rutinskog čišćenja živinih ćelija. Srednje vrednosti koncentracija žive u urinu radnika svih grupa niže su u odnosu na MDK. Srednja vrednost grupe V, koju čine uzorci prvog rutinskog čišćenja živinih ćelija nakon generalnog remonta, obavljenog četiri meseca posle generalnog remonta (u januaru 2000.), bliska je srednjoj vrednosti grupe, koja je uzorkovana 20 dana nakon generalnog remonta.



Grafikon 2. Koncentracija žive u urinu (µg/g kreatinina) nakon rutinskog čišćenja živinih ćelija.

| | Grupa I | Grupa II | Grupa III | Grupa IV | Grupa V | Grupa VI | Grupa VII |
|-----------|---------|----------|-----------|----------|---------|----------|-----------|
| Grupa I | ■ | P<0,01 | P<0,002 | P<0,05 | P<0,05 | NS | P<0,05 |
| Grupa II | P<0,01 | ■ | NS | NS | NS | P<0,02 | P<0,05 |
| Grupa III | P<0,002 | NS | ■ | NS | NS | P<0,002 | P<0,01 |
| Grupa IV | P<0,05 | NS | NS | ■ | NS | P<0,05 | NS |
| Grupa V | P<0,05 | NS | NS | NS | ■ | NS | NS |
| Grupa VI | NS | P<0,02 | P<0,002 | P<0,05 | NS | ■ | NS |
| Grupa VII | P<0,05 | P<0,05 | P<0,01 | NS | NS | NS | ■ |

Tabela 1. Međusobno poređenje srednjih vrednosti grupa

U tabeli 1. dato je statističko poređenje srednjih vrednosti svih praćenih grupa. Dobijeni rezultati ukazuju da je daleko najviša srednja vrednost grupe uzoraka, koja je uzeta dvadesetpetog dana generalnog remonta (grupa III). Međutim, poređenjem srednje vrednosti ove grupe uzoraka, sa srednjim vrednostima ostalih grupa uzoraka uzetih tokom generalnog remonta, ne uočava se statistički značajna razlika. Statistički značajno su povišene srednje vrednosti grupa koje su uzete tokom generalnog remonta, u poređenju sa srednjim vrednostima grupa uzetih nakon rutinskog čišćenja živinih ćelija. Jedini izuzetak predstavlja srednja vrednost grupe V (nju čine uzorci uzeti tokom prvog rutinskog čišćenja živinih ćelija, nakon generalnog remonta), koja se

statistički ne razlikuje od srednjih vrednosti grupa uzetih tokom generalnog remonta. Grupa I, koju čine uzorci uzeti bez skorije prethodne ekspozicije, ima najnižu srednju vrednost, i statistička značajnost postoji prilikom njenog poređenja sa svim ostalim grupama uzoraka, osim pri poređenju sa grupom VI (grupa uzoraka uzetih nakon rutinskog čišćenja živinih ćelija u 2001. godini).

ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata nedvosmisleno je dokazano da je stepen ekspozicije živi radnika mnogo veći tokom dugotrajnog remonta, nego tokom kratkotrajnog rutinskog čišćenja živinih ćelija.

Srednja vrednosti grupe V, uzete posle prvog rutinskog čišćenja živinih ćelija nakon generalnog remonta (a koje je obavljeno 4 meseca nakon generalnog remonta), potvrđuje činjenicu, da je proces eliminacije žive urinom relativno dugotrajan proces. Vrednost ove grupe bliska je vrednosti

grupe uzoraka uzete dvadeset dana nakon generalnog remonta (grupa IV), a dosta je viša (mada ne i statistički značajno) u odnosu na vrednosti ostale dve grupe, uzetih nakon rutinskog čišćenja živinih ćelija (grupe VI i VII).

Očigledno je da, i pored postojanja mera zaštite u pogonima, u određenim situacijama dolazi do izloženosti zaposlenih živinim isparenjima. Zato je preporučeno poboljšanje mera zaštite, kao i strik-

tnije pridržavanje mera pojedinačne zaštite.

Od izuzetnog značaja je da se shvati da je za zaštitu radnika vrlo bitna kombinacija sledećih faktora: tehnološki projekat pogona, dobro održavanje higijene kako samog pogona, tako i svakog pojedinačnog radnika. U slučajevim kada je očekivana značajna ekspozicija (kao što je to bilo tokom ova dva praćena procesa), neophodna je primena adekvatnih sredstava za ličnu zaštitu.

Abstract

Determination of mercury in biological samples has very important role in evaluation of health risk assessment of workers professionally exposed to mercury.

The aim of this work was comparison of the levels of exposure of the same group of workers during two different processes: during general mercury cells repair, and during routine cleaning procedure of mercury cells. The level of exposure was estimated by determination of mercury concentration in urine samples, taken from 11 (N) workers. Investigation was conducted from 1999. to 2002.

In September of 1999. after NATO bombing, general mercury cells repair was carried out during the period of 30 days. Samples of urine were taken as follows: before (group I), on 10-th day (group II), on 25-th day of repair (group III), as well as 20 days after the repair (group IV). Next three years workers were investigated after being exposed in routine cleaning procedure of mercury cells. The obtained data were grouped as follows: year 2000. (group V), 2001. (group VI), and 2002. (group VII).

Value of mercury concentration was determined by Atomic Absorption Spectrophotometry, „cold vapor” technique (Unicam SP90A), and expressed in $\mu\text{g Hg/g}$ of creatinine. Creatinine was determined by Spectrophotometry (Unicam SP1800).

On the basis of obtained results it is obvious that the level of exposure of workers is much higher in processes of general repair.

LITERATURA

1 Hursch J B, Clarkson T W, Miles E F, Goldsmith L A.: Percutaneous absorption of mercury vapour by men; Archives of Environmental Health, 1989; 44: 120-27.

2 Nešić V., Uzelac V., Spahić G.: Uticaj pojedinačnog i ponovljenog subkutanog davanja žive na distribuciju i eliminaciju žive u pacova; Arhiv za farmaciju, 1998; God. 48, Broj 6, str. 1034

3 WHO (1991) International Programme on Chemical Safety – Environmental Health Criteria 118 – Inorganic Mercury

4 Ellingsen D.G., Efskind J., Berg K.J., Gaarder P.I., Thomassen Y. (2000a): Renal and immunologic markers for chloralkali workers with low exposure to mercury vapor; Scand J Work Environ Health. 2000; 26(5): 427-35.

5 Stanković M.: Određivanje žive u biološkom materijalu; Laboratorijski priručnik. toksikološko-hemijske i biohemijske metode, Beograd, Prosvetni pregled (1984): 154-62

6 Dangval SK.: Evaluation and control of mercury vapour exposure in the cell house of chloralkali plants; Environ Res, 1993; 60 (2): 254-8.

7 Clarkson TW, Hursh JB; Sager PR, Syversen TLM.: Mercury; Clarkson TW, Friberg L, Nordberg GF, Sager PR, editors. Biological monitoring of toxic metals, New York; Plenum Press, (1988): 199-246.

8 Cherian G.: Radioactive mercury distribution in biological fluids and excretion in human subjects after inhalation of mercury vapour; Arch Environ Health, 1978; 33: 109-114.

9 Aks SE, Erickson T, Branches FJ, Naleway C, Chou HN, Levy P, Hryhorczuk D.: Fractional mercury levels in Brazilian gold refiners and miners; J Clin Toxicol, 1995; 33 (1): 1-10

10 Thomas W.: Mercury; Biological monitoring of toxic metals, New York and London: Ed Plenum Press, (1988): 199-233.

11 Gage C.: The distribution and excretion of mercury inhaled vapour; Br J Ind Med, 1961; 18: 287-95.

12 Ellingsen DG, Thomassen Y, Langard S, Kjuus H.: Urinary mercury excretion in chloralkali workers after the cessation of exposure; Scand J Work Environ Health, 1993; (5): 334-41.

13 Barregard I, Quelquejen G, Sallsten G, Haguenoer JM, Nisse C.: Dose-dependant elimination kinetics for mercury in urine: observations in subjects with brief but high-level exposure; Int Arch Occup Environ Health, 1996; 68 (5): 345-8.

14 Sallsten G, Barregard L, Schutz A: Decrease of mercury in blood after longterm exposure, a kinetic study of chlor alkali workers; British Journal of Industrial Medicine, 1993; 50: 814-821.