

## OCJENA IZLOŽENOSTI FLUORIDIMA U RADNOJ OKOLINI

N. Kalinić i Lj. Skender

*Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb*

*(Primljeno 16. X. 1985)*

U svrhu ocjene opterećenja tijela plinovitim fluoridima i fluoridima u obliku čestica u uvjetima profesionalne izloženosti pri elektrolitskoj ekstrakciji aluminijske, provedena su tijekom 7 godina mjerenja osobne izloženosti fluoridima (odvojeno plinovitim od onih u obliku čestica), kao i sadržaj fluorida u mokraći 159 izloženih radnika u odnosu na kontrolnu skupinu. Istraživanja su pokazala da je u izloženih radnika sadržaj fluorida u mokraći značajno veći negoli u kontrolnoj skupini. Razina fluorida u mokraći prije rada, kao i razlika u razini prije i nakon završetka rada u značajnoj je korelaciji u razinama plinovitih fluorida kojima su radnici bili izloženi.

Fluoridi su široko rasprostranjeni i svakodnevno ulaze u organizam u mjerljivoj količini. U normalnim okolnostima fluoridi se udišu u tragovima, ali u okolici industrija koje tehnološkim procesima emitiraju velike količine fluorida (aluminijska industrija, proizvodnja fosfatnog umjetnog gnojiva, proizvodnja fosfora, itd.) stanovnici su izloženi većim koncentracijama. Još su većim koncentracijama izloženi radnici u proizvodnim procesima gdje se upotrebljavaju fluorovodična kiselina, sirovine ili dodaci koji sadržavaju fluorida. Pritom mogu radnici biti izloženi plinovitim fluoridima i fluoridima u obliku čestica, djelovanje kojih nije identično, no kako ih je analitički teško razlikovati, ne iznenađuje što je u literaturi malo podataka te vrste (1, 2).

U ovom radu prikazani su rezultati mjerenja izloženosti radnika u tvornici aluminijske plinovitim fluoridima, fluoridima u lebdećim česticama, kao i sadržaj fluorida u mokraći radnika i međusobne ovisnosti izmjerenih vrijednosti u razdoblju od sedam godina.

### UZORCI I METODA

Mjerenja su provedena tijekom 6 odnosno 7 godina u dva dislocirana pogona tvornice aluminijske, A i B. Tijekom tog razdoblja izmjerena je

izloženost fluoridima 159 radnika, životne dobi od 19 do 57 godina ( $\bar{x} = 35,6$ ), i to 104 iz pogona A i 55 radnika iz pogona B. Od toga je 117 radnika bilo iz pogona elektrolize (28% od ukupnog broja radnika u elektrolizi) i 42 radnika iz ostalih pogona (8% od ukupnog broja radnika u tim pogonima). Broj ispitivanih radnika po godinama prikazan je na tablici 1.

Tablica 1.  
*Broj radnika obuhvaćenih ispitivanjem osobne izloženosti fluoridima u radnoj atmosferi u proizvodnji aluminijske*

Godina	Pogon A		Pogon B		Ukupno
	Elektroliza	Ostali pogoni	Elektroliza	Ostali pogoni	
1977.	—	—	13	4	17
1978.	6	—	10	—	16
1979.	17	7	—	—	24
1980.	11	4	7	4	26
1981.	7	6	4	4	21
1982.	15	10	3	3	31
1984.	21	—	3	—	24
Ukupno	77	27	40	15	159

Kao kontrolna skupina služila je skupina radnika bez profesionalne izloženosti fluoridima (radnici tvornice ferolegura), njih 35, životne dobi od 26 do 59 godina ( $\bar{x} = 43$ ). Kontrolna skupina i skupina radnika profesionalno izloženih fluoridima bile su slične po načinu prehrane, higijenskim navikama i socijalno-ekonomskim prilikama u kojima žive.

Uzorci radne atmosfere uzimani su osobnim sakupljačima tvrtke »Casella« koje su radnici nosili o zapučku (3). Provedeno je odvojeno sakupljanje plinovitih fluorida i fluorida u obliku čestica. Za uzorkovanje fluorida u obliku čestica upotrijebljen je membranski filtrir-papir tvrtke »Sartorius«, koji prema podacima iz literature uz Whatman br. 52 impregniran s 0,1 M limunskom kiselinom (1, 4) adsorbira relativno najmanje plinovitih fluorida nakon kojeg je slijedila ispiralica s 0,1 M NaOH (5) ili filtrir-papir Whatman br. 41 impregniran otopinom NaOH za uzorkovanje plinovitih fluorida.

Budući da je koncentracija fluorida u mokraći direktno ovisna o količini apsorbiranih fluorida (6, 7, 8), za analizu fluorida su uzimani uzorci mokraće prije početka i nakon završetka radne smjene. Uzorci su sakupljeni u kemijski čiste plastične boce koje su sadržavale 0,2 g  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  da se spriječi nastajanje iona kalcija, magnezija, željeza i alu-

minija s fluoridima. Mokraćna radnika kontrolne skupine za analizu fluorida sakupljana je u toku 24 sata u kemijski čiste plastične posude.

Za određivanje fluorida u zraku i mokraći primijenjena je metoda mjerenja potencijala specifičnom ionskom elektrodom selektivno osjetljivom na fluoridne ione (5, 9).

## REZULTATI

Trend kretanja aritmetičkih sredina masenih koncentracija fluorida u zraku i mokraći tijekom 6 godina za pogon A prikazan je na histogramima 1. i 2, a tijekom 7 godina za pogon B na histogramima 3. i 4.

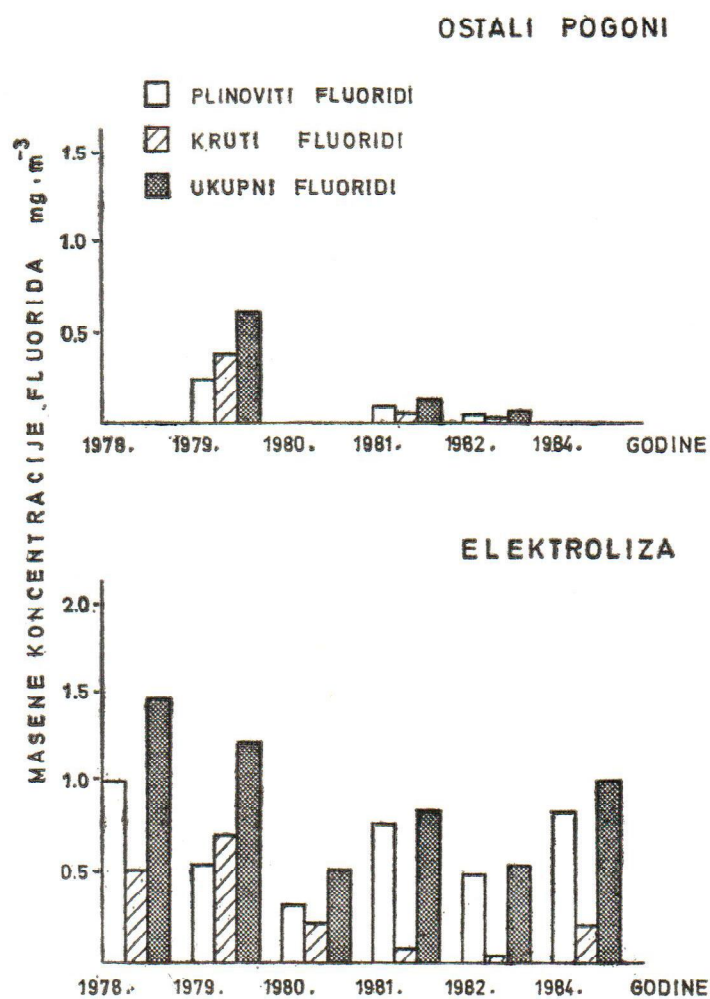
Statistički parametri masene koncentracije plinovitih, krutih i ukupnih fluorida (vrijednosti dobivene tijekom 6 odnosno 7 godina) (aritmetička sredina, standardna devijacija, broj uzoraka i najveća vrijednost) prikazani su za pogon A i B na tablici 2, dok isti statistički parametri masene koncentracije fluorida u mokraći radnika prije i poslije posla i njihova razlika prikazani su za oba pogona na tablici 3.

Tablica 2.  
*Statistički parametri masene koncentracije fluorida u uzorcima radne atmosfere*

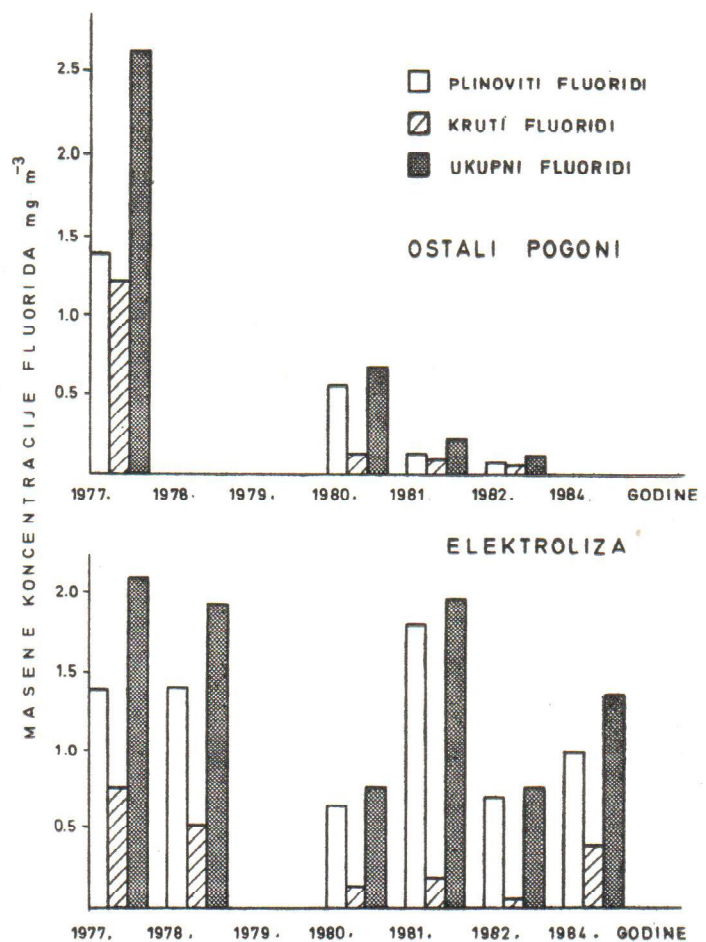
Pogon	Statistički parametar	Masena koncentracija fluorida u radnoj atmosferi mg m <sup>-3</sup>					
		Elektroliza			Ostali pogoni		
		Plinoviti	Kruti	Ukupni	Plinoviti	Kruti	Ukupni
A	N	77	77	77	27	27	27
	$\bar{x}$	0,72	0,29	0,95	0,14	0,13	0,34
	SD	0,59	0,44	0,91	0,24	0,17	0,27
	Max	3,21	2,43	5,12	0,77	0,53	0,96
B	N	40	40	40	15	15	15
	$\bar{x}$	1,21	0,43	1,64	0,56	0,38	1,06
	SD	0,66	0,48	0,94	0,45	0,54	0,92
	Max	2,98	2,42	4,45	2,42	1,75	3,42

## RASPRAVA

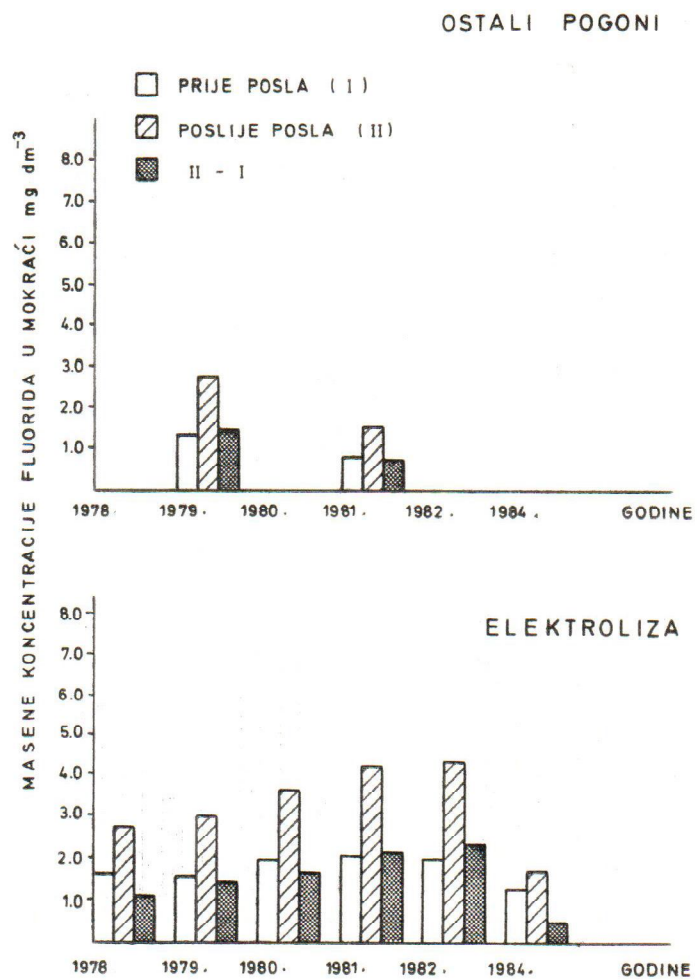
Tijekom našeg ispitivanja u 14 uzoraka fluorida od ukupno 159 sakupljenih iz radne atmosfere, masena koncentracija ukupnih fluorida bila je veća od 2,5 mg m<sup>-3</sup>. To je vrijednost koja se smatra gornjom bezopasnom masenom koncentracijom fluorida u zraku s obzirom na mogućnost nastajanja fluoroze (2). Maksimalno dopuštenom masenom



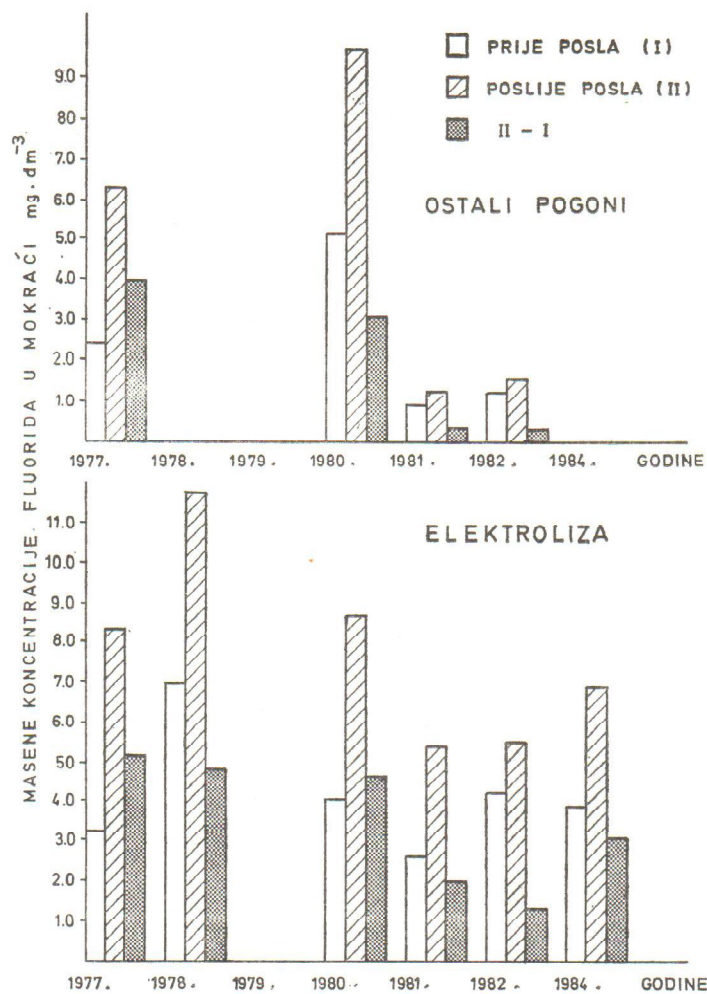
Sl. 1. Trend kretanja masenih koncentracija plinovitih fluorida, fluorida u obliku čestica te ukupnih fluorida u pogonu A



Sl. 2. Trend kretanja masenih koncentracija plinovitih fluorida, fluorida u obliku čestica te ukupnih fluorida u pogonu B



Sl. 3. Trend kretanja masenih koncentracija fluorida u mokraći prije (I) i poslije posla (II) te razlika II—I u pogonu A



Sl. 4. Trend kretanja masenih koncentracija fluorida u mokraći prije (I) i poslije posla (II) te razlika II—I u pogonu B

Tablica 3.

Statistički parametri masene koncentracije fluorida u mokraći radnika (prije i poslije posla i razlika masenih koncentracija)

Pogon	Statistički parametar	Masena koncentracija fluorida u mokraći mg dm <sup>-3</sup>					
		Elektroliza			Ostali pogoni		
		Prije posla I.	Poslije posla II.	II—I.	Prije posla I.	Poslije posla II.	II—I.
A	N	77	77	77	27	27	27
	$\bar{x}$	1,67	3,09	1,42	1,13	1,78	0,65
	SD	0,96	1,96	1,53	0,76	1,05	1,09
	Max	4,67	9,18	6,32	3,40	4,18	3,16
B	N	40	40	40	15	15	15
	$\bar{x}$	4,25	8,50	4,25	2,75	4,75	2,00
	SD	2,98	5,31	3,51	2,20	3,70	2,20
	Max	14,52	24,82	12,82	7,27	11,65	7,63

Kontrolna skupina N = 35  $\bar{x}$  = 0,48 raspon = 0,11—1,23

koncentracijom fluorida u mokraći izloženih radnika prije posla smatra se 4 mg dm<sup>-3</sup> (2). Ta vrijednost je u našem ispitivanju bila prekoračena u 22 ispitanika. Prema istom izvoru maksimalno dopuštena koncentracija fluorida u mokraći radnika poslije posla je 7 mg dm<sup>-3</sup> i bila je prekoračena 26 puta.

Iz histograma na kojima su prikazane masene koncentracije fluorida iz radne atmosfere za ostale pogone, a donekle i iz histograma koji prikazuju masene koncentracije fluorida u mokraći uočljiv je padajući trend tijekom 6 odnosno 7 godina. To se možda može objasniti boljim održavanjem čistoće u pogonima, različitim vrstama upotrijebljene rudače (u prvom redu glinice), manjim cirkuliranjem radnika kroz pogone elektrolize itd.

U radnika zaposlenih u industriji aluminijske koncentracija fluorida u mokraći prije posla, pokazatelj koji odražava opterećenje tijela fluoridima, značajno je viša od koncentracije fluorida u mokraći kontrolne skupine ( $t = 10,765$ ;  $P < 0,01$ ). Statistička analiza pokazala je nadalje da postoji značajna razlika između masenih koncentracija fluorida u mokraći prije i poslije posla ( $t = 5,657$ ;  $P < 0,01$ ), što ujedno znači da je odabrani uzorak radnika uistinu bio izložen u toku rada.

Korelacija između masene koncentracije plinovitih fluorida u zraku i fluorida u mokraći radnika prije posla je značajna ( $r = 0,4419$ ;  $P < 0,01$ ). Koeficijent korelacije za ukupne fluorige i mokraću prije posla je nešto manji, ali isto tako značajan ( $r = 0,3395$ ;  $P < 0,01$ ),



dok taj isti koeficijent za krute fluoride i mokraću prije posla nije značajan ( $r = 0,0539$ ;  $P > 0,05$ ). Iz gornjeg proizlazi da je za stvarno opterećenje tijela fluoridima uglavnom odgovorna plinovita faza.

Značajan je koeficijent korelacije za ukupne i plinovite fluoride u zraku i razliku masenih koncentracija fluorida u mokraći prije i poslije posla ( $r = 0,3533$ ;  $P < 0,01$ ,  $r = 0,3465$ ;  $P < 0,01$ ). To pokazuje da se proporcionalni dio inhaliranih fluorida odmah izlučuje mokraćom. Nađena je značajna korelacija fluorida u mokraći prije posla s dužinom profesionalne izloženosti fluoridima radnika ( $r = 0,3526$ ;  $P < 0,01$ ) koja se kretala u rasponu od jedne godine do 26 godina ( $\bar{x} = 7,7$ ).

Premda korelacija između fluorida u obliku čestica i fluorida u mokraći prije posla nije značajna, ne smije se zaboraviti na mogućnost adsorpcije plinovitih fluorida na česticama koje su manje od  $5 \mu\text{m}$  (kruti fluoridi ili druge prisutne čestice). To omogućuje duboko unošenje plinovitih fluorida u respiratorni trakt kao i njihovo dulje zadržavanje, čime bi i uloga krutih fluorida u respiratornim učincima mogla biti značajnija. Zbog toga je i težište naših daljnjih istraživanja postavljeno na ispitivanje raspodjele čestica po veličini u pogonima elektrolitske ekstrakcije aluminijske.

U literaturi novijeg datuma podatak o koncentraciji fluorida u plazmi dobiva sve veću vrijednost kao pokazatelj izloženosti fluoridima (10, 11) pa bi u daljnjim istraživanjima trebalo obratiti više pažnje na to.

#### ZAKLJUČCI

Analiza odnosa koncentracije fluorida u mokraći prije i poslije posla, fluorida u zraku u plinovitom obliku i u obliku čestica, te dužina radnog staža uz profesionalnu izloženost fluoridima pokazuje:

— da postoji značajna korelacija između masene koncentracije fluorida u radnoj atmosferi i razlike masene koncentracije fluorida u mokraći prije i poslije posla, što potvrđuje da je jednokratni uzorak mokraće prikladan za ocjenu stvarne izloženosti radnika.

— da je masena koncentracija fluorida u mokraći prije posla, koja stvarno pokazuje opterećenje tijela fluoridima, u dobroj korelaciji s dužinom radnog staža uz profesionalnu izloženost fluoridima što ukazuje na kronični karakter djelovanja fluorida.

Kako bi se utvrdio mogući utjecaj tvornice aluminijske na okolno stanovništvo i širu okolicu preporuča se:

- ispitivati opće zdravstveno stanje stanovništva u blizini emitera fluoridima i provoditi periodička mjerenja,
- ispitati sadržaj fluorida u biljkama u blizini emitera fluorida, s time da se posebna pažnja obrati na crnogoricu,
- ispitati eventualnu prisutnost deponiranih fluorida u tlu.

#### Literatura

1. *National Academy of Science: Fluorides*. Committee on Biological Effects of Atmospheric Pollutants, Div. Med. Sci. Nat. Res. Council Washington, 1971.
2. *Hodge, H. C., Smith, F. A.: Occupational Fluoride Exposure*. J. Occup. Med., 19 (1977) 12—36.
3. *Sherwood, R. J., Greenhalgh, D. M. S.: A Personal Air Sampler*. Ann. Occup. Hyg., 2 (1960) 127—132.
4. *Mandl, R. H., Weinstein, L. H., Weiskopf, G. J., Major, L.: The separation and collection of gaseous and particulate fluorides*. U: Proceedings of the Second International Clean Air Congress, New York and London 1971, str. 450—458.
5. *NIOSH Manual of Analytical Methods: Fluoride in Air*, U. S. Department of Health, Education and Welfare, Cincinnati, Ohio 1974, 117—1, 117—6.
6. *Dinman, B. D., Bovard, W. J., Bonney, T. B., Cohen, J. M., Colwell, M. O.: Absorption and Excretion of Fluoride Immediately After Exposure*. J. Occup. Med., 18 (1976) 7—13.
7. *Dinman, B. D., Bovard, W. J., Bonney, T. B., Cohen, J. M., Colwell, M. O.: Excretion of Fluorides during a Seven Day Workweek*. J. Occup. Med., 18 (1976) 14—16.
8. *Dinman, B. D., Backenstose, D. L., Carter, R. P., Bonney, T. B., Cohen, J. M., Colwell, M. D.: A Five-Year Study of Fluoride Absorption and Excretion*. J. Occup. Med., 18 (1976) 17—20.
9. *NIOSH Manual of Analytical Methods: Fluoride in Urine*, U. S. Department of Health, Education and Welfare, Cincinnati, Ohio 1974, 114—1, 114—5.
10. *Kono, K., Yashida, Y., Watanabe, M., Tonimura, Y., Hirota, T.: Urinary Fluoride Excretion in Fluoride Exposed Workers with Diminished Renal Function*. Ind. Health, 22 (1984) 33—40.
11. *Ekstrand, J., Ehrnebo, M.: The Relationship between Plasma Fluoride, Urinary Excretion Rate and Urine Fluoride Concentration in Man*. J. Occup. Med., 25 (1983) 745—748.

#### Summary

#### THE ESTIMATION OF EXPOSURE TO FLUORIDES IN THE WORKPLACE

To estimate the body burden of gaseous fluorides and fluoride particles in conditions of occupational exposure during the electrolytic extraction of aluminium measurements of personal exposure to fluorides (separately to gaseous fluorides and to fluoride particles) and of fluoride urinary content were conducted in a group of 159 occupationally exposed workers and in a control group over a period of seven years. The urinary content of fluorides in exposed workers was significantly higher than in the control group. The fluoride level in urine before work and the difference in fluoride levels before and after work were in good correlation with the levels of gaseous fluorides to which the workers had been exposed.

*Institute for Medical Research and  
Occupational Health, Zagreb*

*Received for publication  
October 16, 1985*