

Ağır metale maruz kalan çalışanların idrarlarındaki krom değerlerinin ICP-MS ile belirlenmesi ve analitik değerlendirmesi

Bayram POYRAZ*

Düzce Üniversitesi, DÜBİT, Konuralp-Düzce

Özet

Bazı ağır metaller zararlı etkilerinden dolayı önemli sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Bu çalışmada 3 aylık bir çalışma periyodunda, mesleki olarak ağır metale maruz kalmış laboratuvar çalışanlarının (n=6, yaş; 24-33) idrarlarındaki krom değerleri belirlenmiş ve bu süreçteki değişim incelenmiştir. İdrar yoğunluklarını belirlemek için Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) cihazı kullanılmıştır. Çalışmada analitik performans özellikleri de incelenmiş ve sonuçlar ngL^{-1} seviyelerinde verilmiştir. Çalışma sonucunda idrarların krom değerlerinin zamanla artış gösterdiği ve bu değerlerin zararlı maddeler ve hastalıklar birliği (ATSDR) tarafından belirtilen limit değerlerin üzerinde olduğu gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: *Krom; İdrar; ICP-MS*

Determination and analytical evaluation of chromium level in urines of workers that exposure the heavy metal using ICP-MS

Abstract

Some heavy metals lead serious health problems to man due to high toxicity. This study aimed to analysis and assessment chromium concentrations in urine of laboratory workers working at the intensive waste water. As a part of this study, urine samples were taken, at the end of the shift, from laboratory workers (n=6, age range 24 to 33) that exposed the heavy metals. Chromium concentrations (ngL^{-1} and $μgL^{-1}$) were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The analytical performance of the device was evaluated and their results have been given as $ng L^{-1}$. Consequently, it was observed that, in the course of time, the chromium concentrations in the urine samples exceeded the limit values declared by the Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR).

Keywords: *Chromium; Urine; ICP-MS*

* Bayram POYRAZ, bayrampoyraz@duzce.edu.tr

1. Giriş

Bilimin gelişmesiyle, pek çok metal ve metaloit çeşitli yollarla çevreye bırakılmakta buradan sular, gıdalar ve hava yoluyla insanla temas ederek insan vücudunu olumsuz bir şekilde etkilemeye devam etmektedir. Ağır metaller vücuda alındıktan sonra serbest oksijen radikallerinin neden olduklarından dolayı sağlık açısından geri dönüşümü olmayan sonuçlara yol açabilirler. Krom elementi de bu belirtilen metallere biri olup dünya kanser araştırma enstitüsü (AICR) tarafından cıva, kadmiyum ve vanadyum ile birlikte grup I denilen kanserojenler sınıfında yer almaktadır. Krom metalürjide paslanmaz çelik ve alaşımlarda yoğun olarak kullanılırken kimya endüstrisinde de boyalar, odun koruma malzemeleri, yazıcı tonerleri, korozyon azaltıcılarda sıklıkla kullanılmaktadır [1].

Krom metaline maruz kalındığında insan vücudunda alerji, ciltte kızarıklara yol açarken yüksek maruz kalınmasında nefes alma bozukluğu, öksürük, astım gibi solunum sistemi problemlerine aşırı maruz kalma durumunda ise akciğer ve bağırsak kanseri gibi ölüme sebebiyet veren durumlara yol açtığı gözlemlenmiştir [2-5].

Gerek krom gerekse diğer metallerin insan vücudundaki varlığını ve aktivitesini görüntülemek amacıyla vücudun farklı noktalarından alınabilen birçok biyolojik belirteç kullanılmaktadır [5-10].

Kullanılan biyolojik belirteçlerden biride idrardır. İdrar inorganik sınıf kirleticileri arasında bulunan ağır metallerin yanı sıra fit östrojen, fenol, çoklu halkalı aromatik hidrokarbon (PAH), pestisit, organofosforlu bileşikler, paratiroid, poliklorlu bifeniller gibi organik sınıf kirleticileri arasında yer alan zararlı maddeleri içerebilir. Bu maddeler arasında toksikoloji etkisinden dolayı ağır metallerin incelenmesi bilim dünyasında büyük bir araştırma konusudur. Ağır metallere maruz kalmış bireylerdeki krom değerlerini belirlemek ve ağır metallerin kan, saç, tırnak gibi çeşitli biyolojik belirteçlerdeki referans değer aralığını bulmak amacıyla yapılmış birçok çalışma yapılmıştır [11,12].

Bu çalışmanın amacı Türkiye’de endüstriyel faaliyetlerinin yoğun olarak gerçekleştiği bir bölgeden gelen atık suların ağır metal içeriklerini analiz eden çalışanların, belirli bir çalışma sürecinde idrarlardaki krom seviyesinin değişimini gözlemlemektir.

2. Materyal ve Metod

Çalışmada 0,055 µS iletkenliğe sahip ultra saf su kullanılmıştır. Kalibrasyon çözeltileri 1000 mgL⁻¹’lik krom elementinin ana stok çözeltisinden seyreltilerek (Fluka, İsviçre) hazırlanmıştır. Cihaz için kullanılan argon gazı %99,999 saflığa sahiptir. Hazırlanan örnekler ve temizlemede kullanılan HNO₃ ise %65’lik hacimde ultra saf özellikte olup Merck (Darmstadt, Germany) firmasından temin edilmiştir. Cihazın analitik doğruluğunu test etmek amacıyla sertifikalı referans idrar örneği kullanılmış olup Serenorm firmasından temin edilmiştir. (SERONORM, Billingstade, Norway). Analizde Thermo marka element X2 **Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi** (ICP-MS) cihazı kullanılmıştır (Thermo, USA). Analizde kullanılan numune kapları polipropilen özellikte olup numune alımı öncesinde %2’lik ultra saf nitrik asit çözeltisiyle temizlenmiştir. İdrar örnekleri iz element kirliliklerini minimize

edecek şekilde alınmış ve 1/4 (V/V) oranında ultra saf nitrik asitle seyreltilmiştir [13]. Analiz süreci boyunca, alınan numune örnekleri analiz edilinceye kadar +4°C de buzdolabında bekletilmiş.

3. Bulgular ve Tartışma

Yapılan analizde cihazın analitik performansını değerlendirmek amacıyla tayin sınırı, kesinlik ve eğim katsayısı gibi parametreler hesaplanmıştır.

Tayin sınırı Bouman metoduna göre belirlenmiştir. Bouman metodunda LOQ ($LOQ = 10 \cdot RSD_{b,C} / SBR$) formülü ile hesaplanmıştır. RSD; şahit numunenin değerinin standart sapması, C; en düşük derişim değeri, SBR; sinyal/gürültü oranını belirtmektedir. Laboratuvar içi belirsizlik değerlerini gözlemlemek için bulunan kesinlik değeri varyasyon katsayısı hesaplanarak oluşturulmuştur. Tüm belirtilen değerler tablo 1 de verilmiştir. Analitikte önemli parametrelerden olan tayin sınırı 15 ngL^{-1} bulunmuştur. Bu ulaşılan değer bu alandaki çalışmalarda yarar sağlayabilecek bir diğer önemli parametredir. Bununla birlikte Kalibrasyon katsayısı ve kesinlik değerinin de metoda uygun olduğu belirlenmiştir (>0.99 ; <5).

Tablo 1. LOQ (Tayin sınırı), Kalibrasyon katsayısı ve Varyasyon katsayısı

İzotop	Kalibrasyon Katsayısı	Tayin sınırı (ngL^{-1})	Varyasyon katsayısı
^{52}Cr	0.99982	15	1.2

Sonuçlardan görüldüğü tayin sınırının düşük seviyelerde (15 ngL^{-1}) olması analitik performansın makul bir seviyede olduğunu da göstermektedir.

Yapılan analizde cihazla ilgili doğruluk parametresini belirlemek, cihazın analitik performansı gösteren bir diğer önemli parametredir. Bu amaçla sertifikalı referans idrar çözeltisi kullanılmış olup bulunan sonucun kabul edilen değer aralıklarının içerisinde olduğu bulunmuştur (Tablo 2).

Tablo 2. Sertifikalı referans madde analizi sonuçları

İzotop	Sertifikalı referans örnek adı	Sonuçlar (ngL^{-1})	
		Ölçülen Değer	Sertifika değeri
^{52}Cr	Trace Elements Urine L-1 Seronorm	24970±970*	13000-29000

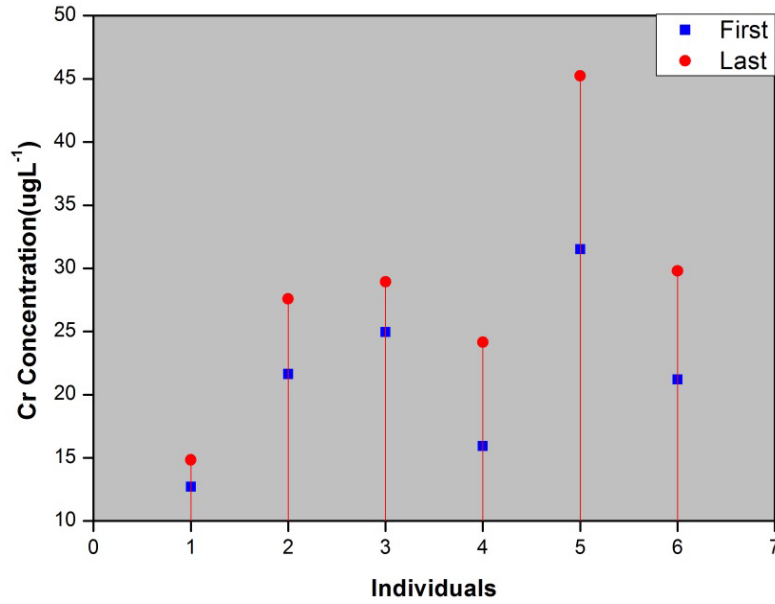
*ortalama değer ± standart sapma

Bireylerden alınan idrar numunelerinin analizi sonucunda elde edilen ortalama ve yoğunluk aralık değerleri Tablo 3' de verilmiştir.

Tablo 3. İdrar numunelerindeki krom sonuçları

Element	Ortalama (ngL^{-1})	Aralık (ngL^{-1})
^{52}Cr	24870±970	12700-45240

Ayrıca bireylerden alınan idrar numunelerinin krom değerlerinin çalışmanın başlangıcında ve çalışmanın sonucundaki değişikliklerini gözlemlemek zamanla karşı değişikliği görebilmek açısından önemli olacağından bu veriler tabloya geçirilmiş ve Şekil 1 üzerinde ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 1. Bireylerin krom değerlerindeki değişim (First: Çalışma başlangıcında alınan numuneler, Last: Çalışma sonucunda alınan numuneler)

Analiz sonuçları incelendiğinde tüm bireylerin idrar örneklerindeki krom değerlerinde kayda değer önemli bir artışın olduğu gözlenmiştir.

Elde edilen veriler çalışanların maruz kaldığı limitlerin sürecin başlangıcında da toksik araştırmalar biriminin belirlediği idrarda düzeltilebilir limitlerin üzerinde olduğu ($10000 \text{ ngL}^{-1} = 10 \mu\text{gL}^{-1}$) ve sonunda daha yüksek seviyelere çıktığını göstermektedir.

Amerika'da Paschal ve ark. [14] tarafından yapılan benzer bir çalışmadaki krom değerleri 2200 ngL^{-1} çıkmıştır. Bu sonuç mevcut çalışmadaki sonuçlarla karşılaştırıldığında maruz kalınan değerlerin yüksek olduğu gözlenmektedir.

4. Sonuç

Ağır metale maruz kalan çalışanların idrarlarındaki krom seviyeleri başlangıçta ortalama 20910 ngL^{-1} iken çalışma sonucunda 28120 ngL^{-1} seviyelerine çıktığı gözlenmiştir. Bu seviyeler, bireylerin idrarlarındaki krom yoğunluğunun uluslararası standartların belirttiği düzeltilebilir seviyelerin oldukça üzerinde olduğunu göstermektedir. Bu elde edilen veriler ışığında sağlık açısından geri dönüşümü olmayan sonuçlara yol açmaması bakımından bireylerin idrarlarındaki krom seviyelerinin düzenli aralıklarla kontrol edilmesi gerektiğini göstermektedir.

Çalışma sonucunda laboratuvar çalışanlarının mevcut çalışma şartlarının gözden geçirilmesi ve bunlarla ilgili önlemlerin (eldiven, maske, havalandırma, çeker ocak, ortam şartları v.b.) alınması gerekmektedir.

Bu çalışma sonucunda, ağır metallerle çalışan ya da bulunduğu çalışma şartları gereği ağır metallere maruz kalan bireylerin bilgilendirilmesi ve gerekli önlemlerin alınmasını sağlayabilecek olması açısından yapılan çalışmanın önem arz ettiği düşünülmektedir.

Teşekkür

Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama Merkezi'ne (DÜBİT) teşekkür ederim.

Kaynaklar

- [1]. Högberg J., Alexander J., 1986. Handbook on the Toxicology of Metals 2, 482-520.
- [2]. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7-c1.pdf> , (12.12.2013)
- [3]. <http://www.atsdr.cdc.gov/csem/chromium/docs/chromium.pdf>., (18.03.2014)
- [4]. Korallus U, Ulm K, Steinmann-Steiner-Haldenstaett W (1993). Bronchial carcinoma mortality in the German chromate producing industry: the effects of process modification". **International Archives of Occupational and Environmental Health**, 65, 171–178.
- [5]. Angerera, J., Ewersb, U., Wilhelm. M., 2007. **International Journal of Hygiene and Environmental Health. Human Biomonitoring**, 210, 201-228
- [6]. Castillo, A., Boix, C., Fabregat, N., Roig-Navarro, A.F., and Rodriguez-Castrillón J.A., 2012. Rapid screening of arsenic species in urine from exposed human by inductively coupled plasma mass spectrometry with germanium as internal standard. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 27, 354-358.
- [7]. Schramel, P., Wendler, I., Angerer, J., 1997. The determination of metals (antimony, bismuth, lead, cadmium, mercury, palladium, platinum, tellurium, thallium, tin and tungsten) in urine samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, 69(3), 219-223
- [8]. Heitland, P., Köster, H.D., 2006. Biomonitoring of 30 trace elements in urine of children and adults by ICP-MS. **Clinica Chimica Acta**, 365(1-2), 310-8.
- [9]. Nixon, D.E., Moyer, T.P., 1996. Routine clinical determination of lead, arsenic, cadmium, and thallium in urine and whole blood by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Spectrochimica Acta**, 51(1), 13-25.
- [10]. Marchante-Gayon, JM, Sariago, M.C., Garcia, J.I., Sanz-Medel, A., 1999. Multielemental trace analysis of biological materials using double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry detection. **Analytica Chimica Acta**, 400, 307-320.
- [11]. Gouille, J.P., Mahieu, L., Castermant, J. et al., 2005. Metal and metalloid multi-elementary ICP-MS validation in whole blood, plasma, urine and hair. Reference values. **Forensic Science International**, 153(1), 39-44.
- [12]. Usuda, K., Kono, K., Hayashi, S. et al., 2006. determination of reference concentrations of strontium in urine by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Environmental Health and Preventive Medicine**, 11(1), 11-16.
- [13]. Protocole de validation de techniques, 1985. Commission Validation de Techniques de la Socié'Te '

- [14]. Paschal, D.C, Bill, G.T., Morrow, J.C., James, L.P., Richard, J.J.,Eric, J.S., Miller, D.T, and Caldwell, K.L., 1998. Trace Metals in Urine of United States Residents: Reference Range Concentrations. **Environmental Research** 76, 53-59.