

# STANOVENIE OLOVA V KRVI EXPONOVANÝCH PRACOVNÍKOV A ZABEZPEČENIE KVALITY MERANÍ

D. Borošová<sup>1</sup>, Z. Klöslová<sup>1</sup>, J. Dubajová<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>RÚVZ Banská Bystrica, <sup>2</sup>RÚVZ Nitra

## Úvod

Olovo patrí medzi neesenciálne prvky, ktorého toxické účinky z dôvodu extenzívneho používania sú známe stovky rokov a siahajú do čias Rímskej ríše. Aj napriek tomu, symptómy priemyselných otráv, aj účinky nepracovného charakteru spôsobujú neustály záujem o štúdium tohto toxického prvku. Toxické je nielen samotné olovo, ale aj jeho rozpustné zlúčeniny (1).

Profesionálne riziko vzniká pri ťažbe rúd a tavbe olovených zinkových rúd, rafinovaní, opracovaní odliatkov, výrobe farebných kovov, bronzu a mosadze a v práškovej metalurgii, výrobou a rozbíjaním batérií. Chronické intoxikácie vznikajú v sklárskom priemysle, pri výrobe olovených obalov káblov, pri antikorošnom ochrannom nátere kovových konštrukcií míniom, pri opaľovaní starých náterov, riziko je aj pri pájkovaní a zvaraní olova. Otravy neprofesionálneho pôvodu vznikajú pri dlhodobom pití vody pretekajúcej olovenými potrubiami a pri pití kyslých nápojov uskladnených v keramických nádobách s olovenou glazúrou.

Olovo sa dostáva do organizmu inhaláciou, perorálne a výnimočne aj resorpciou cez porušenú kožu. Po resorpcii sa distribuuje krvou do tkanív, svalov, parenchýmových orgánov, nervového tkaniva a kože. V krvi sa 1-5 % viaže na bielkoviny, 95-99 % vstupuje do erytrocytov. Malé množstvá sú v pečeni, slezine, mozgu, vo svaloch, v obličkách a koži a hromadí sa aj v adnexoch. Najväčšie zásoby Pb v tele sú v kostnom tkanive (nie kostnej dreni), kde sa ukladá 90-98 % všetkých telových zásob. Olovo sa vylučuje z tela dlhodobo, 80 % glomerulárnou filtráciou do moču. Zvyšok eliminovanej dávky odchádza stolicou, v pote a stráca sa aj cez nechty a vlasy. Olovo prechádza placentou, pôsobí toxicky na plod a dostáva sa aj do materského mlieka.

Hlavným patogenetickým mechanizmom je schopnosť olova pôsobiť inhibične na enzymatické reakcie v organizme. Výsledkom je zmnoženie jednotlivých článkov syntézy hemu na niekoľkých úrovniach, ktoré prebiehajú pred inhibovanou enzymatickou reakciou. Otrava olovom patrí medzi najčastejšie chronické priemyslové intoxikácie ťažkými kovmi. Pri chronickej intoxikácii (saturnizmus) sa objavujú nešpecifické subjektívne ťažkosti: bolesti hlavy, nechutenstvo, únavnosť, tras prstov na ruke, zápcha. Najtypickejším príznakom chronickej otravy olovom sú kolikovitá bolesti, rozvíja sa encephalopatia saturiana, (prejavuje sa nespavosťou, závratmi, poruchami periférneho motoneurónu a bolesťami hlavy), môže sa vyskytnúť pseudoneurastenický syndróm. Chronická expozícia olovu sa môže prejaviť poškodením tvorby krvi, ľadvín, imunitného mechanizmu, reprodukčných funkcií (1,2).

## Materiál a metódy

Olovo v krvi bolo analyzované v troch pracovných skupinách s rizikom expozície, a to pri výrobe vyvažovacích olovených závaží a vyvažovaní kolies nákladných áut, v závode na výrobu a likvidáciu olovených akumulátorov a pri príprave zmesí a výrobe PVC rúr.

Venózna krv bola odobraná do plastových ampuliek 2,7 mL Li-Heparín s obsahom EDTA proti zrážaniu krvi (SARSTEDT, Monovette). 200 µl vzorky krvi sa zmiešalo s

1200 $\mu$ l roztoku zmesného modifikátora (0,2 % HNO<sub>3</sub>, p.a. a 0,5% NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, v 0,4% TRITON - 100 p.a.) Po 5-minútovom státi sa vzorky krvi 6 min. centrifugovali pri 3000 otáčkach/min (3,4). Analýza olova bola vykonaná metódou atómovej absorpčnej spektrometrie na prístroji Perkin Elmer 4100 ZL s transverzálne ohrievaným grafitovým atomizérom a Zeemanovou korekciou pozadia z pyrolyticky pokrytých grafitových kyviat podľa teplotného programu, ktorý je uvedený v Tab.1. Ako zdroj žiarenia bola použitá olovená výbojka s dutou katódou, merala sa absorbancia žiarenia o vlnovej dĺžke 283,3nm. Na vyhodnotenie signálu olova sa použila integrovaná absorbancia použitím kalibrácie technikou prídavku štandardného roztoku.

Tab. 1: Teplotný program

Krok	Teplota °C	Ramp - čas s	Trvanie – čas s	Prietok plynu ml/min	Odčítanie
1	110	1	60	250	
2	140	10	40	250	
3	1000	10	10	250	
4	1800	0	5	0	*
5	2400	1	2	250	

## Výsledky a diskusia

Legislatíva platná v Slovenskej republike definuje biologickú medznú hodnotu ako limitnú hodnotu koncentrácie príslušného chemického faktora, jeho metabolitu alebo indikátora účinku v príslušnom biologickom materiáli (5). Závazná biologická medzná hodnota, ktorá nesmie byť prekročená vôbec, sa podľa Nariadenia vlády č. 355/2006 o ochrane zamestnancov pred rizikami súvisiacimi s expozíciou chemickým faktorom pri práci stanovuje pre olovo a jeho zlúčeniny. Biologické monitorovanie zahŕňa stanovenie biologického expozičného testu na olovo, ktorým je stanovené olovo v krvi (PbB) za použitia atómovej absorpčnej spektrometrie alebo metódy, ktorá má ekvivalentné výsledky. Závazná biologická limitná hodnota je: 700  $\mu$ g Pb.l<sup>-1</sup> krvi, t.j. 3,4  $\mu$ mol.l<sup>-1</sup>

Zamestnávateľ zabezpečí v rámci zdravotného dohľadu vykonanie biologického expozičného testu na olovo v prípade, že expozícia zamestnancov koncentráciám olova vo vzduchu je väčšia ako 0,075 mg/m<sup>3</sup>, vypočítaná ako časovo-vážený priemer v priebehu 40 hodín v týždni. V prípade zistení, že hladina olova v krvi je väčšia ako 400  $\mu$ gPb. l<sup>-1</sup> krvi nameraná u jednotlivých pracovníkov, zabezpečí vykonanie cielenej preventívnej lekárskej prehliadky podľa osobitného predpisu (5).

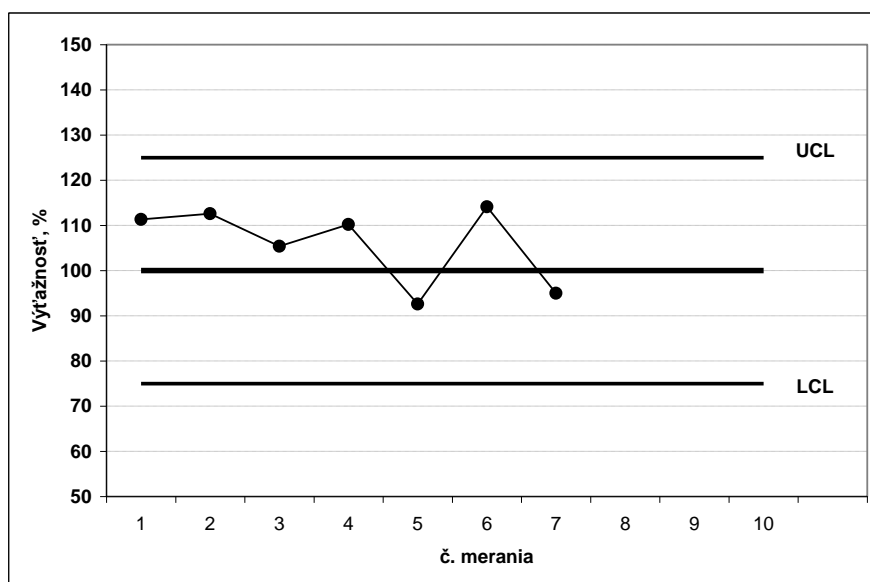
Na stanovenie olova sa použila metóda akreditovaná podľa STN EN ISO/IEC 17025, ktorá spĺňa požiadavky na citlivosť, presnosť, správnosť a vyjadrenie neistoty merania.

Závazná biologická limitná hodnota 700  $\mu$ g Pb.l<sup>-1</sup> krvi bola pre stanovenie olova v krvi určujúca z pohľadu nároku na citlivosť a dôkazuschopnosť metódy, pretože podľa všeobecne platných zásad v chemickej analytickej praxi je metóda vyhovujúca, ak jej medza stanoviteľnosti (LOD) neprekročí 10% z limitu ukazovateľa. Na výpočet parametra LOD bola použitá metóda hornej hranice jednostranného pásu spoľahlivosti kalibračnej priamky, tzv. ULA, IUPAC (6). Výpočet je založený na presnosti kalibračnej priamky a využíva reziduálnu štandardnú odchýlku lineárnej regresie a kritickú hodnotu *t*-rozdelenia. Vybrané metrologické parametre používanej metódy (PbB)sú uvedené v Tab. 2.

Tab. 2: Metrologické parametre metódy PbB

	$\mu\text{g Pb.l}^{-1}$ krvi	$\mu\text{mol Pb.l}^{-1}$ krvi
Závazná biologická limitná hodnota	700	3,4
Vykonanie cielenej lekárskej prehliadky	400	1,9
Medza dokázateľnosti, LOD	13	0,06
Medza stanoviteľnosti, LOQ	35	0,18
Rozsah	35 – 700	0,18 - 3,4
Neistota, %	±11,5	

Na zabezpečenie kvality meraní (správnosť a presnosť) sa vykonávala analýza krvi s prídavkom 100  $\mu\text{g/l}$  olova do vzorky krvi pred analýzou. Porovnaním obsahu olova vo vzorke krvi bez prídavku a s prídavkom sa vyhodnotila výťažnosť nájdeného obsahu, pričom za vyhovujúce sa považovali hodnoty výťažnosti v intervale  $(100\pm 25)\%$ , (UCL *upper control limit*, LCL - *low control limit*), ktoré sa zaznamenávali graficky. Graf takéhoto monitorovania je uvedený na Obr. 1.



Obr. 1. Výťažnosť prídavku 100  $\mu\text{g/l}$  olova do krvi

Na preukázanie správnosti stanovenia laboratórium vykonalo analýzy olova v krvi vo vzorkách z medzilaboratórnej porovnávacej skúšky - G-EQUAS 39, 2007 pre toxikologické analýzy v biologických materiáloch, ktorá bola organizovaná Inštitútom a klinikou pre ambulantných pacientov v oblasti klinickej, pracovnej, sociálnej a environmentálnej medicíny na Fridrich-Alexander-University Erlangen-Nuremberg, Nemecko. Namerané hodnoty sú uvedené v Tab.3.

Tab. 3: Výsledky vzoriek z medzilaboratórneho testu

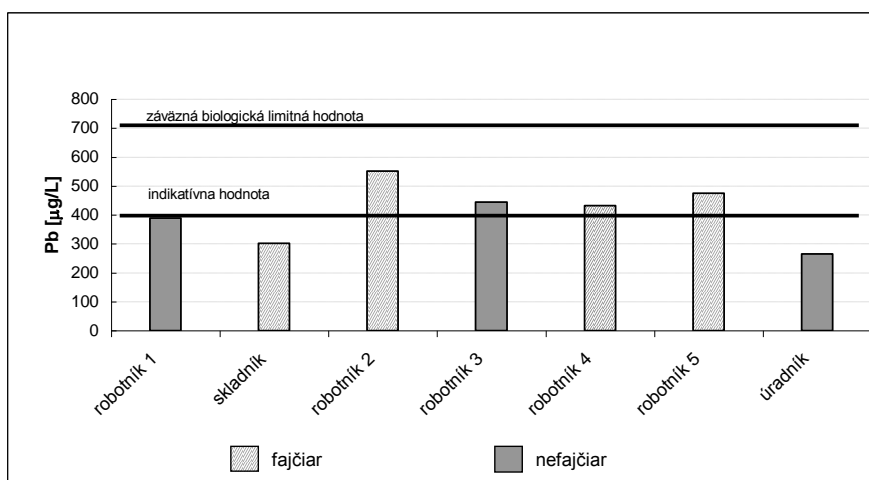
		Referenčná hodnota $\mu\text{g.l}^{-1}$	Tolerančný interval $\mu\text{g.l}^{-1}$	Hodnota RÚVZ BB $\mu\text{g.l}^{-1}$	Odchýlka %
Pb v krvi	Vzorka A	469,1	415,7-522,5	441,2	5,9
	Vzorka B	514,2	463,2-565,2	509,1	1,0

Pri určení neistoty bol použitý postup, podľa ktorého sa využili údaje získané z validácie a zahŕňali významné zdroje neistoty - výtťažnosť metódy, výtťažnosť vzorky, homogenitu a kalibrácie (7,8).

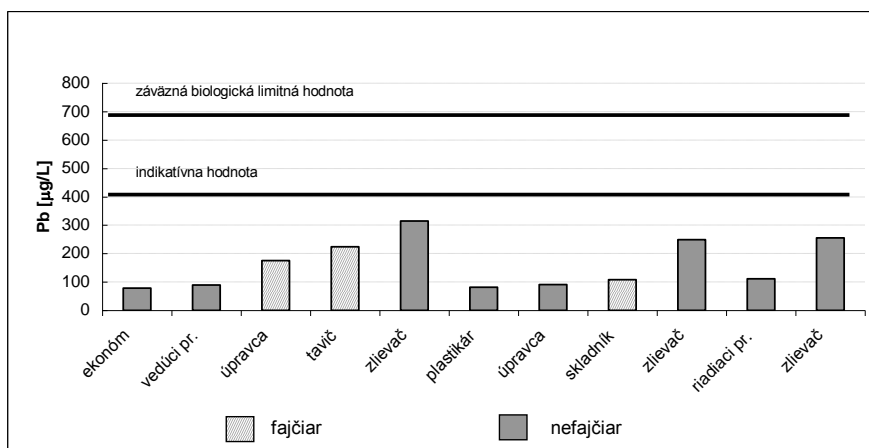
Uvedená metóda (PbB) bola použitá na analýzu olova v krvi u pracovníkov z troch pracovných skupín s rizikom expozície olovu, a to v závode na výrobu a likvidáciu olovených akumulátorov ( $n=7$ ), Obr. 2, pri výrobe vyvažovacích olovených závaží a vyvažovaní kolies nákladných áut ( $n=11$ ), Obr. 3 a pri príprave zmesí a výrobe PVC rúr, ( $n=20$ ) Obr. 4. Niektoré štatistické údaje analýz olova sú uvedené v Tab. 4.

Tab.4: Štatistické údaje analýz olova v krvi

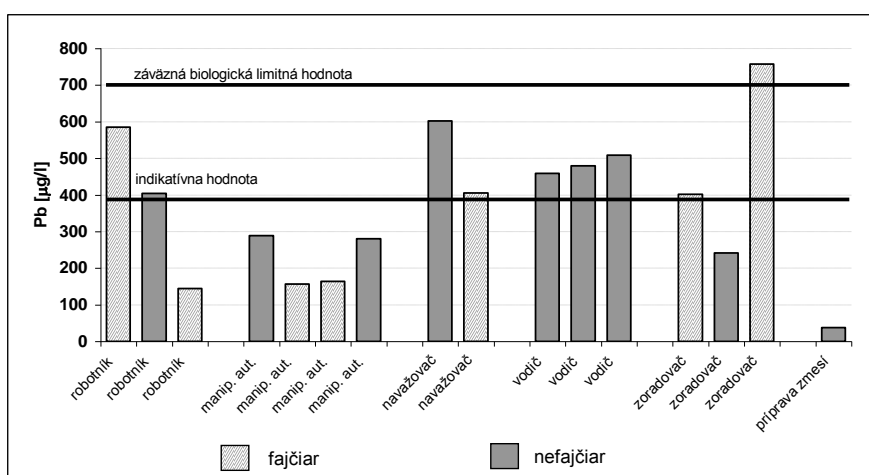
	aritmetický priemer	medián	min.	max.	Počet
	μg Pb/l krvi				n
Závod na likvidáciu olovených akumulátorov	409	432	265	551	7
Výroba vyvažovacích olovených závaží a vyvažovanie kolies	161	136	78	314	11
Príprava zmesí a výroba PVC rúr	397	405	13	757	20



Obr. 2: Závod na likvidáciu olovených akumulátorov



Obr. 3: Výroba vyvažovacích olovených závaží a vyvažovanie kolies



Obr. 4: Príprava zmesí a výroba PVC rúr

Výsledky stanovenia olova v krvi naznačujú, že expozícia olova v pracovnom prostredí je stále závažným problémom. Hladiny olova boli signifikantne vyššie u pracovníkov, ktorí priamo manipulujú s olovenými akumulátormi a olovenými odpadmi, prípadne pri príprave zmesí pri výrobe PVC rúr. Oproti výrobe vyvažovacích olovených závaží (aritmetický priemer 161 µg/l), bol aritmetický priemer obsahu olova v krvi významne vyšší u pracovníkov v závode na likvidáciu olovených akumulátorov (409 µg/l) podobne ako pri príprave zmesí pri výrobe PVC rúr (397 µg/l). V posledne menovanej skupine došlo aj k prekročeniu záväznej biologickej medznej hodnoty (757 µg/l). Na základe zistených hodnôt olova v krvi boli zamestnanci na tomto pracovisku rozdelení do troch skupín. V prvej skupine ostali pracovníci s výsledkami uspokojivými, v druhej skupine dosahovali hodnoty olova v krvi hraničné hodnoty a do tretej skupiny boli zaradení pracovníci, u ktorých bol limit olova prekročený.

Následne boli prijaté opatrenia na zamedzenie rizika expozície olova pri práci. Zamestnanci zaradení do tretej skupiny museli byť bezodkladne preradení na pracovisko, kde nebudú prichádzať do styku s olovom. U zamestnancov zaradených v druhej a tretej skupine bola nariadená opakovaná lekárska prehliadka. Mali byť preukázateľne poučení na dodržiavanie základnej osobnej hygieny, správnej životosprávy, obmedzenie fajčenia a obmedzenia konzumácie alkoholických nápojov. Zamestnanci boli upozornení na používanie predpísaných a pridelených osobných ochranných pracovných pomôcok (OOPP – používanie respirátorov a pracovného odevu). Na pracovisku bolo nariadené

zabezpečiť pravidelné vysávanie prašných podielov, vykonanie kontroly funkčnosti a účinnosti odsávacích zariadení a vybavenie kontajnerov vhodným krytom na zamedzenie uvoľňovania prachových častíc.

## Záver

Zdá sa, že v niektorých prevádzkach pretrváva nebezpečenstvo z expozície olovu a pracovníci sú vystavení riziku nepriaznivého účinku tohto toxického prvku. Súčasne však, pracovná expozícia olovu nezávisí len na jeho koncentrácii v pracovnom prostredí, ale aj na osobnej hygiene, návykoch a disciplíne zamestnancov. Pri predchádzaní riziku otráv olovom sú dôležité preventívne opatrenia, ktoré zahŕňajú výchovu pracovníkov a ich dôkladné poučenie o rizikách a dodržiavaní hygienických opatrení. Rovnako dôležité sú lekárske prehliadky pracovníkov. Sekundárna prevencia spočíva v zabránení vzniku opakovaných otráv a skvalitňovanie pracovných podmienok, ktoré môžu ireverzibilne poškodiť organizmus. Zistené výsledky dokazujú, že problematika sledovania olova v krvi ostáva naďalej aktuálnou otázkou a zároveň nabádajú orgány na ochranu zdravia k bdelosti a ich úzkej spolupráci v záujme zachovania zdravia zamestnancov a skvalitňovania životných a pracovných podmienok.

## Literatúra

1. *Inorganic lead*. World Health Organisation, Geneva, IPCS Environmental health criteria 165, 1995.
2. <http://www.medinfo.sk/>
3. Morton, S.: *Lead in whole blood*. Atom. Spectr., 2000, 12, 5, 24-28.
4. Liang, L.: *The Use of Graphite Furnace AAS for the Determination of Al, Fe, Pb, Cd, and Cd in Biological Materials: Dissertation*. University of Antwerp, Belgium, 1991, 81-93.
5. *Nariadenie vlády č. 355/2006 Zb. Nariadenie vlády Slovenskej republiky o ochrane zamestnancov pred rizikami súvisiacimi s expozíciou chemickým faktorom pri práci.*
6. Mocák, J., Bond, A. M., Mitchell, S. and Schollary, G.: *A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques*. Pure & Appl.Chem. 1997, 69, 297-328.
7. Armishaw, P.: *Estimating measurement uncertainty in the afternoon. A case study in the practical application of measurement uncertainty*. Accred. Qual. Assur., 2003, 8, 218-224.
8. Borošová, D., Klöslová, Z.: *Estimating uncertainty and lead quality determination in blood in the occupational exposure*. Transactions of the Universities of Košice, 2006, 2-3, 1-7.