

ارزشیابی میزان مواجهه تنفسی کارگران در معرض هیدروژن فلوراید به دو

روش یون سلکتیو و اسپکتروفتومتری در صنعت UCF اصفهان

دکتر سیامک پورعبدیان^۱، لیلا تاجیک^۲، مهندس ریسمانچیان^۳، دکتر عبد الرحمان بهرامی^۴،
مهندس صولت ثنا^۵، دکتر فرهاد گلغام^۶، مهدی جمشیدی راستانی^۷، مهندس اکبر حسن زاده^۸

آدرس مکاتبه:

تاریخ پذیرش: ۸۷/۶/۳

تاریخ دریافت: ۸۷/۴/۱

خلاصه

مقدمه: هیدروژن فلوراید کاربردهای زیادی در صنایع شیشه، ساختن لامپ های فلورسان، سرامیک سازی، جدا کردن ایزوتوپهای اورانیوم دارد و می تواند عوارضی از قبیل تحریک غشاهای مخاطی چشم ها، بینی و گلو، ادم ریوی، احتقان بینی و برونشیت ایجاد کند. بدین منظور تعیین مقدار این گاز در هوای تنفسی کارگران، مقایسه با میزان استاندارد و همچنین معرفی روشی آسان و مقرون به صرفه برای تعیین غلظت آن از اهداف این پژوهش بود.

مواد و روش کار: در این مطالعه ۲۲ نمونه هوا توسط روش NIOSH 7902 از منطقه تنفسی کارگران گرفته شد و با مقدار مجاز مواجهه مقایسه شد. همچنین تمام نمونه های جمع آوری شده به طور همزمان توسط دو روش اسپکتروفتومتری و با استفاده از معرف زیر کونیوم اریو کروم سیانین R و روش یون سلکتیو قرائت شدند و نتایج دو روش با هم مقایسه شد.

نتایج: میانگین غلظت فلوراید هوای تنفسی کارگران توسط روش یون سلکتیو ۰/۱۷۲ ppm و توسط روش اسپکتروفتومتری ۰/۱۷۶ ppm بود، که مقایسه این میزان با مقدار مجاز مواجهه (۳ ppm)، اختلاف معنی داری را نشان داد. ($p < 0.001$). همچنین مقایسه میانگین بدست آمده توسط آزمون t زوج برای دو روش اسپکتروفتومتری و یون سلکتیو اختلاف معنی داری را نشان نداد. ($p = 0.55$)

همبستگی پیرسون، رابطه مستقیم قوی بین مقادیر یون سلکتیو و اسپکتروفتومتری نشان داد. ($r = 0.994$) و ($p < 0.001$)

بحث: نتایج این پژوهش نشان داد که میانگین غلظت فلوراید هوای تنفسی کارگران از حد مجاز تعیین شده توسط NIOSH بطور معنی دار کمتر بود ($P < 0.001$) و این موضوع گواهی این مطلب است که اقدامات کنترلی موجود در صنعت مناسب می باشد. مقایسه میانگین های دو روش با آزمون t زوج اختلاف معنی داری را نشان نداد ($p = 0.55$) که این موضوع نشان دهنده همخوانی این دو روش با یکدیگر می باشند. همچنین آزمون همبستگی پیرسون رابطه مستقیم قوی را بین این دو روش نشان داد ($r = 0.994$ و $p < 0.001$) که با توجه به رابطه قوی امکان اندازه گیری فلوتور با روش اسپکتروفتومتری توسط معرف زیر کونیوم اریو کروم سیانین R وبا دقت بالا وجود دارد.

کلید واژه: هیدروژن فلوراید، یون سلکتیو، اسپکتروفتومتری

-
- ۱- عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان - دانشکده بهداشت - تلفن: ۰۹۱۳۱۰۰۸۵۹۹ - pourabdian@hlth.mui.ac.ir
 - ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد - دانشکده بهداشت - گروه بهداشت حرفه ای - تلفن ۰۹۱۲۴۳۰۵۶۰۱
 - ۳- عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان - دانشکده بهداشت - تلفن: ۰۹۱۳۳۱۴۷۲۳۷
 - ۴- عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی همدان - دانشکده بهداشت - ۰۹۱۸ ۸۱۲۴۶۷۵
 - ۵- مدیر عامل شرکت UCF اصفهان
 - ۶- مدیر واحد طب کار شرکت UCF اصفهان
 - ۷- کارشناس بهداشت حرفه ای - کارشناس بهداشت حرفه ای شرکت UCF
 - ۸- عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان - دانشکده بهداشت - تلفن: ۰۳۱۱-۷۹۲۲۷۷۲

مقدمه

Brown برای بررسی ریسک سلامتی ناشی از مواجهه شغلی با فلوراید گازی، میزان فلوراید هوا را در واحد آلکیلاسیون گازولین موتور تعیین کرد، که غلظت فلوراید هوا به طور معنی داری کمتر از حد استاندارد مواجهه بود [۱].

Seixas و همکارانش مطالعه ای بر روی ذوب کاران آلومینیوم انجام دادند بدین منظور میزان فلوراید هوا را اندازه گیری کردند که این میزان 0.7 mg/m^3 گزارش شد که این امر را ناشی از اقدامات کنترلی مناسب توسط صنعت دانستند [۲].

Ananya Sen و همکارانش به منظور طراحی و آزمایش وسیله ای کم هزینه برای تخمین میزان آب آشامیدنی از روشهای رنگ سنجی استفاده کردند که نتایج بدست آمده توسط آنها با روش یون سلکتیو همخوانی خوبی را نشان داد [۳].

در مطالعه دیگری که توسط Jvan A. Arancibia و همکارانش در تعیین فلوراید آبهای زیرزمینی انجام شد فلوراید نمونه های آب با روش اسپکتروفتومتری مشخص شد و در نهایت با روش یون سلکتیو مقایسه شدند که آنالیز آماری هیچ تفاوت چشمگیری مهمی را بین میانگین داده ها نشان نداد [۴].

هیدروژن فلوراید گازی است بی رنگ با بوی قوی و محرک که در دمای کمتر از $19/5 \text{ C}$ یک مایع فرار با قدرت انتشار بالا و اثرات زیان آور متعدد می باشد. هیدروژن فلوراید به عنوان یک ماده تقریباً پایدار در اتمسفر شناخته شده که نیمه عمر تخمینی آن تقریباً ۱ تا ۵ روز است [۵].

این گاز کاربردهای زیادی در صنایع شیشه، ساختن لامپ های فلورسان، کودسازی، سرامیک سازی، تهیه آلومینیوم، تهیه بنزین با اکتان بالا، تولید ترکیبات آلی و غیر فلورین مثل فلورایدها، پلاستیکها، قلمزنی بر روی شیشه، جدا کردن و برداشتن شن و ذرات سیلیس در ریخته گری های فلزات، به عنوان حشره کشها، جدا کردن ایزوتوپهای اورانیوم و لعاب کاری و... دارد [۶ و ۷ و ۸ و ۹].

از جمله عوارض ناشی از مواجهه شغلی با هیدروژن فلوراید می توان به تحریک غشاهای مخاطی چشم ها، بینی و گلو، سوختگی چشم و پوست، ادم ریوی، احتقان بینی و برونشیت و خونریزی و مشکلات

سینوسی اشاره کرد [۸ و ۹].

استنشاق غلظتهای زیاد آن باعث اسپاسم و ادم ریوی، علائم معدی و رودی، زخم شدن مخاطها و سوختگی پوستی می شود [۷ و ۹].

این گاز قابلیت تجمع در استخوان دارد و جذب زیاد آن باعث استئوپورز میشود که از اثرات مزمن مواجهه می

باشد [۶]. فلوراید استنشاق شده تقریباً بطور کامل و با سرعت از طریق مجاری تنفسی ریه جذب خون می شود. محل اصلی جذب فلوراید در انسان معده است. جذب فلوراید رابطه مستقیم با حلالیت آن دارد [۱۰].

با توجه به اثرات زیان آور ذکر شده و خصوصیات خاص ماده مبنی بر فرار بودن و قدرت انتشار بالای آن و نظر به اینکه متداولترین روش ارزشیابی میزان مواجهه کارکنان با آلاینده های شیمیایی محیط کار اندازه گیری آن آلاینده در هواست و از سویی دیگر با توجه به اینکه کارگران صنعت فراوری اورانیوم (UCF) یکی از گروههای شغلی در معرض هیدروژن فلوراید می باشند این سؤال مطرح می شود که میزان مواجهه کارگران با گاز هیدروژن فلوراید چقدر می باشد؟

دیگر اینکه روش استاندارد معرفی شده توسط سازمان NIOSH و OSHA برای آنالیز و تعیین مقدار HF روش یون سلکتیو می باشد که به علت هزینه بالای این دستگاه، نیاز به اپراتوری متخصص برای کار با دستگاه، عدم دسترسی آسان در همه مکانها در مقایسه با روش اسپکتروفتومتری که روشی دقیق، ساده، کم هزینه و در دسترس تر برای تعیین مقدار مواد می باشد امکان تعیین مقدار فلوراید با روش اسپکتروفتومتری و دقت و صحت آن بررسی شد.

هدف از این پژوهش تعیین میانگین غلظت فلوراید هوای تنفسی کارگران مواجه با هیدروژن فلوراید و مقایسه با مقدار مجاز مواجهه و همچنین مقایسه روش اسپکتروفتومتری در تعیین غلظت فلوراید هوا با روش استاندارد یون سلکتیو بود. لذا در این طرح میزان مواجهه کارگران با HF با دو روش اسپکتروفتومتری و یون سلکتیو انجام شد و در نهایت دو روش با هم مقایسه شد.

مواد و روشها

این مطالعه مقطعی و از نوع توصیفی - تحلیلی بود. در این مطالعه ۲۲ نمونه هوا از منطقه تنفسی کارگران در معرض تماس با گاز هیدروژن

جدول ۱: نتایج آنالیز فلوراید هوای تنفسی با دو روش یون سلکتیو و اسپکتروفتومتری

اسپکتروفتومتری PPM	یون سلکتیو PPM
۰/۰۴۱	۰/۰۴۲
۰/۰۲۶	۰/۰۲۲
۰/۹۱۴	۰/۹۸۲
۰/۳۱۳	۰/۳۳۲
۰/۳۱۸	۰/۲۹۴
۰/۰۹۵	۰/۰۷۷
۰/۲۳۷	۰/۲۶۸
۰/۰۰۶	۰/۰۰۴
۰/۰۰۶	۰/۰۰۵
۰/۰۰۶	۰/۰۰۶
۰/۶۱۱	۰/۶۲۲
۰/۰۳۷	۰/۰۳۳
۰/۰۱	۰/۰۰۹
۰/۰۱۶	۰/۰۱۴
۰/۰۱	۰/۰۱
۰/۱	۰/۰۹۶
۰/۰۶۹	۰/۰۷
۰/۰۳۸	۰/۰۲۷
۰/۰۰۶	۰/۰۰۴
۰/۵۲۹	۰/۵
۰/۰۸۲	۰/۰۷۱
۰/۴	۰/۳

و برای مقایسه نتایج غلظتهای فلوراید در هوا از آزمون t مقایسه با عدد ثابت انجام شد که نتایج این آزمون اختلاف معنی داری را با مقدار مجاز مواجهه ۳ ppm نشان داد ($p < 0.001$) [۱۱ و ۱۵].

برای مقایسه میانگین‌های قرائت شده توسط دو دستگاه اسپکتروفتومتری و الکتروود و یون انتخابی (ISE) از آزمون t زوج استفاده شد که این آزمون اختلاف معنی داری بین میانگین‌های دو گروه را نشان نداد. ($p = 0.55$)

نتایج آزمون همبستگی پیرسون نشان می‌دهد که رابطه مستقیم قوی بین مقادیر الکتروود و یون انتخابی (ISE) و اسپکتروفتومتری وجود دارد. ($r = 0.994$ و $p < 0.001$)

فلوراید گرفته شد. تعداد نمونه‌ها با ضریب اطمینان ۹۵٪ و ضریب توان آزمون ۸۰٪ مشخص شد. به منظور تعیین غلظت فلوراید هوا در منطقه تنفسی کارگران مواجهه با HF از روش NIOSH 7902 استفاده شد [۱۱].

در این روش، نمونه برداری از هیدروژن فلوراید با استفاده از پد سلولزی آغشته به ماده شیمیایی Fixative، پمپ نمونه برداری فردی SKC 224 - EX در دبی ۲ lit/min انجام شد. استخراج فلوراید توسط ۲۵ CC آب دی یونیزه و به مدت یک ساعت صورت گرفت. نمونه های استخراج شده به دو قسمت تقسیم شدند یک قسمت توسط دستگاه الکتروود و یون انتخابی (ISE) مدل JENWAY و بخش دیگر با افزودن معرف زیرکونیوم اریو سیانین R و توسط دستگاه اسپکتروفتومتری مدل BUSH & LOMB و در طول موج ۵۴۵ نانومتر تعیین مقدار شدند [۱۲ و ۱۳].

سپس با توجه به مدت زمان نمونه برداری غلظت واقعی محاسبه شد و در دما و فشار استاندارد تصحیح شد. با توجه به اینکه افراد در معرض غلظتهای متفاوتی از فلوراید در طول زمان کاری قرار داشتند، برای ارزشیابی میزان فلوراید هوای تنفسی از TLV_TWA پیشنهادی از سوی ACGIH استفاده شد [۱۴].

به منظور ارزشیابی روش تجزیه فلوراید هوا از روش بازیافت یا (spiked sample) استفاده شد، که در این روش مقادیر مشخصی از محلول فلوراید سدیم به پد آغشته افزوده و سپس با آب دی یونیزه استخراج شد و در نهایت مانند آنالیز نمونه ها با دو دستگاه الکتروود و یون انتخابی (ISE) و اسپکتروفتومتری میزان فلوراید بدست آمد که با داشتن مقدار واقعی و مقدار بدست آمده میزان بازیافت محاسبه شد.

آنالیز آماری اطلاعات با استفاده از نرم افزار SPSS. 11 و آزمون های مقایسه میانگین با مقادیر ثابت، مقایسه میانگین در یک گروه، همبستگی پیرسون و رگرسیون خطی صورت گرفت.

نتایج

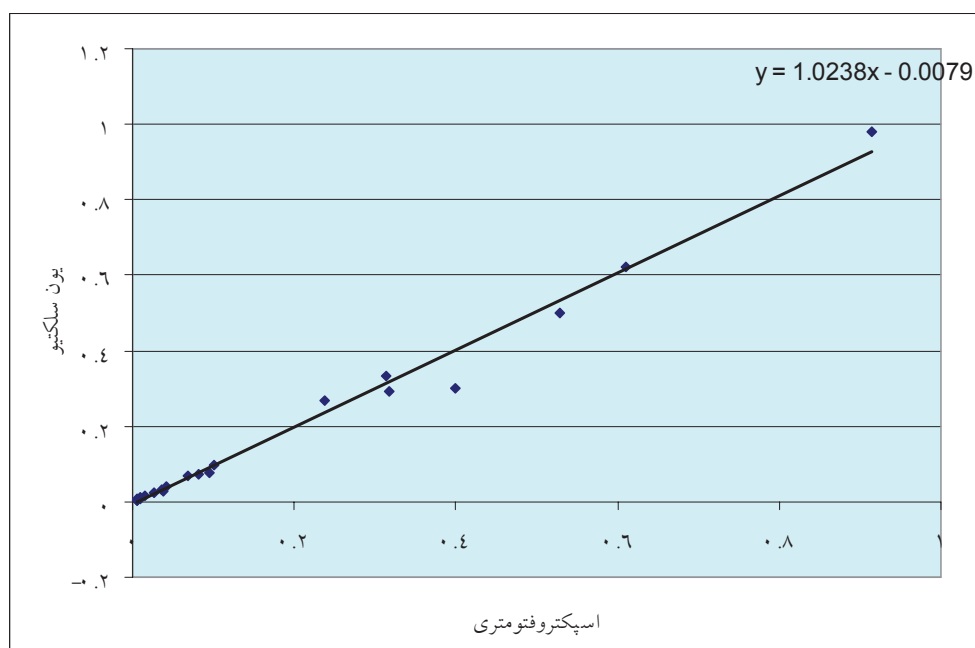
نتایج مربوط به میزان فلوراید هوای تنفسی کارگران مواجهه با HF با دو روش الکتروود و یون انتخابی (ISE) و اسپکتروفتومتری، میانگین، حداقل و حداکثر غلظتها در جداول ۱ و ۲ آمده است.

جدول ۲: نتایج آنالیز فلوراید هوای تنفسی با دو روش الکتروود و یون انتخابی (ISE) و اسپکتروفتومتری

نام دستگاه	تعداد نمونه	حداقل ppm	حداکثر ppm	میانگین ppm	انحراف معیار
یون سلکتیو	۲۲	۰/۰۰۴	۰/۹۸۲	۰/۱۷۲	۰/۲۵۲
اسپکتروفتومتری	۲۲	۰/۰۰۶	۰/۹۱۴	۰/۱۷۶	۰/۲۴۵

جدول ۳: نتایج اندازه گیری فلوراید هوای تنفسی در افراد مورد مطالعه بر حسب محل کار

محل کار	تعداد نمونه	نام دستگاه	حداقل ppm	حداکثر ppm	میانگین ppm	انحراف معیار
واحد تولید UF4	۸	یون سلکتیو	۰/۰۰۶	۰/۹۸۲	۰/۲۹۳	۰/۳۰۴
		اسپکتروفتومتری	۰/۰۰۶	۰/۹۱۴	۰/۲۹۵	۰/۲۸۶
واحد تولید UF6	۱۴	یون سلکتیو	۰/۰۰۴	۰/۶۲۲	۰/۱۰۳	۰/۱۹۷
		اسپکتروفتومتری	۰/۰۰۶	۰/۶۱۱	۰/۱۰۸	۰/۱۹۸



نمودار ۱: منحنی رگرسیون روش الکتروود و یون انتخابی و اسپکتروفتومتری

بحث

نتایج این پژوهش نشان داد که مقایسه میانگین غلظت فلوراید هوای تنفسی کارگران از مقدار مجاز تعیین شده توسط انسیتو ملی بهداشت و ایمنی شغلی آمریکا (NIOSH) بطور معنی دار کمتر بود ($P < 0.001$) و این موضوع گواه این مطلب است اقدامات کنترلی موجود در صنعت مناسب می باشد.

در نمونه های آنالیز شده توسط دو دستگاه اسپکتروفتومتری و الکتروود و یون انتخابی (ISE) مقایسه میانگین های دو روش با آزمون t زوج اختلاف معنی داری را نشان ندادند ($p = 0.55$) که این موضوع نشان دهنده همخوانی این دو روش با یکدیگر می باشند. همچنین آزمون همبستگی پیرسون رابطه مستقیم قوی را بین این دو روش نشان داد ($r = 0.994$ و $p < 0.001$) که با توجه به رابطه قوی امکان اندازه گیری فلوراید با روش اسپکتروفتومتری توسط معرف زیرکونیوم اریو کروم سیانین R و با دقت بالا وجود دارد.

با توجه به ارزشیابی دو روش و تعیین دقت و صحت روشهای فوق روش اسپکتروفتومتری در غلظتهای پایین تر از $1/4 \mu\text{lit}$ و همچنین در صناعی که مداخله گرهایی چون آهن و آلومینیوم ... وجود دارد بهتر از روش الکتروود و یون انتخابی (ISE) می باشد لذا پیشنهاد می شود در مکان هایی که امکان کنترل این عوامل مداخله گر مشکل می باشد از روش اسپکتروفتومتری استفاده شود.

نتایج مطالعه Noah s. Seixas میزان هیدروژن فلوراید در هوا را 0.7 mg/m^3 گزارش کرد که از میزان استاندارد کمتر می باشد [۲]. در مطالعه ای دیگر توسط melcolm Brown میزان هیدروژن فلوراید را در هوای واحد الکیلاسیون بنزین موتور 0.019 mg/m^3 گزارش کردند [۱]. نتیجه مطالعه Kono K و همکارانش بر روی هیدروژن فلوراید هوا هم نشان داد که این میزان رنجی بین ppm $0.16 - 0.6$ داشت [۱۶]. در تمام مطالعات فوق پایین تر بودن غلظت از حد استاندارد را ناشی از اقدامات کنترلی مناسب از سوی صنعت دانستند که در صنعت UCF اصفهان هم به دلیل کنترلهای مناسب این مقدار بسیار کم تر از حد استاندارد بدست آمد.

در مطالعه ای که توسط Ananya sen و همکارانش و Jvan A. Arancibia و همکارانش بر روی تعیین مقدار فلوراید در

آب آشامیدنی انجام شد، غلظتهای بدست آمده توسط دو روش اسپکتروفتومتری و الکتروود و یون انتخابی (ISE) همخوانی خوبی با یکدیگر داشتند تایید کننده نتایج مطالعه حاضر می باشد [۳ و ۴]. بنابر نتایج این مطالعه پیشنهاد می شود که در تعیین مقدار فلوراید هوای تنفسی از معرفهای دیگری بجز معرف اریو کروم سیانین R استفاده شود و نتایج آنها با هم و با روش الکتروود و یون انتخابی (ISE) مقایسه شود تا در تعیین مقدار فلوراید روشی که ساده تر و دقت بیشتری دارد بکار گرفته شود.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از حمایت مالی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اصفهان و همکاری صنعت UCF اصفهان که نهایت همکاری را در انجام این پژوهش نموده تشکر و قدردانی می گردد.

منابع:

- 1- Brown MJ. Fluoride exposure from hydrofluoric acid in a motor gasoline alkylation unit. Am Hyg Assoc J. 1985; 46(11): 662-9.
- 2- Seixas NS, Cohen M, et al. urinary fluoride as an exposure index in aluminum smelting. AIHA J. 2000; 61(1): 89-94.
- 3- Ananya Sen, K.Kesava Rao, et al. A low cast device for the estimation of fluoride in drinking water. 1997
- 4- Juan A. Arancibia, Anabel Rullo, et al. Fast spectrophotometric determination of fluoride in ground waters by flow injection using partial least-squares calibration. Acta. 2004; 512
- 5- Standards Development Branch ontrario Ministry of the Environment. Ontario Air standards for Hydrogen Fluoride. June 2005: 2-8.
- 6- Hanmlton and hard's Industrial Toxicology FiFth Edition laura De young 1998, 183-185.
- 7- Cloria J. Hathaway. Nick H. proctor. James P.

Hvghes chemical Hazards of the work place Fourth Edition VAN NOSTRAND REINHOLD 347-348.

8- Randall. C. Baselt Biological monitoring methods for industrial chemical thrid Edition, chemical Toxicology Institute, 1997-184-187.

9- Marshall sotting hand book toxic and hazardous chemicals Noyes publication 378-379.

۱۰- منصوری، مریم. تعیین مقادیر کم آلومینیوم و فلوراید به روش سییتیکی، اسپکتروفلوریمتری با استفاده از معرف مورین، پایان نامه کارشناسی ارشد.

11- NIOSH manual of analytical methods (1994) Fluorides, aerosol and gas by ISE Method 7902

12- Atmospheric Analysis occupational health and safety protective clothing. Annual book of Astm standards. Volume 11.03.1997

۱۳- حسن زاده مرد، نورالدین حبیبی- تجزیه شیمیایی مواد و محصولات معدنی به روشهای کلیمتری و اسپکتروفوتومتری، انتشارات دانشگاه تهران، ص ۳۰۰-۲۹۷، ۱۳۵۹

14- American Conference Governmental Industrial Hygiene, Threshold Limit Value for chemical substances and physical agents biological exposure indices,ACGIH,Cincinnati,2002

15- Occupational safety & health Administration. Fluoride (F and HF) in workplace atmospheres. 1991. Method no: ID-110.

16- Kono K, et al , unire , serum and hair monitoring of hydroflouric acid workers , Int Arch occup Environ Health , 1993, 65(1), 95-8.