

Irena RUTKIEWICZ^{1*} i Jacek NAMIEŚNIK¹

MOCZ JAKO ŹRÓDŁO INFORMACJI O NARAŻENIU ZAWODOWYM NA METALE

URINE AS A SOURCE OF INFORMATION ON OCCUPATIONAL EXPOSURE TO METALS - A REVIEW

Abstrakt: Przedstawiono możliwości wykorzystywania próbek moczu ludzkiego jako materiału do uzyskania danych o narażeniu zawodowym na metale. Szczególną uwagę zwrócono na:

- techniki izolacji i wzbogacania metali oraz ich metabolitów z próbek moczu,
- techniki oznaczania metali w otrzymanywanych ekstraktach,
- zebranie informacji literaturowych o stężeniach metali w próbkach moczu od pracowników narażonych na toksyczne działanie metali w środowisku pracy.

Słowa kluczowe: mocz, metale, przygotowanie i przechowywanie próbek, narażenie zawodowe

Wstęp

Wzrost antropopresji, w tym także działalności przemysłowej, związany jest między innymi z ekspozycją na metale w środowisku pracy. Co prawda, przy tego typu narażeniach przypadki ostрых zatruc należą do rzadkości, natomiast zatrucia przewlekłe występują już znacznie częściej.

Metale są szeroko rozpowszechnione w środowisku życia i pracy człowieka. Występują wśród nich zarówno pierwiastki niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmu, tak zwane mikroelementy (np. Zn, Cu, Fe), jak i metale, które nie są niezbędne dla procesów życiowych człowieka (np. Cd, Hg, Pb). Pobranie przez organizm zarówno tych ostatnich, jak i zbyt dużych dawek metali z grupy mikroelementów może stanowić poważne zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka. Zagrożenie związane jest nie tylko z toksycznymi właściwościami metali, ale także z ich zdolnością do bioakumulacji w tkankach i narządach organizmów żywych [1].

Najbardziej narażone na toksyczne działanie metali są osoby zatrudnione w zakładach różnych gałęzi przemysłu chemicznego (garbarstwo, produkcja chemii gospodar-

¹ Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, tel. 058 347 21 10, fax 058 347 26 94

* Autor do korespondencji: email: irka26@wp.pl

czej, preparatów ochrony roślin, tworzyw sztucznych oraz wyrobów gumowych, produkcja farb, rozpuszczalników i lakierów) oraz przemysłu petrochemicznego, przemysłu celulozowo-papierniczego, przemysłu nawozów sztucznych i przemysłu metalurgicznego (żelaza oraz metali nieżelaznych), ponadto przemysłu elektrotechnicznego, produkcji lamp i urządzeń pomiarowych, elektrowni energetyki zawodowej [2].

Metale są odpowiedzialne za występowanie wielu chorób zawodowych. Powodują one między innymi:

- ~ choroby dróg oddechowych (np. nikiel - nowotwory złośliwe zatok przynosowych i płuc, chrom - nowotwór krtani, arsen - nowotwory złośliwe zatok przynosowych i krtani),
- ~ choroby skóry (np. Ni, Co, Hg, As),
- ~ choroby układu pokarmowego (np. Cr, Zn, Ni, Pb) [3, 4].

W praktyce do oceny narażenia zawodowego korzysta się z monitoringu stężeń substancji toksycznych w atmosferze na stanowisku pracy. Jednak oznaczanie tych substancji w powietrzu nie jest najlepszym rozwiązaniem, gdy chodzi o określenie narażenia pracowników na toksyczne działanie metali znajdujących się w powietrzu. Jako podstawowe wady tego podejścia można wymienić:

- różne drogi wchłaniania trucizn pochodzenia przemysłowego (nie tylko poprzez drogi oddechowe, ale również przez skórę i drogę pokarmową),
- zróżnicowane narażenie ze względu na mobilność pracowników w trakcie wykonywania pracy (w ciągu danej zmiany),
- zróżnicowane intensywności wchłaniania substancji toksycznych wynikające ze zmian wysiłku w różnych porach dnia roboczego,
- nieprzestrzeganie przez pracowników przepisów odnoszących się do używania środków ochrony osobistej oraz innych zasad bezpieczeństwa i higieny pracy.

Drugie podejście związane jest z wykorzystaniem wyników analizy próbek odpowiednich płynów biologicznych jako źródło informacji o rodzaju i intensywności narażenia. W tym przypadku przedmiotem zainteresowania są odpowiednie biomarkery, których występowanie i ilość (stężenie) świadczy o stopniu ekspozycji. Biomarkery ekspozycji są wykorzystane do potwierdzenia wystąpienia narażenia na poszczególne substancje oraz do oceny reaktywnych postaci tych substancji docierających do docelowych tkanek lub komórek, organelli lub makromolekuł [4]. Z analitycznego punktu widzenia szczególnie cenne są biomarkery swoiste dla określonej trucizny i występujące w łatwo dostępnym materiale biologicznym, jak: mocz, ślina, krew, powietrze wydychane.

Monitoring metali w moczu wzbudza szerokie zainteresowanie z uwagi na możliwość ustalenia ich wpływu na procesy biologiczne zachodzące w organizmie. Mocz jest ponadto użytecznym wskaźnikiem narażenia na metale ze względu na fakt, że z moczem wydalana jest zdecydowana większość metali, jaka dostała się do organizmu [5].

W literaturze można znaleźć publikacje o charakterze prac przeglądowych poświęcone takim zagadnieniom, jak:

- biomonitoring wykorzystujący badania analityczne próbek płynów biologicznych oraz tkanek i narządów organizmu człowieka [6],
- zapewnienie jakości w badaniach monitoringu biologicznego podczas ekspozycji zawodowej i środowiskowej [7],
- metale o działaniu rakotwórczym dla ludzi [3].

Tabela 1

Charakterystyka wybranych metali i metaloidów, które stwarzają największe zagrożenia dla zdrowia pracowników narażonych na toksyczne działanie tych pierwiastków [4, 8, 9]

Metale	Narażenie zawodowe	Działanie toksyczne	Biomarker ekspozycji (metabolit) wykryty w moczu	Wartości liczbowe parametrów NDS i DSB
Arsen	<ul style="list-style-type: none"> • produkcja pestycydów, szkła, mikroprocesorów, barwników, chemicznych środków bojowych • w garbarstwie, rolnictwie, leśnictwie • w hutach metali kolorowych • przy impregnacji drewna 	<ul style="list-style-type: none"> • zmiany skóry i błon śluzowych • uszkodzenie nerwów obwodowych (polineuropatia) • uszkodzenie naczyń krwionośnych • nowotwory układu oddechowego, skóry, pęcherza, nerek, wątroby • rakotwórczy kat. 1 	<ul style="list-style-type: none"> • arsen nieorganiczny (As-i) • kwas metyloarsenowy (MMA) • kwas dimetyloarsenowy (DMA) 	<ul style="list-style-type: none"> • NDS: 0,05 mg/m³ • DSB: 35 µg/dm³ w przeliczeniu na średnią gęstość moczu 1,024 g/cm³
Chrom	<ul style="list-style-type: none"> • produkcja barwników, garbników, cementu, chromianów • w galwanizacji 	<ul style="list-style-type: none"> • zaburzenia układu oddechowego • zmiany skórne • zaburzenia przewodzenia pokarmowego • działanie mutagenne, embriotoksyczne i teratogenne • rakotwórczy kat. 1 	<ul style="list-style-type: none"> • Cr 	<ul style="list-style-type: none"> • NDS: chromiany: Cr(VI): 0,1 mg/m³ Cr(III): 0,5 mg/m³ • DSB: 30 µg/g kreatyniny
Cynk	<ul style="list-style-type: none"> • w hutach cynku • produkcja mosiądzu, urządzeń elektrycznych, barwników, farb • przy wytapianiu i w galwanizacji • w przemyśle poligraficznym, okrętowym, gumowym, kosmetycznym, tekstylnym, papierniczym, ceramicznym 	<ul style="list-style-type: none"> • zaburzenia w układzie krwionośnym • zaburzenia psychiczne • zapalenie płuc, leukocytoza • uszkodzenie nerek • zaburzenie w układzie trawienia 	<ul style="list-style-type: none"> • Zn 	<ul style="list-style-type: none"> • NDS: 5 mg/m³ • DSB: brak ustalonej wartości



Metale	Narażenie zawodowe	Działanie toksyczne	Biomarker ekspozycji (metabolit) wykryty w moczu	Wartości liczbowe parametrów NDS i DSB
Glin	<ul style="list-style-type: none"> w przemyśle kosmetycznym, chemicznym w lecznictwie produkcja naczyń kuchennych, aparatury chemicznej, elektrycznych linii przewodowych, stopów 	<ul style="list-style-type: none"> zaburzenia układu oddechowego (bronchopneumopatia, pylica) zaburzenia w układzie krwionośnym 	<ul style="list-style-type: none"> Al 	<ul style="list-style-type: none"> NDS: 1,5 mg/m³ DSB: brak ustalonej wartości
Kadm	<ul style="list-style-type: none"> produkcja stopów miedzi, akumulatorów w hutach cynku, galwanizacji stali, w spawalnictwie 	<ul style="list-style-type: none"> uszkodzenie układu oddechowego uszkodzenie czynności nerek uszkodzenie układu kostnego rakotwórczy kat. I 	<ul style="list-style-type: none"> Cd w formie związanej z mataloiną 	<ul style="list-style-type: none"> NDS: 0,01 mg Cd/m³ DSB: 5 µg /g kreatyniny
Kobalt	<ul style="list-style-type: none"> produkcja stopów, elektrycznych grzejnych drutów, taśm do pieców elektrycznych 	<ul style="list-style-type: none"> uszkodzenie dróg oddechowych niewydolność układu oddechowego uszkodzenie mięśnia sercowego, obniżenie ciśnienia krwi, anemia upośledzenie funkcji tarczycy 	<ul style="list-style-type: none"> Co 	<ul style="list-style-type: none"> NDS: 0,05 mg/m³ DSB: brak ustalonej wartości
Mangan	<ul style="list-style-type: none"> w przemyśle metalurgicznym, w przemyśle chemicznym, ceramicznym, włókienniczym produkcja wyrobów elektrochemicznych, barwników, preparatów do ochrony roślin, nawozów sztucznych w górnictwie rud manganowych, w hutnictwie przy odlewaniu i rafinacji 	<ul style="list-style-type: none"> manganowe zapalenie płuc uszkodzenie układu nerwowego uszkodzenie mięszu wątrobowego choroba Basedowa zmiany patologiczne we krwi 	<ul style="list-style-type: none"> Mn 	<ul style="list-style-type: none"> NDS: 0,3 mg/m³ DSB: brak ustalonej wartości
Miedź	<ul style="list-style-type: none"> w przemyśle elektrycznym produkcja stopów, środków owadobójczych i grzybobójczych impregnacja drewna 	<ul style="list-style-type: none"> uszkodzenie czynności wątroby choroby skóry zapalenie spojówek podrażnienia dróg oddechowych 	<ul style="list-style-type: none"> Cu 	<ul style="list-style-type: none"> NDS: sole rozp.: 0,1 mg Cu/m³ sole nierozp.: 1,0 mg Cu/m³ DSB: brak ustalonej wartości

Nikiel	<ul style="list-style-type: none"> w przemyśle chemicznym, spożywczym produkcja sprzętu laboratoryjnego, narzędzi chirurgicznych, elektrod, baterii, stali stopowych, tworzyw sztucznych, farb, emalii przy galwanicznym pokrywaniu metalowych przedmiotów w rafineriach niklu przy wydobywaniu rudy, produkcji stopów, niklowaniu 	<ul style="list-style-type: none"> podrażnienie spojówek uszkodzenie układu oddechowego zapalenie skóry zapalenie szpiku, martwica szpiku nowotwory złośliwe zatok przynosowych i płuc rak przewodu pokarmowego zapalenie nerek rakotwórczy kat. 1 	<ul style="list-style-type: none"> Ni 	<ul style="list-style-type: none"> NDS: 0,007 mg/m³ DSB: 70 µg/g kreatyniny
Ołów	<ul style="list-style-type: none"> produkcja akumulatorów, kabli, drutów, łożysk, czcionek drukarskich, osłon zabezpieczających przed promieniowaniem radioaktywnym, barwników, insektycydów w przemyśle chemicznym, w czasie wyrobu stopów lutowniczych w hutach ołowiu 	<ul style="list-style-type: none"> zaburzenie układu krwiotwórczego uszkodzenie układu nerwowego, czynności nerek, zaburzenie układu pokarmowego zaburzenia czynności wątroby rakotwórczy kat. 1 	<ul style="list-style-type: none"> kw. δ-aminolewulinowego Pb 	<ul style="list-style-type: none"> NDS: 0,05 mg/m³ DSB: kw. δ-aminolewulinowy: 8 mg/dm³ w przeliczeniu na średnią gęstość moczu 1,016 g/cm³
Rtęć	<ul style="list-style-type: none"> w przemyśle wydobywczym produkcja barwników, fungicydów, chloru i tęgum metodami elektrolitycznymi 	<ul style="list-style-type: none"> uszkodzenie układu nerwowego zapalenie płuc uszkodzenie czynności nerek 	<ul style="list-style-type: none"> metalotionina Hg 	<ul style="list-style-type: none"> NDS: 0,025 mg/m³ DSB: 35 µg/g kreatyniny
Wanad	<ul style="list-style-type: none"> w przemyśle farb i lakierów podczas wytapiania rud, oczyszczania pieców opalanych olejami i gazami produkcja kwasu siarkowego, szkła absorbującego promieniowanie nadfioletowe 	<ul style="list-style-type: none"> działanie drażniące i zapalne na błony śluzowe dróg oddechowych zmniejszenie odporności organizmu zaburzenia układu krwiotwórczego, nerwowego zapalenie nerek 	<ul style="list-style-type: none"> V 	<ul style="list-style-type: none"> NDS: 0,5 mg/m³ DSB: 50 µg/g kreatyniny



W tym opracowaniu podjęto próbę dokonania syntezy danych literaturowych dotyczących wykorzystania próbek moczu jako materiału do badań w celu pozyskiwania informacji o narażeniu zawodowym na metale oraz technik izolacji i/lub wzbogacania analitów z grupy metali z próbek moczu i oznaczanie ich zawartości.

Toksyczność metali i metaloidów

Zawartość różnych pierwiastków w tkankach i narządach organizmu człowieka zależy od:

- dawki,
- drogi wchłaniania,
- szybkości wydalania,
- sposobu odżywiania.

Niektóre z nich mają ważne znaczenie dla organizmu i nazywane są pierwiastkami niezbędnymi. Spełniają one jednak tę funkcję w organizmie tylko w określonych stężeniach. Przedostanie się do organizmu metali, które nie są niezbędne dla organizmu, a także zbyt duża ilość w organizmie pierwiastków niezbędnych przyczyniają się do zatrucia przewlekłych i ostrych zarówno przemysłowych, jak i środowiskowych.

Nawet małe stężenie metali toksycznych w organizmie mogą powodować zaburzenia metaboliczne, zmniejszenie wydolności organizmu, osłabienie procesów immunologicznych, enzymatycznych, co w efekcie prowadzi do wielu chorób, a nawet może stać się przyczyną śmierci. W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę wybranych metali i metaloidów, które stwarzają największe zagrożenia dla zdrowia pracowników narażonych na ich toksyczne działanie.

Mocz

Mocz jest ogólnie dostępnym materiałem, którego badania mogą być źródłem cennych informacji na temat funkcjonowania organizmu człowieka i efektów narażenia go na szkodliwe substancje pochodzące z otaczającego środowiska.

Pobieranie i analiza próbek moczu nie wiąże się z żadnym ryzykiem. Optymalną metodą jest pobieranie próbek moczu w określonych przedziałach czasowych i wyrażanie wyników w formie szybkości wydalania w czasie, np. w mg/godz. Ze względu na to, że stężenie wielu oznaczanych substancji jest zależne od ilości diurezy (wydalania moczu przez nerki), która może ulegać znacznym wahaniom, stosuje się metody jej standaryzacji. Najczęściej stosowanym sposobem jest przeliczanie wyników oznaczeń na względną gęstość moczu. Innym powszechnie stosowanym sposobem standaryzacji jest przeliczanie wyników na gram kreatyniny (bezwodnik kwasu β -metyloguanidynooctowego). Zastosowanie określonego sposobu korekty diurezy ma na celu uzyskanie najlepszej korelacji pomiędzy stopniem ekspozycji a wydalaniem substancji lub jej metabolitu w moczu [10].

Próbki moczu pobiera się w przypadku badania narażenia zawodowego zazwyczaj przed rozpoczęciem pracy oraz po jej zakończeniu. Do tego celu stosuje się naczynia polietylenowe uprzednio umyte kwasem. Próbki moczu powinny być przechowywane w temperaturze ok. 4°C, należy jednak unikać długotrwałego przetrzymywania próbek moczu. Jest to związane z tym, że mocz zwykle zawiera duże ilości np. moczanów i fosforanów. W związku z tym w trakcie przechowywania próbek moczu występuje tendencja do wytrącania się osadu. Pierwiastki śladowe mogą ulegać współstrąceniu lub



osadzać się na powierzchni osadu. Zjawisko to występuje w różnym stopniu w zależności od pH moczu (straty Ni wynoszą 1% przy pH 1 i 6% przy pH 6 [11]), w takich sytuacjach, aby zapobiec wytrącaniu się osadu, obniża się pH próbek moczu poprzez dodanie ultraczystego HNO_3 lub HCl .

Techniki przygotowania próbek moczu do analizy na zawartość śladowych ilości metali

Techniki stosowane do oznaczeń końcowych metali wymagają najczęściej wstępnego przygotowania próbek moczu do analizy ze względu na złożony skład matrycy próbek i obecność różnych substancji przeszkadzających (związki organiczne, fosfor, sód, potas), które mogą zakłócać przebieg analizy [12]. Konieczny jest zatem odpowiedni sposób przygotowania próbki, tak aby zlikwidować lub przynajmniej zminimalizować wpływ matrycy na sygnał analityczny pochodzący od danego pierwiastka.

Najprostszą metodą przygotowania próbki jest jej rozcieńczenie, gdyż zwiększenie rozcieńczenia próbki zwiększa dysocjację kompleksów. Nie można jednak stosować zbyt dużego rozcieńczenia, aby nie uzyskać zbyt małego stężenia analitu (metali), którego nie będzie można oznaczyć przy zastosowaniu dostępnych technik analitycznych. Stosowane rozpuszczalniki to woda, Triton X-100 (niejonowy środek powierzchniowo czynny) i kwasy (szczególnie kwas azotowy) [13].

Oznaczanie śladowych ilości metali w próbkach moczu często wymaga mineralizacji substancji organicznych. Proces ten związany jest z przeprowadzeniem ksenobiotyków metalicznych w postać jonową. Znane są dwa warianty mineralizacji: „na sucho” i „na mokro”. Wybór jednego z wariantów uzależniony jest od:

- właściwości analitu (metal),
- stosowanej techniki oznaczeń końcowych.

Mineralizacja „na sucho” jest szczególnie wartościowa w badaniach o charakterze monitoringowym, mimo że spopielenie próbek odznacza się stosunkowo długim czasem trwania mineralizacji, to jednak ze względu na możliwość równoczesnego przygotowania dużej liczby próbek technika ta okazuje się bardzo przydatna w rutynowym oznaczaniu szczególnie takich pierwiastków, jak ołów czy kadm.

Znacznym ograniczeniem w stosowaniu tego sposobu przygotowania próbek były trudności z utrzymaniem właściwej temperatury spalania, co często było związane z dużą bezwładnością termiczną urządzenia do mineralizacji. Nowoczesne urządzenia są wyposażone w programatory pozwalające na precyzyjną kontrolę temperatury w czasie całego procesu mineralizacji. Ponadto programatory są wyposażone w złącza umożliwiające połączenia pieca z komputerem, co daje możliwość zdalnego kontrolowania i monitorowania procesu mineralizacji [14]. Poważną wadą pozostaje jednak możliwość strat analitu na skutek lotności metali - obserwuje się straty takich pierwiastków, jak: As, Hg, Pb, Cd, Cr i Cu [15].

Mineralizacja „na mokro” polega na rozkładzie matrycy próbki za pomocą jednego lub mieszaniny kilku mocnych kwasów mineralnych z dodatkiem lub bez innych związków o właściwościach utleniających. Najczęściej stosuje się takie kwasy, jak: HNO_3 , HCl , HClO_4 i H_2SO_4 , czasami również z dodatkiem H_2O_2 [5, 16]. Rozkład na mokro może być prowadzony zarówno w układzie zamkniętym, jak i otwartym. W przypadku

rozkładu na mokro stosuje się niższe temperatury, co prowadzi do zmniejszenia strat składników lotnych [12, 17-19].

Proces mineralizacji na mokro może być wspomagany za pomocą takich czynników, jak:

- **konwencjonalne ogrzewanie**,
- **ultradźwięki** - polega na umieszczeniu próbki wraz z naczynkiem reakcyjnym, zawierającym kwasy i ewentualnie utleniacze, w łaźni ultradźwiękowej, technika ta jest raczej stosowana do roztwarzania próbek stałych,
- **promieniowanie mikrofalowe** - polega na zastosowaniu mikrofal (zazwyczaj o częstotliwości 2450 MHz) jako źródła dodatkowej energii dostarczanej do próbki, proces rozkładu prowadzi się w naczyniach otwartych lub zamkniętych. Technika ta pozwala na znaczne skrócenie czasu mineralizacji i uzyskanie lepszej powtarzalności warunków prowadzenia rozkładu, co bezpośrednio wpływa na zmniejszenie błędu oznaczenia [5, 19-23],
- **promieniowanie UV** - polega na naświetlaniu mineralizowanego roztworu w kwarcowym naczyniu reakcyjnym nisko- lub wysokociśnieniową lampą rtęciową [24].

Jeżeli stężenie analitu w badanej próbce (po etapie mineralizacji) jest na poziomie stężenia, które uniemożliwia przeprowadzenie oznaczeń końcowych, do procedury należy wprowadzić dodatkowy etap wzbogacania analitu połączony często z wymianą matrycy próbki. Do tego celu mogą być wykorzystywane następujące techniki:

- Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika - zazwyczaj stosowane są czynniki chelatujące, takie jak: dietyloditiokarbaminian sodu oraz pirolidynoditiokarbaminian amonu. Popularność ditiokarbaminianów jest spowodowana faktem, że tworzą one kompleksy z wieloma metalami i analit może być łatwo oddzielony od matrycy biologicznej. Utworzone kompleksy są następnie ekstrahowane za pomocą 4-metylo-2-pentanonu (MIBK - keton metylo-izobutylo-owy) ze względu na jego dużą siłę elucji. Jeżeli istnieje taka konieczność, selektywność można poprawić przez odpowiedni dobór pH próbki lub przez zastosowanie bardziej specyficznego układu czynnik chelatujący - rozpuszczalnik [25, 26].
- Ekstrakcja do fazy stałej - technika, która w ostatnich latach znajduje coraz szersze zastosowanie do wzbogacania metali obecnych w próbkach moczu. Najbardziej popularnym materiałem wykorzystywanym jako wypełnienie odpowiednich kolumnek sorpcyjnych jest żel krzemionkowy, którego powierzchnia została poddana modyfikacji chemicznej łańcuchami alkilowymi C_8 lub C_{18} , a także żywice polimerowe z polistyrenu lub polistyrenu-diwinylbenzenu [27, 28]. Żel krzemionkowy może być również modyfikowany grupami sulfonowymi lub czwartorzędowymi grupami amoniowymi w zależności od tego, które metale należy wyizolować z badanej próbki. Trwają poszukiwania nowych wypełnień sorpcyjnych, które mogą być wykorzystywane do tego celu [29].

Na etapie izolacji i wzbogacania analitów można również wykorzystać techniki chromatograficzne: chromatografię jonową lub chromatografię cieczową [30, 31]. Często próbki moczu poddaje się jedynie rozcieńczeniu na przykład przy użyciu rozcieńczonego kwasu azotowego.

Techniki oznaczania metali i ich metabolitów w próbkach moczu

Oznaczanie metali i ich metabolitów w próbkach moczu możliwe jest przy zastosowaniu różnorodnych technik oznaczeń końcowych.

Wybór odpowiedniej techniki oznaczeń końcowych zależy od:

- postaci próbki,
- jej właściwości fizycznych,
- obecności składników towarzyszących,
- stężenia,
- czasu wykonania analizy,
- kosztów zarówno aparatury, jak i samego pomiaru.

Do oznaczania metali w próbkach moczu najczęściej stosowane są metody spektrometryczne: AAS, ICP-MS, a także HPLC czy neutronowa analiza aktywacyjna (NAA).

Atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS)

Atomowa spektrometria absorpcyjna jest jedną z najczęściej stosowanych metod analitycznych oznaczania śladowych zawartości pierwiastków. Warunkiem absorpcji atomowej jest obecność wolnych atomów danego pierwiastka w stanie podstawowym na drodze optycznej promieniowania, o charakterystycznej dla tego pierwiastka długości fali. Wydajność powstawania wolnych atomów zależy od rodzaju zastosowanego atomizera, dlatego, uwzględniając sposób wprowadzenia analitu i typ atomizera, znane są następujące techniki analityczne: ETAAS, FAAS, CVAAS, HGAAS, GFAAS [32, 33].

Duża popularność różnych technik spektrometrii atomowej jest powodowana tym, że charakteryzują się one takimi parametrami, jak:

- uniwersalność,
- precyzyjność,
- dokładność.

Absorpcyjna spektrometria atomowa jest metodą najbardziej uniwersalną ze względu na mnogość technik analitycznych i stosunkowo dobrze rozpoznane interferencje występujące w poszczególnych technikach.

- Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną (ETAAS)

W celu oznaczenia śladowych i ultraśladowych ilości pierwiastków w moczu wykorzystuje się przede wszystkim atomową spektrometrię absorpcyjną z atomizacją elektrotermiczną, która pozwala na bezpośrednią, często bez konieczności mineralizacji wstępnej, analizę próbek. Bardzo ważnym elementem oznaczeń tą techniką są modyfikatory matrycy próbki, tj. substancje dodawane przed lub w trakcie dozowania próbki, których zadaniem jest: przeprowadzenie związków matrycy w bardziej lotne połączenia, tak aby można je było usunąć przed etapem atomizacji (w trakcie pirolizy) lub związanie analitu w formę mniej lotną (odparowującą i dysocjującą termicznie dopiero w warunkach atomizacji) [34].

- Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu (FAAS)

Jest to technika bardzo szeroko stosowana w wielu laboratoriach zajmujących się oznaczaniem mikropierwiastków, między innymi ze względu na fakt, że technika ta charakteryzuje się niewielką ilością interferencji. Producenci wprowadzają ciągle nowe udoskonalenia, a niekiedy zasadnicze zmiany w budowie i działaniu spektrometrów

FAAS. Do takich rozwiązań zaliczyć można wprowadzenie między innymi korektorów tła absorpcyjnego, w których wykorzystuje się zasadę Smith-Hieftje i efekt Zeemana, działających znacznie dokładniej od korektora deuterowego bądź też umożliwienie równoczesnych lub następujących pomiarów więcej niż jednego pierwiastka w jednym cyklu pomiarowym danego roztworu. Absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w płomieniu (FAAS) jest stosowana do oznaczania między innymi: Mn, Fe, Cu, Mg, Ca i Al [12, 35, 36].

- **Atomowa spektrometria absorpcyjna z generowaniem zimnych par rtęci (CVAAS)**
Technika ta charakteryzuje się dużą czułością i selektywnością i jest stosowana do oznaczania rtęci. W celu otrzymania wolnych atomów w stanie podstawowym dla większości pierwiastków niezbędne jest dostarczanie energii cieplnej pozwalającej na rozrywanie wiązań w molekułach. Rtęć jest jedynym pierwiastkiem, którego atomy mogą występować w stanie wolnym w temperaturze pokojowej. Dzięki temu, że rtęć jest wprowadzana w postaci elementarnej, komora pomiarowa nie musi być ogrzewana. W przypadku techniki CVAAS pary rtęci wytworzone są w wyniku działania silnego reduktora. Jony rtęci obecne w próbce, zredukowane do postaci elementarnej, przenoszone są strumieniem gazu nośnego do komory pomiarowej umieszczonej na drodze optycznej spektrometru. Nowoczesne przyrządy pomiarowe wyposażone są w układy suszące, pozwalające wyeliminować ślady roztworu poreakcyjnego z aerozolu opuszczającego generator. Przyczynia się to do redukcji interferencji i poprzez zmniejszenie efektów pamięciowych do skrócenia czasu analizy [19, 37].
- **Atomowa spektrometria absorpcyjna z generowaniem wodorków (HGAAS)**
Stosując atomową spektrometrię absorpcyjną z generowaniem wodorków, można oznaczyć następujące pierwiastki: As, Bi, In, Pb, Se, Sb, Sn i Te, jako że te pierwiastki tworzą lotne wodorki. Generowane z roztworu próbki wodorki mogą być w prosty sposób przeprowadzane do fazy gazowej, oddzielane od fazy ciekłej i wprowadzane do odpowiedniego systemu detekcji. Wodorki wytworzone w naczyniu reakcyjnym są wymywane za pomocą strumienia gazu nośnego, oddzielane w rozdzielaczu faz od cieczy poreakcyjnej i transportowane do atomizera lub też źródła wzbudzenia/ionizacji [38].
- **Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym (GFAAS)**
Wykorzystywany do atomizacji piec grafitowy pozwala na prowadzenie wieloetapowego przygotowania próbki bezpośrednio w piecu przy zapewnieniu pełnej kontroli temperatury i czasu prowadzenia procesu. Bardzo ważnym aspektem jest możliwość kontrolowanego dodatku odpowiednich czynników oraz kontrola składu fazy gazowej, dzięki czemu piec grafitowy umożliwia prowadzenie *in-situ* procesu mineralizacji próbki oraz oddzielenia analitu od przeszkadzających składników matrycy próbki [24, 35, 39-41].

Spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS)

W tym przypadku przeprowadzane są pomiary intensywności strumienia powstałych w plazmie jonów pierwiastków chemicznych. Jony są rozdzielane i wykrywane przez użycie analizatora mas na podstawie wartości stosunku ich masy do ładunku. Spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie jest obecnie uznawana za jedną z najnowocześniejszych technik analizy śladowej. Technika ta charakteryzuje się dużą czułością i precyzją, możliwością jednoczesnego oznaczania wielu pierwiastków, selek-

tywnością, pozwalającą na oznaczanie poszczególnych izotopów danego pierwiastka w złożonych matrycach, oraz niskimi granicami wykrywalności (dla roztworów na poziomie pg/dm^3). Te możliwości czynią technikę ICP-MS atrakcyjną w przypadku analizy próbek materiału biologicznego. Jest ona stosowana do szacowania ryzyka zawodowego, do badań epidemiologicznych oraz w medycynie sądowej [22, 23, 30, 42-45].

Neutronowa analiza aktywacyjna (NAA)

Analiza aktywacyjna jest techniką wykorzystywaną do jakościowego i ilościowego oznaczania pierwiastków. Wykorzystuje ona przemianę stabilnych jąder atomów w radioaktywne i następnie pomiar charakterystycznego promieniowania emitowanego przez te jądra. Przemiana w radioaktywne jądra jest wynikiem bombardowania badanej próbki neutronami, naładowanymi cząstkami lub fotonami o wysokiej energii. Technika NAA jest między innymi wykorzystywana do oceny narażenia zawodowego i środowiskowego na podstawie badania próbek moczu ludzkiego. Zaletą tej techniki jest brak etapów przygotowania próbki do oznaczeń końcowych [46].

Informacje na temat różnych technik analitycznych wykorzystywanych do oznaczania wybranych metali w próbkach moczu człowieka zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Informacje literaturowe dotyczące technik analitycznych wykorzystywanych do oznaczania metali i ich metabolitów w próbkach moczu

Analit	Przygotowanie próbki do analizy	Technika oznaczeń końcowych	Źródło literaturowe
Cd, Fe, Co, Cr, Cu, Mn, Ni	rozcieńczenie próbki przed etapem oznaczeń końcowych lub współstrącanie przy użyciu wodorotlenku samaru	AAS	[33]
Bi	mineralizacja „na mokro” z zastosowaniem HNO_3		[17]
As, MMA, DMA	dobawanie HCl oraz tabletki środka przeciwpienieniu oraz wody		[32]
Zn, Pb, Cd	mineralizacja mikrofalowa „na mokro” z zastosowaniem HNO_3		[20]
Cr	brak wstępnego przygotowania próbki		[47]
As(III), As(V), DMA, MMA	rozcieńczenie próbki za pomocą fazy ruchomej		[48]
Pb, Se	mineralizacja mikrofalowa	GFAAS	[5]
Cd, Pb	ekstrakcja do punktu zmętnienia (CPE)		[34]
Zn	mineralizacja mikrofalowa	FAAS	[5]
Ni, Cd, Co, Pb, Cu	mineralizacja „na mokro” z zastosowaniem HNO_3		[18]
Zn(II)	odwirowanie próbki i rozcieńczenie supernatu do określonej objętości		[36]
Pb, Cd	mineralizacja „na mokro” z zastosowaniem $\text{HNO}_3, \text{HClO}_4$		[12]
Hg	mineralizacja „na mokro” z zastosowaniem $\text{HNO}_3, \text{HClO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	CVAAS	[37]
Hg	mineralizacja mikrofalowa „na mokro” z zastosowaniem HNO_3 i H_2O_2		[19]

Analityt	Przygotowanie próbki do analizy	Technika oznaczeń końcowych	Źródło literaturowe
Hg	mineralizacja mikrofalowa		[5]
As, As(III), As(V), MMA, DMA	dodanie KMnO ₄ , HCl, sonifikacja (działanie ultradźwiękami) lub dodanie H ₂ O ₂ , HCl	HGAAS	[38]
As	mineralizacja mikrofalowa		[5]
Bi, Cd, Pb	mineralizacja mikrofalowa „na mokro” z zastosowaniem HNO ₃		[49]
Pb	liofilizacja		[41]
Ni	brak wstępnego przygotowania próbki		[50]
Pb	brak wstępnego przygotowania próbki		[51]
Hg	mineralizacja mikrofalowa		[21]
Cr(III), Cr(VI)	urządzenie do nano-Au/TiO ₂ redukcji fotokatalitycznej		[52]
Mn	rozcieńczenie próbki elektrolitem buforowym o pH 9	ETAAS	[39]
Se, Ni, Pd	dodanie Triton X-100, a następnie H ₂ O ₂ oraz HNO ₃		[40]
Sr	dodanie HNO ₃ , rozcieńczenie 0,1% Triton X-100		[24]
Mo, Cr, Al	dodanie H ₂ O ₂ , HNO ₃ , Triton X-100		[13]
Ni	mineralizacja na mokro z zastosowaniem HNO ₃		[53]
As(III), As(V) MMA, DMA	dodanie HCl i L-cysteiny		[54]
Pb	liofilizacja		[42]
As	brak wstępnego przygotowania próbki		[30]
Ir, Pd, Pt, Rh	mineralizacja mikrofalowa „na mokro” z zastosowaniem HNO ₃ i H ₂ O ₂	ICP-MS	[23]
Cd	mineralizacja mikrofalowa „na mokro” z zastosowaniem HNO ₃ i H ₂ O ₂		[22]
Cr, V	schłodzenie próbki		[55]
As ³⁺ , As ⁵⁺ , MMA, DMA, As	brak wstępnego przygotowania próbki	HPLC-MS	[30]
As ³⁺ , As ⁵⁺ , MMA, DMA, TMAO	rozcieńczanie próbki za pomocą fazy ruchomej	HPLC/HGAAS	[31]

Zasady interpretacji wyników w monitoringu biologicznym

Efektem końcowym prowadzenia monitoringu biologicznego jest ocena stopnia narażenia oraz ryzyka dla zdrowia przy założeniu, że spełnione są odpowiednie wymogi interpretacyjne. W tym przypadku danymi umożliwiającymi interpretację wyników oznaczeń są wartości dopuszczalnych stężeń w materiale biologicznym (DSB). Ze względu na fakt, że monitoring biologiczny może być wykorzystywany zarówno do oceny narażenia zawodowego, jak i ekspozycji endemicznej, konieczne jest dysponowanie odpowiednimi wartościami odniesienia, które odzwierciedlają stopień skażenia środowiska, stosowaną dietę czy palenie papierosów.

Dane na temat dopuszczalnych w warunkach ekspozycji przemysłowej stężeń substancji toksycznych lub ich produktów przemiany są publikowane w postaci zaleceń przez różne organizacje międzynarodowe oraz instytucje odpowiedzialne za bezpieczne warunki pracy w poszczególnych krajach [11]. Powszechnie uznanymi organizacjami,



Poziomy stężenie metali oznaczonych w próbkach moczu pracowników narażonych zawodowo

Metal		Grupa narażona			Grupa nienarażona		Literatura
		Liczba dawców	Stężenie	Miejsce pracy	Liczba dawców	Stężenie	
As	μg/g kreatyniny]	28	105,6 ^a (5,3÷367,5) ^b	spalarnia odpadów	-	-	[58]
		39	4,1÷227	praca z preparatami ochrony roślin	14	1÷13	[59]
	[μg/dm ³]	51	166(10÷361)	huta szkła	39	19,3(5÷210)	[30]
		144	11,9÷70,1	produkcja półprzewodników	72	15,6(5,56÷46,52)	[60]
Cr	[μg/g kreatyniny]	28	0,12(0,03÷0,29)	spalarnia odpadów	-	-	[58]
		57	0,63÷187	obróbka metali	-	-	[61]
		7	3,69(0,34÷40,7)	spawanie	-	-	[62]
		8	3÷30	galwanizernia	-	-	[63]
	[μmol/dm ³]	29	0,01(<0,01÷0,03)	obróbka metali	-	-	[8]
	[μg/dm ³]	17	4,41(2,74÷6,52)	wytwarzanie zbiorników ze stali nierdzewnej	19	0,49(0,34÷1,31)	[64]
Zn	[μmol/mmol kreatyniny]	40	0,88(0,39÷1,8)	zakłady chemiczne	40	0,78(0,25÷2,2)	[65]
		31	558,36	rafineria	30	330,89	[20]
	[μg/dm ³]	41	334(146÷979)	produkcja łożysk ślizgowych	6	2952(14÷422)	[56]
Al	[μg/dm ³]	41	14,9(4,4÷71)	produkcja łożysk ślizgowych	6	8,4(2,8÷13,9)	[56]
Cd	[nmol/dm ³]	17	5(1÷13)	obróbka metali	-	-	[8]
	[μg/g kreatyniny]	28	0,45(0,02÷1,1)	spalarnia odpadów	-	-	[58]
		33	4,4(0,3÷35,3)	produkcja stopów	-	-	[66]
		31	3,60	rafineria	30	1,67	[67]
Co	[nmol/dm ³]	50	2,58÷62,6	produkcja stopów	-	-	[68]
		16	1,0÷176,8	produkcja baterii	-	-	[69]
		131	241(8÷270)	obróbka metali	-	-	[8]
Mn	[μg/dm ³]	20	1,11(0,67÷1,71)	wytwarzanie zbiorników ze stali nierdzewnej	21	0,92	[64]

Metal		Grupa narażona			Grupa nienarażona		Literatura
		Liczba dawców	Stężenie	Miejsce pracy	Liczba dawców	Stężenie	
Cu	[nmol/mmol kreatyniny]	40	15(3÷32)	zakłady chemiczne	40	15(4÷44)	[65]
	[µg/dm ³]	41	17,8(5,5÷59)	produkcja łożysk ślizgowych	6	18,2(11,8÷22,7)	[56]
Ni	[µg/dm ³]	45	5,6÷48	produkcja stopów	-	-	[68]
		16	4,7÷67,5	produkcja baterii	-	-	[69]
	[µg/g kreatyniny]	10	2,1÷73,3	galwanizernia	10	0,3÷7,8	[67]
		28	14,8(2,3÷79,3)	spalarnia odpadów	-	-	[58]
		7	2,5(0,56÷5,0)	rafineria niklu	-	-	[62]
	[µmol/dm ³]	34	0,08÷2,91	obróbka metali	-	-	[70]
		163	0,16(0,001÷4,99)	spawanie	-	-	[71]
Pb	[µmol/mol kreatyniny]	71	25(9,6÷86)	huta ołowiu	19	13(2,0÷28)	[72]
		29	11(1,7÷44)	huta ołowiu	10	6,6(2,8÷21)	[72]
	[µg/g kreatyniny]	31	14,0	rafineria	3	6,68	[20]
	[µg/dm ³]	41	25,5(2,1÷55)	produkcja łożysk ślizgowych	6	18,9(0,13÷36)	[56]
Hg	[µg/g kreatyniny]	33	101(2,5÷912)	kopalnia złota	-	-	[73]
	[µg/dm ³]	78	33,0(0,8÷136,7)	zakłady chemiczne	-	-	[74]
		20	4,93(1,65÷8,72)	klinika dentystyczna	9	1,72(0,93÷3,36)	[75]
		-	797(143÷2107)	kopalnia rtęci	-	-	[76]
[nmol/mmol kreatyniny]	40	15(4,5÷53)	zakłady chemiczne	40	1,9(0,5÷5)	[65]	
V	[mg/g kreatyniny]	28	16,6(5,0÷47,3)	spalarnia odpadów	-	-	[58]

^a średnie

^b zakres



które są zaangażowane w opracowywanie list z wartościami liczbowymi parametrów DSB wyznaczonymi na podstawie badań naukowych, są:

- *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*
- *Deutsche Forschungsgemeinschaft*

Listy z wartościami liczbowymi parametrów DSB są przez te organizacje systematycznie uzupełniane i wprowadzane do międzynarodowego obiegu informacji naukowej. Generalnie wartości liczbowe parametru DSB mogą być uzyskiwane na podstawie kryteriów zdrowotnych i umożliwiać bezpośrednią ocenę ryzyka wystąpienia skutków narażenia na czynniki toksyczne lub jako odpowiedniki wartości największych dopuszczalnych stężeń substancji toksycznych w powietrzu (NDS).

Poziomy stężeń analityków z grupy metali w próbkach moczu ludzkiego

Ryzyko utraty zdrowia wskutek narażenia na toksyczne działanie metali jest szczególnie duże w warunkach przemysłowych. Ekspozycja na takie metale, jak: chrom, cynk, kadm, kobalt, miedź, mangan, nikiel, ołów, rtęć, wanad oraz glin, a także na niemetale (np. arsen) osiąga znaczny poziom wszędzie tam, gdzie pierwiastki te są wykorzystywane w procesach produkcyjnych prowadzonych na znaczną skalę [56]. Z tego powodu bardzo ważne jest określenie zagrożeń dla zdrowia ludzkiego wynikających z obecności tych pierwiastków w miejscach pracy, a szczególnie wykorzystanie monitoringu biologicznego do oceny ekspozycji zawodowej [57]. W tabeli 3 przedstawiono dane literaturowe dotyczące oznaczonych poziomów stężeń metali w próbkach moczu pracowników narażonych na ich toksyczne działanie.

Podsumowanie

Zebrane informacje potwierdzają tezę, że próbki materiału biologicznego pochodzenia ludzkiego mogą być źródłem ważnych informacji niezbędnych do oceny narażenia zawodowego. Oznaczanie poziomu zawartości różnych pierwiastków w próbkach moczu pozwala na stwierdzenie, które ksenobiotyki i w jakich ilościach przedostały się z atmosfery na stanowisku pracy do organizmu pracownika. Biorąc pod uwagę fakt, że wartości dopuszczalnych stężeń w materiale biologicznym zostały ustalone tylko dla najbardziej toksycznych pierwiastków (takich jak: As, Cr, Cd, Ni, Hg i V), ocena narażenia odbywa się w takich przypadkach na podstawie analizy próbek pobranych od odpowiedniej grupy kontrolnej. Dlatego tak przeprowadzone badania stężeń metali w moczu, dla których brak wartości liczbowych parametru DSB, mogą służyć jako pewien wskaźnik narażenia na dany metal, ale bez możliwości oceny stopnia ryzyka, jakie wywołuje. Jednak pomimo tego ograniczenia, wykorzystanie próbek biologicznych może dostarczyć cennych informacji na temat zagrożeń związanym ze stanowiskiem pracy.

Spis skrótów i akronimów

Akronim	Termin w języku angielskim	Termin w języku polskim
AAS	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>	Atomowa spektrometria absorpcyjna
CVAAS	<i>Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry</i>	Atomowa spektrometria absorpcyjna z generowaniem zimnych par rtęci

ETAAS	<i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>	Atomowa spektrometria absorpcyjna z elektrotermiczną atomizacją
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>	Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu
GFAAS	<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>	Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną
HGAAS	<i>Hydride generation Atomic Absorption Spectrometry</i>	Atomowa spektrometria absorpcyjna z generowaniem wodorków
ICP MS	<i>Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry</i>	Spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie
NAA	<i>Neutron Activation Analysis</i>	Neutronowa analiza aktywacyjna
DSB	-	Dopuszczalne stężenie w materiale biologicznym
NDS	-	Największe dopuszczalne stężenie

Literatura

- [1] Järup L.: Br. Med. Bull., 2003, **68**, 167-182.
- [2] Kodnej D.: Bezpieczeństwo pracy, 2007, **2**, 25-27.
- [3] Hayes R.B.: Cancer Causes Control, 1997, **8**, 371-385.
- [4] Toksykologia współczesna, W. Seńczuk (red.). PZWL, Warszawa 2005.
- [5] Horng C.-J. i Lin S.-R.: Talanta, 1997, **45**, 75-83.
- [6] Angerer J., Ewers U. i Wilhelm M.: Int. J. Hyg. Environ. Health, 2007, **210**, 201-228.
- [7] Schaller K.H., Angerer J. i Drexler H.: J. Chromatogr., B, 2002, **778**, 403-417.
- [8] Linnainmaa M. i Kiilunen M.: Int. Arch. Occup. Environ. Health, 1997, **69**, 193-200.
- [9] Gawęda E.: Bezpieczeństwo pracy nauka i praktyka, 2000, **11**, 21-23.
- [10] Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym, J. Namieśnik (red.). Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk 2003.
- [11] Monitoring biologiczny narażenia na czynniki chemiczne w środowisku pracy, M. Jakubowski (red.). Ofic. Wyd. Inst. Med. Pracy im. prof. J. Nofera, Łódź 1997.
- [12] Han-wen S., De-quiang Z., Li-li Y. i Jian-min S.: Spectrochim. Acta, Part B, 1997, **52**, 727-734.
- [13] Campillo N., Viñas P., López-García I. i Hernández-Córdoba M.: Talanta, 1999, **48**, 905-912.
- [14] J. Szkoda, A. Grzebalska i J. Żmudzki: Materiały XV Poznańskiego Konwersatorium Analitycznego „Przydatność mineralizacji na sucho próbek materiału biologicznego w analizie śladowej pierwiastków”. Poznań 2006.
- [15] Instrumentalne metody analizy chemicznej, W.W. Kubiak (red.). Wyd. Nauk. AKAPIT, Kraków 2005.
- [16] Willis J.B.: Spectrochim. Acta, Part B, 1999, **54**, 1971-1975.
- [17] Cadore S., dos Anjos A.P. i Baccan N.: Analyst, 1998, **123**, 1717-1719.
- [18] Narin I. i Soylak M.: Anal. Chim. Acta, 2003, **493**, 205-212.
- [19] Vamnes J.S., Eide R., Isrenn R., Höl P.J. i Gjerdet N.R.: J. Dental Res., 2000, **79**, 868-874.
- [20] Karakaya A., Karaaslan Z., Duydu Y., Yücesoy B., Oflaz G. i Köse S.K.: Biomarkers, 2001, **6**, 351-356.
- [21] Aranda P.R., Gil R.A., Moyana S., De Vito I.E. i Martinez L.D.: Talanta, 2008, **75**, 307-311.
- [22] Wu P., Zhang Y., Lv Y. i Hou X.: Spectrochim. Acta, Part B, 2006, **61**, 1310-1314.
- [23] Petrucci F., Violante N., Senofonte O., De Gregorio M., Alimonti A., Caroli S., Forte G. i Cristaudo A.: Microchem. J., 2004, **76**, 131-140.
- [24] Burguera M., Burguera J.L., Rivas D., Rondón C., di Bernardo M.L., Gallignani M., Nieto E. i Salinas J.: Spectrochim. Acta, Part B, 1999, **54**, 805-818.
- [25] Subramanian K.S.: Spectrochim. Acta, Part B, 1996, **51**, 291-319.
- [26] Begerow J., Turfeld M. i Dunemann L.: Anal. Chim. Acta, 1997, **340**, 277-283.
- [27] Godlewska-Żyłkiewicz B.: Microchim. Acta, 2004, **147**, 189-210.
- [28] Pyrzyńska K.: Talanta, 1998, **47**, 841-848.
- [29] Xie F., Lin X., Wu X. i Xie Z.: Talanta, 2008, **74**, 836-843.
- [30] Apostoli P., Bartoli D., Alessio L. i Buchet J.P.: Occup. Environ. Med., 1999, **56**, 825-832.
- [31] Sur R. i Dunemann L.: J. Chromatogr., B, 2004, **807**, 169-176.
- [32] Ng J.C., Johnson D., Imbray P., Chiswell B. i Moore M.R.: Analyst, 1998, **123**, 929-933.
- [33] Saracoglu S., Soylak M. i Elci L.: Talanta, 2003, **59**, 287-293.

- [34] de Maranhão T.A., Martendal E., Borges D.L.G., Carasek E., Welz B. i Curtius A.J.: *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, **62**, 1019-1027.
- [35] Evans E.H., Day J.A., Palmer C., Price W.J., Smith C.M.M. i Tyson J.F.: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 663-696.
- [36] Dutra R.L., Maltez H.F. i Carasek E.: *Talanta*, 2006, **69**, 488-493.
- [37] Santa Rosa R.M.S., Müller R.C.S., Alves C.N., Sarkis J.E. de S., Bentes M.H. da S., Brabo E. i de Oliveira E.S.: *Sci. Total Environ.*, 2000, **261**, 169-176.
- [38] Correia A., Galesio M., Santos H., Rial-Otero R., Lodeiro C., Oehmen A., Conceição R. i Capelo J.L.: *Talanta*, 2007, **72**, 968-975.
- [39] Burguera M., Burguera J.L., Rivas D., Rondón C., Carrero P., Alarcón O.M, de Peña Y.P., Brunetto M.R., Gallignani M., Márquez O.P. i Márquez J.: *Talanta*, 2005, **68**, 219-225.
- [40] Campillo N., Viñas P., López-García I. i Hernández-Córdoba M.: *Anal. Biochem.*, 2000, **280**, 195-200.
- [41] Parsons P.J. i Slavin W.: *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, **54**, 853-864.
- [42] Parsons P.J., Geraghty C. i Verostek M.F.: *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, **56**, 1593-1604.
- [43] Bouvier-Capely C., Ritt J., Baglan N. i Cossonnet C.: *Appl. Radiat. Isot.*, 2004, **60**, 629-633.
- [44] Miekeley N., Mortari S.R. i Schubach A.O.: *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **372**, 495-502.
- [45] Sarmiento-Conzález A., Marchante-Gayón J.M., Tejerina-Lobo J.M., Paz-Jiménez J. i Sanz-Medel A.: *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **382**, 1001-1009.
- [46] White M.A. i Sabbioni E.: *Sci. Total Environ.*, 1998, **216**, 253-270.
- [47] Petersen R., Thomsen J.F., Jørgensen N.K. i Mikkelsen S.: *Occup. Environ. Med.*, 2000, **57**, 140-142.
- [48] Heinrich-Ramm R., Mindt-Prüfeert S. i Szadkowski D.: *Int. J. Environ. Health*, 2001, **203**, 475-477.
- [49] Sung Y.-H. i Huang S.-D.: *Anal. Chim. Acta*, 2003, **495**, 165-176.
- [50] Odland J.Ø., Nieboer E., Romanova N., Thomassen Y., Norseth T. i Lund E.: *J. Environ. Monit.*, 1999, **1**, 153-161.
- [51] Lin J.-L., Tan D.-T., Ho H.-H. i Yu C.-C.: *Am. J. Med.*, 2002, **113**, 563-568.
- [52] Lee C.-F., Chen B.-H. i Huang Y.-L.: *Talanta*, 2008, w druku.
- [53] Wang J. i Hansen E.H.: *Anal. Chim. Acta*, 2000, **424**, 223-232.
- [54] Petrov P.K., Serafimovski I., Stafilov T. i Tsalev D.L.: *Talanta*, 2006, **69**, 1112-1117.
- [55] Nixon D.E., Neubauer K.R., Eckdahl S., Butz J. A. i Burritt M.F.: *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, **57**, 951-966.
- [56] Raińska E., Biziuk M., Jaremin B., Głombowski P., Fodor P. i Bielawski L.: *Int. J. Environ. Health Res.*, 2007, **17**, 113-122.
- [57] Mortada W.I., Sobh M.A., El-Deflawy M.M. i Farahat S.E.: *Environ. Res. Section A*, 2002, **90**, 104-110.
- [58] Domingo J. L., Schuhmacher M., Agramunt M.C., Müller L. i Neugebauer F.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2001, **74**, 263-269.
- [59] Grillet J.P., Adjémian A., Bernadac G., Bernon J., Brunner F. i Garnier R.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2004, **77**, 130-135.
- [60] Chen H.-W.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2007, **78**, 123-127.
- [61] Chen J.-L., Guo Y.-L., Tsai P.-J. i Su L.-F.: *J. Occup. Health*, 2002, **44**, 46-52.
- [62] Stridsklev I.C., Schaller K.-H. i Langård S.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2004, **77**, 587-591.
- [63] Pierre F., Diebold F. i Baruthio F.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2008, **81**, 321-329.
- [64] Kučera J., Bencko V., Tejral J., Borská L., Soukal L. i Řanda Z.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2004, **259**, 7-11.
- [65] Sällsten G. i Berregård L.: *Biometals*, 1997, **10**, 357-361.
- [66] Mascagni P., Consonni D., Bregante G., Chiappino G. i Toffoletto F.: *Neurotoxicology*, 2003, **24**, 717-724.
- [67] Oliveira J.P., Pereira Bastos de Siqueira M.E. i Sérgio da Silva C.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2000, **73**, 65-68.
- [68] Scansetti G., Maina G., Botta G.C., Bambace P. i Spinelli P.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1998, **71**, 60-63.
- [69] Yokota K., Johyama Y., Kunitani Y., Michitsuji H. i Yamada S.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2007, **80**, 527-531.
- [70] Kiilunen M., Utela J., Rantanen T., Norppa H., Tossavainen A., Koponen M., Paakkulainen H. i Aitio A.: *Ann. Occup. Hyg.*, 1997, **41**, 167-188.
- [71] Kiilunen M., Aitio A. i Tossavainen A.: *Ann. Occup. Hyg.*, 1997, **41**, 189-200.

- [72] Schütz A., Olsson M., Jensen A., Gerhardsson L., Börjesson Mattsson S. i Skerfving S.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2005, **78**, 35-43.
- [73] Drake P.L., Rojas M., Reh C.M., Mueller C.A. i Jenkins F.M.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2001, **74**, 206-212.
- [74] Malm O., Calasans C.F., Fernandes A.P., Bastos W.R. i Pfeiffer W.C.: *Water Air Soil Pollut.*, 1997, **97**, 185-191.
- [75] Karahalil B., Rahravi H. i Ertas N.: *Hum. Exp. Toxicol.*, 2005, **24**, 383-388.
- [76] Gomez M.G., Klink J.D.C., Boffetta P., Español S., Sällsten G. i Quintana J.G.: *Occup. Environ. Med.*, 2007, **64**, 389-395.

URINE AS A SOURCE OF INFORMATION ON OCCUPATIONAL EXPOSURE TO METALS - A REVIEW

Abstract: A review on the possibility of employing human urine samples as a material for analytical research directed toward obtaining information on occupational exposure to metals is presented. Attention is paid to:

- techniques of isolation and/or enrichment of metals and their metabolites from the urine samples,
- techniques used to determine metals in the extracts,
- review of literature data on determination of metals concentrations in urine samples collected from workers exposed to toxic activity of metals in the workplace.

Keywords: human urine samples, metals, pretreatment and storage of samples, occupational exposure