

Petrol İstasyonu Çalışanlarında Manganez (Mn) Düzeyinin Belirlenmesi

**Uğur Özdek¹, İhsan Alacabey^{*2}, Nur Akman Alacabey¹
Ahmet Ufuk Kömüroğlu¹, Ali Rıza Kul³, Nurhayat Atasoy³
Ufuk Mercan Yücel⁴, Sema Kaptanoğlu¹, Rıfki Üçler⁵**

¹Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Van, 65080

²Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Mardin, 47200

³Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Van, 65080

⁴Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Farmakoloji ABD., Van, 65080

⁵Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Tıp Fakültesi, İç Hastalıkları ABD., Van, 65080

* ihsanalacabey@hotmail.com

ÖZET: Metilsiklopentadienil manganez trikarbonil (MMT), manganez (Mn) 'nin organik bir türevidir ve korozyon önleyici ve oktan artırıcı olarak kullanılır. Bu bileşiğin yanması Mn emisyonuna yol açar. Bu nedenle bu çalışmada petrol istasyonunda çalışan işçilerin saç örneklerinde Mn düzeyini belirleyeme çalıştık.

Toplam 100 petrol istasyonu işçisi ve 100 büro çalışanı çalışmaya dahil edilmiştir. Çalışmaya katılanlardan saç örnekleri alınarak Tritonx100(%1) ile yıkandı. Saç örnekleri kurutulduktan sonra 1 ml nitrik asit ile yakıldı ve 10 ml ultra saf su eklenerek ICP-OES cihazı kullanılarak Mn düzeyi belirlendi.

Petrol istasyonunda çalışan işçilerin saç örneklerinde Mn düzeyi (0.00966±0.00123 petrol istasyonunda çalışmayan gruptan (0.00397±0.0022) anlamlı olarak yüksek bulunmuştur (p=0.019).

Petrolde kullanılan MMT'ye maruziyet petrol istasyonunda çalışan işçilerde Mn düzeyinin artmasına sebep olabilir. Bu işçilerin Mn düzeyinin düzenli olarak gözlenmesi önerilir.

Anahtar Kelimeler: Mangan, ICP-OES, Saç, Ağır Metal, Petrol istasyonu işçileri

Determination of Manganese (Mn) Level in Petrol Station Employees

Abstract: Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (mmt) is an organic derivative of manganese (mn) and used as corrosion inhibitor and octane enhancer. burning of this compound causes mn emission. for this reason, in this study, it was tried to determine the mn level in the hair samples of the petrol station employees.

A total of 100 petrol station workers and 100 office workers were included in the study. Hair specimens were taken from the participants and washed with Tritonx100 (1%). The samples were dried and then burned with 1 ml of nitric acid and added with 10 ml of ultrapure water. Mn level was determined using an ICP-OES instrument.

The Mn level (0.00966 ± 0.0123) in the hair samples of the workers of the petrol station was found to be significantly higher than that of non-working group (0.00397 ± 0.0022) in the petroleum station (p = 0.019).

Exposure to petroleum-based MMT may lead to increased Mn levels in people working at the petrol station and thus it is recommended that these workers should be regularly monitored for Mn level.

Keywords: Manganese, ICP-OES, Heavy Metal, Hair, Petrol Station Workers

Giriş

Manganez (Mn) hem önemli bir diyet besini hem de doza, Mn türlerine, biyoyararlılığına, maruziyet yolu ve bireysel duyarlılık gibi faktörlere bağlı olarak bir nörotoksindir. Mn normal metabolik fonksiyonlar için gereklidir. Mn yetişkin bir kişinin günlük diyetinde 2-5 mg/gün olması tavsiye edilmektedir (Smith ve ark., 2017).

Mn çelik üretimi, kaynak ve bazı fungusidlerin bir parçası olarak endüstride kullanılmaktadır (Smith ve ark., 2017). Bir Mn türevi olan metilsiklopentadienil manganez trikarbonil (MMT) 1950'den bu yana bir takıt bileşeni olarak kullanılmaktadır. Kurşunsuz benzinde, kurşunlu benzinde, kurşunsuz gazda, dizel yakıtta yanmayı artırıcı ve oktan artırıcı olarak kullanılmaktadır. MMT

yaklaşık olarak %24 Mn içerir ve kurşunsuz benzinde 5-20 ppm Mn konsantrasyonu kullanılır (Pfeifer ve ark., 2004)

Çevre koruma ajansı oktan artırıcı yakıt katkısı olarak metilsiklopentadienil manganez trikarbonil (MMT) kullanımını içermesinden dolayı manganez maruziyetinin potansiyel bir halk sağlığı problemi olarak düşünmektedir. MMT 1950'den beri motorlu araçlarda vuruntu önleme performansını arttırmak ve oktan artırıcı olarak yakıtlarda kullanılmaktadır (Smith ve ark., 2017)

Dolum istasyonları uçucu organik bileşiklerin emisyonlarının temel kaynaklarından bazılarıdır ve dolum istasyon işçileri solunum yoluyla araç yakıt ikmalinden uçucu petrolü soluyarak kronik olarak benzene maruz kalırlar (Singaraju et al., 2012).

Biz bu çalışmayı petrol istasyonunda çalışan işçilerin saç örneklerinde Mn maruziyetini belirlemek için çalışıldı.

Materyal ve Metod

Araştırma hakkında bilgilendirilen petrol istasyonlarında çalışan 100 kişi ve şehir merkezinde yaşayan ve büro işinde çalışan 100 kişi olmak üzere çalışmaya

Bulgular

Tablo 1. Gruplar Arası Mn Düzeyi

| | Maruziyet Grubu Ortalama \pm S.H | Kontrol Ortalama \pm S.H | P |
|----------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------|
| Mangan (mg/gr) | 0.00966 \pm 0.00123 | 0.00397 \pm 0.0022 | 0.019 |

Gruplar arası karşılaştırıldığında petrol istasyonunda çalışan (maruziyet grubu) işçilerin saç örneklerinde Mn

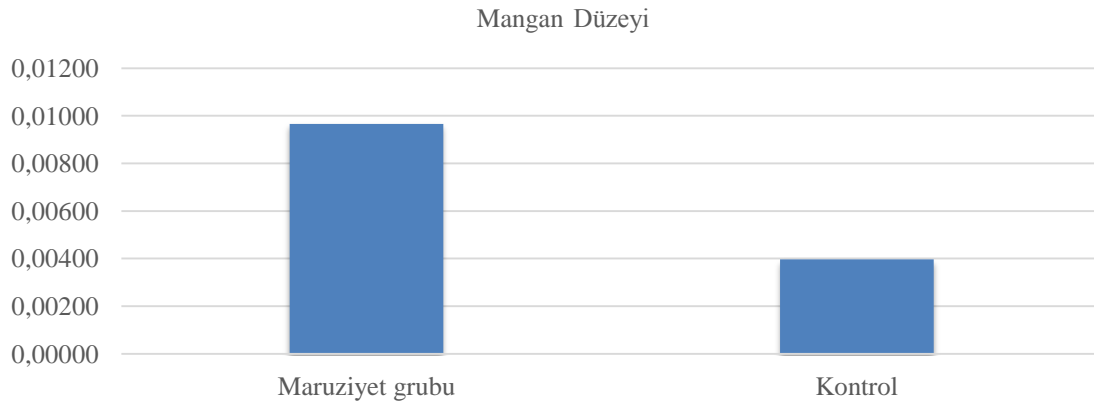
dahil edilmiştir. Çalışmaya dahil edilen katılımcılardan saç örnekleri (yaklaşık 1g) saç derisine yakın ense bölgesindeki noktalardan çelik makasla kesilerek alındı (boyalı saçlar çalışmaya dahil edilmemiştir). Alınan saç örnekleri yıkama işlemine tabi tutuldu . Yıkama işlemine; her bir saç örneği Tritonx100 ile mekanik çalkalayıcıda karıştırılarak 3 kez yıkama işlemine tabi tutuldu. Örnekler yıkama işleminden sonra 55°C deki etüv içerisinde bir gece bekletilerek kurutulması sağlandı. Yıkanmış ve kurutulmuş saç örneklerinin her birinden 0.2000 \pm 0.0002 g tartılarak üzerine analitik saflıktaki derişik HNO₃' den 1 mL eklenip 8 saat sindirilmesi beklendi. Daha sonra numunen 10 ml ultra saf su eklendi ve ölçüm yapılana kadar -20 °C de çalışma gününe kadar saklandı.

Saç Mn düzeyi YYU Bilim Uygulama ve Araştırma Merkezinde ICP -OES cihazında (iCAP 6000 Thermoscientific) çalışılmıştır.

İstatistik Veri Analizi:

İstatiksel verilerin değerlendirmesi SPSS 22.0 programı (SPSS Inc. Chicago, IL, ABD) kullanılmıştır. Gruplar arası farkların istatistiksel analizleri parametrik testlerden t-test kullanılmıştır.

düzeyi kontrol grubuna göre anlamlı olarak yüksek bulunmuştur (Tablo 1).



Şekil .1: Gruplar Arası Mn düzeyi

Tartışma

Mn doğal olarak bulunan bir elementtir ve esansiyel bir eser elementtir. Doğada en bol bulunan 12. elementtir ve toprakta yaklaşık %0.01 oranında bulunur (ATSR, 2012). Mn aminoasit, kolesterol ve karbohidrat metabolizması ve kemik formasyonuna katılır, serbest radikal hasarından hücreleri de korur. Piruvat karboksilaz ve süperoksit dizmutaz Mn içerdiği bilinen iki enzimdir (Goldhaber, 2003). Mn eksikliği enderdir, ancak mesleki maruziyet nedeniyle genellikle solunum yoluyla aşırı Mn alımı yüz kas spazmı, yürüme zorluğu ve titremeyi içeren semptomları ile kalıcı nörolojik hastalıklara sebep olabilir (ATSDR, 2012). Mn maruziyeti saç ve vücut sıvılarında değerlendirilebilir. Kanda Mn normal değeri 4.15 mg/L ve idrarda 1.8 mg/L dir (ATSDR, 2012)

Kan ve idrar dışında, saç ve tırnak gibi noninvasive biyolojik materyaller çevresel toksinlere uzun süreli maruziyeti değerlendirmek için kullanılır (Gunier ve ark. 2014). Sağlık ve çevresel durumları değerlendirmek için, saç mineral analizi toksik elementlere maruziyetin biyolojik izleniminde tanı aracı haline gelmiştir (Mikulewicz ve ark. 2013).

Benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen içeren petrolün temel toksikantları

ve metilsiklopentadienil manganiz trikarbonil gibi ek ajanlar; bu toksikantlar tipik olarak 3-11 aralığında karbon sayısına sahiptirler (Beerappa ve ark., 2013). Petrole maruz kalan insanlar genellikle dolum istasyonu görevlileri, petrol tankeri şoförleri, sızıntı ve dökülen petrolü temizleyen işçilerdir. Bazı epidemiyolojik çalışmalar benzene mesleki maruz kalımının solunum ve akciğer hastalıkları riskini arttırabildiğini göstermiştir (Sekkal ve ark., 2012; Valavanidis ve ark., 2013). Diğer çalışmalar petrolün içerdiği benzen metabolitleri ve benzen maruz kalma ve oksidatif stres, inflamasyon arasında ilişkide gösterilmiştir (Basso ve ark., 2004; Uzma ve ark., 2010; Wei ve ark., 2010).

Benzinin yanmasını içeren Metilsiklopentadienil manganiz trikarbonil den manganiz içeren kimyasal formlar temel olarak Mn sülfat, Mn fosfat ve Mn fosfat/Mn sülfat karışımıdır (Beaupre ve ark., 2004). MMT yaygın olarak petrol katkısı olarak kullanılır ve Mn maruziyetten dolayı çevre ve ekosistemi etkileyebildiği kadar halk sağlığını da etkiler (Zayed, 2001).

Türkiye’de Manisa ilinde yapılan bir çalışmada, kırsal, kentsel ve sanayi bölgelerinde yaşayan kişilerin saçlarında Mn düzeyini belirlemek için

yürütülmüştür. Çalışma sonuçlarına göre sanayi bölgesinde yaşayan kişilerin saçlarında Mn düzeyi (1.22 mikrogram/gram) hem şehir merkezi (0.67 mikrogram/gram) hem de şehir dışında (0.57 mikrogram/gram) yaşayan kişilerden anlamlı olarak yüksek bulunmuştur (Çelik ve ark., 2009). Cihan ve ark. (2013) yapmış oldukları çalışmada sağlıklı bireylerin saç örneklerinde Mn düzeyi 1.66 µgr/gr olduğunu tespit etmişlerdir. Sunulan çalışmada petrol istasyonunda çalışan işçilerin saç örneklerinde Mn düzeyi kontrol grubuna anlamlı olarak yüksek bulunmuştur (tablo. 1). Ayrıca sunulan çalışmada saçta Mn ortalama değerleri yukarıda belirtilen iki çalışmadan da daha yüksekti. Bu fark örnek hazırlama prosedüründen kaynaklanmış olabilir.

İnsan biyolojik materyallerinde eser elementlerin doğru referans aralık bilgisi genel popülasyon da maruziyet

olan ve maruziyet olmayanlar arasında olası bir karşılaştırma yapmak için önemlidir. Ek olarak, halk ve meslek sağlığı korumak için eser element maruziyetinin yasal sınırlarını belirlenmeli ve genel popülasyon da eser element referans değerleri sunulmalıdır.

Kimyasal maddelerin maruziyetin izlenmesi iş çevresinin güvenliğini sağlamak ve iş ortamını iyileştirmek için yeni stratejiler geliştirmede önemlidir. Sonuç olarak petrol istasyonunda çalışan işçilerin saç örneklerinde Mn düzeyi anlamlı olarak yüksek bulunması bu iş kolunda çalışan işçilerde bir maruziyetin bir göstergesi olabilir. Bir halk sağlığı problemi olarak bu iş kolunda çalışan işçilerde Mn maruziyetinin önlenmesi için maske kullanılması önerilebilir. Daha ileri ve daha kapsamlı çalışmalar yapılarak Mn maruziyetinin etkileri ve sebepleri araştırılabilir.

Kaynaklar

- Cihan, Y.B., Yıldırım, A.Ö., Sofikerim, M., Göcen, E., 2013. ICP/MS Yöntemiyle T Evre Mesane Kanseri Hastalarda Eser Element Düzeylerinin Sağlıklı Bireylerle Karşılaştırılması. *Turkish Journal of Geriatrics*, 16(1):48-54.
- Çelik, A., Abalı, Y., Edgünlü, G., Uzunoğlu, S., 2009. İnsan Saçında Bulunan (Manisa İlinde Üç farklı Yerleşim Bölgesinde) Bazı Ağır Metallerin ICP-OES Yöntemi İle Tayini. *Ekoloji*, 19(73):71-75.
- Smith, D., Woodall, G.M., Jarabek, A.M., Boyes, W.K., 2017. Manganese testing under a clean air act test rule and the application of resultant data in risk assessments. *Neurotoxicology*, pii: S0161-813X(17)30112-2.
- Pfeifer, G.D., Roper, J.M., Dorman, D., Lynam, D.R., 2004. Health and environmental testing of manganese exhaust products from use of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in gasoline. *Sci Total Environ.*, 334-335:397-408.
- Singaraju, M., Singaraju, S., Parwani, R., 2012. Cytogenetic biomonitoring in petrol station attendants: a micronucleus study. *Journal of Cytology/Indian Academy of Cytologists*, 29:1-5
- ATSDR, 2012. Toxicological Profile for Manganese, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. US Public Health Service.
- Goldhaber, S.B., 2003. Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity. *Regul Toxicol Pharmacol*, 38(2):232-42.

- Gunier, R.B., Mora, A.M., Smith, D., Arora, M., Austin, C., Eskenazi, B., Bradman, A., 20014. Biomarkers of manganese exposure in pregnant women and children living in an agricultural community in California. *Environ Sci Technol.*, 48(24):14695-702.
- Mikulewicz, M., Chojnacka, K., Gedrange, T., Górecki, H., 2013. Reference values of elements in human hair: a systematic review. *Environ Toxicol Pharmacol.*, 36(3):1077-86.
- Beerappa, R., Venugopal, D., Sen, S., 2013. Assessment of 8-oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine as a marker of oxidative DNA damage in gasoline filling station attendants. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*, 26:780–789.
- Sekkal, S., Haddam, N., Scheers, H., 2012. Occupational exposure to petroleum products and respiratory health: a cross-sectional study from Algeria. *Journal of Occupational and Environmental Medicine/American College of Occupational and Environmental Medicine*, 54:1382–1388.
- Valavanidis, A., Vlachogianni, T., Fiotakis, K., 2013. Pulmonary oxidative stress, inflammation and cancer: respirable particulate matter, fibrous dusts and ozone as major causes of lung carcinogenesis through reactive oxygen species mechanisms. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 10:3886–3907
- Basso, A., Elia, G., Petrozzi, M.T., 2004. Oxidative stress in station service workers. *Giornale Italiano di Medicina del lavoro ed Ergonomia*, 26:197–201.
- Uzma, N., Kumar, B.S., Hazari, M.A., 2010. Exposure to benzene induces oxidative stress, alters the immune response and expression of p53 in gasoline filling workers. *American Journal of Industrial Medicine*, 53:1264–1270
- Wei, Y., Han, I.K., Hu, M., 2010. Personal exposure to particulate PAHs and anthraquinone and oxidative DNA damages in humans. *Chemosphere*, 81:1280–1285.
- Beaupre, L.A., Salehi, F., Zayed, J., 2004. Physical and chemical characterization of Mn phosphate/sulfate mixture used in an inhalation toxicology study. *Inhalation Toxicology*, 16:231–244.
- Zayed, J., 2001. Use of MMT in Canadian gasoline: health and environment issues. *American Journal of Industrial Medicine*, 39:426–433