

# Speciering av mangan i svetsrök och i svetsares blod

Bernt Bergström

Labchef Analyslaboratoriet

Arbets- och miljömedicinska kliniken

Universitetssjukhuset Örebro

# Speciering av mangan i svetsrök och i svetsares blod

- Projekt finansierat av afa Försäkring 2010-2014

Göran Lidén (projektledare), Lennart Lundgren, m fl ITM  
Stockholms universitet

Peter Berg, Göte Mölleby, Bernt Bergström m fl AMM Örebro

Bengt Sjögren IMM, KI

Representanter för svetsföretagen ELGA och ESAB

I samarbete med

Bernhard Michalke Helmholtz Zentrum München

# Bakgrund

- Mn är en essentiell metall vars upptag och utsöndring via magtarmkanalen är väl reglerad
- Så ej upptag via andningsvägarna
- effekten som ligger till grund för gällande gränsvärde vid exponering för luftburna manganpartiklar är prekliniska psykomotoriska prestationsförsämringar bl a vad avser motorik, snabbhet, minne och kognition
- Mn ackumuleras i delar av hjärnan, globus pallidus och substantia nigra (apa och människa). Hur kommer det dit?

# Syfte

- Ta fram bättre möjligheter att påvisa den exponering för mangan i svetsrök som kan orsaka nervskador
- Underlag för revision av gränsvärden
- Öka kunskapen om hur Mn transporteras från svetsrök till hjärnan

# Manganspeciering svetsrök

- totalmangan i blod och urin speglar inte exponering för luftburna manganpartiklar
- Manganets oxidationstal och i vilken förening det ingår är avgörande
- Speciering krävs för relevant exponeringsbedömning

# Speciering av Mn i svetsrök

- Bulkprov av svetsrök och filterprov analyseras med ett batteri metoder  
SEM och TEM Morfologi, EDS & EELS  
XRD  
XRF  
XANES  
ICP-MS totalt och på storleksseparerade fraktioner  
ICP-MS efter sekventiell lakning

# Sekventiell lakning, ICP-MS

1. Vattenlösligt Mn  
0,01 mol/liter ammoniumacetat, 90 min 37 °C
2. MnO, Mn<sup>2+</sup>  
25 % ättiksyra, 90 min 75 °C
3. Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>  
0,5 % hydroxylaminhydrokl i 25 % ättiksyra  
90 min 75 °C
4. Olösligt Mn  
syrauppslutn. HNO<sub>3</sub>+HF+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mikro

# Blodanalyser

- Mn och Fe analyserades i helblod, blodkroppsgör och plasma
- Klinkem-analyser  
CRP, P-Fe och ferritin
- Serum för speciering av Mn och Fe  
Provtagning i rör helt utan tillsats, genom infart utan metall



# Speciering av Mn i serum/plasma

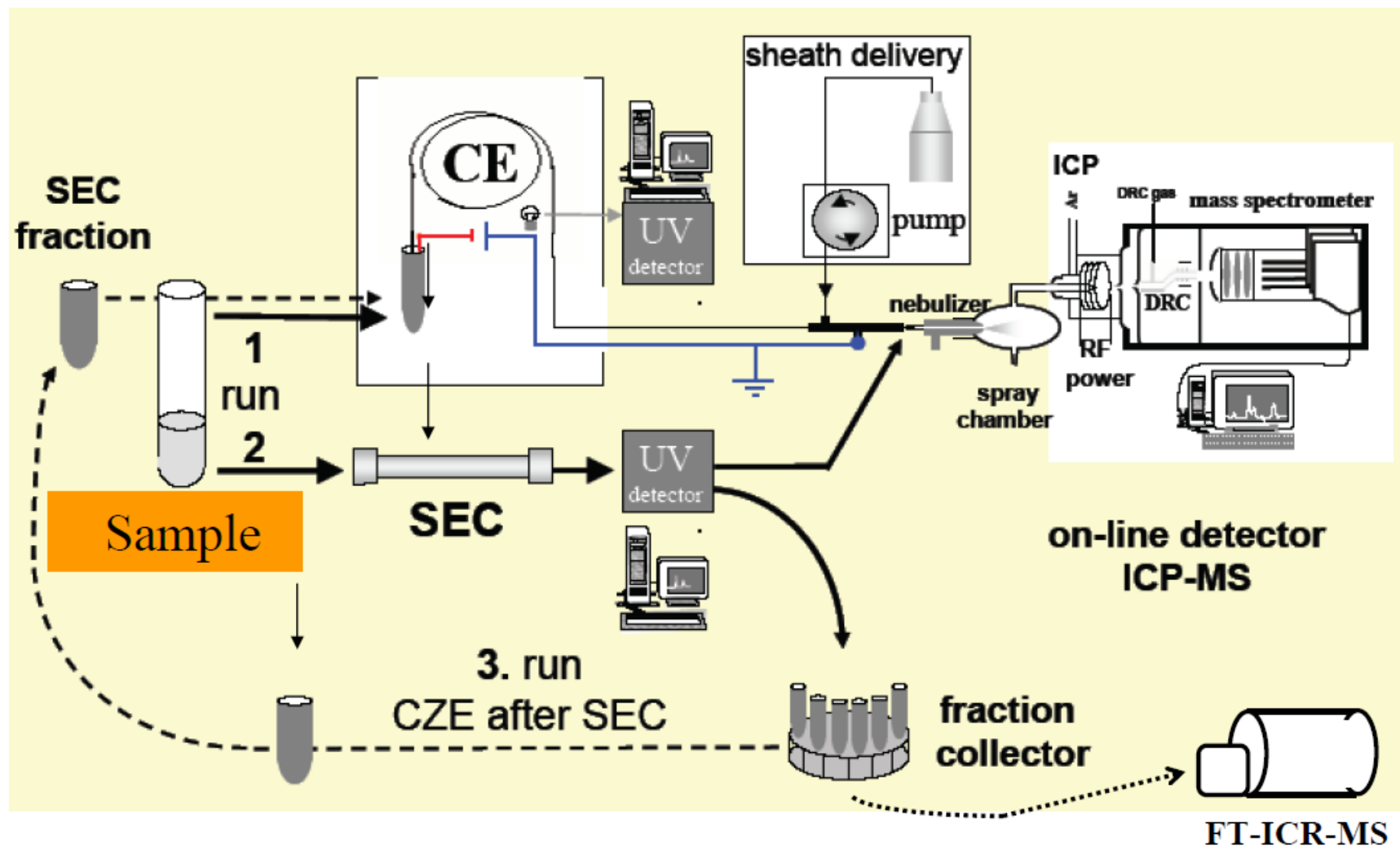
SEC-ICP/MS och CE-ICP/MS

**Prof. Dr. Bernhard Michalke**

***Helmholtz Zentrum München - German Research  
Center for Environmental Health***

***Research Unit: Analytical BioGeoChemistry (BGC)  
Ingolstaedter Landstrasse 1, D-85764 Neuherberg,  
Germany***

<http://www.helmholtz-muenchen.de/bgc/forschungsthemen/metallomics/index.html>



## Mn-speciation

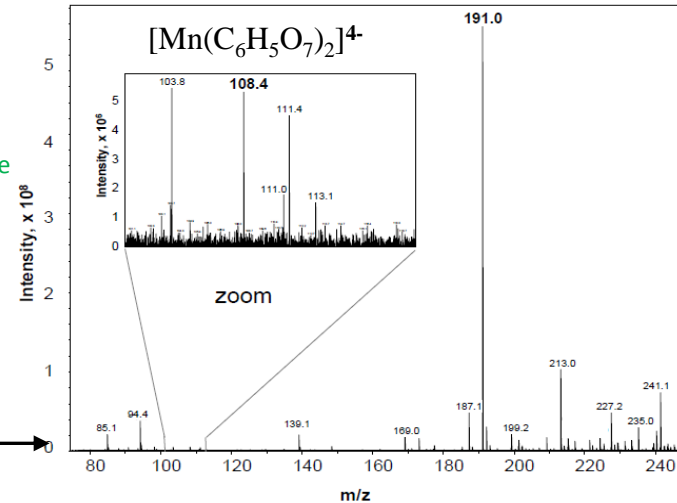
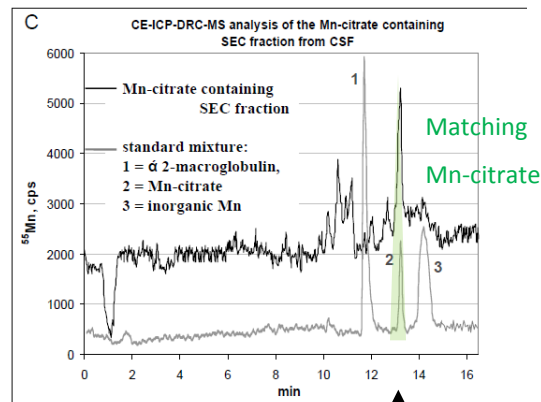
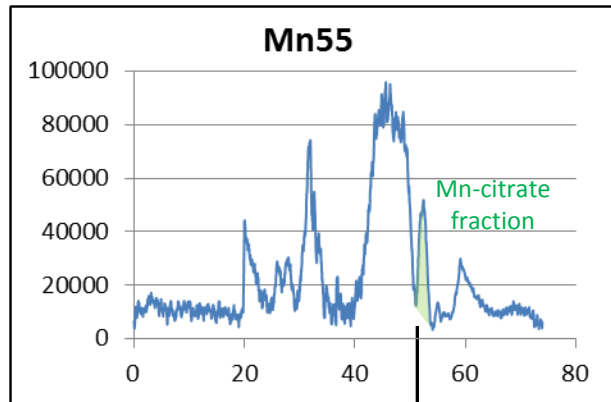
and molecular MS identification:

Example for 2D- orthogonal identification

SEC-ICP-DRC-MS

CE-ICP-DRC-MS

ESI-FT-ICR-MS



# Speciering av Mn i serum/plasma

- Uppdelning i 8 fraktioner (kDa)

2000-900

850-600

A-2-macroglobulin

430-260

150-90

arginase

85-50

transferrin

10-0,5

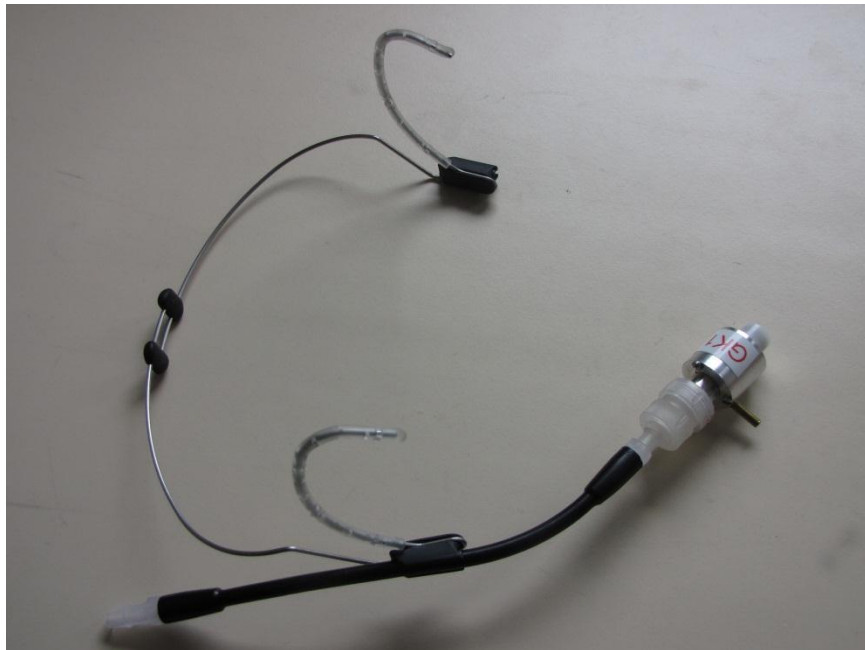
0,3-0,15

Mn-citrat

0,12-0,05

oorganiskt Mn

## Headset-hållare till miniprovtagare för svetsrök



Föravskiljare för respirabel  
fraktion



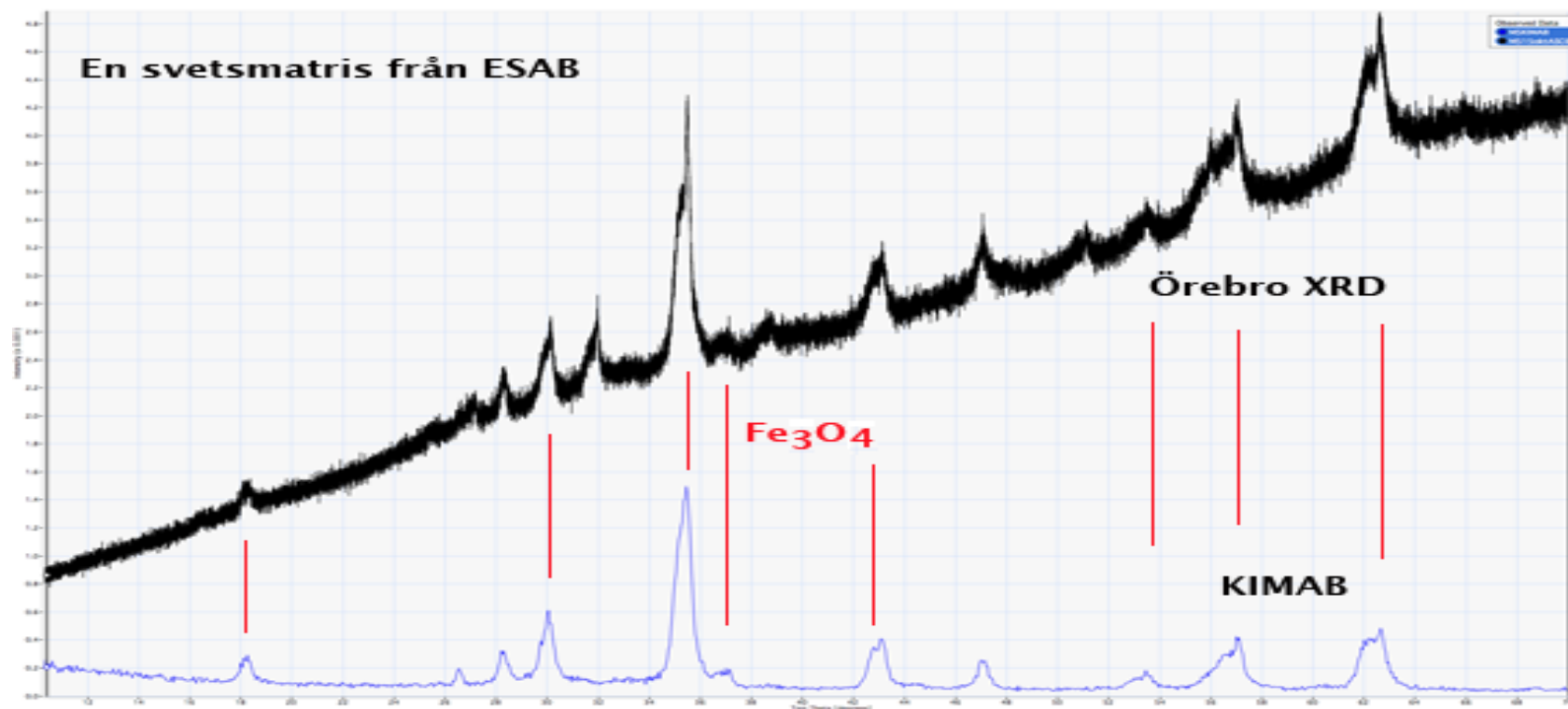
# Genomförande av fältfas

- 75 svetsare och 25 oexponerade kontroller
- Deltagarnas exponeringen för mangan i luft och blod undersöks
  - Under ett skift mäts deltagarnas exponering för respirabelt damm personburet
  - Stationär provtagning genomförs i några representativa positioner
- Efter skift ta blodprov
- Frågeformulär



# Manganspeciering XRD

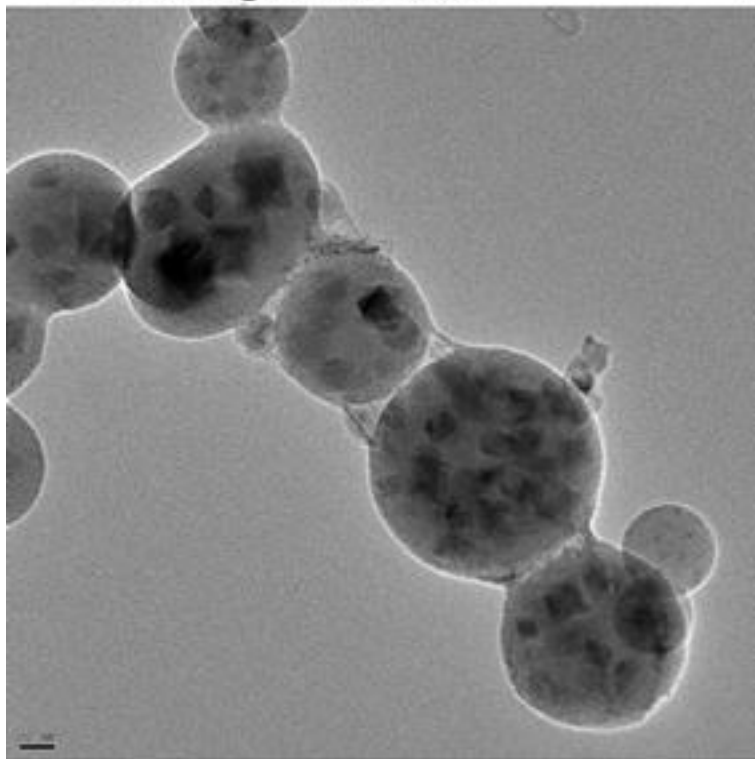
- Partiklarna för små och för lite kristallina för XRD



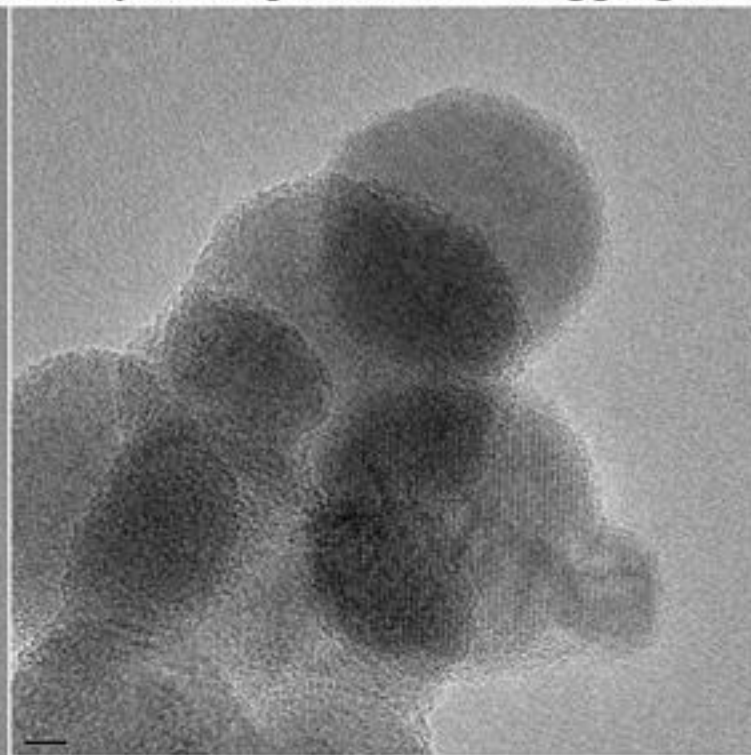


# Manganspeciering SEM/TEM

Olika ingående faser



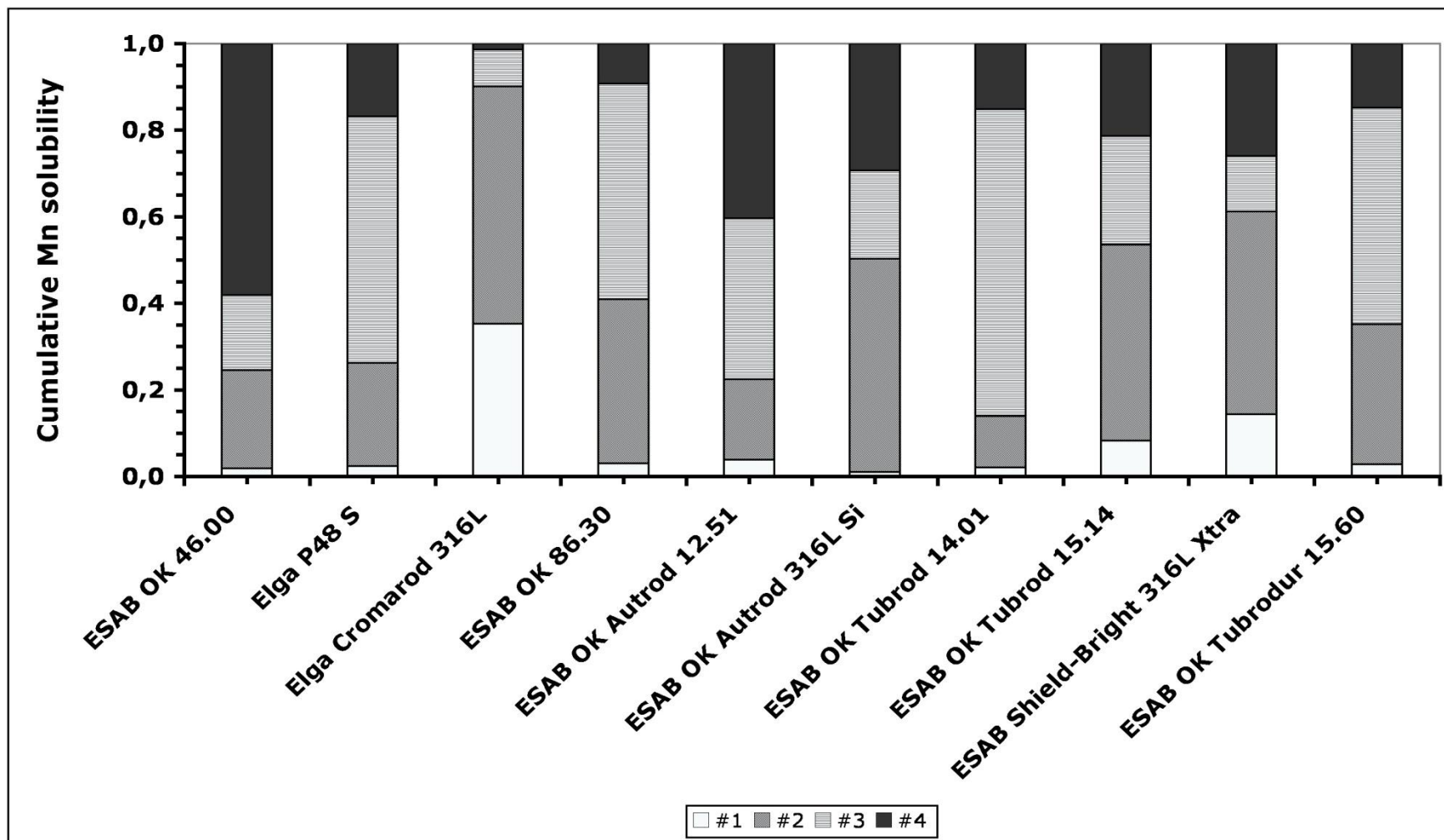
Kristallplan & 'ljus kant' runt aggregatet



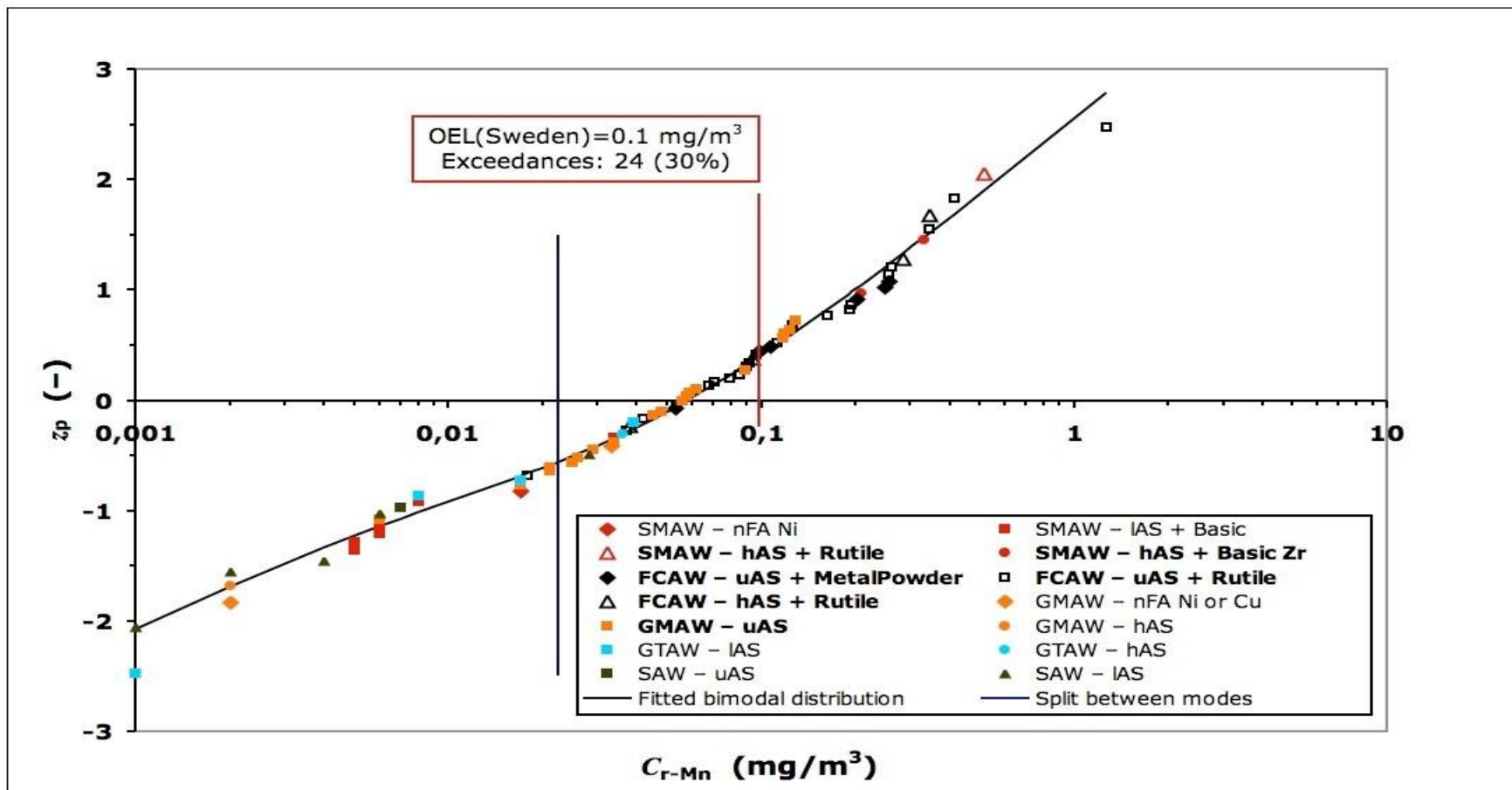


# Speciering av Mn i svetsrök

sekv lakning bulkprov

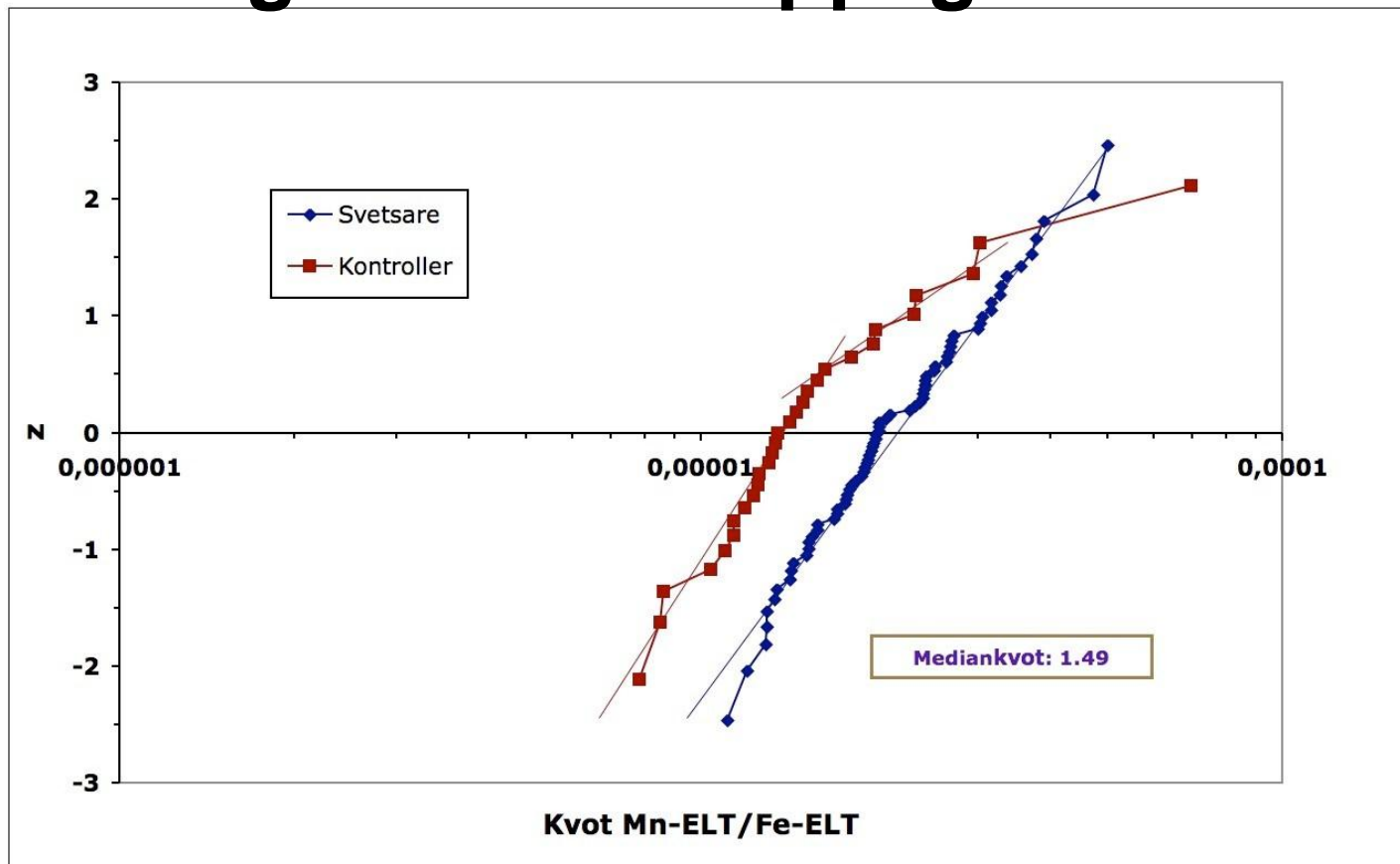


# Respirabelt Mn i luft



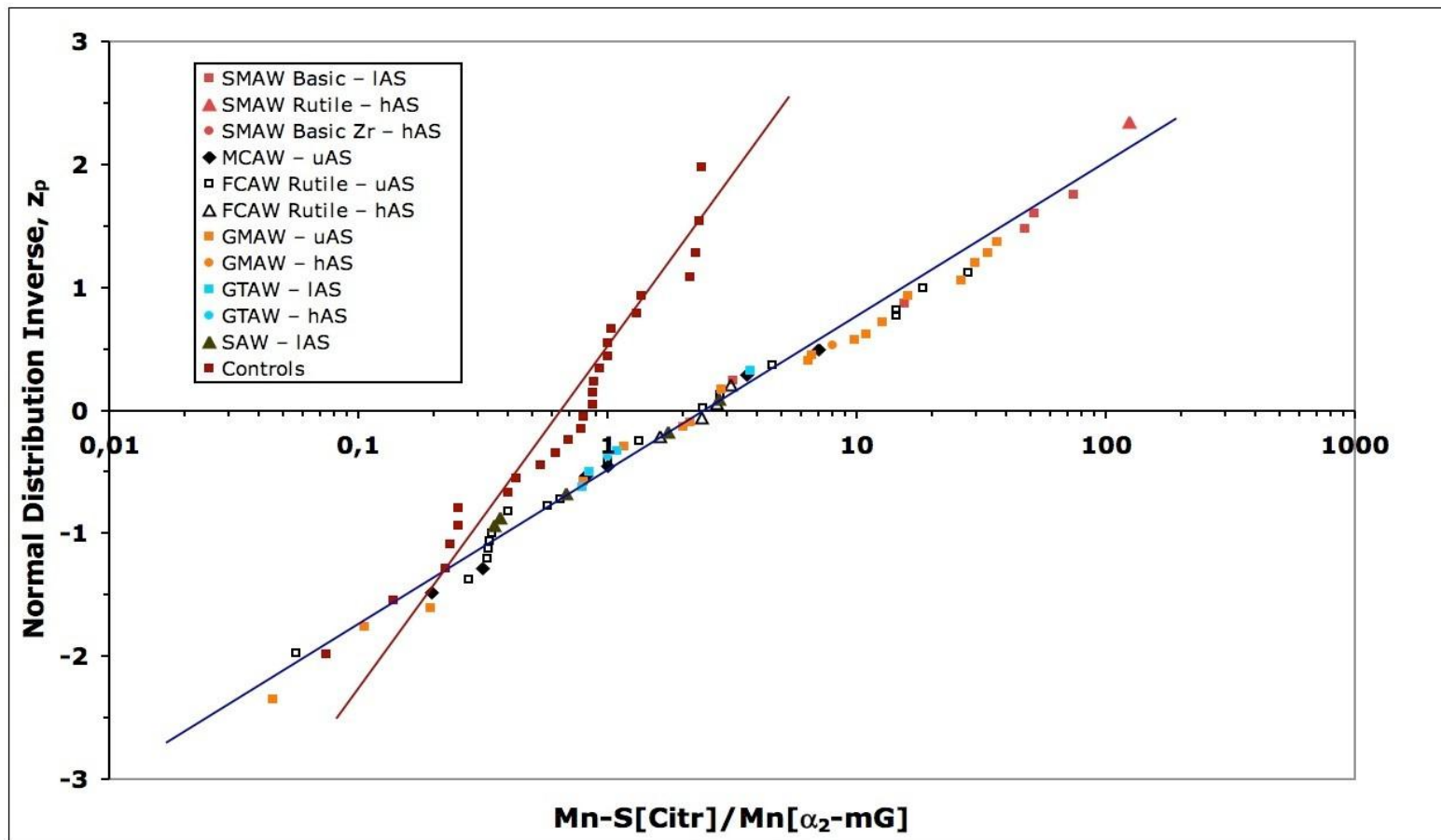
Fördelningen av svetsarnas manganexponering.

# Mangan i blodkroppsgröt



Figur 10. Fördelningen för kvoten mangankoncentration/järnkonzentration för blodkroppsgröt för svetsare och kontroller

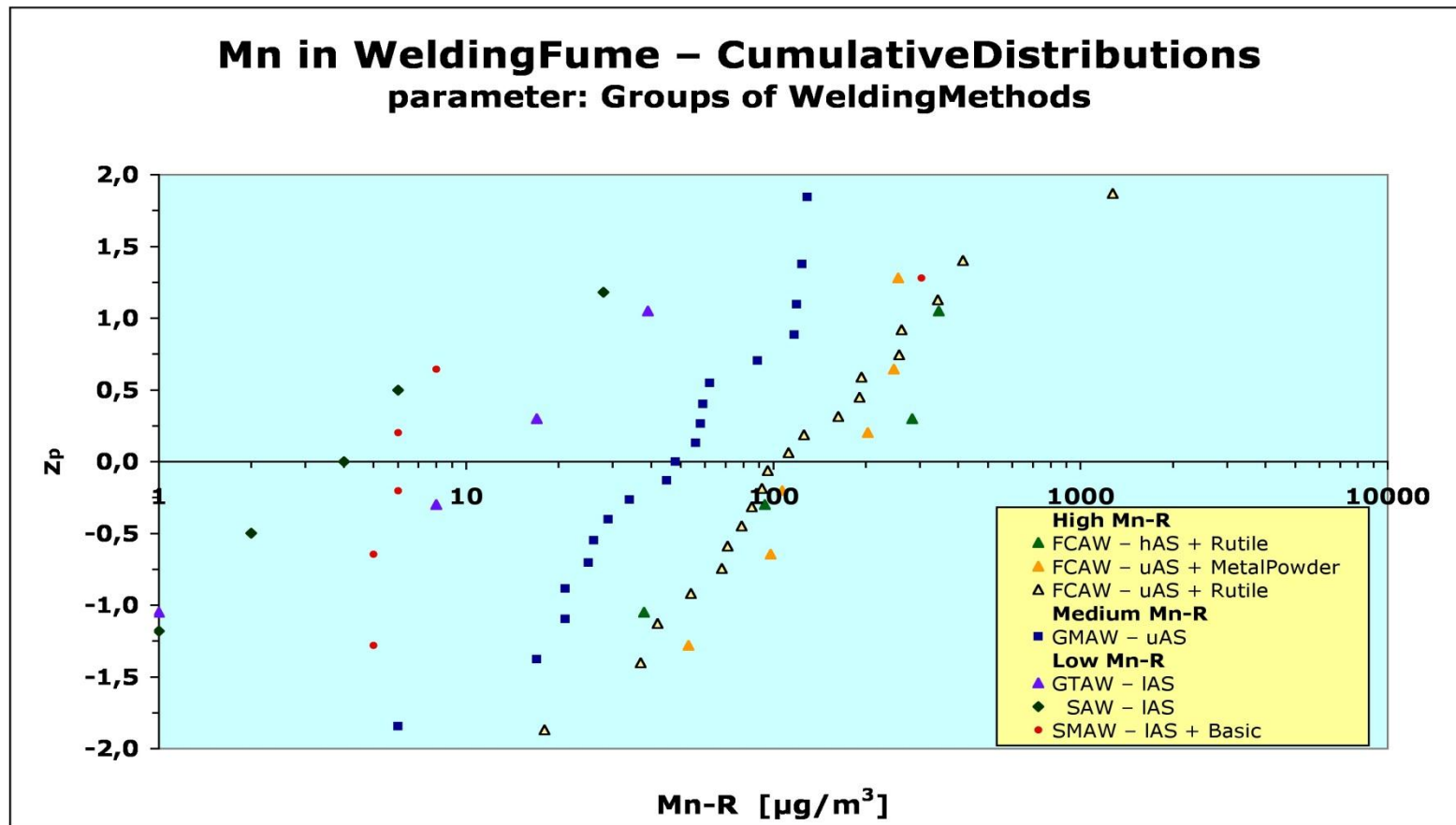
# Speciering av Mn i serum/plasma



*Fördelningen för kvoten mellan koncentration av mangan bundet till citrater i serum och koncentration mangan bundet till  $\alpha_2$ -makroglobulin för svetsare (grupperade efter svetsmetod) och kontroller*

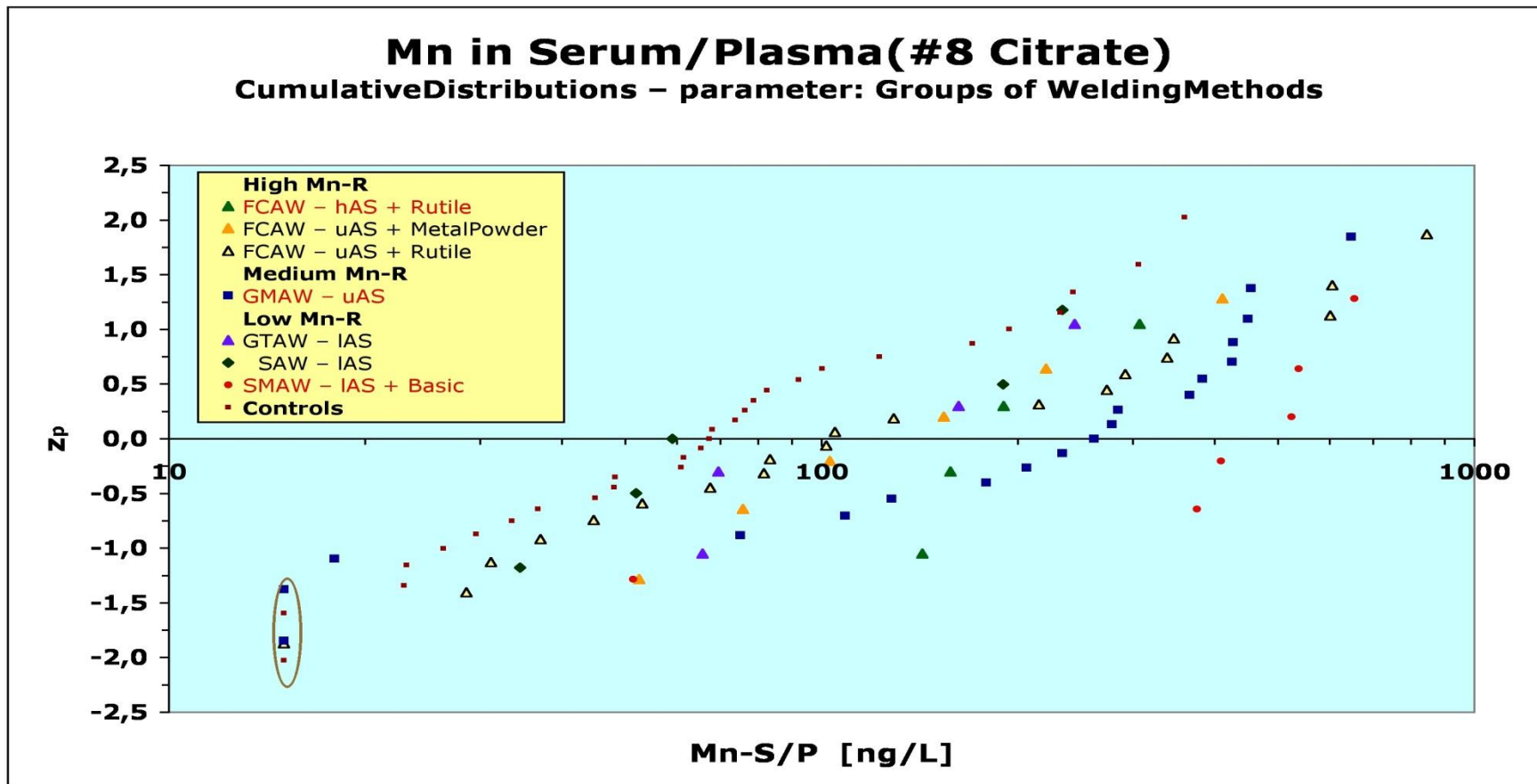
# Mn i olika fraktioner – luft & blod

## Effekt av Svetsmetoder (1)



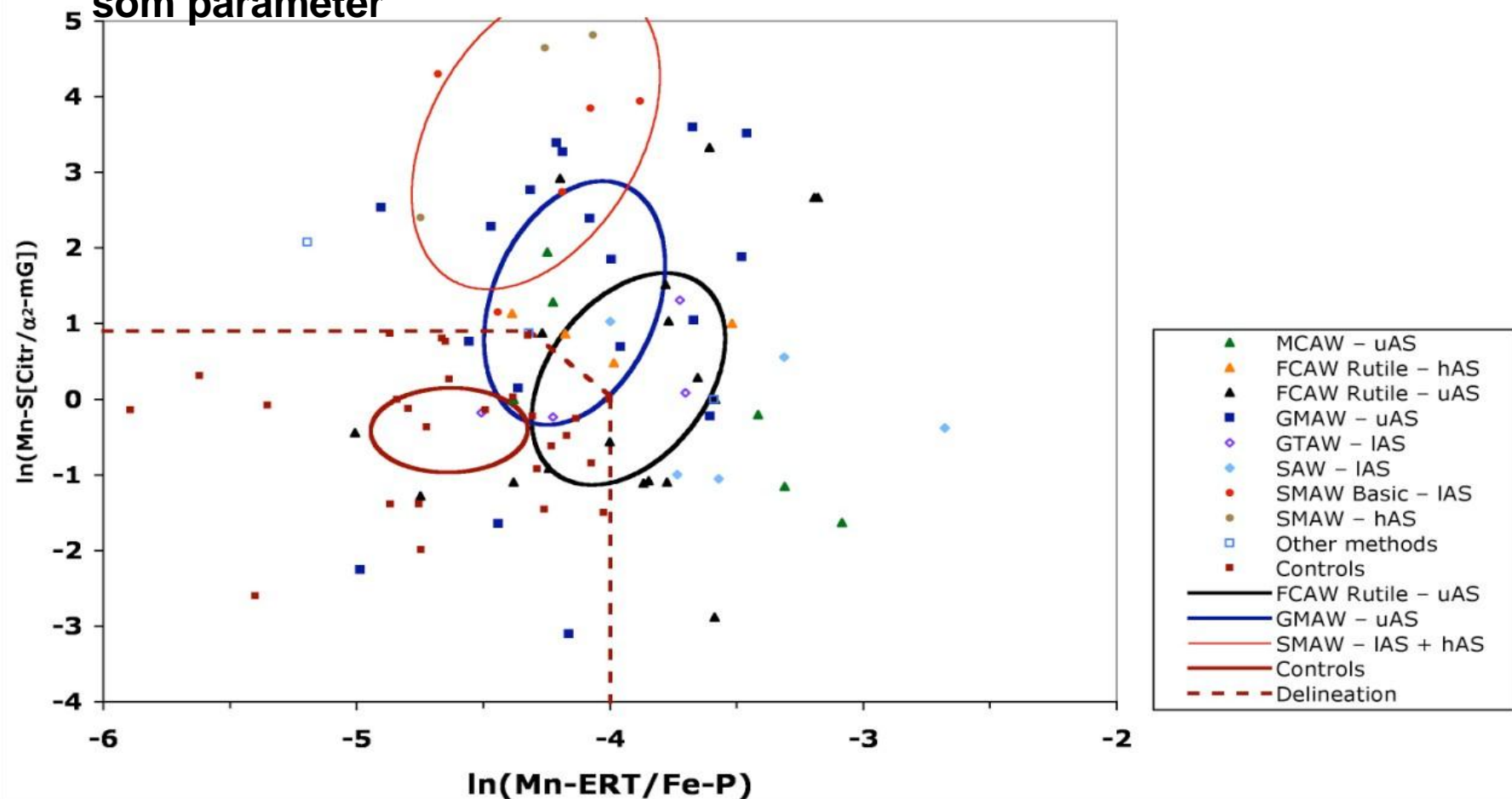
# Mn i olika fraktioner – luft & blod

## Effekt av Svetsmetoder (2)





## Bloddata plottade mot två koncentrationskvoter med svetsmetod som parameter



*Den tegelstensröda streckade linjen separerar gruppen kontroller från 80% av svetsarna*

# Resultat (1)

- Luft- och bloddata från 75 svetsare och 30 kontroller
- Utvecklat minicyklon för headsetprovtagning
- 30% av Mn-R överskrider HGV
- Låg andel av Mn-R deponeras i GE & ET1
  - 5–10% i GE
  - 0.1–1% i ET1
- Lågt eller inget generellt beroende av blodhalter på Mn-R
  - Stor och viktig individuell variation
  - Omöjligt att fastställa vem som blivit exponerad för mangan i svetsrök baserat på blodanalys



## Resultat (2)

- Effekten av Mn-R på svetsares blodfraktioner jämfört med kontroller
  - Lägre Fe-S/P
  - Högre Mn-S/P
  - Högre Mn-halt transporterad med citrater & hydratiserad jon
  - Lägre Mn-halt transporterad av  $\alpha_2$ -makroglobulin (& transferrin)
  - Konstruerat två index för diskriminering av exponerade grupper mot kontroller
    - **Helblod:** Mn(blodkroppsgrot)/Fe (plasma)
    - **Serum:** Mn (citrat)/Mn ( $\alpha_2$ -makroglobulin)