

А.И.Ислам-Заде, С.А.Халилова, З.Меликов,
Ш.С.Аливердиева, Р.Ф.Ахундов
К.г.н., Сумгайытский центр ЭР, сотрудники Сумгайытский центр ЭР,
A.I. Islam-Zade, S.A. Khalilova, Z. Melikov,
Sh.C. Aliverdieva, R.F. Akhundov

C.g.s. Sumgayit center for environmental rehabilitation, workers Sumgayit centre ER

РТУТНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ОРГАНИЗМ РАБОЧИХ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВА КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ РТУТНЫМ МЕТОДОМ

Объектом исследования выбрано Сумгайытское производство каустической соды ртутно-электролизным методом, которое является главным потребителем ртути. Исследования обусловлены необходимостью комплексного изучения санитарно-гигиенических условий труда и клинико-биохимического исследования состояния здоровья лиц, занятых в производстве каустической соды ртутно-электролизным методом.

Результаты клинико-биохимических исследований показали неблагоприятное воздействие ртути на состояние здоровья работающих, что отражается на уровне заболеваемости, профессиональной патологии, возникновении вегетативно-сосудистых дистоний, нарушении функции внутренних органов и обменно-ферментативных процессов. Выявлено нарушение порфиринового обмена у лиц подвергающихся комбинированному воздействию ртути.

Ключевые слова: ртуть, каустическая сода, Сумгайытское производство каустической соды, ртутное загрязнение, обследование рабочих.

MERCURY EXPOSURE TO WORKERS IN THE PRODUCTION OF CAUSTIC SODA BY MERCURY

The object of the study was Sumgayit caustic soda production by mercury-electrolysis method, which is the main consumer of mercury. The studies are conditioned by the need for a comprehensive study of the sanitary and hygienic working conditions and a clinical and biochemical study of the health status of persons engaged in the production of caustic soda by the mercury-electrolysis method.

The results of clinical and biochemical studies have shown the adverse effect of mercury on the health of workers, which affects the level of morbidity, occupational pathology, the emergence of vegetative-vascular dystonia, impaired function of internal organs and metabolic-enzymatic processes. Infringement of porphyrin exchange in persons exposed to combined effects of mercury is revealed.

Key words: mercury, caustic soda, Sumgayit caustic soda production, mercury contamination, workers survey.

Начиная с пятидесятых годов, за период функционирования производства каустической соды ртутным методом, всесоюзными и местными организациями было проведено множество исследовательских работ по изучению воздействия ртутного загрязнения на здоровья как работников производства, так и населения города в целом. Ниже, приводятся некоторые результаты одного из последних исследований проведенных непосредственно среди работников производства каустической соды ртутным методом. В процессе исследования было обследовано 183 рабочих - мужчин, из которых 108 человек в условиях клиники. Обследованные были в возрасте от 22-х до 50 лет, со стажем работы от 1 до 20 лет.

По профессиональному составу обследованные лица распределялись следующим образом:

инженерно - технический работники (ИТР) -11 человек;

аппаратчики - 58 человек;

слесари-сборщики - 63 человек;

сборщики ртутных ванн - 36 человек;

прочие (электррики, токари, монтажники) - 15 человек.

Все обследованные были разделены по стажу, возрасту и профессиям (см.табл.

1,2)

Таблица 1

Распределение обследованных по стажу и возрасту

Возраст	Стаж работы (лет)				Всего
	1 - 4	5 - 9	10 - 14	15 - 19	
22 - 27	33	4	-	-	37
28 -33	11	40	-	-	51
34 - 39	1	5	48	3	57
40 и более	-	2	16	20	38
Всего	45	51	64	23	183

Контрольную группу составили рабочие строительного-монтажного управления (67 муж.) адекватным к основной группе по возрасту и стажу работы и не контактирующие с химическими веществами. При выборе лиц контрольной группы был учтен отягощенный анамнез и перенесенные болезни, которые могли повлиять на изучаемые биохимические параметры. По профессиональному составу это были каменщики (18 чел.), монтажники (14 чел.), штукатурщики (20 чел.) и прочие (15 чел.). Кроме того, изучены аналогичные биохимические параметры у лиц (21 чел.) имевшую хроническую ртутную интоксикацию легкой степени, раньше проработавшие в данном цехе.

Таблица 2

Распределение обследованных по профессиям и стажу работы

Профессия	Стаж работы (лет)				Всего
	1 - 4	5 - 9	10 -14	15 и более	
Аппаратчики	29	11	10	8	58
Слесарь сбор.	10	23	27	3	63
Сборщик ртутных ванн	2	10	19	5	36
ИТРи проч.	4	7	8	7	26
Всего	45	51	64	23	183

Цель работы. Определение общего объема и структуру потерь ртути за эксплуатируемый период времени (за 1958-2000 годы) на Сумгайытском ПО “Химпром“. Исследование биохимических изменений в организме работников, подвергающихся длительному комбинированному воздействию ртути.

Методы. При исследовании, кроме санитарных и клинических исследований для определения биохимических параметров были использованы следующие методы:

- определение ртути в моче по методу (1);
 - определение хлора в крови и в моче (фотометрические);
 - определение активности Д-АЛК (дегидратазы аминоклеветиновой кислоты) по методу (2)
 - определение активности каталазы по (3);
 - определение АЛК (аминоклеветиновой кислоты) в моче по методу (4);
 - определение копропорфирина (КП) в моче по (5);
 - определение креатина в крови и в моче спектрофотометрическим методом.
- Также, были проведены общие клинические анализы крови, мочи и кала..

Состояние источника загрязнения ртутью

За период эксплуатации начиная с 1959 года, производство дважды подвергалось реконструкции (1963 -1967 годы) с целью увеличения мощности путем замены электролизеров на более мощные.

В 1981 году электролиз на старом производстве был прекращен и в строй вступил новое производство. До конца 1982 года старое производство работало с крайне неудовлетворительными показателями, как по соблюдению норм технологического режима, так и по расходу сырья и материалов, в том числе и ртути. Ниже, в таблице 3 приведены величины потерь ртути по статьям расхода за различные годы эксплуатации производства .

Таблица 3

Основные показатели потерь ртути на производстве хлора и каустической соды ртутным методом на Сумгайтском заводе “Химпром“ за 1959 - 2000 годы.

Годы	Производство каустической соды (тыс.т.год)	Расход ртути, кг/т каустической соды	Потеря ртути, тонн / год	Потери с (в тоннах)								
				Водородом	Вентиляц. выбросми	Хлором	Каустическ ой содой	Твердыми отходами	Рассольный шламом	Механичес. потери	Сточными водами	
1959	11.9	0.820	9.758	0.059	0.406	0.001	0.021	0.738	2.218	5.589	0.726	
1960	24.5	0.820	20.09	0.123	0.789	0.001	0.044	1.470	4.567	11.60	1.496	
1961	25.2	0.820	20.66	0.126	0.811	0.001	0.045	1.512	4.697	11.93	1.538	
1962	25.3	0.820	20.75	0.127	0.815	0.001	0.045	1.518	4.715	11.97	1.545	
1963	31.9	0.820	26.16	0.159	1.027	0.002	0.057	1.914	9.946	11.11	1.947	
1964	30.4	0.820	24.93	0.152	0.979	0.002	0.055	1.824	5.666	14.39	1.856	
1965	23.6	0.510	12.04	0.118	0.760	0.001	0.042	1.416	4.399	3.860	1.440	
1966	41.8	0.510	21.32	0.209	1.346	0.002	0.075	2.508	7.791	6.815	2.552	
1967	78.8	0.400	31.52	0.394	2.537	0.004	0.142	4.728	14.69	4.214	4.811	
1968	86.7	0.460	39.88	0.434	2.792	0.004	0.156	5.202	16.16	9.841	5.293	
1969	89.5	0.903	80.82	0.448	2.882	0.004	0.161	5.370	16.68	49.84	5.464	

1970	92.8	0.600	55.68	0.464	2.988	0.005	0.167	5.568	17.29	23.54	5.665
1971	85.4	0.761	64.99	0.427	2.749	0.004	0.154	5.124	15.92	35.40	5.214
1972	70.1	1.078	75.57	0.351	2.243	0.004	0.126	4.206	13.06	51.30	4.279
1973	79.5	1.737	138.1	0.336	2.718	0.004	0.143	4.770	14.82	110.5	4.853
1974	86.3	1.428	123.2	0.432	2.934	0.044	0.155	5.178	16.10	93.10	5.267
1975	86.0	1.120	96.32	0.344	2.924	0.043	0.301	7.482	16.34	63.64	5.250
1976	80.7	0.967	78.04	0.218	0.807	0.040	0.282	4.842	10.98	58.04	2.824
1977	73.1	0.967	70.69	0.197	0.731	0.037	0.256	4.386	9.942	52.58	2.558
1978	69.7	0.967	58.70	0.188	0.697	0.035	0.244	4.182	9.479	50.14	2.439
1979	65.8	0.967	63.63	0.178	0.658	0.033	0.230	3.948	8.949	47.33	2.303
1980	57.9	0.900	52.11	0.313	1.158	0.029	0.174	3.474	19.16	24.02	0.892
1981	41.9	0.900	37.71	0.209	0.838	0.021	0.126	2.514	13.87	19.49	0.645
1982	53.4	0.900	48.06	0.267	1.068	0.026	0.160	3.204	6.370	36.70	0.267
1983	67.1	0.360	24.16	0.336	1.342	0.033	0.060	2.080	8.005	11.96	0.336
1984	65.2	0.341	22.23	0.326	1.304	0.032	0.059	2.021	7.788	10.37	0.331
1985	66.8	0.344	22.98	0.350	0.263	0.003	0.060	2.071	7.969	11.32	0.334
1986	71.7	0.308	22.08	0.359	0.282	0.004	0.065	2.223	8.554	10.24	0.359
1987	70.9	0.305	21.62	0.354	0.279	0.004	0.064	2.198	8.458	9.913	0.355
1988	72.8	0.299	21.77	0.364	0.287	0.004	0.066	2.257	8.685	9.744	0.360
1989	73.1	0.299	21.86	0.365	0.288	0.004	0.066	2.266	8.721	9.781	0.366
1990	71.6	0.300	21.48	0.358	0.284	0.004	0.064	2.220	8.542	9.627	0.381
1991	77.8	0.300	23.34	0.389	0.306	0.004	0.070	2.412	9.282	10.49	0.389
1992	65.2	0.299	19.49	0.326	0.257	0.003	0.059	2.021	7.778	8.725	0.326
1993	40.9	0.300	12.27	0.204	0.161	0.002	0.037	1.268	4.879	5.514	0.205
1994	34.7	0.300	10.41	0.174	0.138	0.002	0.031	1.076	4.140	4.675	0.174
1995	25.9	0.299	7.740	0.129	0.102	0.001	0.023	0.803	3.090	3.467	0.129
1996	19.0	0.301	5.720	0.095	0.075	0.001	0.017	0.589	2.267	2.580	0.095
1997	16.8	0.299	5.030	0.084	0.066	0.001	0.015	0.521	2.004	2.249	0.084
1998	21.0	0.300	6.300	0.103	0.08	0.001	0.019	0.656	2.525	2.795	0.103
1999	20.8	0.476	9.900	0.162	0.130	0.002	0.03	1.032	3.968	4.453	0.162
2000	25.3	0.797	20.16	0.331	0.267	0.04	0.061	2.105	8.096	9.086	0.331

Концентрация ртути в атмосфере цеха на старом производстве была чрезвычайно высока вследствие выделения насыщенного ртутью водорода через неплотности и в результате испарения ртути, проли-вавшейся на пол. Ртуть при этом выбрасовалась в окружающую среду с вентиляционными выбросами. Так как, отравление металлической ртутью происходит главным образом вследствие вдыхания ее паров, в таблице 4, дано сравнительная характеристика удельных выбросов ртути в атмосферный воздух на единицу основной продукции (NaOH) на предприятиях бывшего ВО «Союзхлор».

Таблица 4

Сравнительная характеристика удельных выбросов ртути в атмосферный воздух на единицу основной продукции на предприятиях бывшего ВО «Союзхлор».

№	Наименование предприятия	Удельный выброс вредных веществ (кг) на единицу основной продукции (Единица измерения, %/ абсолютное значение)							
		Организован. без очистки		Организован. после очистки		Неорг. выбросы		Общие	
		Факт.	Регл.	Факт.	Регл.	Факт.	Регл.	Факт.	Регл.
1.	Сумгаитский «Химпром»	7,46	13,62	45,9	0,38	45,91	86,0	100	100
2.	Волгоградский «Каустик»	1,56	13,04	0,32	0,346	98,12	86,4	100	100
3.	Дзержинский «Капролактан»	62,40	31,10	0,50	1,50	37,0	67,4	100	100
4.	Стерлитамакский «Каустик»	0,47	0,47	0,078	0,181	99,48	99,34	100	100
5.	Усольский «Химпром»	0,82	7,73	1,78	0,42	97,4	91,88	100	100

По величине выбросов ртути на единицу основной продукции (NaOH) Сумгаитский «Химпром» (6,97 г / т) уступает только Дзержинскому «Капролактан»-у (5,93 г / т). Она имеет самое жесткое регламентное требование к выбросу ртути (0,83 г / т), хотя в Стерлитамакском заводе «Каустик» эта цифра равняется 4,46 г/т. Если рассмотреть во сколько раз фактические выбросы превышают регламентные, то на Сумгаитском з-де «Химпром» данное значение превышает норму в 8,4 раза, на Усольском заводе «Химпром» 9,46 раза. На Сумгаитском «Химпроме» 45,9% ртути содержащих газов выбрасывается в атмосферу после очистки хотя в других производствах это значение не превышает и 2%. Производство имеет также большое количество неорганизованных выбросов (45,9%), лучший показатель только в Дзержинском заводе «Капролактан» (37,0%). После ввода нового электролиза в 1982 году содержание ртути в атмосфере цеха резко уменьшилось.

Санитарно - гигиенические условия труда. Учитывая вышеизложенное, при изучении ртутного воздействия, очень подробно проводились анализы по загрязнению воздуха в производственных помещениях (см. Табл.5).

Таблица 5

Концентрация ртути в воздушной среде производства каустической соды ртутным методом.

Место	метео. Колич. анализ	Метеорологический фактор				Скорость ветра, м/сек	Анализиру. ингредиент	Количество анализов	Найдено мг/ м3		ПДК разовая, мг/м3
		Температура Воздуха, t 0		Относительная Влажность, %					max.	min.	
		max.	min.	max.	min.						
Зал электролиза, между коллектор. 2-ой этаж	8	19.5 0 18.3 0	170 +0.3 8	86% 78%	73% +2.0	0.5	Hg HgC I2	8 8	0.0 6 2.5 0	0.03 1.90	0.0 1 1.0
Отдел. регенерации извлечение ртути из ртутьсодер. шламов	8	200	16.5 0	87%	74%	0.5	Hg	8	0.0 6	0.03 4	0.0 1

Проведенные исследования показали, что метеофакторы производственных помещений существенно влияет на технологический процесс, который протекает при температуре 80-1200С. Температура окружающего воздуха в электролизных залах в летний период года достигает 35-370С, что при высокой относительной влажности (86%) и небольшой скорости движения воздуха (не превышающих 0,5 м/сек) создается неблагоприятные условия для работы в электролизных залах. Летом наиболее высокая температура воздуха обнаруживалось между электролизерами (28-370С). Температура воздуха в помещении превышала наружную на 2 - 60С. Ввиду того, что ртуть тяжелее воздуха, она больше накапливается в нижних слоях производственных помещений. Исходя из этого, произведено измерение содержание ртути в воздухе электролизного зала на разных уровнях от пола / 0.6 м: 1.5 м: 2.4 м /.

Медицинский осмотр и анализ заболеваемости. Проведенный медицинский осмотр и анализ, определил структуру заболеваемости в основной и контрольной группах (см. табл. 6)

У большей части обследованных выявлены различного характера нарушения в сфере вегетативной нервной регуляции. Они характеризовались вегетативно-сосудистой лабильностью, отклонениями в проявлении церебрально - сердечных рефлексов, повышенной пиломоторной реакцией, нарушением терморегуляции, повышенным общим и локальным гипергидрозом, измененным дермографизмом.

При терапевтическом обследовании жалобы на боли в области сердца и сердцебиение предъявляли 34 обследованных (18.5 %), часто наблюдалось приглушение тонов сердца (42 чел.-23%) у стажированных рабочих. Систолическое и диастолическое артериальное давление у большинства обследованных находились в пределах нормы (170 человек - 98,9%). В контрольной группе приглушение тонов сердца наблюдались в 11 случаях (14.1%), что достоверно реже, чем в основной группе. Результаты исследования относительно зависимости внешнего дыхания от стажа работы дано в таблице 7.

Интересно отметить, что четкой зависимости величины показателей внешнего дыхания от стажа работы в основной группе обнаружить не удалось. При аускультации сухие хрипы в легких выслушивались у 6,5% (7 человек), влажные у 1,8 % (2 человека). При перкуссии легочный звук с коробочным оттенком выявлено у 3,7% (4 человек), в

контрольной группе частота этих симптомов составляло соответственно 2,5%, 1,5 %, и 3%.

Таблица 6

Структура заболеваемости в основной и контрольной группах.

Виды временной утраты трудоспособности	Случаи на 100 раб.		Дни на 100 рабочих		Сред. длител. случ.	
	Основная	Контр ол.	Основная	Контр ол.	Основная	Контр ол.
Болезни нервов	19.8	8.5	223.7	58.6	11.3	6.9
Гипертоническая болезнь	2.1	2.0	22.1	14.5	10.5	7.3
Ишемичес. болезнь сердца	7.4	1.5	108.2	13.7	14.6	9.1
Остр. респират. инфекции	43.6	24.3	218.9	123.1	5.0	5.1
Грипп	13.8	9.9	59.9	38.0	4.3	3.8
Пневмония	1.4	0.3	18.1	2.1	12.9	7.0
Бронхиты	5.5	1.7	62.2	14.4	11.3	8.5
Гастриты	6.9	8.8	46.9	44.2	7.9	5.0
Болезни печени и желчного пузыря	4.4	5.8	74.4	63.8	16.9	11.0
Болезни почек	4.3	5.6	28.8	36.3	6.7	6.5
Инфекции кожи	5.8	5.8	37.4	28.7	6.4	4.9
Травмы	0.6	2.0	6.1	37.0	10.1	18.5
Прочие болезни	13.2	14.9	199.9	227.8	15.1	15.2
Итоги по всем болезням	127.8	91.1	1106.6	702.2	8.7	7.7

Диффузный хронический бронхит был диагностирован лишь у 6 человек (3,3%) против 3% в контрольной группе. Как видно, изменение со стороны органов дыхания, несмотря на отсутствие в литературе сведений о том, что хлор вызывает раздражение верхних дыхательных путей и бронхитов, встречались незначительно чаще, чем в контрольной группе. Наиболее частой оказалась патология со стороны печени и желчевыводящих путей у лиц основной группы. Признаки хронического гепатита и гепатохолецистита были обнаружены у 12 человек (11,1%).

Таблица 7

Показатели функции внешнего дыхания в зависимости от стажа работы.

Показатели	Основная группа		Контрольная группа	
	Стаж работы (в годах)			
	до 10	Свыше 10	до 10	Свыше 10
ЧД	17,8 + 1,1	18,6 + 1,4	16,2 + 1,2	17,5 + 1,2
ЖЕЛ	3,6 + 0,2	3,3 + 0,1	3,4 + 0,2	3,5 + 0,1
ОФВ	2,2 + 0,4	2,1 + 0,4	2,5 + 0,5	2,5 + 0,6
ОФЗ ыд	2,3 + 0,5	2,0 + 0,4	2,7 + 0,6	2,6 + 0,5

К числу этих проявлений относятся диспепсические явления, преходящие боли в правом подреберье, увеличение и болезненность в области желчного пузыря и наличие воспалительных элементов в пузырной и печеночной порции желчи. Заболевания печени и желчевыводящих путей у лиц контрольной группы были обнаружены в 7,5% случаев. Более

чем у 1 I 4 обследованных (28 чел.) отмечен обложенный белым налетом язык, у 19 человек - чувствительность или выраженная болезненность при пальпации в эпигастральной области.

Желудочная секреция изучалась фракционным способом по методу Зимницкого. Результаты исследования показали нарушения секреторной и кислотообразующей функции желудка. При этом у малостажированных отмечается волнообразность секреции, характеризующиеся большими колебаниями количества и качества секрета, получаемого при повторных исследованиях, тогда как у стажированных преобладает гипосекреторное состояние. Для оценки функционального состояния почек изучался клиренс креатинина. Результаты исследования показали (см. табл. 8), что клиренс креатинина у стажированных рабочих основной группы достоверно ($p < 0,05$) снижена в сравнении с контрольной, хотя обследованные нами лица особых жалоб дизурического характера не предъявляли.

При этом содержание креатинина в крови и его выделение с мочой в обследуемых группах не отмечалось (соответственно в крови $0,066 \pm 0,01$; $0,059 \pm 0,01$ и в моче $10,2 \pm 1,1$ и $9,2 \pm 1,0$).

Таким образом, чаще патология внутренних органов встречается в основной группе, что свидетельствует о неблагоприятном воздействии ртути на состояние здоровья рабочих. Связь заболеваний внутренних органов с воздействием ртути подтверждается также нарастанием частоты их по мере увеличения производственного стажа.

Таблица 8

Клиренс креатинина в зависимости от стажа

Стаж (лет)	Основная группа	Контрольная группа	P
1 – 10	92,8 + 4,9	81,2 + 6,6	> 0,05
11 и более	80,8 + 2,8	93,5 + 4,2	< 0,05

Клинико биохимические исследования. С целью выяснения зависимости “доза - эффект” был проведен анализ на содержание ртути в биосредах. Анализ мочи на содержание в ней ртути показал (табл. 9) значительное колебание ее экскреции (от 50 до 1000 нмол/л) у лиц основной группы.

Таблица 9

Экскреция ртути с мочой у лиц основной группы в зависимости от стажа работы

Стаж работы	N	M + m
1 – 4	20	280.6 + 51.1
5 – 9	23	425.2 + 40.8
10 – 14	18	550.0 + 51.6
15 – 19	16	495.3 + 40.3
20 и более	11	409.0 + 64.4

У контрольной группы выделение ртути с мочой не превышало 50 нмол/л (норма выделение ртути с мочой составляет до 50–100 н/мол/л). Экскреция ртути с мочой у лиц основной группы увеличивается по мере возрастания стажа до 15 лет. После 15 лет экскреция приобретает более стабильный характер. В волосах ртуть определен для 5

определенных групп, где основную часть их рациона составляет рыба и изделия из рыб (более 50%-ов), так:

1-ая группа. В данную группу входят рабочие, непосредственно работающие на производстве каустической соды ртутным методом. Группа состоит из 30-ти рабочих. Все мужчины имеющие стаж работы усс 10 лет.

2-ая группа. В данную группу входят жены рабочих, которые работают в производстве каустической соды ртутным методом. Они все домохозяйки.

Учитывая то, что ртуть имеет эмбриотосичный характер воздействия в данных семьях встречаются дети с физическими и умственными недостатками. Но, учитывая то, что исследования еще продолжается усских нтировать основные причины еще представляется невозможным.

3-ая группа. В данную группу входит население, которое проживает на расстоянии 2000 м от очага воздействия. Из них 53%-а составляют мужчины, 47%-ов женщины.

4-ая группа. В данную группу входит население (30 человек), которые проживают на расстоянии 2000 – 5000 м от очага воздействия. Из них 53%-а составляют мужчины, 47%-ов женщины.

5-ая группа. Эта контрольная группа в количестве 25 человек, состоящий из 17%-ов мужчин и 83%-та женщин, проживающих на расстоянии более 5000 м от очага воздействия.

Анализы волос в вышеуказанных группах проводилась спектрофотометрическим методом и получены нижеследующие результаты:

1 гр. - 5.2 мг / л;

2 гр. - 1.6-2.0 мг / л;

3 гр. - 1.5 мг / л;

4 гр. - 0.01 мг / л ($p < 0.05$)

Следует подчеркнуть, что многолетние наблюдение показали, что основные периоды вспышки заболеваемости работников производства каустической соды ртутным методом, приходится на 70-80 годы, так как именно в эти годы наблюдалось большое количество выбросов ртути в окружающую среду (см. Таблица 3).

Литература:

1. усских В.А., Каштанова И.М. Гигиеническое обоснование рациональных разрывов между зданиями ртутных и соседних цехов. - «Гигиена труда и проф. Забол.», 1982, №7, с.14-17.
 2. Бах А.Н., Зубкова С.Р.-В кн.: А.Н.Бах “Сб. избранных трудов”, Л., 1937, с.411.
 3. 2.Rijks H.G. A. Modification of the “Berko – Darko” method for the determination of ALA in urine. –“Chinica.Leta”, 1974, 53, p23-29
 4. 3.Sonlsby L.Smith R.A simplified Method for the quantitative determination of urinary coproporphyrin in bad workers. –Brit.J.of.Ind.Med.1974, 31,1,p.72
 5. Sonlsby L.Smith R.A simplified Method for the quantitative determination of urinary coproporphyrin in bad workers. –Brit.J.of.Ind.Med. 1974,31,1,p.72
-