



XI. KÁRPÁT-MEDENCEI KÖRNYEZETTUDOMÁNYI KONFERENCIA

Tanulmánykötet

2015. május 6-9. Pécs



Szerkesztette:

Csicsek Gábor

Kiss Ibolya

ISBN 978-963-642-873-0

Kiadó: Szentágothai János Szakkollégium
dr. Hatvani Zsolt

Nyomda: B-Group Kft.
Felelős vezető: Borbély Zsolt

Arzén, szelén és policiklusos aromás szénhidrogének kimutatása környezeti mintákból

MESTER ADRIENN¹, BACSKAY IVETT¹, KILÁR FERENC^{1,2},
KISS IBOLYA¹

¹Pécsi Tudományegyetem, Természettudományi Kar,
Analitikai és Környezeti Kémia Tanszék és Szentágotthai Kutatóközpont,
7624 Pécs, Ifjúság útja 6.

e-mail: mester.adrienn@gamma.ttk.pte.hu

² Pécsi Tudományegyetem, Általános Orvostudományi Kar,
Bioanalitika Intézet,
7624 Pécs, Szigeti út 12.

Arsenic, Selenium and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Determination from Environmental Samples

Abstract

In the last decades the incidence of thyroid cancer is increasing all over the world but the reasons are still unclear (Pellegriti et. al, 2013).

Arsenic is known as a carcinogenic agent which is able to accumulate in the thyroid tissue and inhibit thyroid hormones synthesis (Palazzolo et. al, 2008). Selenium deficiency itself, which also plays a role in a number of diseases, may be associated with increasing incidence of thyroid cancer (Zhu et. al, 2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are ubiquitous pollutants formed by incomplete combustion of organic compounds (e.g. cigarette smoke, exhaust gases, coal-fired power station). Experimental results show that PAHs are able to influence the thyroid function, hereby they may induce goiter (Ren et al., 2014).

The aims of our study are the determination of arsenic and selenium concentration in environmental samples with atomic absorption spectrometer and the examination of PAH contents with high pressure liquid chromatography. Furthermore we are looking for relationship between hypothyroidism and contaminants which are enter the human body.

Bevezetés

Napjainkban növekvő számú pajzsmirigybeteget regisztrálnak világszerte, azonban a betegség kiváltó oka még nem ismert (Pellegriti et al., 2013). Jelentős befolyása lehet a szerves arzént tartalmazó élelmiszerek és víz fogyasztásának, mivel az arzén akkumulálódhat a pajzsmirigyszövetben, ezáltal gátolhatja a pajzsmirigyhormonok szintézisét (Palazzolo et al., 2008). A policiklusos aromás szénhidrogének (PAH) szerves anyagok tökéletlen égése során keletkező (dohányfüst, kipufogógázok, széntüzelésű erőművek), a környezetünkben mindenhol megtalálható szennyezőanyagok, melyek szintén képesek befolyásolni a pajzsmirigy működését, ezáltal golyvát indukálhatnak (Zhu et al., 2009). Szelén szükséges a szelenoproteinek bioszintéziséhez, amelyek fontos szerepet játszanak a pajzsmirigy működésében. Egyrészt antioxidáns

enzimként védik a pajzsmirigyszövetet az oxidatív károsodástól, másrészt szabályozzák a pajzsmirigyhormonok aktivitását. Tehát a szervezetbe jutó arzén, és PAH-ok valamint a szelénhiányos táplálkozás növelheti a pajzsmirigybetegség kialakulásának kockázatát (Ren et al., 2014).

Tisztázatlan a kérdés hogy a szervezet számára szükséges anyagok hiánya, és a környezetben előforduló szennyező anyagok milyen mértékben károsítják a pajzsmirigy működését.

Vizsgálatunk célja a környezeti mintákban (vízben és talajban) található arzén és szelén koncentrációjának meghatározása atomabszorpciós spektrofotométer segítségével, illetve a PAH tartalom vizsgálata nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával. Továbbá összefüggést keresünk arra vonatkozóan, hogy az arzén és a PAH-ok közvetlenül szerepet játszanak-e a pajzsmirigy alulműködés kialakulásában.

Kulcsszavak

arzén, szelén, PAH, pajzsmirigy

Anyag és módszer

Mintavétel

Az általunk vizsgált vízmintákat Sellyén és térségében lévő települések (Dél-Baranya) vezetékes ivóvízhálózatából, fúrt kutakból, valamint ásott kutakból gyűjtöttük, műanyag mintatartó edényekbe. A mintavétel helyén salétromsavval tartósítottuk (2,5 cm³ cc. salétromsavat adtunk 500 cm³ mintához), felhasználásig 4°C-on tároltuk a mintákat. A vízminták kezelése az MSZ EN ISO 5667-3 szabvány leírása alapján történt. A talajmintákat a vízmintavételi helyek közvetlen közeléből gyűjtöttük, sötét helyen tároltuk. 105°C-os hőmérsékleten szárítottuk, majd dörzsmozsárban porítottuk. Soxhlet extraktorban 5 g talajmintát 120 cm³ acetonitrillel (ACN) extraháltunk 24 órán át.

Anyagok és eszközök

Vizsgálataink során analitikai tisztaságú vegyszereket használtunk: arzén törzsoldatot (1000 mg/dm³), szelén törzsoldatot (1000 mg/dm³), salétromsavat (Acros Organics, 65%). Az analízis előtt 0,22 µm-es fecskendőszűrő segítségével szűrtük (Labex Ltd. Filter-Bio) a vízmintákat. A folyadékkromatográfiás mérésekhez HPLC tisztaságú, gradiens minőségű acetonitrilt és vizet (Sigma-Aldrich) használtunk. 16 PAH-ot tartalmazó standard mix (VWR) 100 µg/ml koncentrációban tartalmazta a komponenseket.

Atomabszorpciós spektrofotométer

A víz és talajminták arzén és szelén koncentrációjának meghatározás egy Shimadzu (AA-6701/6601 típusú) atomabszorpciós készülék segítségével történt. Az automata mintaadagoló (ASC-6000) végezte a minta befecskendezését, amely 20 µl volt. Grafit kemencével (GFA-6500) elvégezhető az elemek mennyiségi analízise.

Míg az arzén abszorpcióját 193,7 nm hullámhosszon, addig a szelén abszorpcióját 196,0 nm hullámhosszon mértük.

A kalibrációs görbe felvételéhez az arzén és szelén standard oldatokból készítettünk öt-öt olyan oldatot, amelyek lefedik a várt mérési tartományt. Méréseinket háromszor megismételtük. Az ismert koncentrációjú standard minták és a hozzájuk tartozó abszorbancia értékek felhasználásával a szoftver automatikusan elkészítette a kalibrációs görbét, majd meghatározta a vizsgált oldatok koncentrációját.

Folyadékkromatográfia

A PAH vegyületek meghatározása Shimadzu Prominence UFLC-XR típusú HPLC készülékkel történt. Diódasoros (SPD-M20A) és fluoreszcens (RF-20A XS) detektor segítségével minőségi és mennyiségi meghatározást végeztünk. A fluoreszcens detektor (FLD) hullámhossz beállításai az 1. táblázatban láthatók. A mozgófázist (ACN, H₂O) két szivattyú (LC-20AD XR) 0,4 cm³/perc teljes térfogatárammal továbbította. Az automata mintabevivő (SIL-20AC XR) segítségével minden esetben 5 µl injektálást hajtottunk végre. Az elválasztások egy Kinetex (Phenomenex) 2,6 µm szemcseméretű C₁₈-as állófázist tartalmazó (100 mm x 4,6 mm) oszlopon történtek. A méréseket 25°C-on, gradiens elúcióval végeztük. A gradiens 60:40 (v/v%) ACN:H₂O összetételű eleggyel indult, majd 45 perc alatt emeltük az ACN arányát 100%-ra.

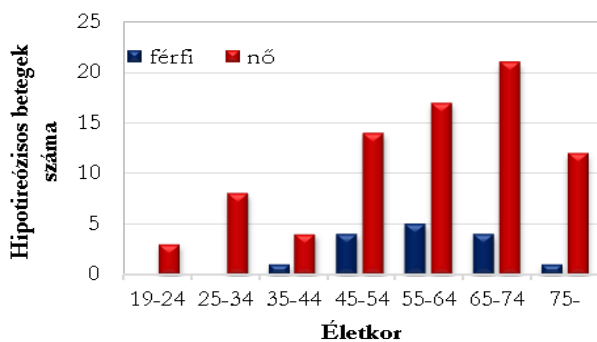
A PAH-ok azonosításához felvettük az UV spektrumukat UV-vis spektrofotométerrel (JASCO V-530).

1. táblázat. Az FLD detektor programozása

Sor-szám	PAH	ϵ_{ex} (nm)	ϵ_{em} (nm)	Sor-szám	PAH	ϵ_{ex} (nm)	ϵ_{em} (nm)
1.	naftalin			8.	benzo(a)antracén	265	380
2.	acenaftén	280	330	9.	krizén		
3.	fluorén			10.	benzo(b)fluorantén		
4.	fenantrén	246	370	11.	benzo(k)fluorantén	290	430
5.	antracén	250	406	12.	benzo(a)pirén		
6.	fluorantén	280	450	13.	dibenzo(a,h)antracén	290	410
7.	pirén	270	390	14.	benzo(g,h,i)perilén		
				15.	indeno(1,2-cd)pirén	300	500

Eredmények

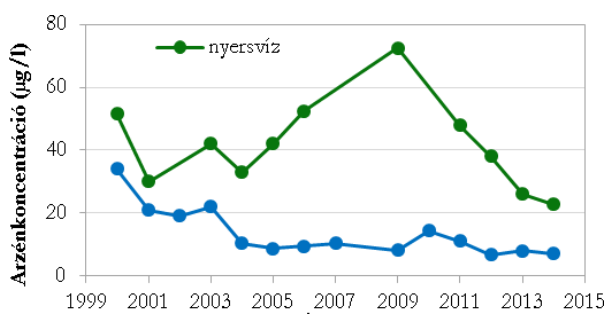
A Központ Statisztika Hivatal (KSH) adatai szerint 1999-ben 12 ezer férfit és közel 80 ezer nőt érintett valamilyen pajzsmirigy rendellenesség Magyarországon. 2011-es adatok szerint több mint 350 ezer beteget jegyeztek fel. Baranya megyében él a pajzsmirigybetegek 5,6 %-a.



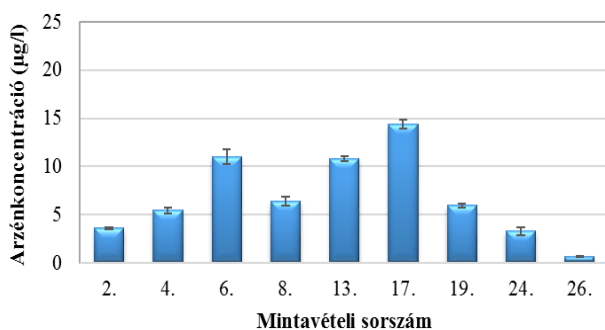
1. ábra. Hipotireózisos férfiak és nők számának korcsoportok szerinti megoszlása Sellyén és környékén (2014)

A Dr. Heim Szilvia által vezetett sellyei praxisban 1500 pácienszt regisztráltak 2014-ben. Közülük 94 főt kezelnek a felismert hipotireózia miatt. A pajzsmirigy alulműködés 84%-ban nőt érint, jellemzően a 70 éves korosztályt (1. ábra).

Az Európai Unió által megállapított 10 µg/l-es arzén határérték többszörösét mérjük a sellyei nyersvízben, azonban az ivóvíz szolgáltató által biztosított vezetékes víz arzéntartalma megfelel az előírásoknak (Sellye Kommunális Kft. 2001-2011, Sziget-VÍZ Kft. 2012-2014) (2. ábra).



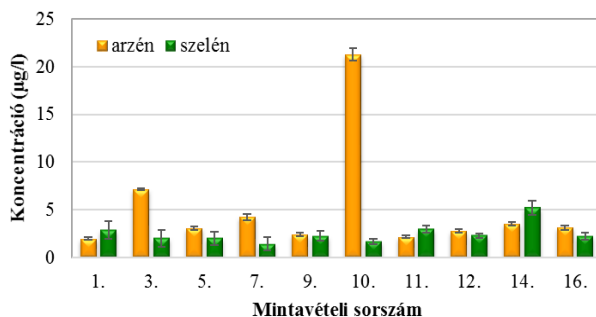
2. ábra. A sellyei nyersvíz és ivóvíz arzéntartalma az éves átlagértékek alapján (2000-2014)



3. ábra. A vezetékes ivóvíz arzénkoncentrációja Sellyén és környékén (2014)

Az általunk gyűjtött ivóvízminták közül három mintavételi helyszínről (6., 13., 17.) származó minta esetében mértünk határérték feletti arzéntartalmat (RSD < 10%). A többi minta arzénkoncentrációja megfelel az Európai Unió elvárásainak (3. ábra).

A kútvízminták arzéntartalma változó, esetenként meghaladja a 10 µg/l-es határértéket (RSD <10%). A szelén koncentrációja 5 µg/l alatti (RSD <4%) (4. ábra).



4. ábra. Ásott és fűrt kutak arzén- és szelénkoncentrációja Sellyén és környékén

A 16 PAH-ot tartalmazó standard oldatból meghatároztuk az egyes PAH komponensek retenciós idejét (kivéve az acenaftilént, mert nincs fluoreszcens jele) (2. táblázat).

2. táblázat: Az azonosított PAH vegyületek

Sorszám	PAH	tr (perc)	Sorszám	PAH	tr (perc)
1.	naftalin	7,38	8.	benzo(a)antracén	20,13
2.	acenaftén	8,52	9.	krizén	20,62
3.	fluorén	11,83	10.	benzo(b)fluorantén	25,82
4.	fenantrén	12,98	11.	benzo(k) fluorantén	26,64
5.	antracén	13,75	12.	benzo(a)pirén	27,80
6.	fluorantén	15,85	13.	dibenzo(a,h)antracén	33,20
7.	pirén	16,84	14.	benzo(g,h,i)perilén	35,66

A Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium - Egészségügyi Minisztérium – Földművelésügyi Minisztérium (KvVm-EüM-FVM) 6/2009 (IV. 14.) együttes rendelete alapján az általunk vizsgált víz minták összes PAH tartalma (naftalinok nélkül) határérték alatti, azonban a naftalinok (naftalin + 1-metil-naftalin + 2-metil-naftalin) koncentrációja meghaladja a 2 µg/l-es határértéket (2a-b. táblázat).

2a. táblázat. A Sellyén és térségében gyűjtött azonos helyről származó talaj-és talajvízminták PAH tartalma

PAH		Halastó				Ásott kút			
		Víz		Talaj		Víz		Talaj	
Sorszám	tr (perc)	c (µg/l)	c (nmol/l)	c (ng/g)	c (nmol/g)	c (µg/l)	c (nmol/l)	c (ng/g)	c (nmol/g)
1.	7,38	2,90	0,02	1376,54	10,74	3,13	0,02	1419,90	11,08
2.	8,52	*	*	21,76	0,14	*	*	*	*
3.	11,83	0,48	0,00	20,38	0,12	0,43	0,00	17,61	0,11
4.	12,98	*	*	28,43	0,16	*	*	21,56	0,12
6.	15,85	*	*	189,14	*	*	*	178,97	*
7.	16,84	*	*	514,61	2,54	*	*	533,06	2,64
12.	27,80	*	*	40,36	0,16	*	*	23,83	0,09
14.	35,66	*	*	116,41	0,42	*	*	116,17	0,42

A talajminták összes PAH tartalma (beleértve a naftalinokat) meghaladja a KvVm-EüM-FVM együttes rendeletben megadott földtani közegre vonatkozó 1000 ng/g-os határértéket.

2b. táblázat. A Sellyén és térségében gyűjtött azonos helyről származó talaj-és talajvízminták PAH tartalma

PAH		Halastó				Ásott kút			
		Víz		Talaj		Víz		Talaj	
Sor-szám	tr (perc)	c (µg/l)	c (nmol/l)	c (ng/g)	c (nmol/g)	c (µg/l)	c (nmol/l)	c (ng/g)	c (nmol/g)
1.	7,38	2,92	0,02	1086,06	8,47	*	*	2147,42	16,75
2.	8,52	*	*	0,46	0,00	*	*	19,26	0,12
3.	11,83	*	*	14,33	0,09	0,75	0,00	13,89	0,08
4.	12,98	*	*	33,43	0,19	*	*	30,14	0,17
5.	13,75	*	*	*	*	*	*	0,65	0,00
6.	15,85	*	*	151,65	*	*	*	481,31	*
7.	16,84	*	*	401,78	1,99	*	*	1196,37	5,92
8.	20,13	*	*	*	*	*	*	38,81	0,17
12.	27,80	*	*	*	*	*	*	75,84	0,30
14.	35,66	*	*	96,32	0,35	*	*	236,45	*

*A minta PAH koncentrációja a kimutatási határ alatt volt.

Következtetések

A pajzsmirigy betegek száma növekvő tendenciát mutat, mind a férfiak, mind a nők körében. Legnagyobb számban az idősebb nőket érinti pajzsmirigy alulműködés (hipotireózis) (1. ábra).

Csalagovits igazolta, hogy Magyarország egyes területein az arzéntartalom természetes eredetű (Csalagovits, 1994). Vélhetően ezzel magyarázható, hogy Sellyén és térségében nagy a felszín alatti vizek arzéntartalma, amit alátámasztanak a nyersvízben mért értékek is. 2004 óta a lakosság által fogyasztott vezetékes ivóvízben mért arzénkoncentráció általában határérték alatti az arzénmentesítő technológia beüzemelésének köszönhetően (2. ábra). Néhány esetben a 10 µg/l-es határértéket meghaladó arzénkoncentrációt mértünk az ivóvízben. A kútvízmintákban található arzén mennyisége (4. ábra) változó értékeket mutat (< 0,1 µg/l - 6 µg/l). Egy esetben mértük a határérték többszörösét. Ezt figyelembe véve a kútvíz ivóvízként való fogyasztása, felhasználása konyhakert öntözésére nem javasolt.

Amellett, hogy az ivóvízminták szeléntartalma kimutatási határ alatt van, a kút- és talajvízminták szelénkoncentrációja is igen alacsony (<0,1 µg/l - 3 µg/l) (4. ábra). Az itt élő lakosok szervezetébe természetes forrásokból nem jut elegendő mennyiségű szelén. Az azonos területről származó víz és talajminták PAH tartalmát összehasonlítva látható, hogy míg a vízminták általában egy-két, addig a talajminták hét-tíz komponenst tartalmaznak. Valamennyi mintából a naftalinok mutathatók ki a legnagyobb mennyiségben.

A szakirodalomban utalást találtunk arra vonatkozóan, hogy a pajzsmirigy alulműködés kialakulásában szerepet játszhat a szervezetbe jutó arzén és a PAH-ok, valamint a szelénhiány. Ennek kiderítésére további méréseket tervezünk és keressük az összefüggést arra vonatkozóan, hogy az arzén és a PAH-ok, illetve a szelénhiány közvetlenül szerepet játszanak-e a pajzsmirigy alulműködés kialakulásában.

Köszönetnyilvánítás

Munkánkat támogatta PTE-TTK Kémia Doktori Iskola, TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0065 és az OTKA K 106044 pályázatok. Köszönjük Nagyné Dr. Zengő Líviának a mérésekben nyújtott segítséget.

Irodalomjegyzék

6/2009. (IV. 14.) KvVM-EüM-FVM együttes rendelet

CSALAGOVITS I. (1999) Arsenic-bearing artesian waters of Hungary. A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése 1992–1993/II.: 85–92.

PALAZZOLO, DL., JANSEN, KP. (2008) The minimal arsenic concentration required to inhibit the activity of thyroid peroxidase activity in vitro. *Biol. Trace Element Research*. 126: 49-55.

PELLEGRITI, G., FRASCA, F., REGALBUTO, C., SQUATRITO, S., VIGNERI, R. (2013) Worldwide increasing incidence of thyroid cancer: update on epidemiology and risk factors. *Journal of Cancer Epidemiology*. 7: 1-10

REN, Y., KITAHARA, C. M., GONZALEZ, A. B., CLERO, E., BRINDEL, P., MAILLARD, S., COTE, S., DEWAILLY, E., RACHEDI, F., BOISSIN, J.-L., SEBBAG, J., SHAN, L., BOST-BEZEAUD, F., PETITDIDIER, P., XHAARD, C., RUBINO, C., VATHAIRE, F. (2014) Lack of association between fingernail selenium and thyroid cancer risk: a case-control study in French Polynesia. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*. 13: 5187-5194.

ZHU, P., BIAN, Z., XIA, Y., HAN, Y., QIAO, S., ZHAO, R., JIN, N., WANG, S., PENG, Y., WANG, X. (2009) Relationship between urinary metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons and thyroid hormone levels in Chinese non-occupational exposure adult males. *Chemosphere*. 77: 883–888.