

07. dets-17

Galina Kapanen

TERE KK Mudalabor

Aruanne

Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (PAH) ravimudas ja raviotstarbelises turbas (piloottest)

TERE KK projekti üheks eesmärgiks on ravimuda kvaliteedi tagamiseks soovituste koostamine. Selleks on vaja saada hinnang ravimudas esinevatest ja seda saastavatest ohtlikest ainetest. Kirjeldatud töö on piloottest, mille käigus testiti ja määrati PAHide sisalduse hindamiseks raviotstarbelist turvast ja ravimuda.

Sissejuhatus

Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (PAH) on arvukas klass kahest või enamast kondenseeritud aromaatses tsüklist koosnevatest ühenditest. Neid leidub arvestatavates koguses nii õhus, vees, pinnases kui ka toidus.

PAHid moodustuvad orgaanilise aine mittetäielikul põlemisel, kusjuures peamisteks PAHide allikateks keskkonnas on tööstuslikud protsessid, liiklus ja kodune kütuse põletamine. PAHid moodustub ka looduslike protsesside, näiteks metsatulekahjude, vulkaanipursete ning orgaanilise aine bakteriaalse lagunemise tulemusel. Lisaks võimalikule keskkonnast pärinevale saastusele võivad PAHid tekkida toidus nii selle tööstuslikul töötlemisel kui ka koduse toiduvalmistamise käigus.

Veekogudesse satub PAH-e peamiselt tööstuslikust reoveest, äravooluveest, liiklusest, aga ka õli ja gaasi kasutamisest. Atmosfääris on PAH-id enamasti kinnitunud tahketele atmosfääriosakestele või on gaasilisel kujul. Vees esinevad PAH-id kinnitunult näiteks setetele, tahketele osakestele või humiinainetele.

Kuna mitmed PAHid on genotoksilised kantserogeenid, tuleb hoida kokkupuude PAHidega nii madalal kui on mõistlikkuse piires võimalik (ALARA printsiip - *As Low As Reasonably Achievable*).

FAO/WHO Lisaainete Ekspertkomitee (JECFA) kinnitas 2005. aastal läbiviidud riskianalüüsi tulemusena Euroopa Toidu Teaduskomitee (SCF) poolt saadud andmeid järeltulekuga, et 13 SCF poolt prioriteetseteks loetud ühendit, välja arvatud

benso(ghi)perüleen ja tsüklopenta(cd)püreen, on selgelt genotoksilised ja kantserogeensed (Tabel 1).

Tabel 1. Euroopa Toidu Teaduskomitee (SCF) ja FAO/WHO Lisaainete Ekspertkomitee (JECFA) poolt nimetatud 16 prioriteetset PAHi

PAH nimetus	CAS-number	lühend	IARC klassifikatsioon*
Bens(a)antratseen	56-55-3	BaA	2B
Benso(b)fluoranteen	205-99-2	BbF	2B
Benso(k)fluoranteen	207-08-9	BkF	2B
Benso(j)fluoranteen	205-82-3	BjF	2B
Benso(ghi)perüleen	191-24-2	BgP	3
Benso(a)püreen	50-32-8	BaP	1
Krüseen	218-01-9	CHR	2B
Dibens(a,h)antratseen	53-70-3	DhA	2A
Dibenso(a,e)püreen	192-65-4	DeP	3
Dibenso(a,h)püreen	189-64-0	DhP	2B
Dibenso(a,i)püreen	189-55-9	DiP	2B
Dibenso(a,l)püreen	191-30-0	DlP	2A
Indeno(1,2,3-cd)püreen	193-39-5	IcP	2B
5-metüülkrüseen	3697-24-3	5MC	2B
7H-benso-[c]-fluoreen	61089-87-0	BcL	andmed puuduvad
Tsüklopenta(cd)püreen	27208-37-3	CPP	2A

*1 – inimkantserogeen; 2A – tõenäoline inimkantserogeen; 2B – võimalik inimkantserogeen; 3 – klassifitseerimata (Klassifikatsioon: IARC

Monographs <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>)

Indikaatorainena PAHide üldise sisalduse hindamiseks nii keskkonnas kui ka toidus on senini enamasti kasutatud benso(a)püreeni (BaP). BaP – tuntuim polütsükliiliste aromaatsete süsivesinike hulka kuuluv keemiline ühend. Kivisöetõrvast, naftast saadav värvuseta vedelik. Kasutatakse värvide, lõhkeainete, ravimite, plastmassi valmistamisel ning seguna mootorikütuses. Atmosfääri emiteeritud PAH-ide üldkogusest moodustab benso(a)püreen ligikaudu 5%.

Rahva tervise kaitsmiseks on Euroopa Komisjoni määrusega nr 1881/2006 kehtestatud piirnormid BaP sisaldusele teatavates rasvu ja õlisid sisaldavates toiduainetes ning samuti toiduainetes, mille suitsutamine või kuivatamine võib põhjustada kõrge saastatuse. Piirnormid on kehtestatud ka kalale ja

kalandustoodetele, mille saastatus võib tuleneda keskkonnareostusest. 2012. aasta 1. septembrist kohaldatavas määruse muudatuses nähakse ette piirnormid lisaks BaP ka nelja PAHi summale (Tabel 2).

Tabel 2. Alates 01.09.2012 kehtivad benso(a)püreeni ja PAH4 (summa benso(a)püreeni, bens(a)antratseeni, benso(b)fluoranteeni ja krüseeni) piirnormid toidus vastavalt Euroopa Komisjoni määruse nr 1881/2006 muudatusele nr 835/2011 (mg/kg, märgkaalu kohta)

PAHi nimetus	Benso(a)püreen mg/kg, märgkaalu kohta	PAH4 mg/kg, märgkaalu kohta
Õlid ja rasvad (välja arvatud kakaovõi), mis on ette nähtud otsetarbimiseks või kasutamiseks toidu koostisosana	0,002	0,010
Kakaoad ja nendest saadud tooted	0,005	0,030 (rasva kohta)
Kookosõli, mis on ette nähtud otsetarbimiseks või kasutamiseks toidu koostisosana	0,002	0,020
Suitsuliha ja suitsulihatooted	0,002	0,012
Suitsukilu ja konserveeritud suitsukilu (sprotid)	0,005	0,030
Kahepoolmelised molluskid (suitsutatud)	0,006	0,035
Kahepoolmelised molluskid (värsked, jahutatud või külmutatud)	0,005	0,030
Imikutoidud ja imikutele ja väikelastele ettenähtud teravilja-põhised töödeldud toidud ja muud imikutoidud	0,001	0,001
Imiku piimasegud ja jätkupiimasegud, sealhulgas imikupiim ja piimal põhinev jätkupiimasegu	0,001	0,001
Meditšiiniliseks eriotstarbeks ettenähtud dieettoidud, mis on mõeldud spetsiaalselt imikutele	0,001	0,001

Soome lahe merepõhja keskkonnaseisundile hinnangu andmisel polüaromaatsete süsivesinike abil on soovitatav ühtlustada hinnangu andmise meetodika Helsingi Komisjoni (HELCOM) meetodikaga. See tagab võimaluse Läänemere eri osade keskkonnaseisundit ühtselt hinnata. HELCOM kasutab oma ohtlike PAH ühendite nimistus, mis koostatud lähtuvalt Ameerika Ühendriikide Keskkonnakaitse Agentuuri (United States Environmental Protection Agency (US EPA)) prioriteetsete ohtlike

PAH ühendite nimekirjast ning siia kuulub 16 ühendit (naftaleen, atsenafteen, atsenaftüleen, antratseen, fluoreen, fenantreen, benso(a)antratseen, benso(k)fluoranteen, benso(b)fluoranteen, krüseen, fluoranteen, püreen, benso(a)püreen, indeno(1,2,3-cd)püreen, dibenso(a,h)antratseen ja benso(g,h,i)perüleen).

Helcomi poolt on 2013. aastal koostatud soovituslikud piirid PAH kontsentratsioonidele settes, mis väljendavad hea keskkonnaseisundi piiri (GES boundary for sediment) (Nyber et al., 2013). SEDGOF projekti raames 2016 aastal on andud PAHi kontsentratsioonid Soome lahe mudade keskkonnaseisundi hindamise projektsed kriteeriumid (Hinnangu ... SEDGOF Projekt nr 10-4.5.5/14/19). PAH-ide kontsentratsioon on suures määral sõltuv laevaliikluse käigus toimuvate lekete ja õnnetusjuhtumitega. Teadaolevalt on Soome lahel laevaliikluse intensiivsus viimasel kümnendil aina kasvanud, eelkõige naftatoodete transpordiga seotud laevaliiklus (Brunila ja Storgård, 2012). Selle taustal tuleks pöörata jätkuvalt suurt tähelepanu laevaliikluse ohutusele.

Keskkonnaseisundile hinnangu andmisel kasutatakse HELCOMi metoodikast lähtuvalt kolme värvi ning head keskkonna seisundit (GES – good environmental status) iseloomustavad piirväärtused on rahvusvaheliselt välja töötatud (Environmental Assessment Criteria of OSPAR – EAC; Background Assessment Criteria – BAC) ning leitavad HELCOMi (2013) aruandest. Hinnangu andmisel kasutakse kolme värvi: roheline, kollane ja punane. Roheline värv tähistab head keskkonnaseisundit, kus PAH ühendite väärtused settes on väiksemad kui toodud piirväärtused. Kollane värv tähistab mõõdukat keskkonnaseisundit, kus PAH väärtused settes ületavad piirväärtusi ning punase värviga tähistatakse seisundit, kus piirväärtused ületatakse kolmekordselt.

Metoodika

Proovide võtmine

Haapsalu lahe muda proov on võetud TERE KK mudalabori hoidlast 2017. aasta novembris ravimuda partiist, mis on soetatud novembris 2014 ja mida kasutatakse TERE KK uuringutes.

Turba proov on võetud TERE KK mudalabori hoidlast 2017. aasta novembris turba partiist, mis on soetatud oktoobris 2016 balneoloogiliste kasutamisevõimaluste uuringuks TERE KK-s.

Igast proovist oli võetud 250 g märga materjali.

Analüüs

Analüüs telliti OÜ Keskkonnauuringute Keskusest (KUK). KUK on kooskõlas standardiga EVS EN ISO/IEC 17025 Eesti Akrediteerimiskeskuse (EAK) poolt akrediteeritud katselabor registreerimisnumbriga L008 ning vastab katselaboritele esitatavatele nõuetele.

Metoodika põhineb rahvusvahelisel standardil ISO 18287 (Soil quality – determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Gas chromatographic methods with mass spectrometric detection (GC-MS)).

Meetod sobib erinevatele tahketele materjalidele nagu pinnas, sete ja muda, väga erinevatel saastatuse tasemetel juures PAH-ide määramiseks. Standardi järgi määratakse kvantitatiivselt 16 polüaromaatset ühendit, mis kuuluvad EPA (Environmental Protection Agency, Ameerika Ühendriigid) prioriteetsete ühendite nimekirja. Nimekirja kuuluvad järgmised PAH ühendid:

1. naftaleen,
2. atsenaftüleen,
3. atsenafteen,
4. fluoreen,
5. fenantreen,
6. antratseen,
7. fluoranteen,
8. püreen,
9. krüseen,
10. benso(a)antratseen,
11. benso(k)fluoranteen,
12. benso(b)fluoranteen,
13. benso(a)püreen,
14. indeno(1,2,3-ed)püreen,
15. dibenso(a,h)antratseen ja
16. benso(g,h,i)perüleen.

Proovid, mille kuivaiane sisaldus on alla 50% kuivatatakse eelnevalt 30 °C juures, suurema kuivaiane sisalduse juures kasutatakse märga proovi. Proovid ekstraheeritakse atsetooni ja n-hekseeni seguga, millele lisatakse deuteeritud PAH-ide sisestandardid. Ekstraktsioon viiakse läbi ultrahelivannis.

Atsetoon ja teised polaarsed ühendid eraldatakse ekstraktist selle veega pesemisel. Ekstrakt kuivatatakse keemiliselt naatriumsulfaadiga ja kontsentreeritakse 40 °C juures 1 ml-ni rotatsioonaurustil. Seejärel ekstrakt puhastatakse silikageelikolonnis, kontsentreeritakse uuesti ja analüüsitakse gaasikromatograaf-massispektromeetriliselt SIM (selected ion monitoring) meetodil.

Ühendid lahutatakse sobiva temperatuuriprogrammi abil 30-meetrisel (5% fenüül)-metüülpolüsiloksaan statsionaarse faasiga kapillaarkolonnil. Ühendite identifitseerimiseks kasutatakse ühenditele spetsiifilisi massi ja laengu suhteid (m/z). Tulemused arvutatakse läbi sisestandardiga kalibreerimise, mis minimeerib juhuslikud vead nagu ebaõnnestunud süstimine, kergemad proovimaatriksi mõjud jm.

Tulemused

Tabelis 3 on toodud tulemused PAHi kontsentratsioonide kohta ravimudas (KUK analüüsiakt nr. EE17003402) ja turbas (KUK analüüsiakt nr. EE17003403).

Tabel 3. Mõõdetud proovide PAHi kontsentratsioonid (mg/kg kuivaine kohta)

PAHi nimetus	Proov 1 TERE KK (ravimuda Haapsalu laht) KUK analüüsiakt nr. EE17003402	Proov 2 TERE KK (turbas) KUK analüüsiakt nr. EE17003403
antratseen	0,013	0,005
fluoranteen	0,140	0,008
benso(a)püreen	0,053	0,027
benso(ghi)perüleen	0,070	<0,005
benso(k)fluoranteen	0,069	<0,005
benso(b)fluoranteen	0,077	<0,005
indeno(1,2,3-cd)püreen	0,110	<0,005
naftaleen	0,011	0,010

Näitena on esitatud võrdlus Soome lahe mudade keskkonnaseisundi hindamise PAH kriteeriumid (HELCOM GES) ja PAHi kontsentratsioonid Haapsalu lahe ravimudas ja turbas (Tabel 4).

Tabel 4. Võrdlus ravimuda, turba mõõdetud proovide PAHi kontsentratsioonid ja Soome lahe mudade keskkonnaseisundi hindamise PAH kriteeriumid (HELCOM GES (GES- good environmental status =hea keskkonnaseisundi piir setetele)). Kui kontsentratsioon on <0,005 mg/kg, summades on arvestanud kontsentratsioonid 0,004 mg/kg, kuivaines (KA)

Substance	HELCOM GES, mg/kg (KA)	Haapsalu lath, mg/kg (KA)	Turvas, mg/kg (KA)
dibens(a,h)antratseen	0,0634		
fluoranteen	0,600	0,140	0,008
antratseen	0,085	0,013	0,005
naftaleen	0,160	0,011	0,010
benso(ghi)perüleen	0,085	0,070	<0,005
benso(a)püreen	0,430	0,053	0,027
benso(k)fluoranteen		0,069	<0,005
benso(b)fluoranteen		0,077	<0,005
püreen	0,665		
fluoreen	0,019		
bens(a)antratseen	0,261		
indeno(1,2,3- cd)püreen	0,240	0,110	<0,005
krüseen	0,384		
fenantreen	0,240		
atsenaftüleen	0,044		
atsenaften	0,016		
PAH4 (summa benso(a)püreeni, bens(a)antratseeni, benso(b)fluoranteeni ja krüseeni)	1,075	0,122	0,031
PAHi summa:	3,2924	0,543	0,066

Tabelis on näha, et PAH ühendite väärtused uuritud proovides on väiksemad kui toodud HELCOM GES piirväärtused. Kõige levinum PAHi ühendite indikaatori benso(a)püreeni kontsentratsioon ravimudas on 0,053 mg/kg (KA) ja turbas on 0,027 mg/kg (KA), mis on vähemalt kaheksa korda väiksemad kui toodud HELCOM GES hea keskkonnaseisundi piirväärtuses (BaP 0,430 mg/kg (KA)). Toidus piirnormidega me ei võrdle, sest nad on toonud sisaldusega märgkaalu kohta ja mõõdetud teise meetodiga (Tabel 2).

Kasutatud kirjandus

Brunila, O.P. and Storgård, J., 2012. Oil transportation in the Gulf of Finland in 2020 and 2030. Publications from the Centre for Maritime Studies. Turku: University of Turku, A61, 72 p.

Hinnangu andmine merekeskkonna ökosüsteemipõhiseks korraldamiseks Soome lahe merepõhja ja setete näitel. Hinnangu meetodika koostamine ja ettepanekud meetmekavasse. Aruande eelnõu: 25.02.2016.a. SEDGOF Projekt nr 10-4.5.5/14/19. Online (viewed 5.12.2017) http://sedgof.egk.ee/wp-content/uploads/2016/03/SedGoF_metoodika_ja_ettepanekud_2016.pdf

Nyberg E. Kammann U. Garnaga G. Bignert A. Schneider R. & Danielsson S. 2013. HELCOM Core Indicator of Hazardous Substances. Polyaromatic hydrocarbons (PAH) and their metabolites. HELCOM Core Indicator Report. Online (viewed 5.12.2017) http://helcom.fi/Core%20Indicators/HELCOM_CoreIndicator_Polyaromatic_hydrocarbons_and_their_metabolites.pdf