

A trihalometán felvétel útvonalai az uszodavízben

Lothar Erdinger, *Klaus Kühn, #Thomas Gabrio

Institute for Hygiene, Dep. for Hygiene and Medical Microbiology, University of Heidelberg, Germany

*Institute for Material Sciences, University of Dresden, Germany

District Government Stuttgart, State Health Agency, Germany

Összefoglaló

A trihalometánok (THM) felvétele történhet belégzéssel, bőrön át, vagy szájon keresztül (a víz lenyelése esetén). A jelen tanulmány során az uszodavízben valamint a fedett uszoda levegőjében található kloroform által okozott terhelést vizsgáltuk. A belélegzett és a bőrön át felvett kloroform megkülönböztetése érdekében a THM koncentrációt mértük olyan alanyok vérében, akik egy fedett uszodában búvárpalackkal vagy anélkül úsztak, ill. a medence körül sétáltak. A búvárpalackkal úszó résztvevők vérében a kloroform koncentrációja $0,32 \pm 0,26$ $\mu\text{g/L}$, a palack nélkül fürdőzők esetében $0,99 \pm 0,47$ $\mu\text{g/L}$ volt, míg a medence partján tartózkodók vérében $0,31 \pm 0,25$ $\mu\text{g/L}$ -t mértünk. Eredményeink alapján megállapítható, hogy a kloroform felvétele elsősorban belégzés útján történik. A vérben mért koncentráció a levegő kloroform koncentrációjával volt összefüggésben, a korreláció a víz koncentrációjával kevésbé egyértelmű. Blood concentrations are correlated to air chloroform concentrations; correlation to water concentrations is less obvious.

Bevezetés

1974 óta ismert, hogy a víz szerves szennyezői és a fertőtlenítőszer reakciója eredményeképpen a klórozott vízben ún. fertőtlenítési melléktermékek (disinfection by-products, DBP) jönnek létre. Kiemelten jelentősek a trihalometán (THM) vegyületek (különösen a kloroform), így a klórozási melléktermékek kedvezőtlen hatásainak vizsgálata elsősorban erre a csoportra koncentrált. A fontosabb trihalometánok közé tartozik a kloroform (CHCl_3), a bromodiklórometán (CHCl_2Br), a dibromoklórometán (CHClBr_2), illetve a bromoform (CHBr_3). A kloroform általában a legnagyobb mennyiségben kimutatható THM, amelynek mérgező hatását részletesen vizsgálták. Mivel laboratóriumi állatkísérletekben mind a kloroform, mind egyéb THM vegyületek rákkeltőnek bizonyultak (NCI 1976; NTP 1987; Jorgensen et al. 1985), az emberi szervezetre gyakorolt hosszútávú hatásuk aggodalomra adhat okot. Szakértők azonban továbbra is vitatják a kloroform emberi egészségügyi kockázatát (Driedger and Eyles 2003). A trihalometán vegyületek mellett az uszodavízben egyéb szerves klórozási melléktermékek (pl. haloecetsavak és haloacetonitrilek) is kimutathatóak. Feltételezések szerint ezeknek a vegyületeknek, illetve előanyagaiknak kiemelt szerepük lehet az uszodavíz által okozott szem irritáció kialakulásában. (Erdinger et al. 1999).

Az uszodavíz tisztítása az ivóvízhez hasonló módon, ugyanazon vegyszerekkel történik. Az ivóvízben kimutatható DBP-k így az uszodavízben is kimutathatóak. Mi több, mivel az uszodavíz – gyakran viszonylag hosszú ideig – visszaforgatásra kerül, a klórozási melléktermékek koncentrációja az ivóvízben mérténél lényegesen nagyobb lehet. Mivel egyes DBP-k, mint pl. a kloroform, rendkívül illékonyak, az uszoda levegőjében is megtalálhatóak. Így az úszók bőrön át, belégzéssel vagy a víz lenyelésével egyaránt felvehetik a kloroformot. Egy Kanadában végzett vizsgálat szerint az úszók esetében a test kloroform terhelésének 24 %-a bőrön át kerül a szervezetbe (Lévesque et al. 1994). Ebben a kísérletben azonban a test

terhelését a tüdő légúterében levő levegőből határozták meg, és az uszodavízhez és a légtérhez nagyobb mennyiségű kloroformot adtak (kloroform koncentrációja a vízben 553 µg/L; a levegőben 597 to 1630 ppb).

Anyagok és módszerek

A kísérletet normál uszodai körülmények között végeztük (további mesterséges szennyezés nélkül) három alkalommal ugyanabban a nyilvános uszodában egy Heidelberg közelében levő kisvárosban (Németország) (12.17.2003; 01.28.2003, és 04.29.2003). A medence (méret: 25m x 12.5m x 2.5m) a német uszoda üzemeltetési szabványnak (DIN19643) megfelelően működik. A szellőzés részletes leírása nem állt rendelkezésre, így a levegő cseréjének sebessége nem ismert, a levegő páratartalmát a rendszer automatikusan szabályozza.

A résztvevők száma alkalmanként 10-17 fő volt. Az önkéntesek mind férfiak, a helyi bűvárklub tagjai (26-58 évesek), akik egy tájékoztató előadást követően vállalkoztak a kísérletre. A kloroform felvétel módjának felderítése érdekében minden alkalommal három csoportot vizsgáltunk:

1. csoport "W/O": úszók búvárpalack nélkül
2. csoport "W": palackból sűrített levegőt belégző búvárok
3. csoport "P": a medence körül sétálók, akik nem kerültek kapcsolatba a vízzel

A "W/O" és "W" csoportba tartozó résztvevők 60 percnél edzettek, míg a "P" csoport tagjai a medence körül sétáltak. A résztvevők egyikén sem volt búváröltözék. Az úszók fürdőruhát, a "P" csoport tagjai utcai ruhát viseltek.

Valamennyi résztvevőtől a kísérlet előtt és után karvénából vérmintát (kb. 5 mL) vettünk. Az első mintavétel alkalmával a palackot használó búvárok a medence elhagyásakor azonnal levették a légpalackokat, így a vérvételig 5-15 percnél az uszoda levegőjét lélegezték be. A másik két mérésorozatot alkalmával felkértük az önkénteseket, hogy egészen a vérvételig sűrített levegőt lélegezzenek.

Valamennyi vizsgálatot az LGA analitikai laboratóriumaiban végeztük. A víz- és vérminták elemzése headspace technikával történt. A vért a mintavételt követően tiszta 12,5 mL-es headspace csövekbe vittük át, majd azonnal lezártuk. A mintákat 60 percig 45°C-on termosztáltuk, majd GC/ECD-vel vizsgáltuk. A kalibráció 6 koncentrációs standarddal (0,03; 0,06; 0,3; 0,5 és 1,0 µg/L) történt.

A levegőmintákat a résztvevők légzési zónájából, a vízmintákat kb. 10 cm-es vízmélységben vettük. Ez csak napi egy alkalommal történt, mivel az előkísérletek szerint ezek a tényezők a nap folyamán gyakorlatilag állandóak.

A levegő THM koncentrációjának vizsgálatához a THM vegyületeket 10 L levegőből aktív szén szűrőn adszorbeáltattuk. A deszorpció headspace csövekben történt 3-fenoxibenzilalkohollal 30 percig 110°C-n.

Kromatográfias vizsgálat

Gázkromatográf: Carlo-Erba Instruments HRGC Meta 5300

Detektor: ECD 63Ni, Fisons Instruments

Split: 1:20

Oszlop: Optima 624: 25m, ID: 0.32mm; Film: 1.4µm

Vivőgáz: Hélium (30 cm/s), Make-up gáz: Nitrogén

Hőmérsékleti gradiens: 40°C (10 min), 5°C/min 90°C-ig (10 min), 10°C/min 200°C (10 min).

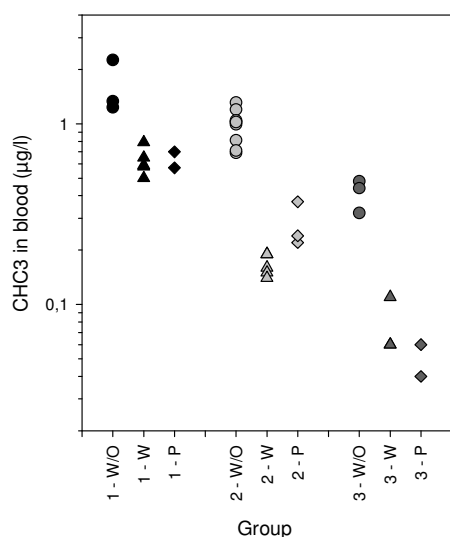
Headspace egység: Combi PAL CTC Analytics

Software: Dionex PeakNet 5.1

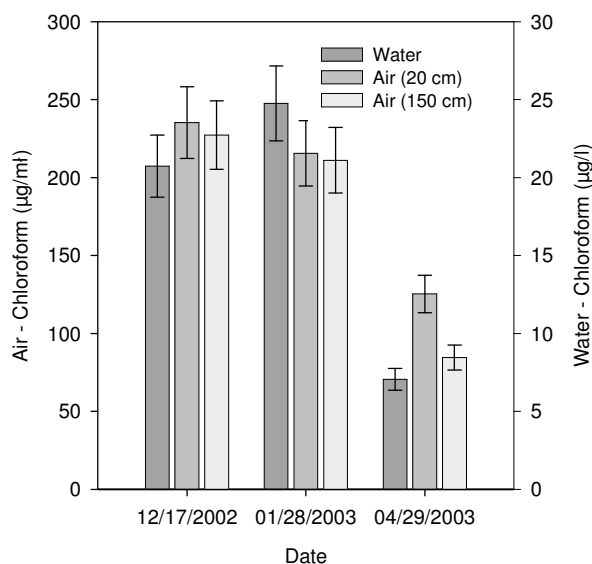
A mérés pontossága érdekében a vizsgálatot az ISO 17025 minőségi előírások alapján végeztük.

Eredmények

A vérminták kloroform koncentrációját logaritmikus skálán az 1. ábra szemlélteti. Az edzést megelőzően valamennyi mintában mind a kloroform, mind a bromodiklórmétán koncentrációja a kimutatási határ alatt volt (0,08 µg/L ill. 0,07 µg/L). A bromodiklórmétán mennyisége általában a kimutatható és a mennyiségileg meghatározható koncentráció között volt. Az egyéb trihalometán vegyületek koncentrációja nem érte el a kimutatási határt (CHBr₂Cl: 0,06 µg/L; CHBr₃: 0,04 µg/L).



1. ábra: A vérminták THM koncentrációja a 3. vizsgálati napon.

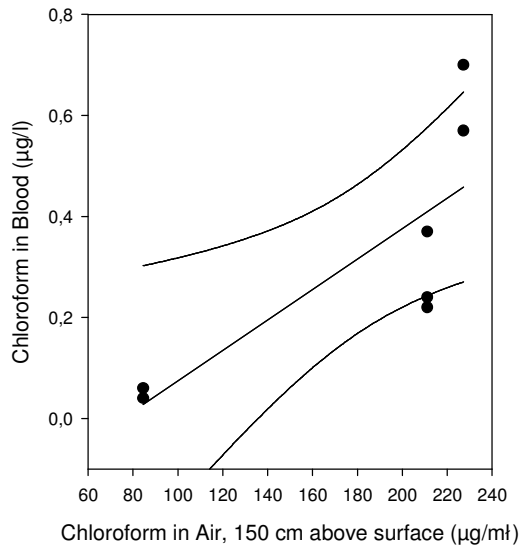


2. ábra: A víz és a levegő kloroform koncentrációja a mintavételi napokon

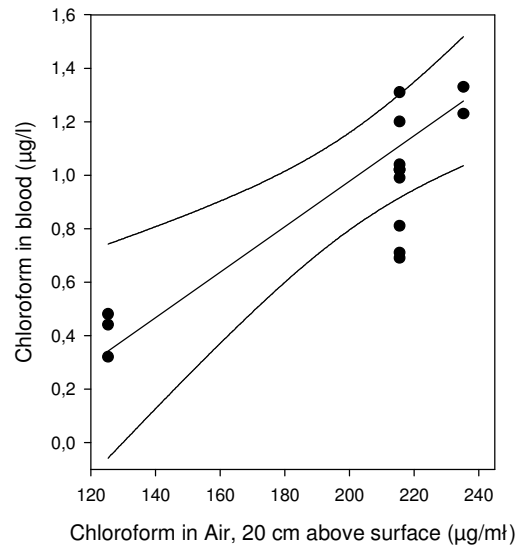
A vérminták, valamint a víz és levegőminták vizsgálata három független alkalommal történt. A vizsgálati csoportok mérete az adott napon jelenlevő önkéntesek számától függött, így 2 és 9 között változott. A vér kloroform koncentráció értékeinél az eredeti egyedi mérési adatokat tüntettük fel. Az átlagos koncentráció a légalackot használók között $0,31 \pm 0,25$ µg/L (median: 0,30 µg/L), a palack nélkül úszók esetében $0,99 \pm 0,47$ µg/L (median: 1,02 µg/L), és a medence körül sétálók vérében $0,31 \pm 0,25$ µg/L (median: 0,24 µg/L) volt.

Az adatokból nyilvánvaló, hogy a sűrített levegőt belélegző "W" csoport tagjai vérében a kloroform koncentráció lényegesen alacsonyabb volt, mint az úszoda levegőjét belélegzőké. A medence körül sétáló résztvevők vérében körülbelül a légalackkal úszókéval megegyező kloroform koncentrációt mértünk (0,32 vs. 0,30 µg/L). A megnövekedett légzésszám és a bőrön át történő kloroform felvétel következtében a "W/O" csoport tagjainak vérében volt a legnagyobb a kloroform koncentrációja. Az adatok alapján egyértelmű, hogy a kloroform felvétel elsődleges útja a belégzés. A három mintavételi napon a legmagasabb kloroform

koncentrációt minden esetben a „W/O” csoport tagjainak vérmintáiban mértük, ezt követte a „W” ill. a „P” csoport.



3. ábra: A „W/O” (légalack nélkül úszó) csoport vérében és a levegőben mért kloroform koncentráció korrelációja ($r^2=0,52$), 95% konfidencia intervallumban.



4. ábra: A „P” (nem úszó) csoport vérében és a levegőben mért kloroform koncentráció korrelációja ($r^2=0,63$), 95% konfidencia intervallumban

A 2. ábra a víz és a levegő mintavételi napokon mért kloroform koncentrációját mutatja. A vízben és a levegőben mért értékeket eltérő skálán ábrázoltuk. Az első két mérésorozat alkalmával mind a víz, mind a levegő kloroform koncentrációja nagyon hasonló volt, míg a harmadik mintavételi napon lényegesen alacsonyabb értékeket mértünk. A levegő kloroform koncentrációja különös jelentőséggel bír, mivel a kloroform a vérben aránylag jól oldódik, így a belégzés a kloroform felvétel fő útvonala lehet (Marquard és Schäfer 1994).

A légalack nélkül úszó (vagyis az uszoda levegőjét belélegző) résztvevők vérében mért THM koncentráció és a levegő kloroform tartalma közötti korrelációt mutatja a 3. ábra. A vizsgálati eredmények lineáris korrelációt mutatnak. A korreláció a 150 cm és a 20 cm magasságban mért kloroform koncentrációval körülbelül azonos volt ($r^2=0,47$). A 4. ábrán a „P” csoport vérében és a levegőben 150 cm magasságban mért kloroform koncentráció korrelációja látható. Az összefüggés ez esetben is lineáris. A levegő és a légalackkal úszó résztvevők vérenek kloroform koncentrációja között nem volt kimutatható korreláció.

Értékelés

Jelen vizsgálatban az uszoda vízében a kloroform koncentrációja 7,0, 20,7 és 24,8 µg/L volt, amely enyhe szennyezést jelent. Noha a szakirodalomban találhatóak ennél jóval magasabb értékek is, hagyományos, jól beállított vízkezelés mellett a víz kloroform koncentrációja 20 µg/L alatt tartható. A vizsgált uszodában a víz és a levegő kloroform koncentrációját egy napon keresztül óránként mértük, annak igazolására, hogy az érték nem

emelkedik lényegesen az üzemeltetés ideje alatt. A víz kloroform koncentrációja $11,6 \pm 1,2$ $\mu\text{g/L}$, a levegőé 150 cm magasságban $50,9 \pm 2,2$ $\mu\text{g/m}^3$ volt. Más szerzők azonban nagyobb koncentrációingadozást tapasztaltak egy uszodán belül, mint az uszodák között (Chu and Nieuwenhuijsen 2002). A vízben mért kloroform koncentráció napról napra változhat, olyan paraméterek függvényében, mint többek között a homokszűrők öblítése, friss víz beáramoltatása, a napi látogatottság. A levegő kloroform koncentrációja természetesen elsősorban a víz koncentrációjának a függvénye. Az úszók számának és ezzel párhuzamosan a mozgás által okozott turbulenciának a növekedése azonban serkenti a kloroform evaporációját, csakúgy, mint a víz- és a levegő hőmérsékletének emelkedése, vagy csúszdák ill. spriccelők létesítése. A vizsgálatban szereplő uszodában ilyen berendezések nem működtek. Emellett a levegő kloroform tartalma az uszoda szellőző berendezéseivel bejuttatott friss levegő mennyiségével is szorosan összefügg. Mivel számos tényező közrejátszik a végső érték kialakításában, a víz és a levegő kloroform koncentrációja nem szükségszerűen korrelál egymással. A vizsgálat eredményei azonban azt mutatják, hogy a víz nagy kloroform tartalma a levegőben mért koncentrációt is megemeli.

Noha a klórozási melléktermékek ivóvízből való felvételét különböző körülmények között tanulmányozták, valamint vizsgálták a fő komponensek (pl. kloroform és haloecetsavak) felvételi útvonalát és koncentrációját (Nieuwenhuijsen et al. 2000), az uszodavízből történő kloroform felvételtől kevés adat áll rendelkezésünkre. Aggazzotti és munkatársai (1998) publikáltak a versenyzők kloroform terhelésére vonatkozó adatokat. A plazmaminták kloroform koncentrációja akár $1,4 \pm 0,5$ $\mu\text{g/L}$ is lehetett. Egy óra úszás után a THM felvétel a pihenés alatt mért érték hétszeresére növekedett. Más tanulmányokban az uszoda különböző területén mérhető THM koncentrációt mint külső terhelési faktort határozták meg, az egyes uszodai dolgozók egyéni terhelését pedig a tüdőben levő levegő THM koncentrációja alapján becsülték. Az uszodavízben mért THM mennyisége $17,8$ és $70,8$ $\mu\text{g/L}$ között volt, a medence mellett a külső levegőben $58,0 \pm 22,1$ $\mu\text{g/m}^3$ értéket mértek. A tüdőből származó levegő THM tartalma szignifikáns korrelációt mutatott külső levegőével (Fantuzzi et al. 2001).

A jelen vizsgálat célja az uszodavízből történő kloroform felvétel felderítése volt. Az eredmények egyértelműen azt mutatják, hogy az elsődleges mechanizmus a belégzés útján való felvétel, a bőrön át felvett mennyiség ennél szignifikánsan kevesebb (T-teszt, $p < 0,001$).

A vér kloroform koncentrációja a levegőben található mennyiséggel korrelál, a víz koncentrációjával közvetlen összefüggést nem mutat. Feltételezve, hogy a légzési térfogat nagyobb az úszók, mint a medence körül sétálók esetében, és hogy a léghalackkal felszerelt úszók esetében mind a víz lenyelése, mind a belélegzéssel bevitt kloroform mennyisége elhanyagolható, a legmagasabb koncentrációt csakúgyan a "W/O" csoport vérében várjuk. Mivel a bőrön át történő kloroform felvétel feltehetően valamennyi úszó esetében azonos, a "W" és "W/O" csoport között tapasztalt eltérés a belélegzéssel felvett kloroformra utal. Ezen vizsgálat eredményei szerint a testet érő terhelés 1/3-a kerül bőrön át, és 2/3-a szennyezett levegő belégzése útján a szervezetbe.

Alkattól függően azonban a kloroform felvételen hatalmas egyéni eltérések lehetnek. Emellett egyes vizsgálatok kimutatták, hogy a bőrön keresztül történő felvétel a hőmérséklettel és egyéb faktorok hatására változhat (Gordon et al. 1998, Xu et al. 2002). A trihalometán vegyületekre kb. tízszer nagyobb a bőr áteresztő képessége, mint a szintén klórozási melléktermékként keletkező haloketonok esetében. Ezen tanulmány tárgya azonban csak a trihalometánok vizsgálata volt. Eredményeink egyértelműen azt mutatják, hogy nem csupán az uszoda vízének kell megfelelni a minőségi követelményeknek, hanem a levegő minősége, különösen fedett uszodák esetében, ugyancsak egészségügyi ellenőrzésre szorul. Ezt szem előtt tartva a jelenlegi műszaki megoldások, amelyeknél a szellőzést kizárólag a páratartalom szabályozza, erősen megkérdőjelezhetőek.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnénk mondani Dr. Andrea Kochnak a vérminták levételéért. Hálás köszönettel tartozunk a búvárklub tagjainak, valamint a területi hatóságoknak. A vizsgálat anyagi feltételeit a BMBF 02WT0002 és 02WT0003 számú pályázati támogatás biztosította.

Irodalom

Aggazzotti, G., Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G.: Blood and breath analysis as biological indicators of exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. *Sci. Total Environ.* 30, 155-163 (1998)

Chu, H., Nieuwenhuijsen, M.J.: Distribution and determinants of trihalomethane concentrations in indoor swimming pools. *Occup. Env. Med.* 59, 243-247 (2002)

Corley, R.A., Gordon, S.M., Wallace, L.A.: Physiologically based pharmacokinetic modelling of the temperature-dependent dermal absorption of chloroform by humans following bath water exposures. *Toxicol. Sci.* 53, 13-23 (2000)

Driedger, S.M., Eyles, J.: Drawing the battle lines: tracing the "Science War" in the construction of the chloroform and human health risks debate. *Environ. Manage.* 31, 476-488 (2003)

Erdinger, L., F. Kirsch und H.-G. Sonntag: Irritierende Wirkung von Nebenprodukten der Schwimmbadwasserdesinfektion. *Zbl. Hyg.* 200, 491-503 (1997/98)

Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., Ceppelli, G., Gobba, F., Aggazzotti, G.: Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. *Sci. Total Env.* 264, 257-265 (2001)

Gordon, S.M., Wallace, L.A., Callahan, P.J., Kenny, D.V., Brinkman, M.C.: Effect of water temperature on dermal exposure to chloroform. *Env. Health Persp.* 106, 337-345 (1998)

Jorgensen, T.A., Meierhenry, E.F., Rushbronk, C.J., Bull, R.J., Robinson, M.: Carcinogenicity of chloroform in drinking water to male Osborne-Mendel rats and female B6C3F1 mice. *Fundam. Appl. Toxicol.* 5, 760-769 (1985)

Lévesque, B., Ayotte, P., LeBlanc, A., Dewailly, E., Prud'Homme, D., Lavoie, R., Allaire, S., Levallois, P. : Evaluation of Dermal and Respiratory Chloroform Exposure in Humans. *Environ. Health Perspect* 102, 1082-1087 (1994)

Marquard, H., Schäfer, S.G. (eds.): *Lehrbuch der Toxikologie*, BI Wissenschaftsverlag, 1994

National Cancer Institute: Report on carcinogenesis bioassay of chloroform. NTIS PB-264018. Springfield, VA. National Technical Information Service, 1976.

National Toxicology Program: NTP Toxicology and Carcinogenesis Studies of Bromodichloromethane (CAS No. 75-27-4) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Gavage Studies). *Natl. Toxicol. Program Tech. Rep. Ser.* 321, 1-182 (1987)

Nieuwenhuijsen, M.J., Toledano, M.B., Elliott, P.: Uptake of chlorination disinfection by-products; a review and a discussion of its implications for exposure assessment in epidemiological studies. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 10, 586-599 (2000)

Xu, X., Mariano, T.M., Laskin, J.D., Weisel, C.P.: Percutaneous absorption of trihalomethanes, haloacetic acids, and halo ketones. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 184, 19-26 (2002)