

TÜTÜN ÖRNEKLERİNDE ARSENİK DÜZEYLERİNİN BELİRLENMESİ

İzzet KARAHAN¹ Osman GÜLER²

¹Fırat Üniversitesi Veteriner Fakültesi, Elazığ-TÜRKİYE

²Veteriner Kontrol ve Araştırma Enstitüsü, Elazığ-TÜRKİYE

Geliş Tarihi: 02.04.1998

Determination of Arsenic Levels in Tobacco Samples

SUMMARY

This study was carried out to determine arsenic levels in the various tobacco samples. The arsenic levels in the samples were determined by spectrophotometrically with silver diethyldithiocarbamate procedure at 540 nm after the organic contents in tobacco samples had been ashed by mixtures of magnesium nitrate-magnesium oxide.

The arsenic levels in 69 tobacco samples were determined. The mean level of arsenic was determined in samples at $1.61 \pm 0.19 \mu\text{g/g}$. The highest level of arsenic was obtained in the local wrapping tobacco samples at $1.97 \pm 0.32 \mu\text{g/g}$.

It was concluded that the levels of arsenic in the tobacco samples would be able to rise many important health problems in humans.

Key Words : Arsenic Levels, Tobacco, Cigarette.

ÖZET

Bu araştırma çeşitli tütün örneklerinde arsenik düzeylerini belirlemek amacıyla yapıldı. Tütün örneklerinin organik kısmının magnezyum nitrat - magnezyum oksit karışımında yakılmasından sonra, gümüş dietilditiyokarbamat kullanılmak suretiyle spektroskopik olarak 540nm'de arsenik düzeyleri belirlendi.

Arsenik düzeyleri 69 tütün örneğinde tespit edildi. Örneklerdeki ortalama arsenik düzeyi $1.61 \pm 0.19 \mu\text{g/g}$ olarak belirlendi. En yüksek ortalama arsenik düzeyi yerel sarma tütün örneklerinde $1.97 \pm 0.32 \mu\text{g/g}$ olarak bulundu.

Sonuç olarak, tütün örneklerindeki arsenik kalıntı düzeylerinin insanlarda sağlık için önemli sakıncalar oluşturabilecek düzeylerde olduğu anlaşıldı.

Anahtar Kelimeler : Arsenik Düzeyleri, Tütün, Sigara.

GİRİŞ

Sigara alışkanlığı ülkemizde ve dünyada en yaygın ve tehlikeli, toplumsal bir toksikolojik olaydır. Sigara-yaya bağlı olarak oluşan zararlar uzun sürede ve dolaylı şekilde ortaya çıktıığı için, yeterince önemsenmez. Sigara tütünü ve diğer tütünlerin dumanında nikotin başta olmak üzere pek çok zehirli madde bulunur. Duman içinde tütünün yanması sonucunda yaklaşık 4000 çeşit kimyasal madde oluşmaktadır. Bunlardan nitrozaminler ve diğer aminler ile benz(a)piren gibi polisiklik aromatik hidrokarbonlar kanserojenik etkinlikleri en yüksek olan maddelerdir. Ayrıca hidrosiyanyik asit,

surfural, akrolein, azot oksit, azot dioksit, fenol bileşikleri ile polonyum, kadmiyum ve arsenik gibi ağır metaller de bulunur. Tüm bu maddelerin de kanser yapıcı etkinlikleri vardır (9, 13).

Arsenik diğer ağır metaller gibi doğada yaygındır. Yerkabuğunun oluşumunda görev alan temel elementlerden birisidir. Ayrıca endüstri, tarımsal mücadele, beseri ve veteriner hekimlik alanlarında kullanılması nedeniyle başta toprak ve su olmak üzere besin maddeleri ile tüm canlılarda belli düzeylerde arsenik bulunur.

Zehirliliğinin yüksek olması nedeniyle evcil hayvanlar ve insanlarda sık sık arsenikle zehirlenme olaylarına rastlanmaktadır. Arsenik ve diğer ağır metallerin çevredeki miktarı toplumsal gelişmeyle paralellik göstermektedir. Bu konuda en önemli faktörler endüstriyel etkinlikler ve tarımsal mücadeledir. Bunların gelişmesine bağlı olarak arsenik gibi kirleticili maddelerin çevredeki miktarları giderek artmaktadır. Dinamik bir dağılım niteliğinde olan bu olay sonucunda bitkisel ve hayvansal kaynaklı ürünlerdeki düzeyleri de sürekli artmaktadır (3, 6, 7, 9, 14, 17, 18, 22, 23).

Endüstriyel alanda seramik, cam, boyacılık, lastik-deri ve kağıt sanayiinde, alaşım, pigment ve mikroçip üretiminde, kurşun-bakır-altın gibi metallerin ekstraksiyonunda çeşitli arsenik bileşikleri kullanılır. Ayrıca içerisinde arsenik bileşikleri bulunan metal cevherlerinin işletilmesi ve arsenik üretimi sırasında ortaya çıkan arsenik triksit çevreye yayılarak önemli zehirlenme kaynaklarından birini teşkil eder (1, 7, 18, 20, 22, 23). Arseniğin tarımsal mücadelede pamuk defoliyantasyonu, ağaç prezervatif ve herbisid, insektisid, fungisid ve rodentisid olarak geniş kullanım alanı bulması toksikolojik önemini daha da artırmaktadır. Veteriner hekimliğinde barsak ve rumen hastalıkları tedavisinde tonik amaçla, metabolizmayı ve gelişmeyi aktive edici yem katkı maddesi olarak, banyo sıvısına katılmak suretiyle dış parazitlerle mücadelede kullanılmaktadır (3, 7, 9, 15, 18, 20, 23).

Arseniğin yukarıda bahsedilen çok çeşitli amaçlarla kullanılması yaygın çevre ve besin kirlenmelerine yol açmaktadır, önemli zehirlenmelere sebep olabilmektedir. Çevrede bulunan arsenikli atıkların doğal şartlara dayanıklılığından dolayı, bilhassa tarımsal alandaki uygulamalar kalıcı kirlenmelere yol açar (12, 14, 17, 22, 23). Ekilebilen tarım alanlarının doğal arsenik içeriğinin 5 ppm olduğu ve pek çok bitkide bu miktarın 0.1 ile 10 ppm arasında değiştiği bildirilmektedir. Arsenik bileşikleri uygulanmamış topraklarda yetişen tütünlerdeki arsenik içeriğinin 3 mg/kg'ın altında olduğu belirlenmiştir. Geçtiğimiz yüzyılın ortalarında dünyanın çeşitli ülkelerinde arsenikli pestisitlerin kullanımındaki artışa bağlı olarak tütün ürünlerindeki arsenik düzeylerinde önemli artışların oluşu, daha sonraları ise kullanımın azalmasıyla bu düzeylerin düşüğü bildirilmektedir (2, 5, 8, 10, 11, 15, 16, 19, 21, 22, 23).

Toplum sağlığında sigara ve diğer tütün ürünlerini önemli yer tutmaktadır. Tütünlerdeki sağlığa zararlı maddelerin ortaya konulması insanların bu konudaki bilgisini artıracaktır. Bu araştırma, yukarıdaki hedef doğrultusunda sigara ve diğer tütünlerdeki arsenik düzeylerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır.

MATERIAL VE METOT

Bu araştırmada sigara ve tütün satıcılarından temin edilen 69 adet tütün örneği kullanıldı. Arsenik düzeylerinin belirlenmesi amacıyla farklı sigara markalarından 13 adet yabancı filtreli, 14 adet yerli filtreli, 12 adet filitresiz sigara tütünü ile 30 adet piyasada satılan yerel sarma tütün kullanıldı. Her paketten en az 2 adet sigara analiz işlemeye tabi tutularak ortalamaları alındı.

Arsenik Düzeylerinin Belirlenmesi :

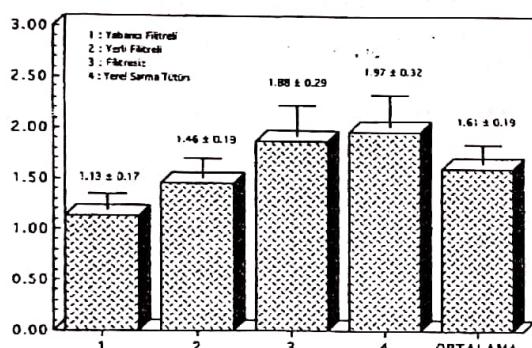
Tütün örneklerinde arsenik düzeylerinin belirlenmesinde Cunniff (4) tarafından bildirilen spektrofotometrik metod kullanıldı. Sigaralarda her sigaranın tütün ağırlığı tespit edildi. Yerel sarma tütülerden ise 1.0 g ağırlığında numunc tartıldı. Daha sonra alınan tütün numuneleri iyice kırılarak, parçalandı. Miktarı belirlenmiş olan numunelerin organik maddeleri magnezyum nitrat-magnezyum oksit ($Mg(NO_3)_2$, Sigma - MgO, Merck) karışımıyla etüvde (Heraeus) 90-100°C'de kurutulup, kül fırınında (Heraeus) 550°C'de gece boyunca yakıldı. Kalan kül 3 N hidroklorik asit (HCl, Merck) yardımıyla arsenik tayin cihazı (İldam) aktarıldı. Burada oluşturulan arsin gazı içerisindeki arsenik, gümüş dietilditiyokarbamat ($C_5H_{10}NS_2Ag$, Sigma) yardımıyla tutuldu. Oluşan renk değişimi spektrofotometrede (Spectronic 21D) 540 nm'de köre karşı absorbanslar ölçülerek belirlendi. Ölçülen absorbanslara göre tütün numunelerindeki arsenik düzeyleri $\mu\text{g/g}$ olarak ve ayrıca her bir sigaranın içerdiği toplam arsenik miktarı ($\mu\text{g As/sigara}$) hesaplandı.

BULGULAR

Analizi yapılan 69 tütün örneğindeki arsenik düzeyleri tablo 1 ve şekil 1'de sunulmuştur. Yabancı filtreli sigara tütünlerinde sigara başına düşen arsenik düzeyi 0.84 $\mu\text{g As/sigara}$ olurken, ortalama arsenik düzeyi 1.13 $\mu\text{g/g}$ olarak hesaplandı. Yerli sigaralardan filtreli ve filitresiz olanlarda sırasıyla sigara başına arsenik düzeyleri 1.14 ve 1.72 $\mu\text{g As/sigara}$ olarak belirlendi. Bunlarda ortalama arsenik düzeylerinin ise sırasıyla 1.46 ve 1.88 $\mu\text{g/g}$ olduğu tespit edildi. Yerel sarma tütün örneklerinde 1.97 $\mu\text{g/g}$ arsenik bulunduğu belirlendi. Genel olarak örneklerin hepsindeki sigara başına düşen arsenik düzeyi $1.42 \pm 0.26 \mu\text{g As/sigara}$ olurken, ortalama arsenik düzeyinin $1.61 \pm 0.19 \mu\text{g/g}$ olduğu gözlemlendi.

Tablo 1 : Tütün Örneklerindeki Arsenik Düzeyleri.

NUMUNE ADI	Numune Sayısı (n)	Ortalama Tütün Ağırlığı (g)	Sigara Başına Arsenik Düzeyi ($\mu\text{g As/Sigara}$)	Ortalama Arsenik Düzeyi ($\mu\text{g/g}$)
Yabancı Filitreli	13	0.756 ± 0.13	0.84 ± 0.13	1.13 ± 0.17
Yerli Filitreli	14	0.834 ± 0.18	1.14 ± 0.16	1.46 ± 0.19
Filitresiz	12	0.826 ± 0.22	1.72 ± 0.24	1.88 ± 0.29
Yerel Sarma Tütün	30	1.000 ± 0.00	1.97 ± 0.32	1.97 ± 0.32
ORTALAMA	69	0.854 ± 0.05	1.42 ± 0.26	1.61 ± 0.19

**Şekil 1 : Tütün Örneklerinde Ortalama Arsenik Düzeylerinin ($\mu\text{g/g}$) Sigara Türüne Göre Miktarı.**

TARTIŞMA VE SONUÇ

Cevre, bitkisel ve hayvansal gıdalar, su ve toprakta bulunan çeşitli zararlı maddelerin kalıntı düzeyleri çevre, insan ve hayvan sağlığı ile yakından ilişkilidir. Sigara ve diğer tütün ürünlerinde arsenik ve diğer çok önemli zararlı maddelerin kullanıcılara geçmesinde en önemli yollardan biridir (9, 13, 17, 20).

Tütün ürünlerini ve sigara dumanının içерdiği arseniğin kimyasal yapısı henüz ortaya konmamıştır. Toplam arsenik olarak sigarada bulunan miktarın % 10-15'lik bir kısmının dumanla alındığı, geri kalan kısmının ise kül ve izmaritle atıldığı öne sürülmektedir. Önceleri sigara içenlerin solunum yoluyla aldıkları günlük arsenik miktarı 0.1 mg iken, 1970'lerde tütünlerdeki arsenik düzeyinin düşmesine paralel olarak bu yolla günlük alınan arsenik miktarının 0.02 mg'dan daha düşük olduğu bildirilmektedir (11, 19, 22, 23).

Kagey ve ark. (12) sigara içen kadınlarla kan arsenik düzeyini (0.0023 mg/L) yüksek, sigara içmenlerde ise bu düzeyi (0.0015 mg/L) daha düşük

olarak tespit etmişlerdir. Holland ve Acevedo (11) sigara içen 8 akciğer kanseri hastada yaptıkları çalışmada sigarada bulunan arseniğin % 5-8'inin akciğerlerde depolandığını belirlemişlerdir. Sigara içimi sonucu görülen akciğer kanserleri, dolaşım bozuklukları, deri hastalıkları ve kromozomal bozukluklar ile arseniğe maruz kalanlarda görülen aynı tip bozuklıklar arasında büyük benzerlikler ve iki olay arasında bir ilişkinin bulunduğu ortaya konmuştur (6, 7, 9, 11, 13, 18, 20, 23).

Ondokuzuncu yüzyılın ortalarında yaygın bir şekilde tarım alanında arsenikli bileşiklerin kullanımı nedeniyle tütün ürünlerindeki arsenik düzeylerinde önemli bir artış oluşmuştur. 1950'lerde A.B.D.'de sigara tütünlerinde arsenik düzeyinin 52 mg/kg ve üzerinde olduğu, ancak son 20-30 yılda 8 mg/kg'in altına düşüğü belirlenmiştir (11, 19, 22, 23). Japonya'da sigara tütünlerindeki arsenik düzeyinin 1 mg/kg'in altında olduğu bildirilmiştir (16). Gana'nın iki ayrı yerinde tütünlerdeki arsenik düzeyi 2.14-2.40 mg/kg olarak belirlenmiştir (1). Yine diğer bazı dünya ülkelerinde tütünlerin 1-5 mg/kg arasında arsenik içeriği belirlenmiştir (2, 5, 8, 10, 21, 22, 23). Bazı kaynaklarda ise tütündeki arsenik içeriğinin 13 ppm'den daha yüksek olduğu bildirilmektedir (20). Bu çalışmada tütün örneklerinde ortalama arsenik düzeyinin $1.61 \pm 0.19 \text{ } \mu\text{g/g}$ olduğu tespit edilmiştir. En yüksek arsenik düzeyinin yerel sarma tütünlerde belirlenmiş olması halkın kendi imkanlarıyla hazırlayıp, kullandığı tütünlerin daha sakıncalı olabileceğini gösterir. İşlenmiş tütün olan sigara tütünlerinde arsenik düzeyinin daha az olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar, yukarıdaki araştırmacıların görüşlerine uygun olarak tütünlerin önemli bir arsenik kaynağı olabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, önemli toksik etkilere sahip olan sigara ve tütünlerde arseniğinde bulunması, sigarayı kullananlar ve toplumun sağlığı yönünden bu alışkanlığın ne derece kötü bir sosyal mesele olduğunu ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

1. Amonoo-Neizer EH. and Amekor EMK, Determination of Total Arsenic in Environmental Samples from Kumasi and Obuasi, Ghana., Environ. Health Perspect. 1993; 101, 1, 46-49.
2. Bailey EJ, Kennaway EL. and Urquhart ME, Arsenic Content of Cigarettes., Br. J. Cancer, 1957; 11, 49-53.
3. Calvert CC. and Smith LW, Arsenic in Tissues of Sheep and Milk of Dairy Cows Fed Arsanilic Acid and 3-Nitro-4-Hydroxyphenylarsonic Acid., J. Anim. Sci., 1981; 51, 2, 414-421.
4. Cunniff P, "Official Methods of Analysis of AOAC International", Vol. 1-2, 16th Ed., AOAC Int., Virginia, U.S.A., 1995.
5. Dermelj M, Ravnik B, Byrne AR. and Vakselj A, Trace Heavy Metals in Various Yugoslav Tobaccos., Mikrochim. Acta, 1978; 1, 261-270.
6. Ellenhorn MJ. and Barceloux DG, Metals and Related Compounds, In: "Medical Toxicology", 1st Ed., New York, U.S.A., 1988; 1012-1016.
7. Franzblau A. and Lilis R, Acute Arsenic Intoxication from Environmental Arsenic Exposure., Arch. Environ. Health, 1989; 44, 6, 385-390.
8. Griffin HR, Hocking MB. and Lowery DG, Arsenic Determination in Tobacco by Atomic Absorption Spectrometry., Anal. Chem., 1975; 47, 229.
9. Goyer RA, Toxic Effects of Metals, In: Amdur MO, Doull J. and Klaassen CD, Editors. "Casarett and Doull's Toxicology", 4th Ed., New York, U.S.A., 1991; 629-632.
10. Hjern L, The Arsenic Content of Swedish Cigarettes., Nord. Hyg. Tidskr., 1961; 42, 272-276.
11. Holland RH. and Acevedo AR, Current Status of Arsenic in American Cigarettes., Cancer, 1966; 19, 1248-1250.
12. Kagey BT, Bumgarner JE. and Creason JP, Arsenic Levels in Maternal-Fetal Tissue Sets., In: Hemphill D.D., Ed. "Trace Substances in Environmental Health", Columbia, Univ. of Missouri Press, 1977; pp. 252-256.
13. Kayaalp O, Sigara Tiryakiliğinin Toksikolojik Yönü., Alınmıştır: "Tıbbi Farmakoloji" Feryal Matb., Ankara, 1989; C. 3, 4.Baskı, 2296-2302.
14. Kaya S, Bilgili A, Doğan A. and Liman BC, Mezbahada Kesilen Sığırların Et ve Bazı İç Organlarında Arsenik Kalıntıları., A.Ü. Vet. Fak. Derg., 1990; 37, 2, 359-363.
15. Kingston RL, Hall S. and Sioris L, Clinical Observations and Medical Outcome in 149 Cases of Arsenate Ant Killer Ingestion., Clin. Toxicol., 1993; 31, 4, 581-589.
16. Maruyama Y, Komiya K. and Manri T, Determination of Copper, Arsenic and Mercury in Cigarettes by Neutron Activation Analysis., Radioisotopes, 1970; 19, 44-46.
17. Munro J, Naturally Occurring Toxicants in Foods and Their Significance., Clin. Toxicol., 1976; 9, 647-663.
18. Polissar L, Coble KL, Kalman DA. et al. Pathways of Human Exposure to Arsenic in a Community Surrounding a Copper Smelter., Environ. Res., 1990; 53, 29-47.
19. Satterlee HS, The Problem of Arsenic in American Cigarette Tobacco., New Eng. J. Med., 1956; 254, 1149-1154.
20. Thienes CH. and Haley TJ, Poisons with Symptoms Referable to the Digestive Tract, In: "Clinical Toxicology", 5th Ed., Philadelphia, U.S.A., 1972; 171-175.
21. Thomas MD. and Collier TR, The Concentration of Arsenic in Tobacco Smoke Determined by a Rapid Titrimetric Method., J. Ind. Hyg. Toxicol., 1945; 27, 201-206.
22. Vahter M. and Lind B, Concentrations of Arsenic in Urine of the General Population in Sweden., The Sci. Total Environ. 1986; 54, 1-12.
23. W.H.O. "Environmental Health Criteria for Arsenic". Geneva, World Health Organization, Vammala, Finland, 1981.