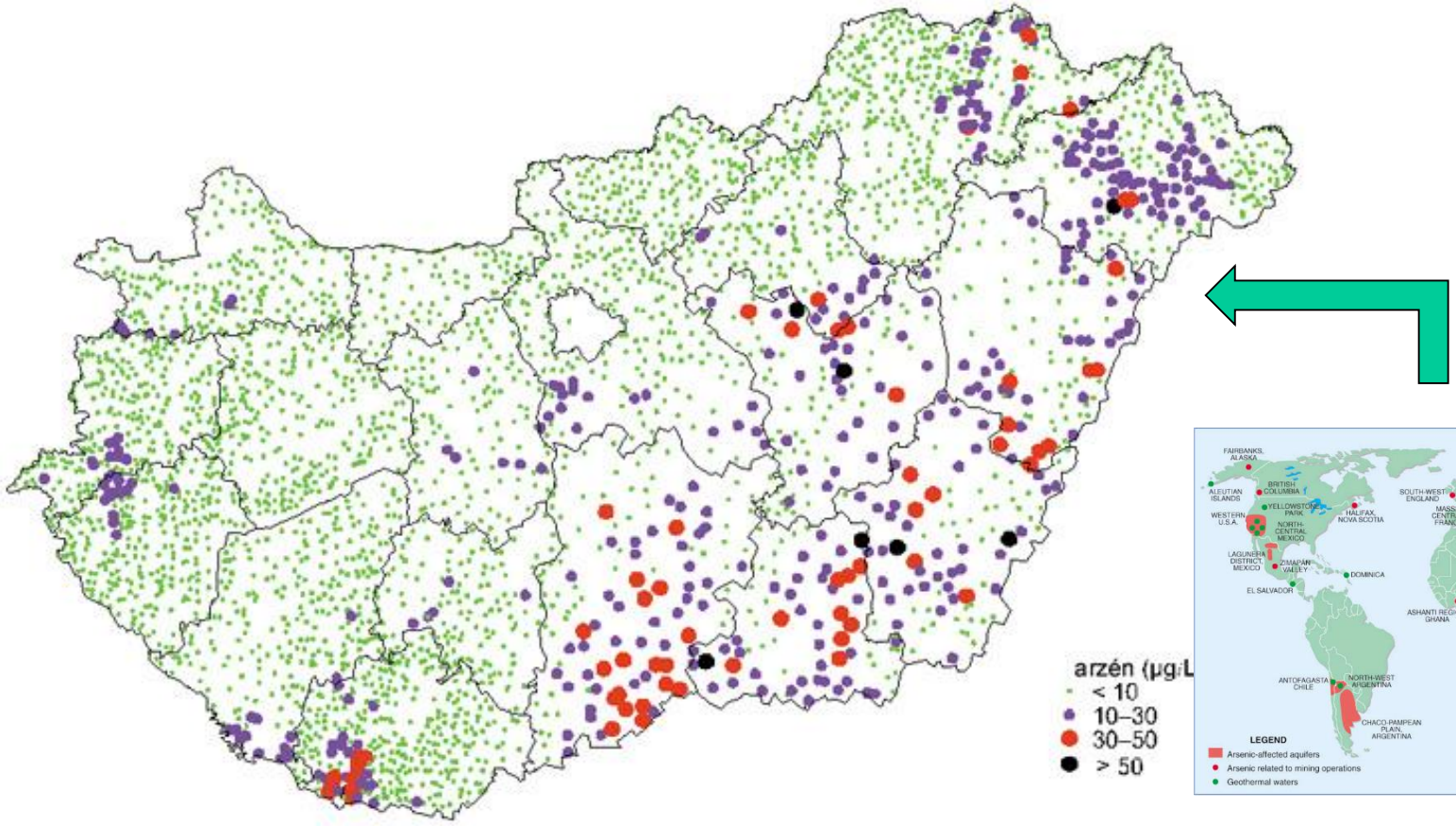
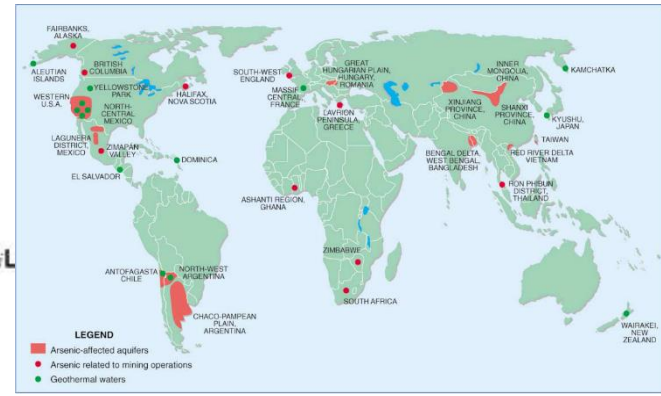
ALTERNATÍV ARZÉNSPECIÁCIÓS ELJÁRÁSOK KÜLÖNBÖZŐ ÉLELMISZEREK VIZSGÁLATÁRA

Mihucz Viktor Gábor

Ivóvizek As-koncentrációja (1998)





(forrás: ÁNTSZ)

Nem megfelelő minőségű ivóvizű térségek		Lakosok száma
Dél-Alföld	Σ: 475 település	kb. 1.200.000
Észak-Alföld		kb. 600.000
Nyugat-Dunántúl		kb. 260.000

Ivóvíz minőségjavító stratégiák hazánkban (1983-2014)

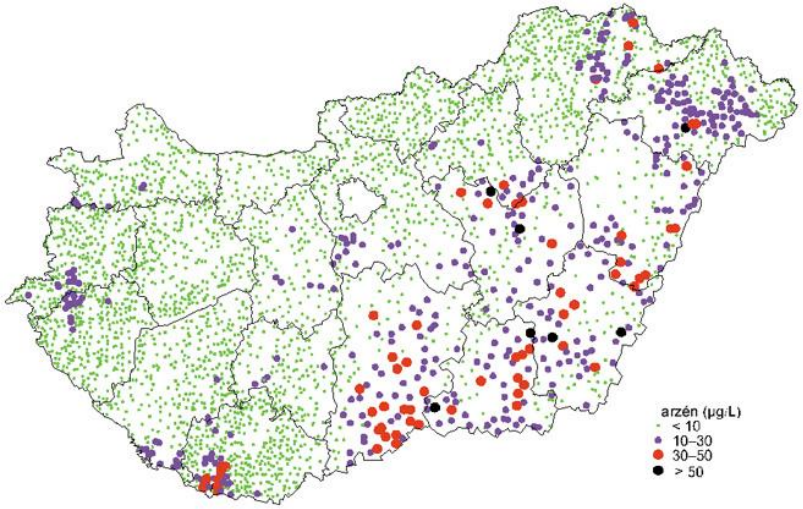
- **1963 - 1993**: As egészségügyi határértéke ivóvízre 50 µg/dm^3 (WHO);
- **1981**: vízművekre korlátozott **országos felmérés** - >400.000 lakos fogyaszt 50 µg/dm^3-es határértéket meghaladó ivóvizet;
- **1983**: **első As-mentesítési nemzeti program** – megvalósult **1998-ban**;
- **2001**: kötelezettségvállalás az 98/83/EK irányelv által ivóvizekre 10 µg As/dm^3-es értékben megállapított egészségügyi határérték bevezetésére –201/2001. számú kormányrendelet, és elkezdődik a **második As-mentesítési nemzeti program**;
- **2007 / 2010 / 2013**: az első, második és a harmadik derogációs időszak lejárta. Kötelezettségvállalás ivóvizek As koncentrációjának 20 µg/dm^3 alá történő csökkentésére **2013-re**;
- **2007 – 2013**: Az EU anyagi támogatásával elindul a **harmadik nemzeti As-mentesítési program**.
- **2013:** új As-mentesítő telepek és berendezések megtervezése, felépítése és üzembe helyezése;
- **2013 - 2014**: a Magyar Honvédség palackozott vizet oszt (3 dm^3/fő/nap)



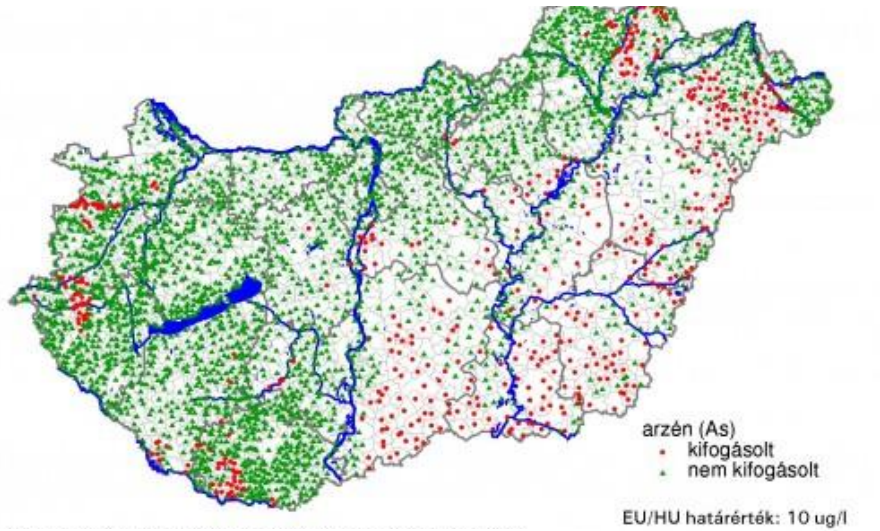
http://www.honvedelem.hu/cikk/42055

Ivóvízminőség alakulása As tekintetében

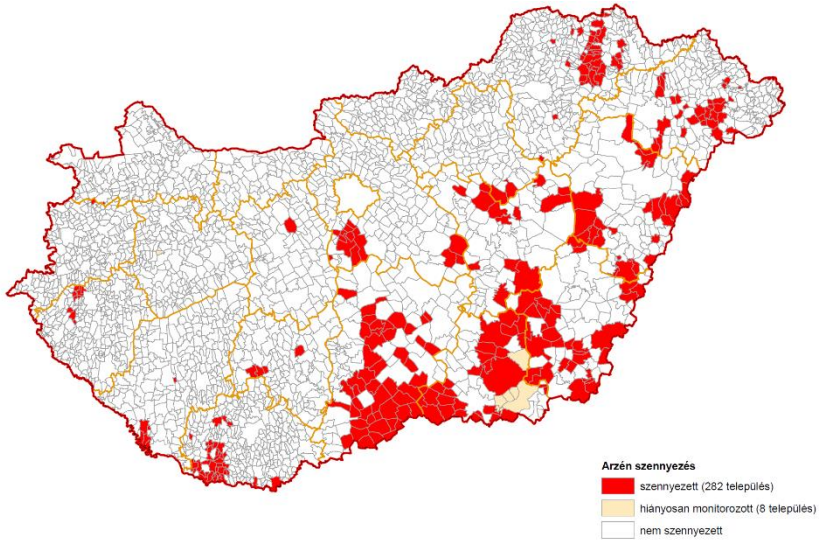
As (1981-1998)



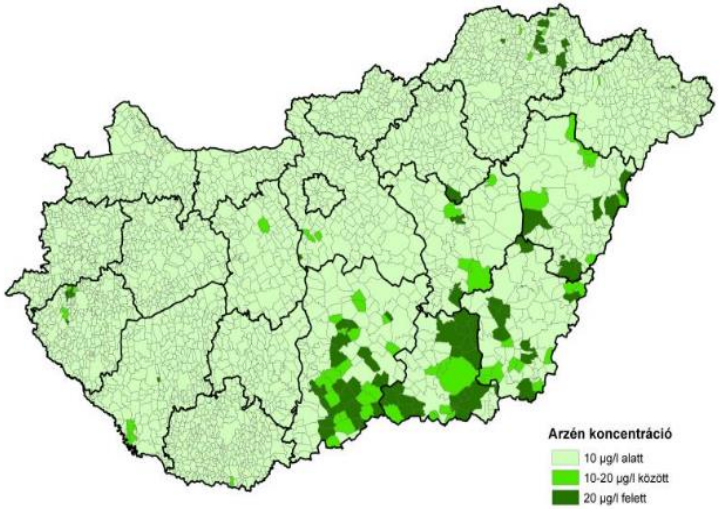
As (2007)



As (2010)



As (2013)



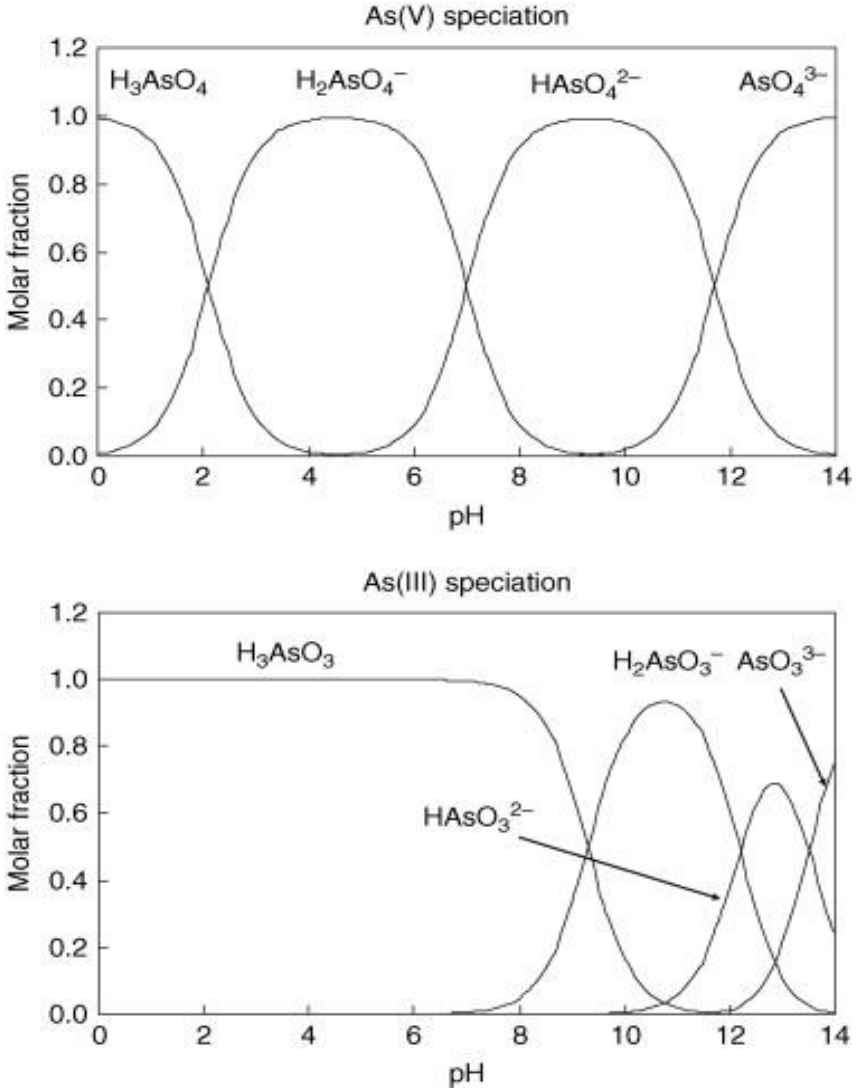
Forrás: ÁNTSZ

ASHRAM: As egészségkockázatának becslése és molekuláris epidemiológia – EU konzorciumi támogatás (2002-2004)

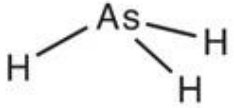
Megbetegedés típusa	Krónikus kitettség	Élettartam alatti As-bevitel
bőrrák (basalioma)	> 10 µg/dm^3 20 – 50 µg/dm^3 (6×-os kockázat)	250 mg As
tüdőrák	> 10 µg/dm^3	1 g As
húgyhólyag-, veserák	> 10 µg/dm^3	1 g As
spontán abortusz, halva születés[1]	> 20 µg/dm^3	n. a.

1970 és 1994 között Békés megyében a > 100 µg/dm^3 feletti As-es ivóvizű településeken közel 1,5×-es volt a spontán abortuszok, és 2,5×-es a halvaszülések aránya az As-tartalom szempontjából megfelelő ivóvizet fogyasztó települések lakosságához képest.

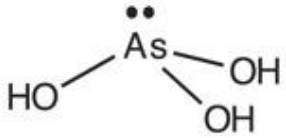
Szervetlen As-specieszek megoszlása a pH függvényében



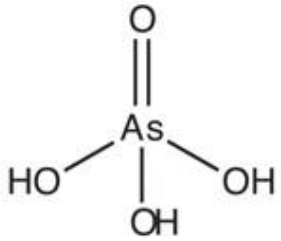
Inorganic Arsenic



Arsine
AsH_3

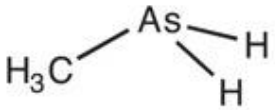


Arsenious acid or
Arsenite ($As^{3+}(OH)_3$)
$pK_{a_{1,2,3}}$ = 9.23, 12.13, 13.40

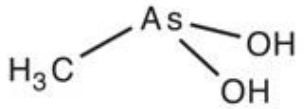


Arsenic acid or
Arsenate ($H_3As^{5+}O_4$)
$pK_{a_{1,2,3}}$ = 2.20, 6.97, 11.53

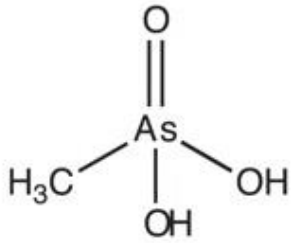
Methylated Arsenic Compounds



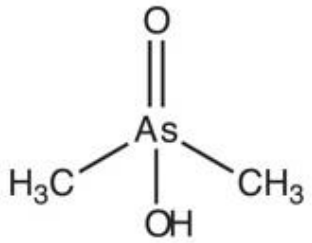
Methylarsine
AsH_2CH_3



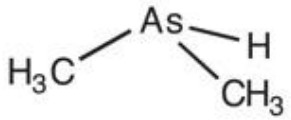
Monomethylarsonous
acid or MMAs(III)
$As(OH)_2CH_3$



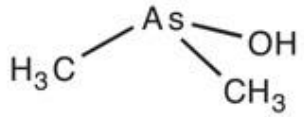
Monomethylarsonic
acid or MMAs(V)
$AsO(OH)_2CH_3$



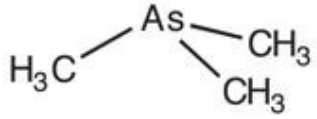
Dimethylarsinic
acid or DMAs(V)
$AsO(OH)(CH_3)_2$



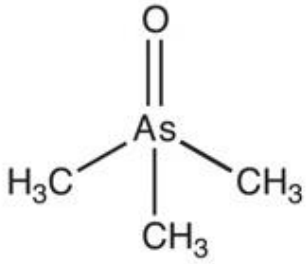
Dimethylarsine
$AsH(CH_3)_2$



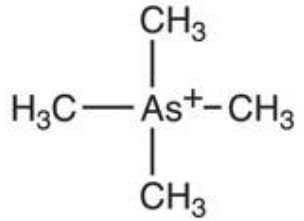
Dimethylarsinous
acid or DMAs(III)
$As(OH)(CH_3)_2$



Trimethylarsine
$As(CH_3)_3$

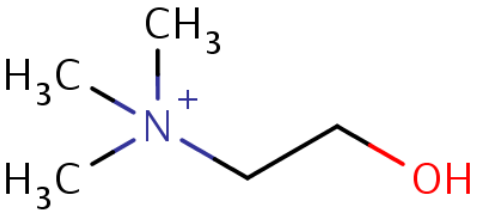


Trimethylarsine
oxide or TMAO
$AsO(CH_3)_3$

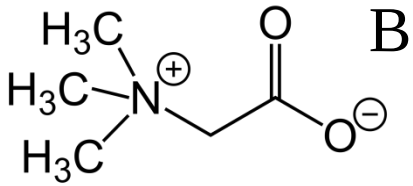


Tetramethylarsonium
ion or TETRA
$As^+(CH_3)_4$

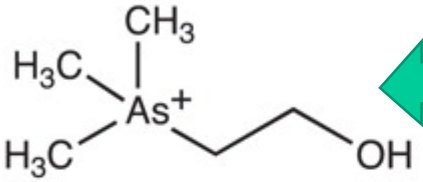
Kolin



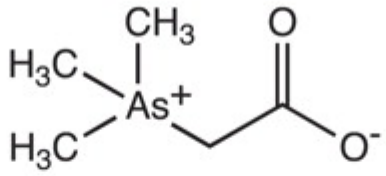
Betain



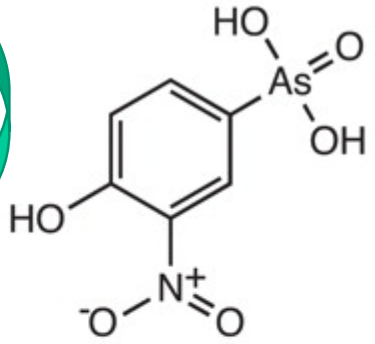
Organoarsenic Compounds



Arsenocholine
$(CH_3)_3As^+CH_2CH_2O$

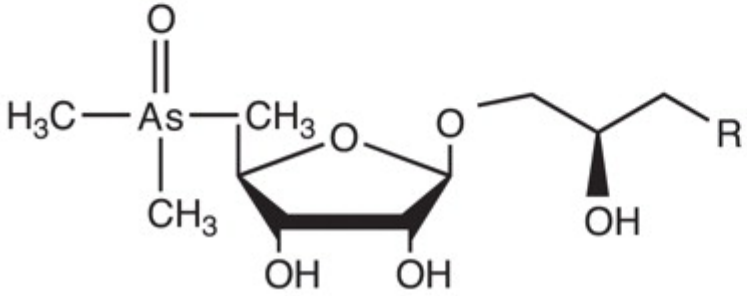


Arsenobetaine
$(CH_3)_3As^+CH_2COO^-$



Roxarsone
$C_6H_6AsNO_6$

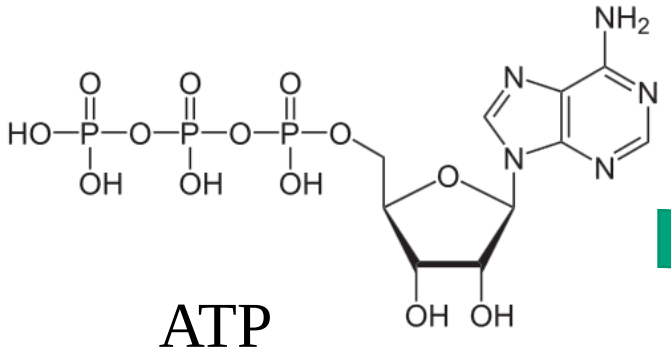
Organoarsenic Lipids



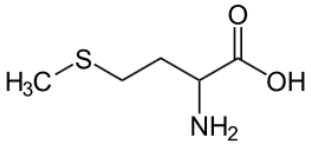
R = OH
R = $OP(O)(O^-)OCH_2CH(OH)CH_2OH$
R = SO_3^-
R = OSO_3^-

elements.geoscienceworld.org

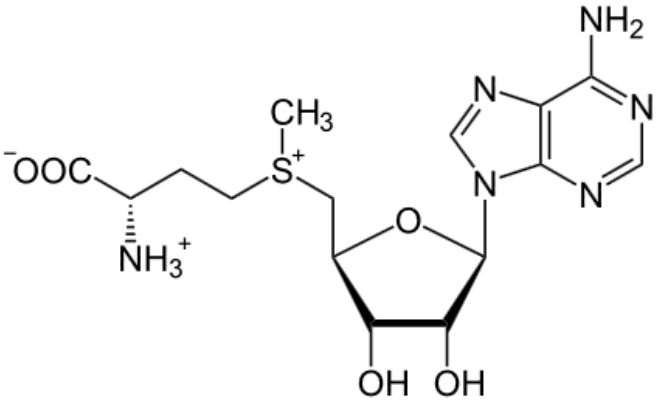
Biometilezés: *S*-adenozil-L-metionin (SAM)



ATP



metionin

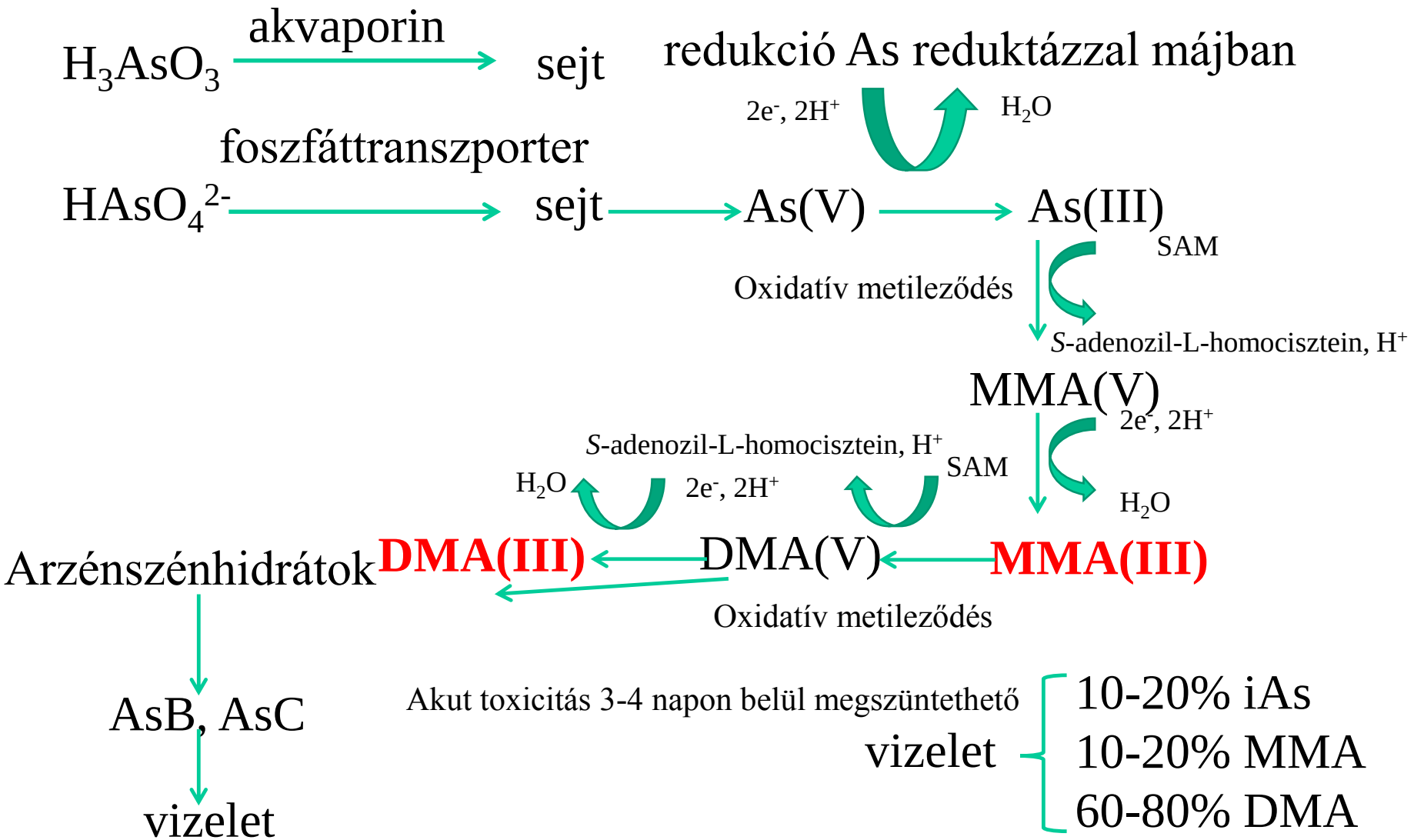


SAM
(azonosítás 1952-ben)

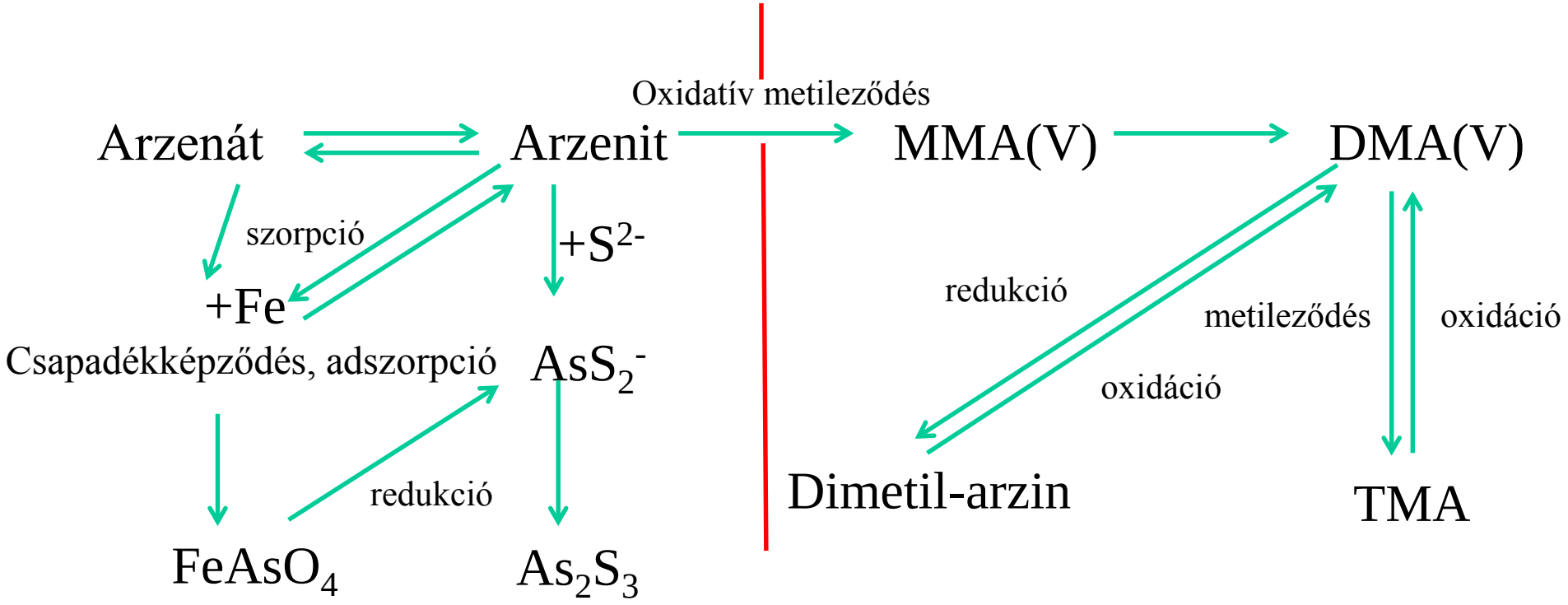
- Bioszintézis és metabolizmus emberi májban;
- Metil-, amino-, propilcsoportok, valamint S-atom donora;
- Kb. 40 subsztrát metilezése (pl., nukleinsav, fehérjék, lipidek).

As metabolizmusa az emberi szervezetben

As-felvétel: belélegzés és/vagy étrenddel (hal, csirke)



As átalakulása a környezetben



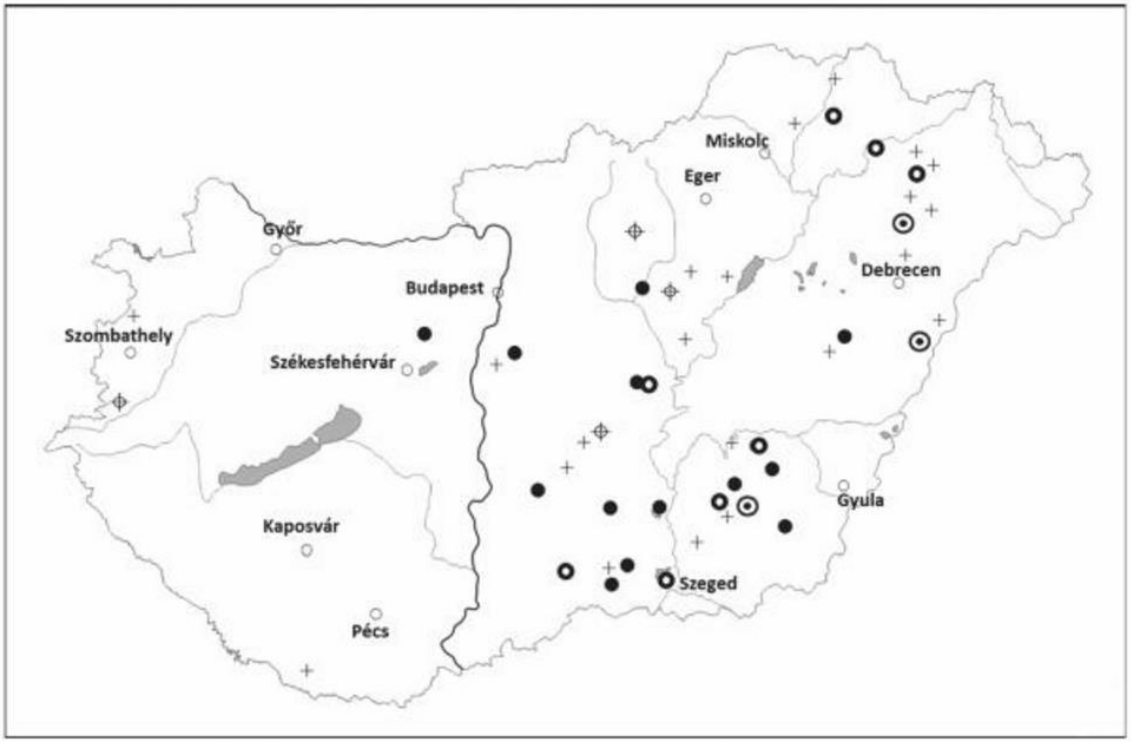
Talaj redoxipontenciálja **200-500 mV** → kis mobilitás;

Reduktív környezetben vagy nagyobb pH-n → arzenit keletkezik:

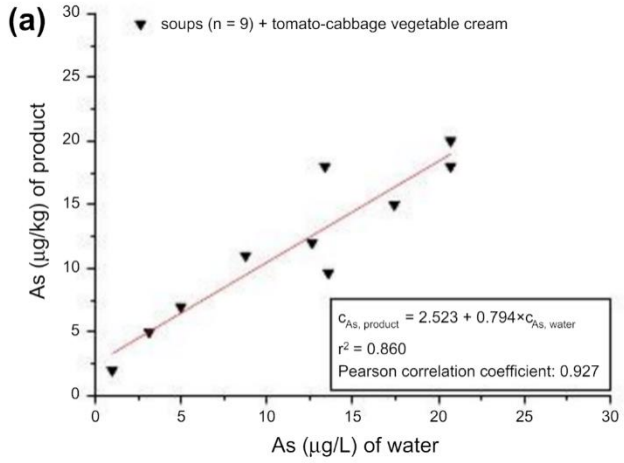
- **0 – 100 mV**: As oldhatósága Fe-oxihidroxidok által kontrollált;
- **-200 mV**: fokozott As-oldódás.

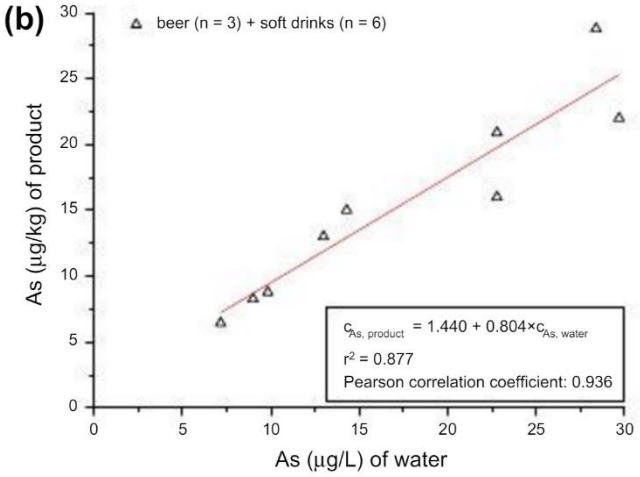
Bakteriális metileződés.

Kis-, közepes és nagyvállalatok által előállított élelmiszerek és az elkészítésükhöz felhasznált ivóvíz As-tartalmának összefüggésének vizsgálata (2010)

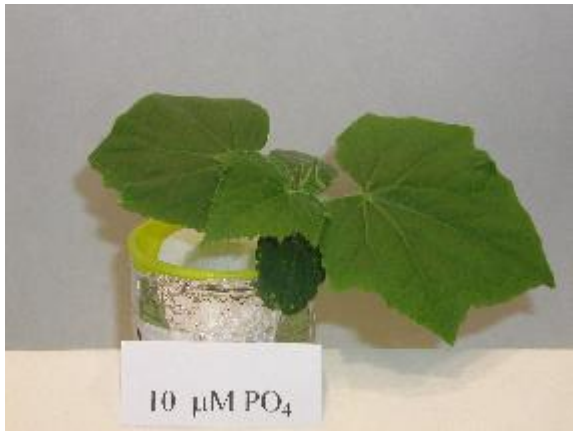


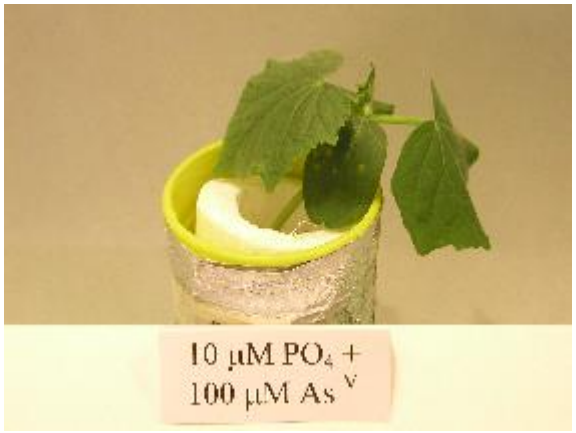
Legends:
- SME-M
- SME
- LE
- LE + SME
- SME+ SME-M





Arzénnek uborkanövényekre gyakorolt fitotoxicitása és xilémnedv gyűjtése



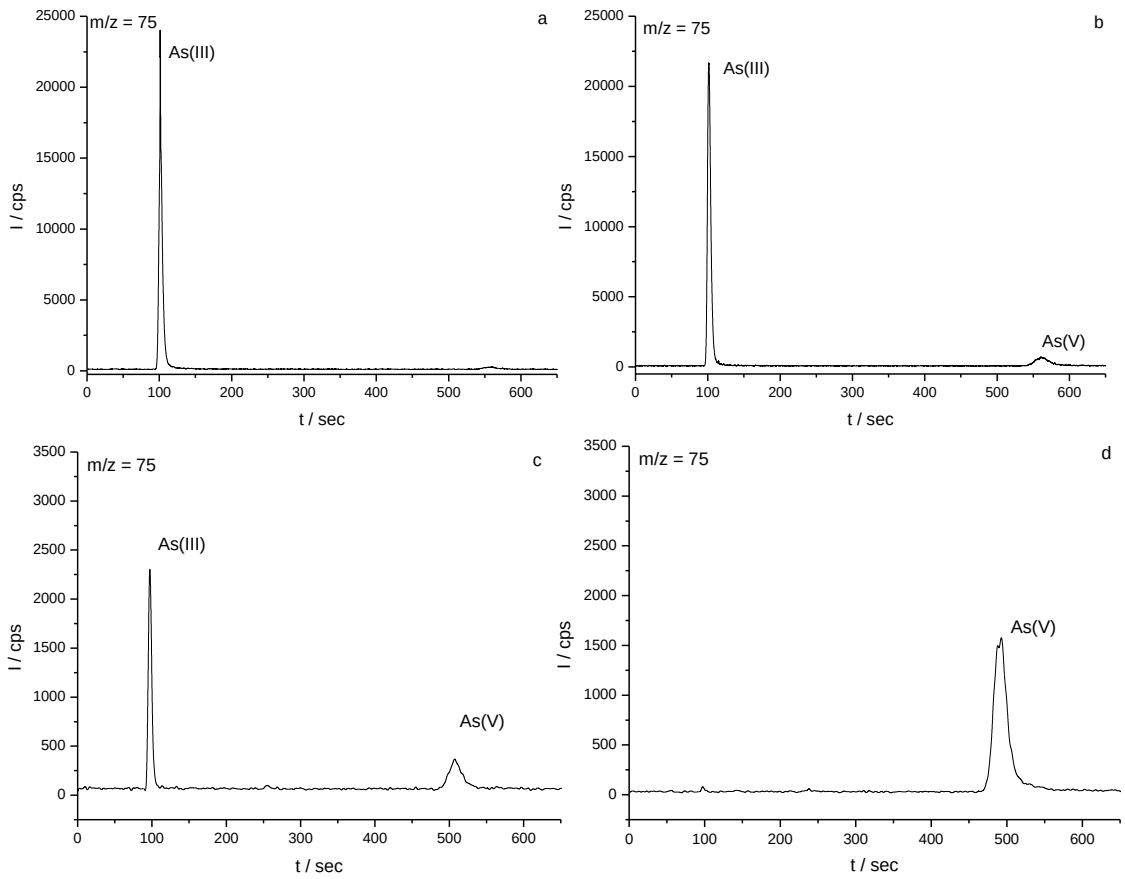






150 µg/dm^3 As(III) vagy As(V)-koncentrációjú Hoagland –tápoldat (4×)
Növénynevelés: kb. 2 hét, As-kezelés: kb. 2 hét

As-speciáció As(III)-tartalmú tápoldatokban HPLC-IE-ICP-MS-csatolással



a) 0h, edény ∅ plant

b) 48h, edény ∅ plant

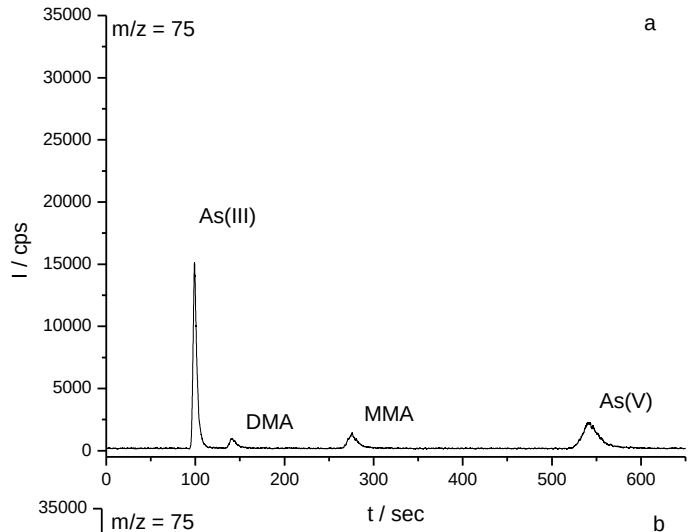
c) 48h, edény + növény

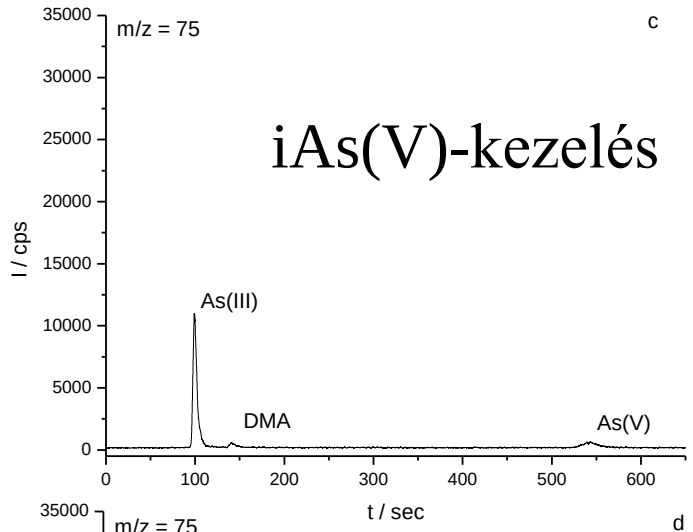
d) 14d, edény + növény

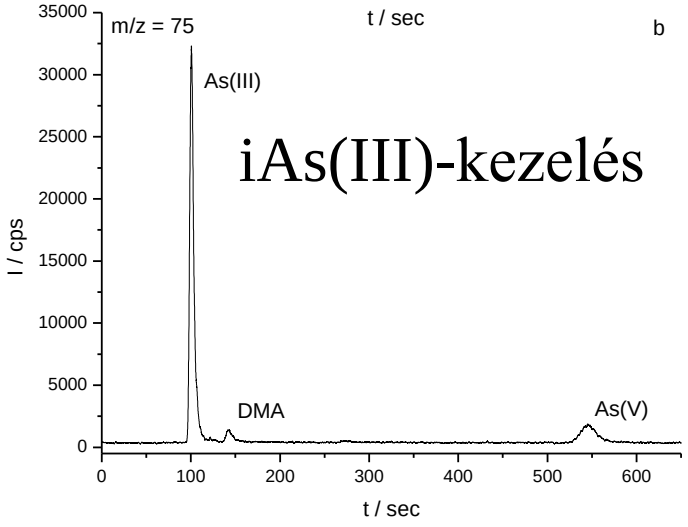
Tápoldatcsere minden 3. nap

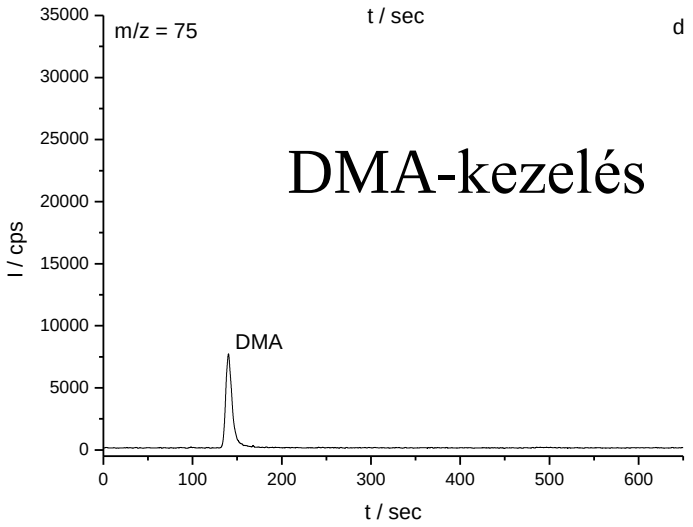
As(III) → As(V) oxidációs arány: 4,5 – 8,2%

As-standardok (a) és xilémnedv HPLC-IE-ICP-MS-csatolással felvett kromatogramja iAs(III)-kezelést (b); iAs(V)-kezelést (c); és DMA-kezelést (d) követően







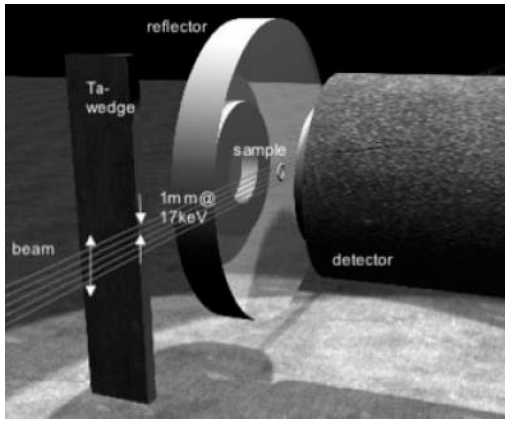


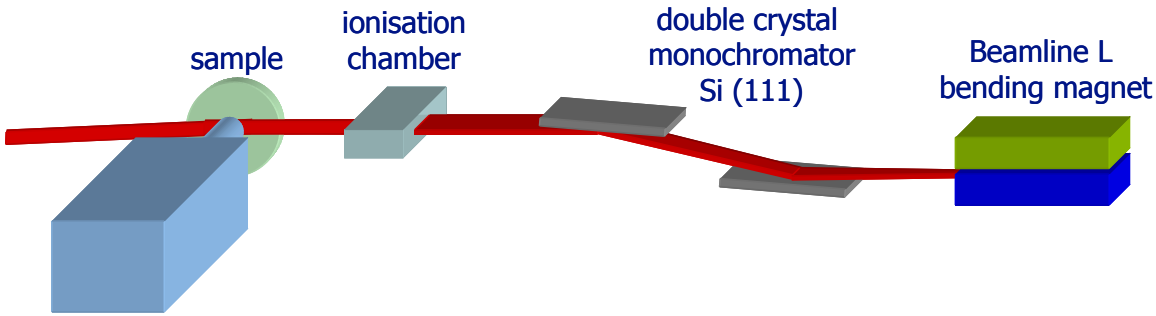
As mennyiségi meghatározása xilémnedvből

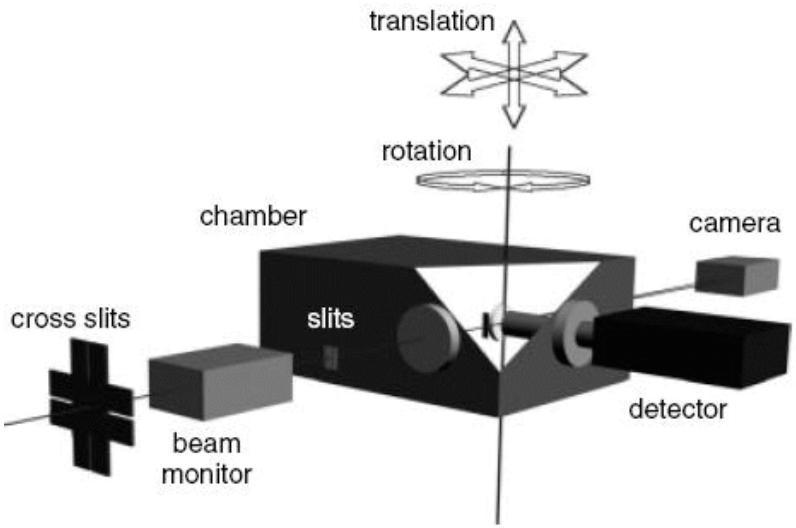
	c_{As} (ng/cm^3) ± SD		
	150 μg/dm^3 As(V)	150 μg/dm^3 As(III)	150 μg/dm^3 DMA
As(III)	22,8 ± 1,1	38,5 ± 1,5	n.d.
DMA	0,99 ± 0,11	1,51 ± 0,23	24,7 ± 1,2
As(V)	2,53 ± 0,22	4,59 ± 0,42	n.d.
Σ (speciesz)	26,3	44,6	24,7
Összes As[1]	29,5 ± 1,0	45,7 ± 2,6	29,7 ± 0,9

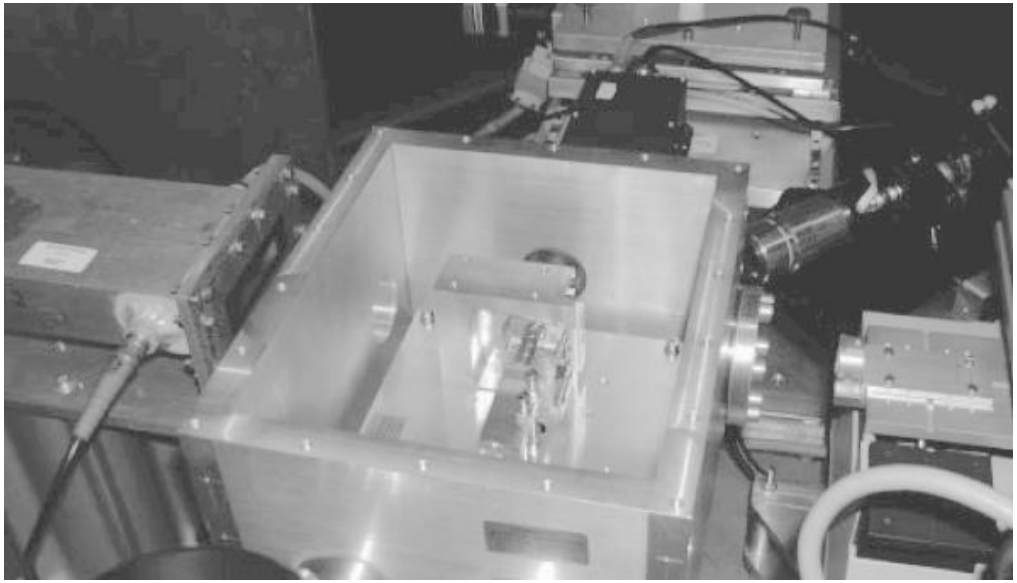
n.d. = nem kimutatható; [1] = FIA; SD = szórás

XANES felépítése (Hasylab, Hamburg)

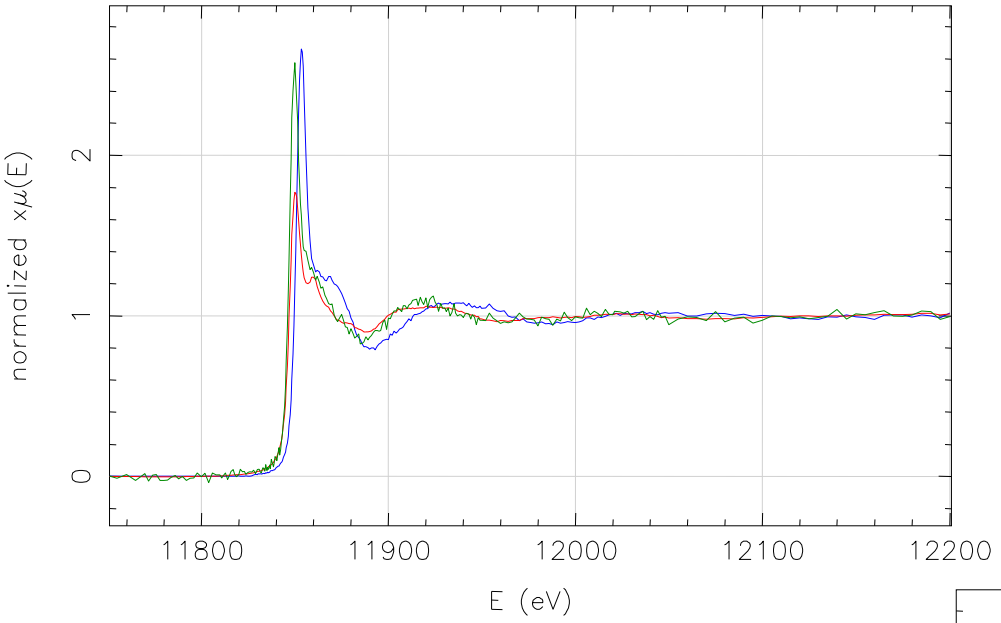




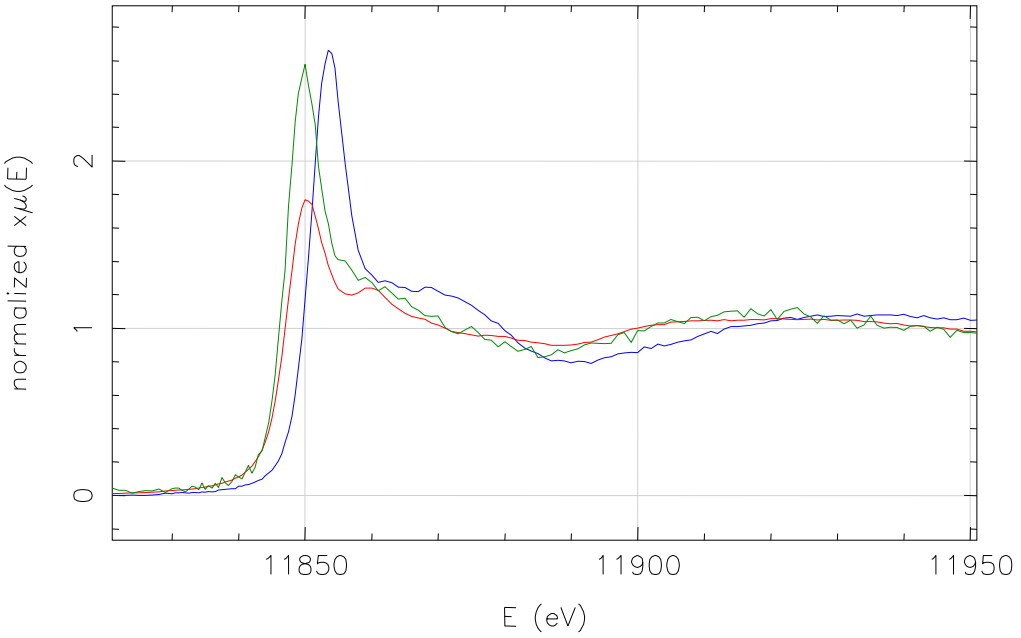




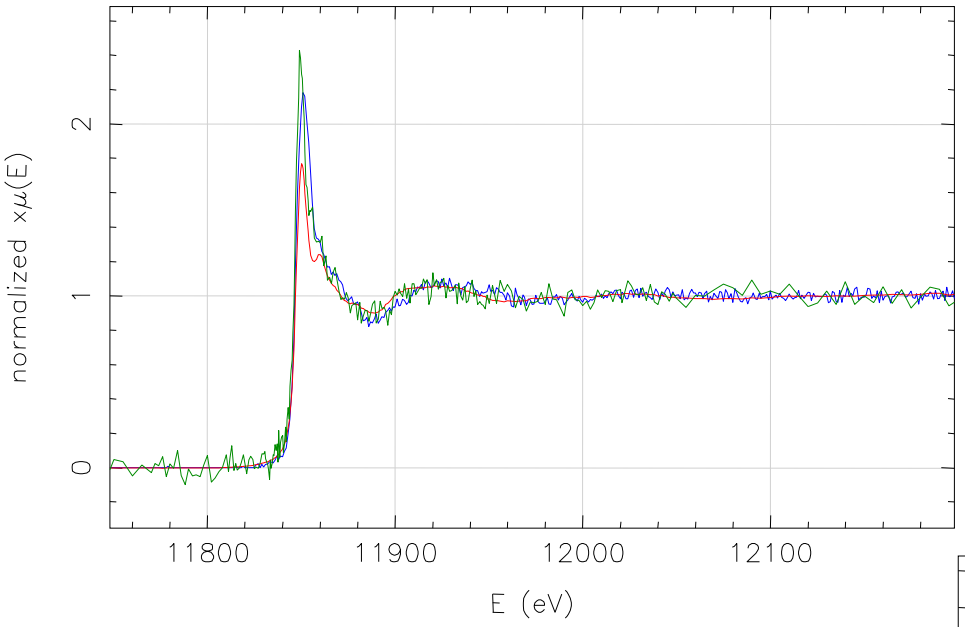
Eredmények As(V)-kezelés esetén



- iAs(V)-kezelés, xilém
- iAs(V)-tartalmú tápoldat
- iAs(III)-standard

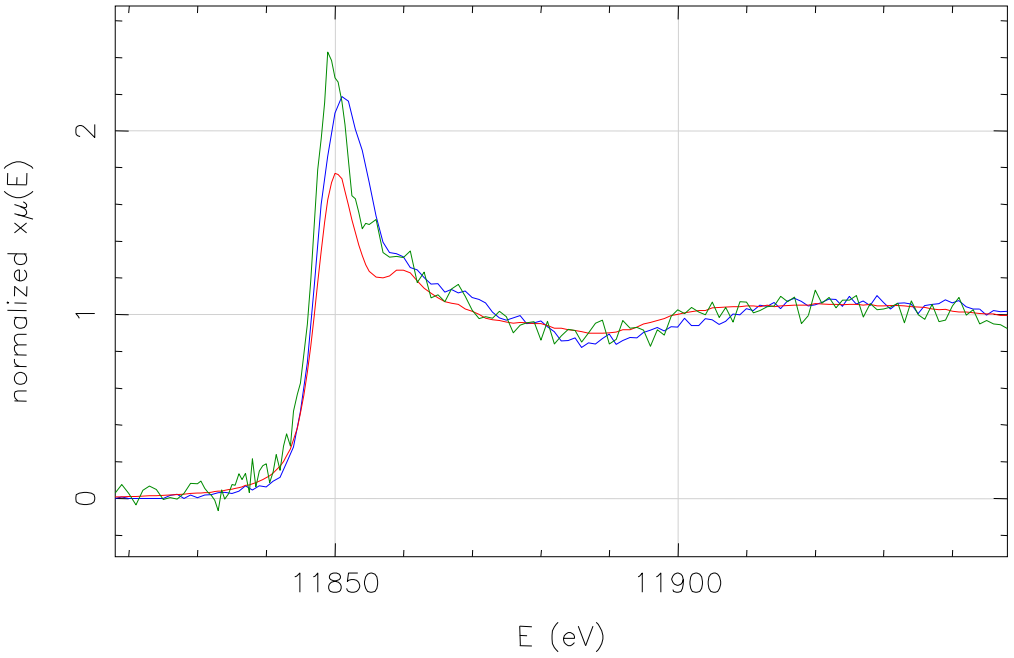


Eredmények As(III)-kezelés esetén



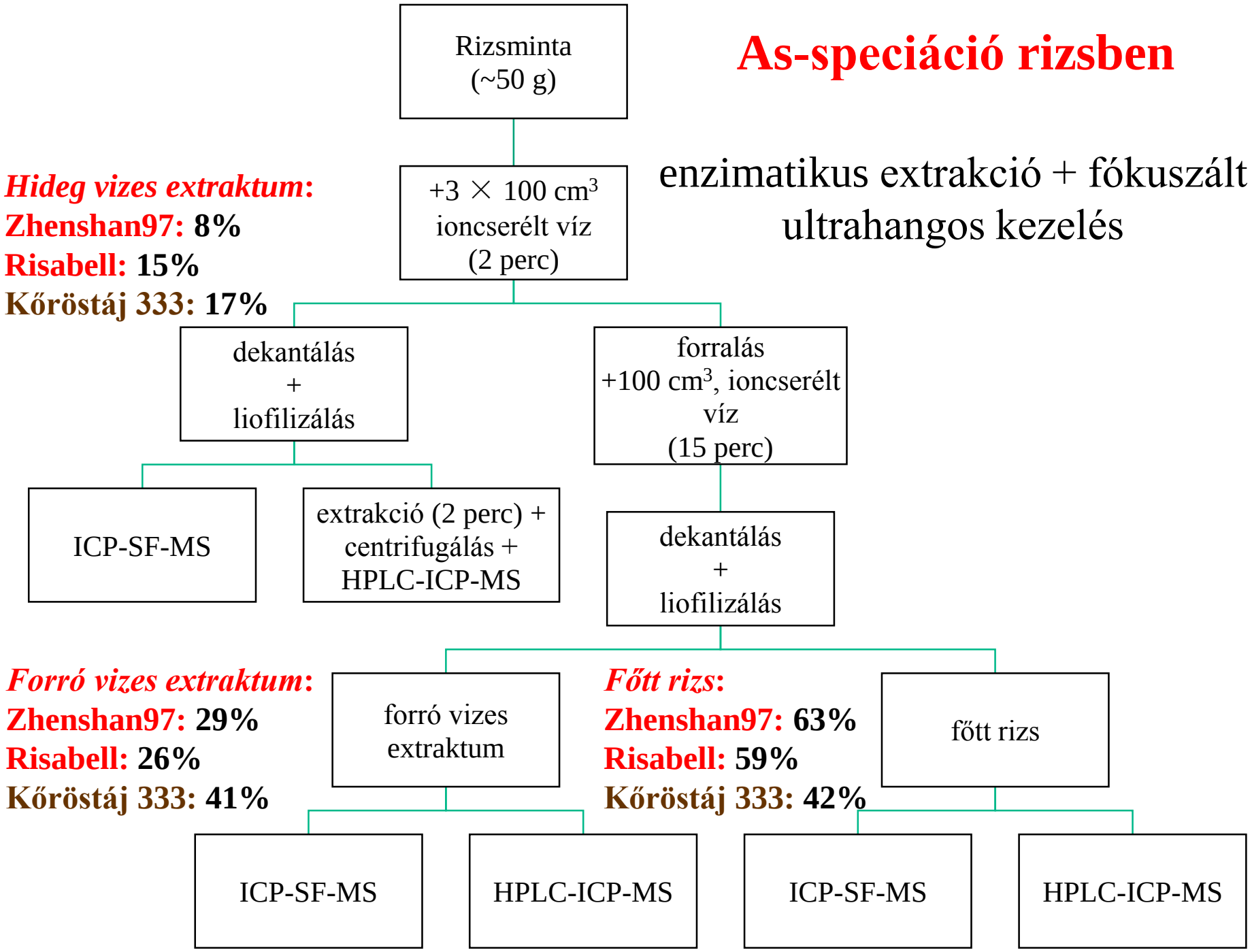
- iAs(III)-kezelés, xilém
- iAs(III)-tartalmú tápoldat
- iAs(III)-standard





As-speciáció rizsben

enzimatikus extrakció + fókuszált ultrahangos kezelés



***Hideg vizes extraktum*:**
Zhenshan97: 8%
Risabell: 15%
Kőröstáj 333: 17%

***Forró vizes extraktum*:**
Zhenshan97: 29%
Risabell: 26%
Kőröstáj 333: 41%

***Főtt rizs*:**
Zhenshan97: 63%
Risabell: 59%
Kőröstáj 333: 42%

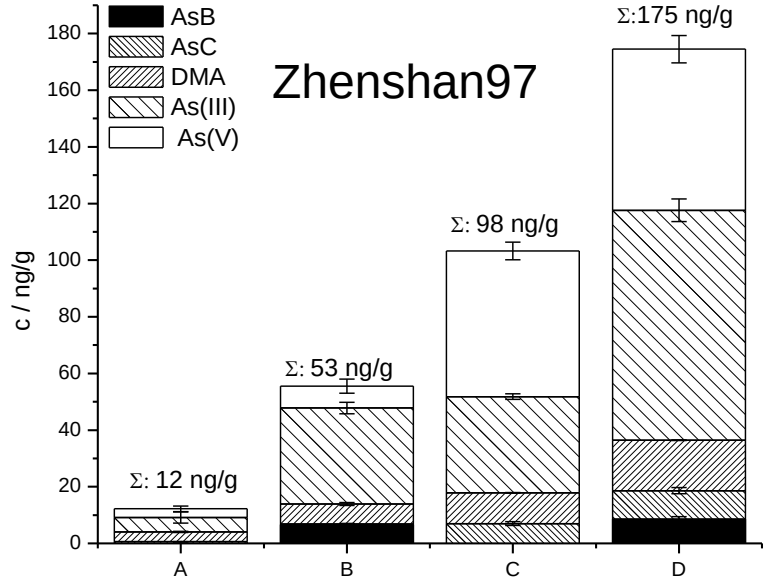
As-specieszek megoszlása rizsben

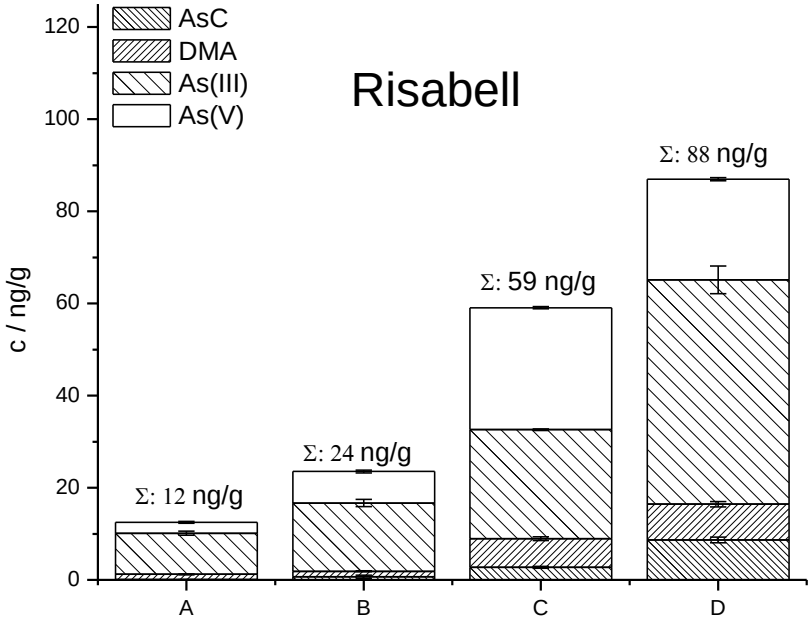
A = hideg vizes extrakció;

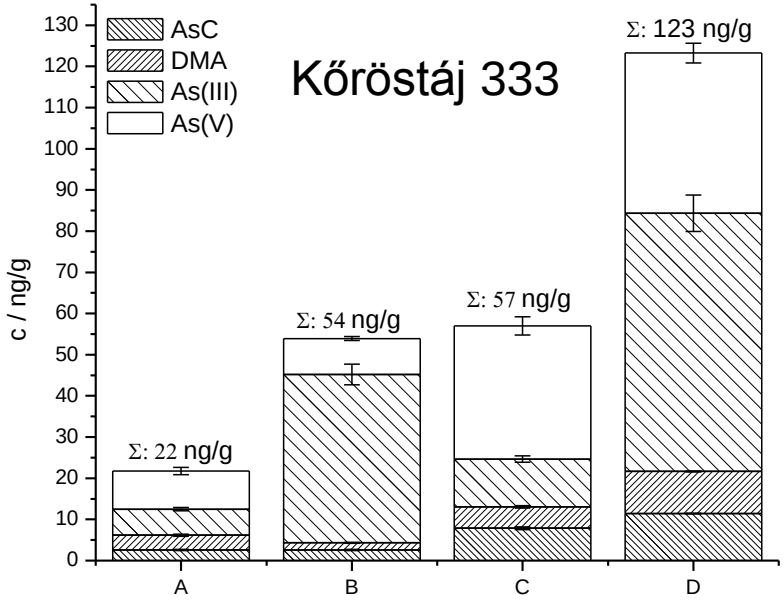
B = forró vizes extrakció;

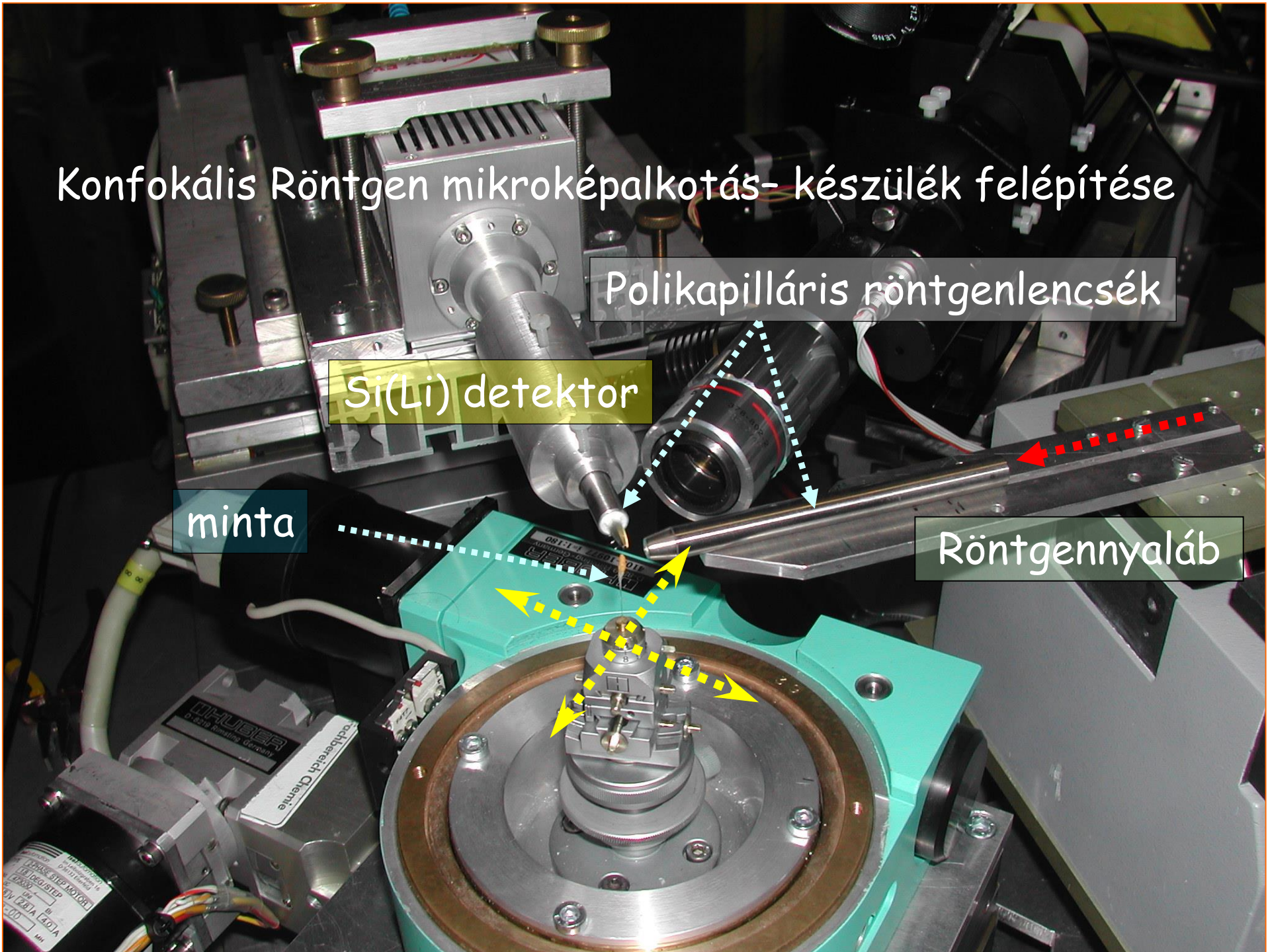
C = főtt rizs;

D = nyersrizs.

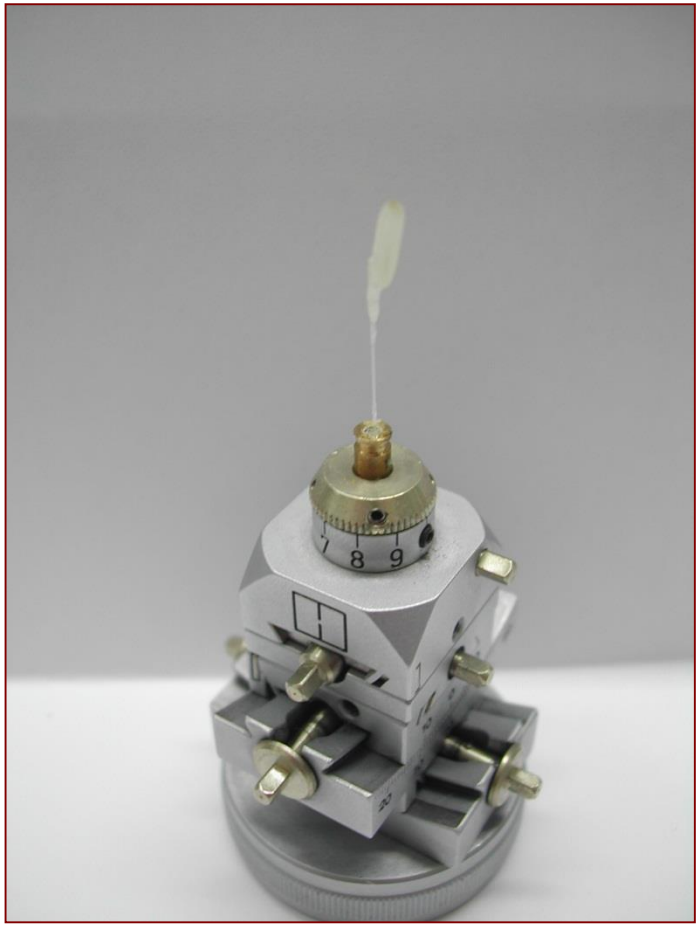


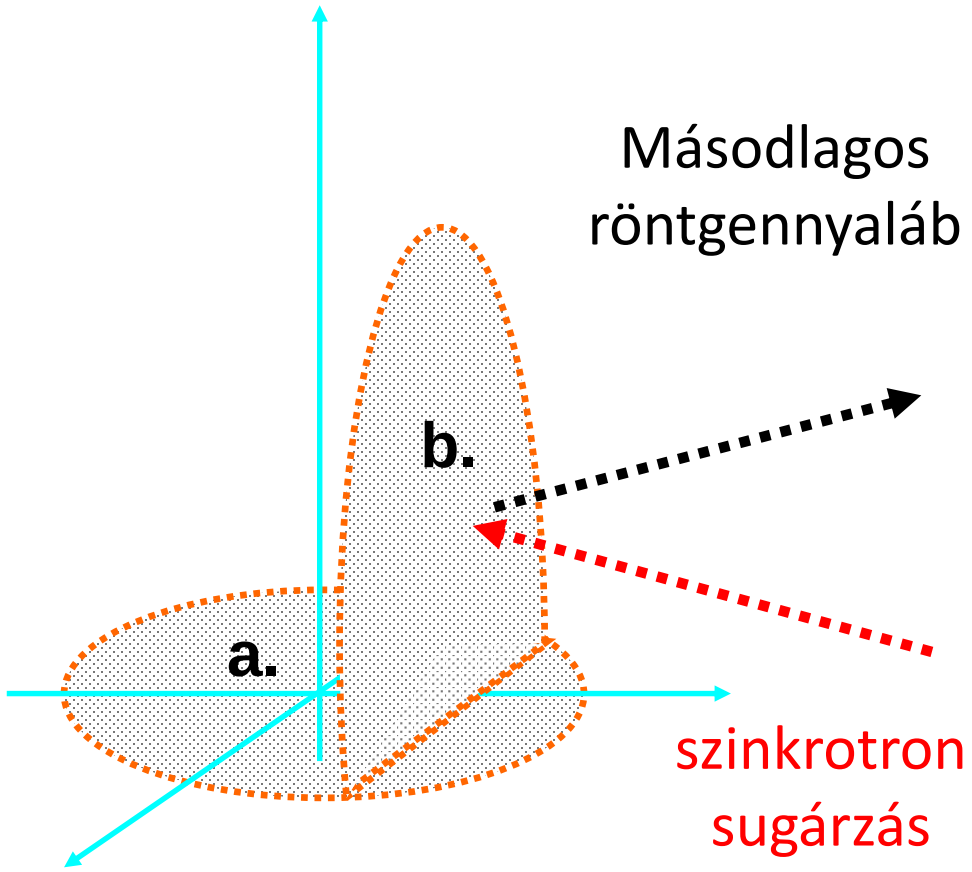





Konfokális Röntgen mikroképalkotás- készülék felépítése
Polikapilláris röntgenlencsék
Si(Li) detektor
minta
Röntgennyaláb

Konfokális Röntgen μ-képalkotás





Elemek eltávolítása egyedi rizsszemekből

Kőröstáj

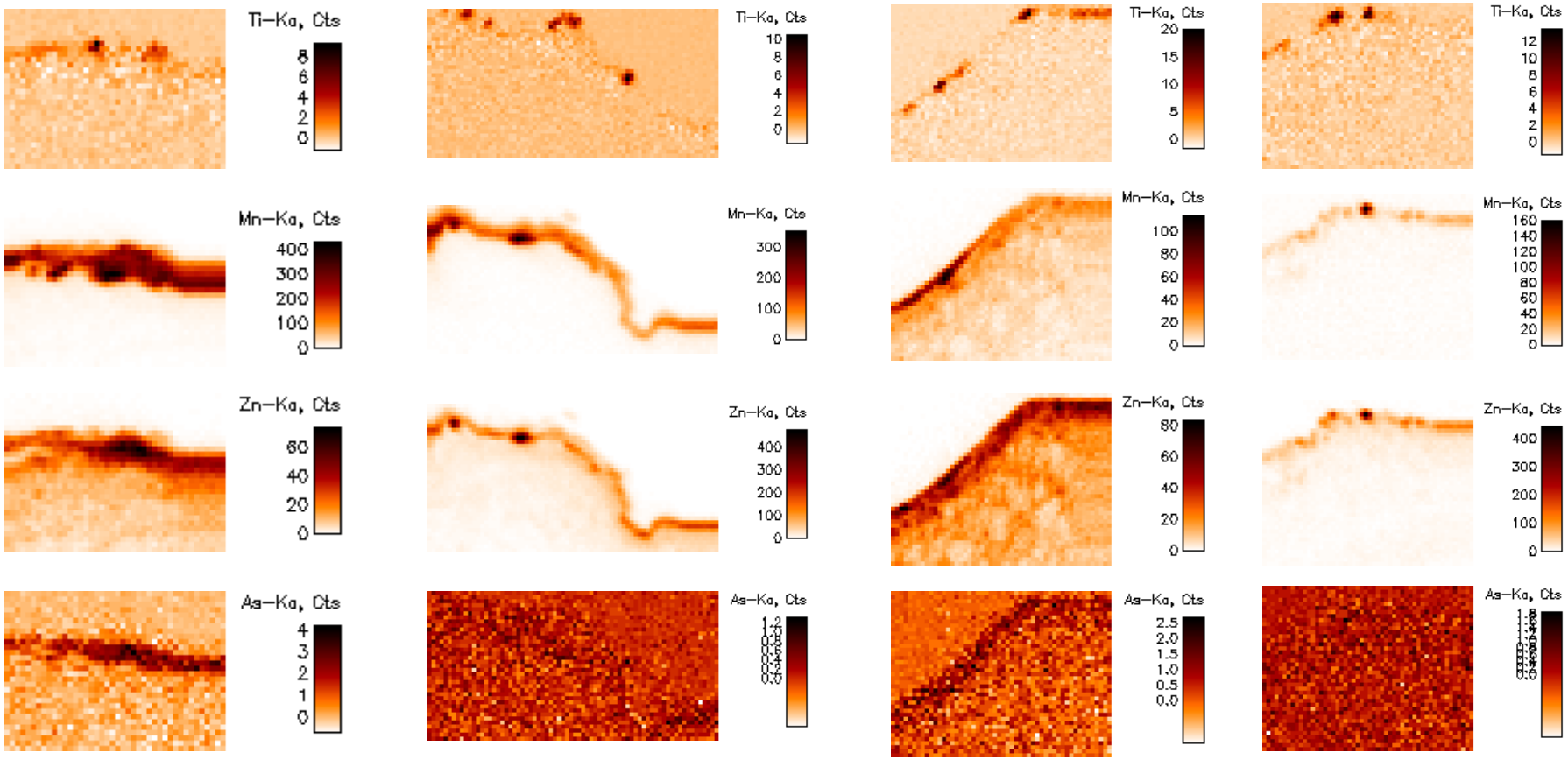
Zhenshan

Nyers

Főtt

Nyers

Főtt



TLC/OPLC – TXRF-csatolás

Módszerfejlesztéshez vizsgált paraméterek

- Eluens összetétele;
- Poliéterimid (PEI) bevonatú cellulózlemezre felvitt As mennyisége;
- VRK-lemez hossza;
- Áramlási sebesség (OPLC esetén);
- Kromatográfiás frakciók savas feltárása;
- Detektálási módszerek (vizualizáció I_2-dal, denzitometria).

Minta-előkészítés TLC/OPLC-TXRF-csatolás esetén

25 ng
As(III), As(V),
DMA(V) and MMA(V)
PEI-lemezen

↓

0,8 cm × 0,8 cm
frakciók

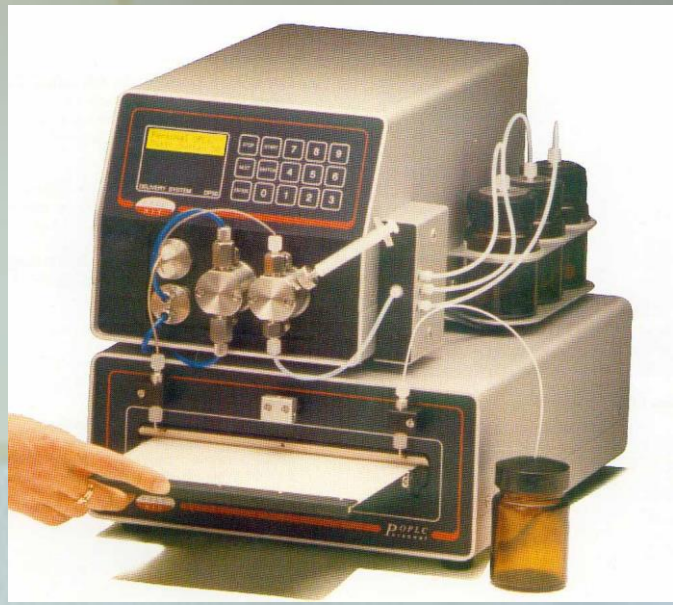
↓

Savas μ-feltárás,
cc. HNO_3 1-2 h, 80 °C

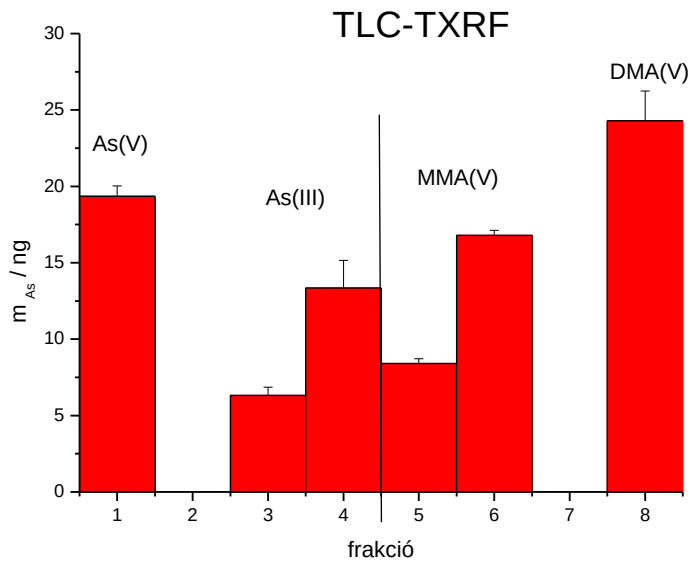
↓

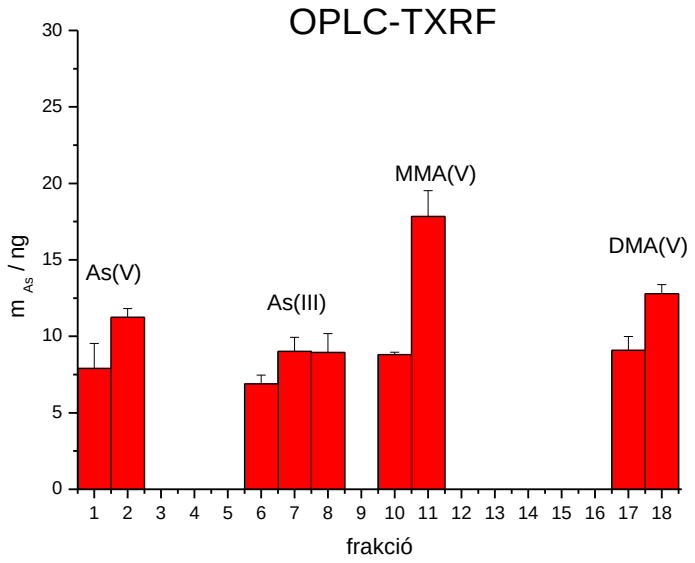
TXRF-elemzés

OPLC BS 50-készülék



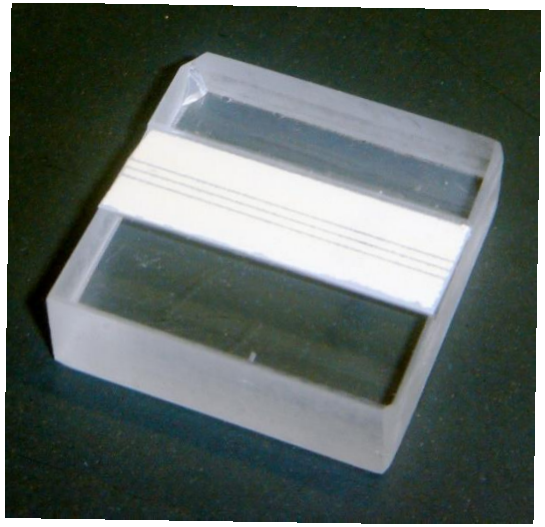
Eredmények aceton : ecetsav : víz = 2 : 1 : 1 eluens alkalmazásakor egyenként 25 ng vizsgált As-speciesz esetén

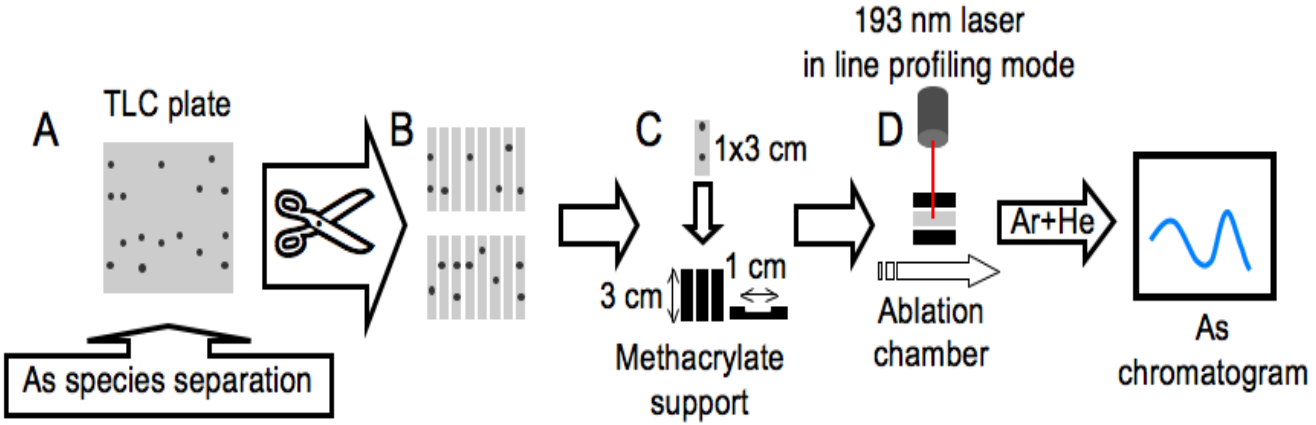


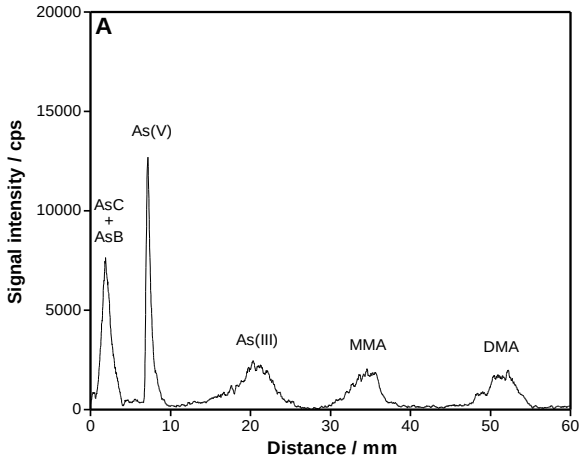


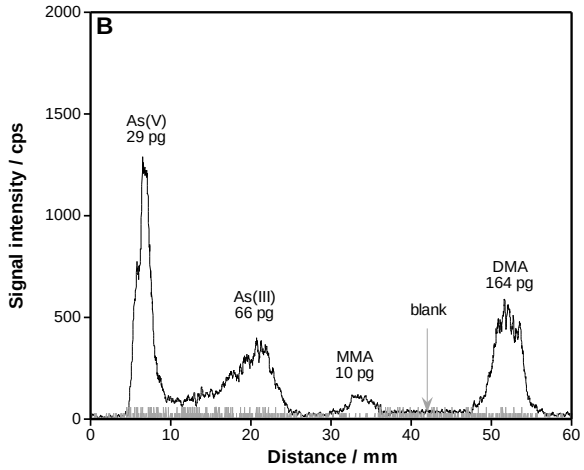
	TLC		OPLC	
Speciesz	m (ng) ± SD (ng)	Visszanyerés (%)	m (ng) ± SD (ng)	Visszanyerés (%)
As(V)	19,35 ± 0,68	88	23,43 ± 2,11	112
As(III)	19,66 ± 2,36	109	24,84 ± 2,17	106
MMA	25,19 ± 0,65	108	26,64 ± 1,86	97
DMA	24,30 ± 1,94	110	21,42 ± 0,58	82

TLC-LA-ICP-MS: screening módszer









Standard

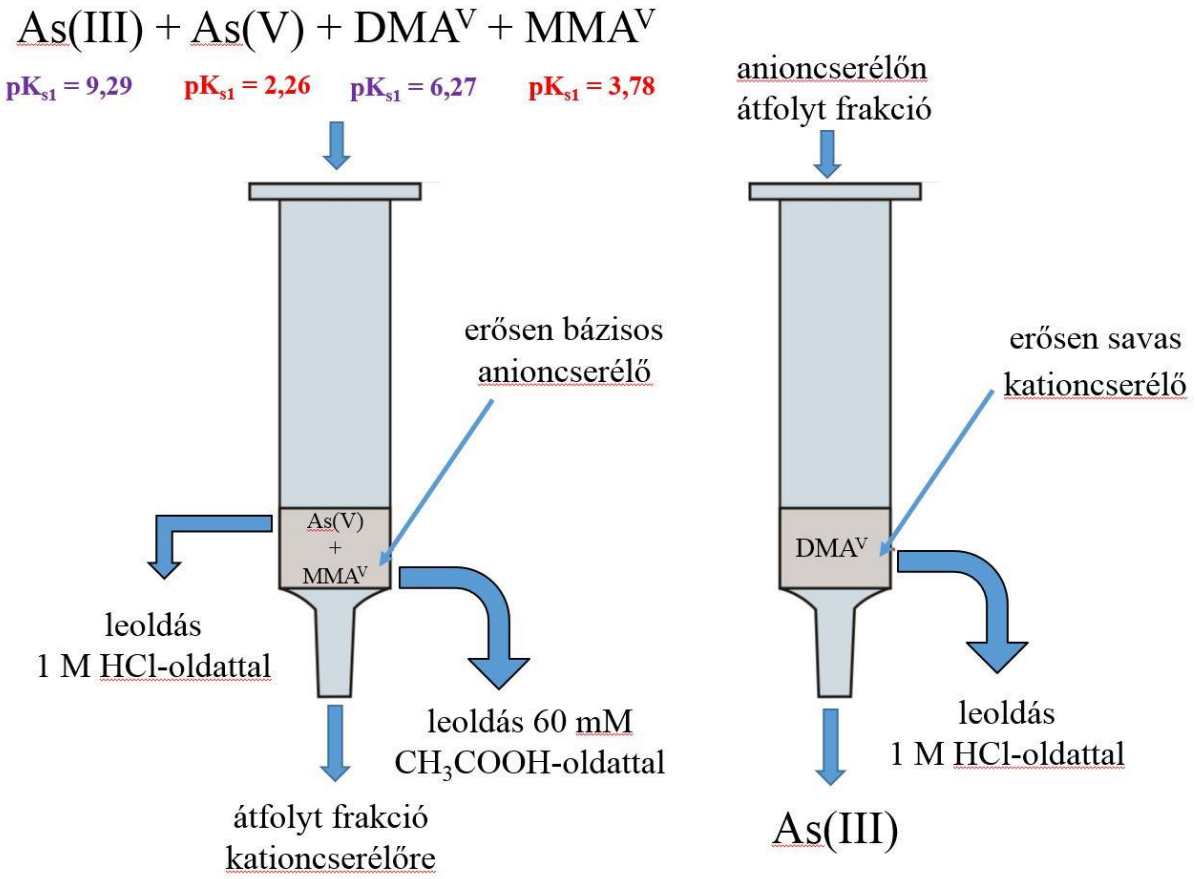
NIST 1568a rizsextraktum

Arzénspeciáció ioncserés szilárdfázisú extrakcióval

Speciation of Submicrogram per Liter Levels of Arsenic in Water: On-Site Species Separation Integrated with Sample Collection

X. CHRIS LE,* SERIFE YALCIN, AND MINGSHENG MA

Environ. Sci. Technol. **2000**, *34*, 2342–2347



További előnyök:

- dúsítás (4×) az oszlopon visszatartott specieszekre;
- 500 µg As(V) visszatartása

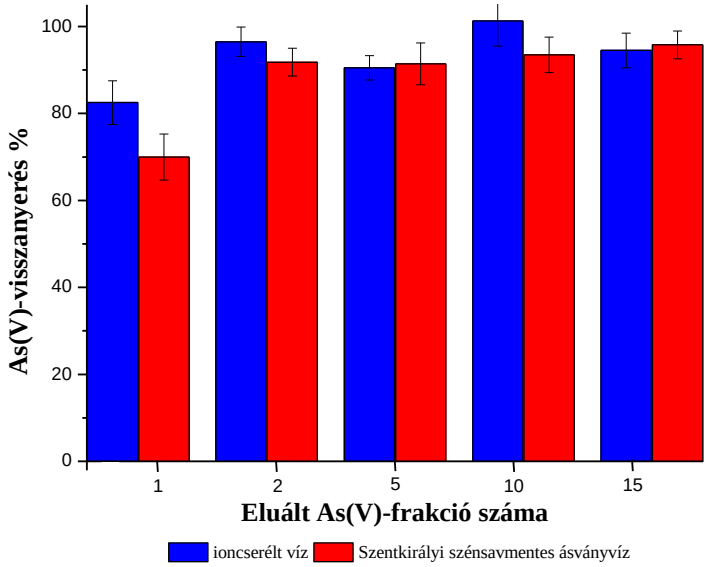
Továbbfejlesztett SPE-módszer

- Házilag készített gyanta alapú erősen bázisos/savas anioncserélő/kationcserélő;
- Salétromsavas elúció;
- As mennyiségi meghatározása:

  - ICP-MS (dúsítás nélkül)

  - HR-CS-GF-AAS (2-4× dúsítás a mikrooszlopon visszatartott specieszekre)

  - TXRF (2-4× dúsítás a mikrooszlopon visszatartott specieszekre)
- Ismételt felhasználás: 150 µg/dm^3 As(V)-tartalmú ioncserélt, illetve kb. 450 mg/dm^3 sótartalmú szénsavmentes ásványvízminta mátrixszal.





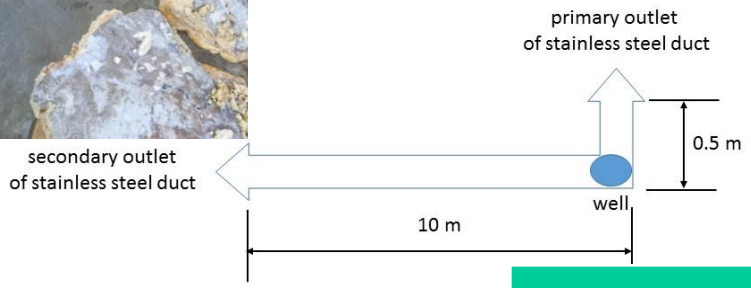
Dowex 1-X8 gyantával töltött SPE-mikrooszlop



Hordozható vízelemező

SPE-HR-CS-GFAAS-csatolás Észak-Alföldről gyűjtött termálvízre

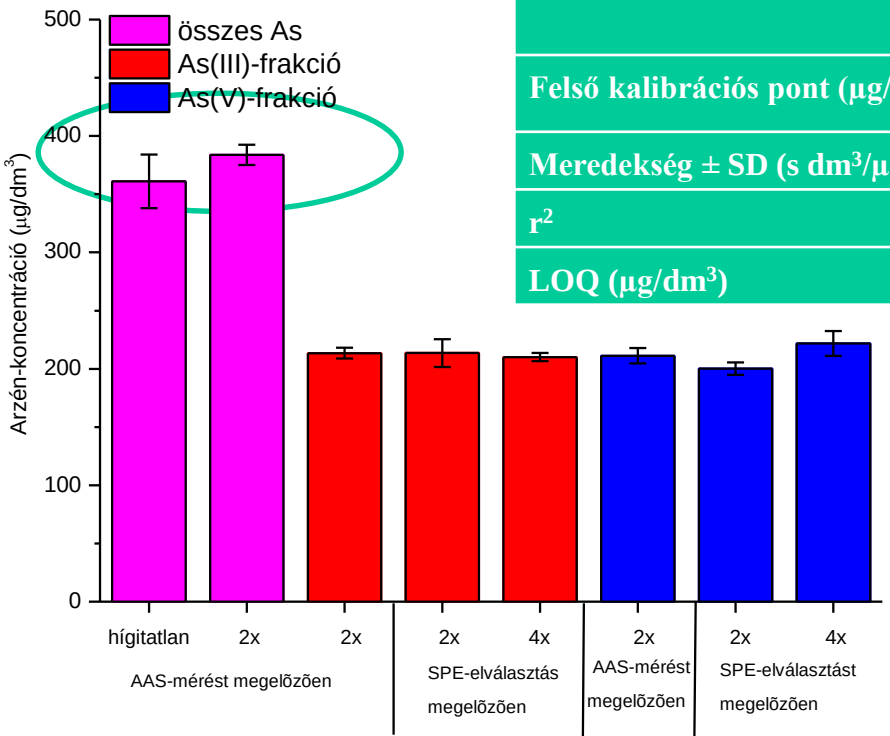




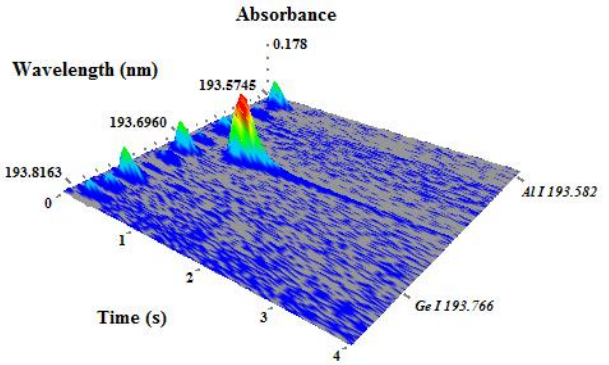
Előzetes adat: 388 µg/dm³ As (ICP-MS)

Koncentráció (µg/dm³)	Elsődleges kifolyó	Másodlagos kifolyó
B	4700 ± 19	4505 ± 44
As (összes)	**424 ± 11**	**403 ± 10**
As(III) (%)	75%	55%
Fe	107 ± 2	131 ± 2

pH = 6,8 & ≈1600 µS/cm, ≈88 °C



	Kalibráció típusa	
	Lineáris	Másodfokú polinomiális
Felső kalibrációs pont (µg/dm³)	200	500
Meredekség ± SD (s dm³/µg)	0,001805±0,000128	0,001325±0,000116
r^2	0,9937	0,9994
LOQ (µg/dm³)	1,9	1,2



Pyrolisis temperature: 350 – 500 °C

A pH-hatása az As(III) visszatartására anioncserélős SPE-n

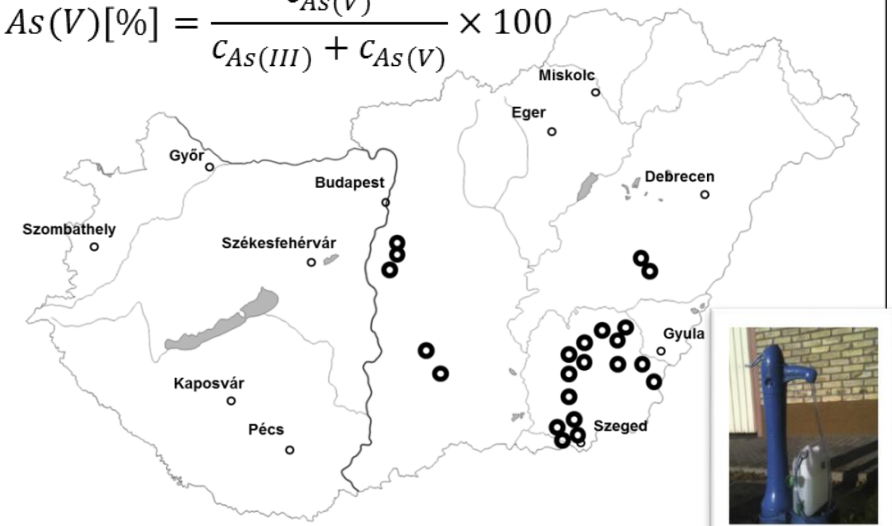
$$[H_2AsO_3^-]\ (\%) = \frac{K_{a1}}{[H_3O^+] + K_{a1}} \times 100$$

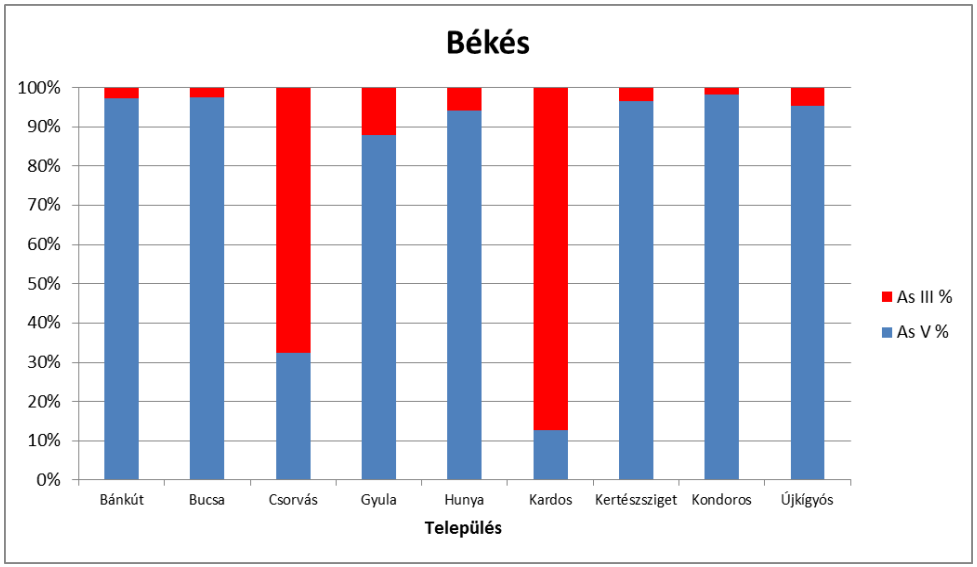
pH ± SD	As-frakció	As-koncentráció	As- speciesz megoszlása (%)	
		(µg/dm³)	elméleti	kísérleti
	$H_2AsO_3^-$	0,62 ± 0,09	0,2	0,4
6,5 ± 0,1	H_3AsO_3	145 ± 7	99,8	99,6
	összes	147 ± 3		
	$H_2AsO_3^-$	4,4 ± 0,5	4,4	3,0
7,8 ± 0,1	H_3AsO_3	145 ± 4	95,6	97,0
	összes	149 ± 4		
	$H_2AsO_3^-$	8,9 ± 0,5	12,6	6,0
8,3 ± 0,1	H_3AsO_3	140 ± 4	87,4	94,0
	összes	148 ± 4		
	$H_2AsO_3^-$	125 ± 13	30,4	11,1
9,5 ± 0,1	H_3AsO_3	15,6 ± 0,7	69,6	88,9
	összes	141 ± 12		

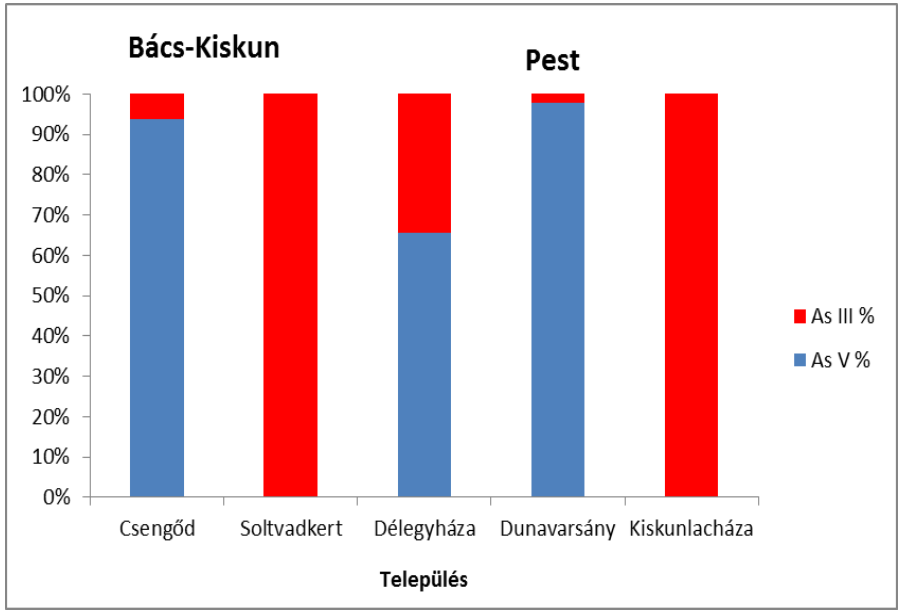
As-speciáció közkutakban SPE-HR-ICP-MS-csatolással (2011)

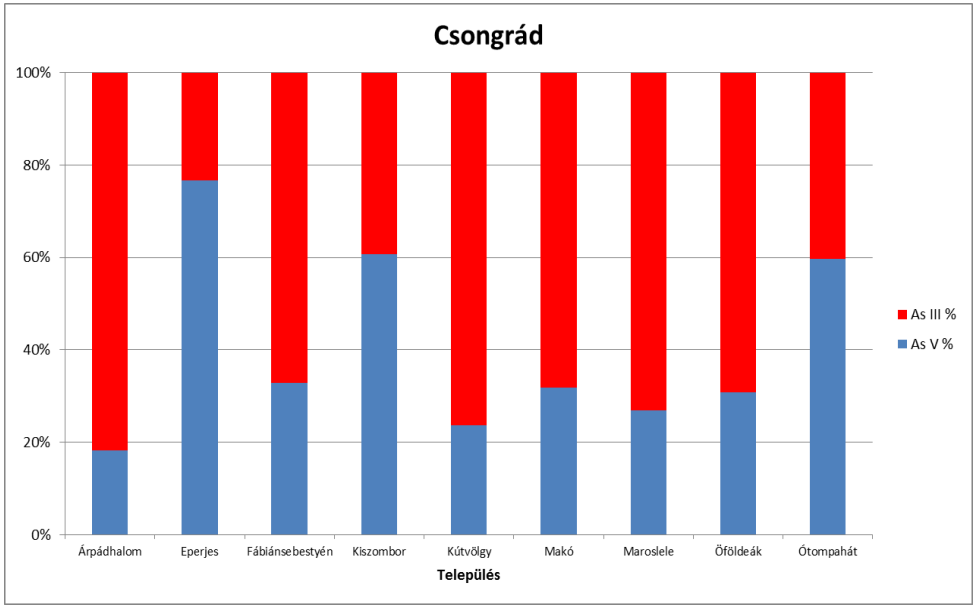
Összes As koncentráció: 7,2 – 210,3 µg/dm^3

$$As(V)[\%] = \frac{c_{As(V)}}{c_{As(III)} + c_{As(V)}} \times 100$$









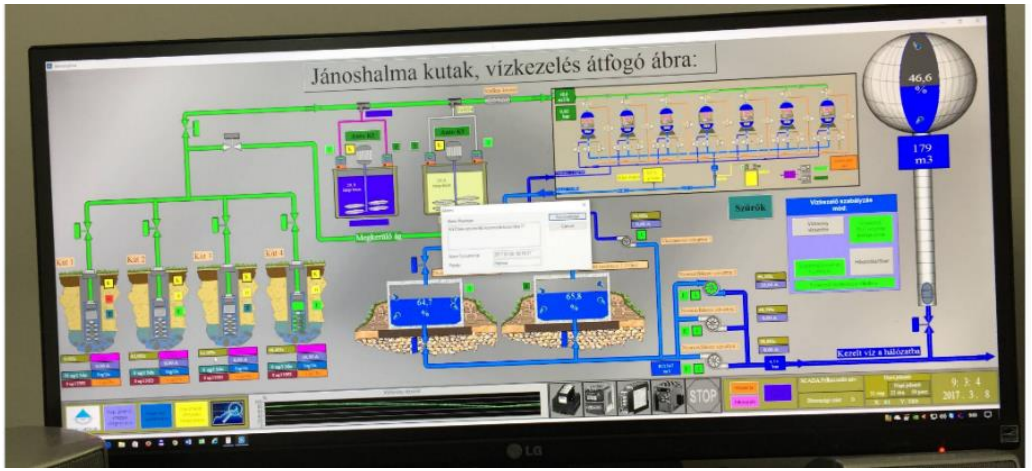
As-speciáció közkutakban SPE-HR-ICP-MS-csatolással a Budapest üdülőövezetében (2011-ben és 2016-ban)

pH	κ (µS/cm)	Frakció	c (µg/dm^3)	As(V) -megoszlás(%)	Év
		iAs(V)	**40,3 ± 0,2**		
8,2 ± 0,1	608 ± 2	iAs(III)	**< 0,1**	**> 99.8**	2011
		összes	**42.8 ± 0.8**		
		iAs(V)	**3,5 ± 0,2**		
7,6 ± 0,1	616 ± 5	iAs(III)	**< 0,6**	**> 99.9**	2016
		összes	**3,0 ± 0,4**		
		iAs(V)	**13,9 ± 0,8**		
8,1 ± 0.2	922 ± 4	iAs(III)	**0,4 ± 0,1**	**97**	2011
		összes	**15,2 ± 1,2**		
		iAs(V)	**6,1 ± 0,8**		
7,6 ± 0,1	1235 ± 8	iAs(III)	**< 0,6**	**94**	2016
		összes	**6,5 ± 0,9**		
		iAs(V)	**30,5 ± 2,7**		
7,7 ± 0,2	1737 ± 30	iAs(III)	**15,9 ± 0,2**	**66**	2011
		összes	**48,7 ± 1,2**		
		iAs(V)	**7,7 ± 0,9**		
7,5 ± 0,1	2575 ± 25	iAs(III)	**4,5 ± 1,6**	**63**	2016
		összes	**11,7 ± 0,2**		

Dél-alföldi Ivóvízminőség-javító Program (2007-2013)

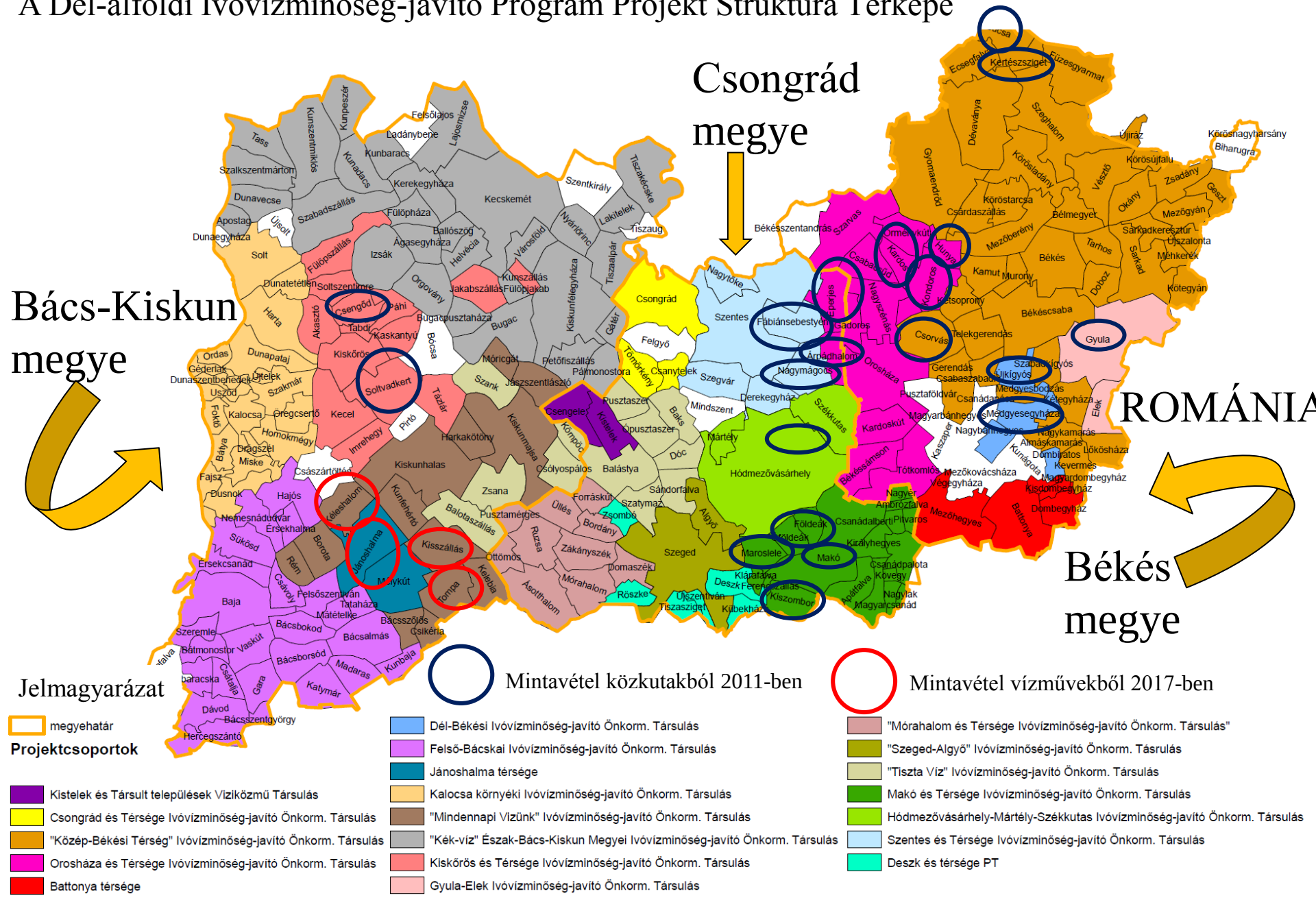
- konzorciumok létrehozása: tervezési feladatok, pályázatok elkészítése, megvalósíthatósági elveknek a kibontása.
- tisztítóberendezések telepítése,
- hálózatrekonstrukció;
- vízátvezetés: 33 km hosszú csőrendszer kiépítése Aradról kiindulva 60 Békés megyei település vízellátására (22000 m^3/nap);
- hígítás elhanyagolható As-koncentrációjú vízzel.





Kvarchomok-szűrőtartályok (b) vízkezlést monitoráló szoftver (j) Jánoshalmán (2017)

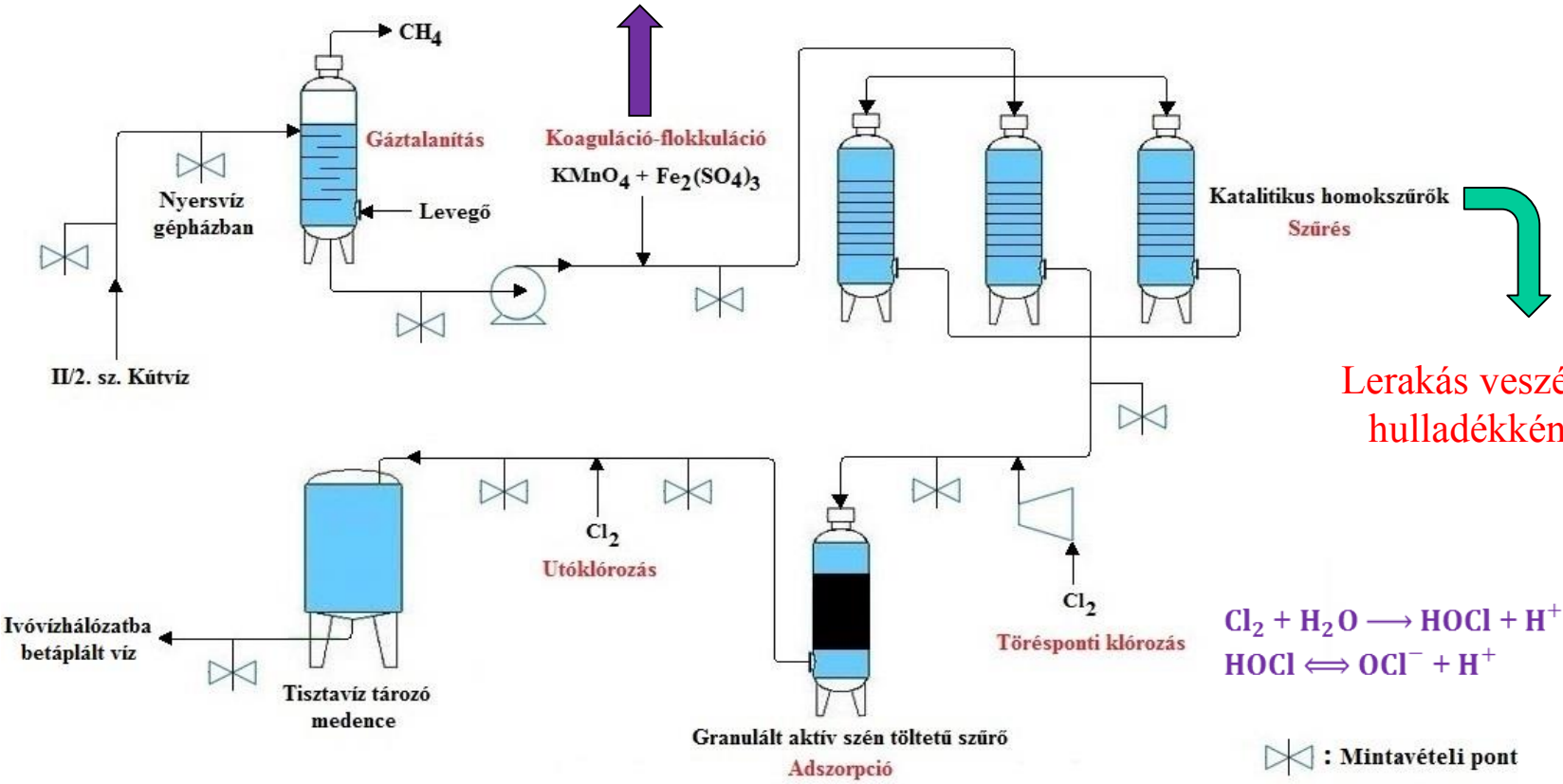
A Dél-alföldi Ivóvízminőség-javító Program Projekt Struktúra Térképe



A fenti ábra alapja: https://www.palyazat.gov.hu/download.php?objectId=27736

Arzén eltávolítási technológia ivóvízre

$KMnO_4$-oldattal végrehajtott oxidáció
$Fe(II) \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow$
$Mn(II) \rightarrow MnO_2 \downarrow$
$As(III): H_3AsO_3 \rightarrow As(V): H_2AsO_4^-/HAsO_4^{2-}$
Fe(III)-só: együttes csapadékleválasztás, adszorpció As(V)-ra



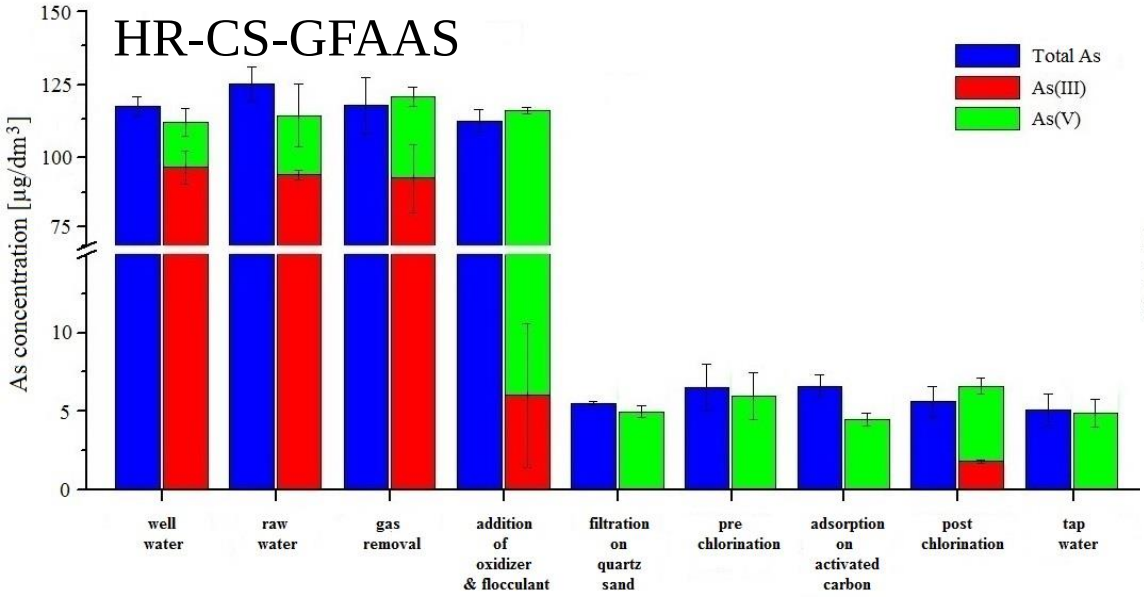
$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HOCl + H^+ + Cl^-$
$HOCl \Longleftrightarrow OCl^- + H^+$

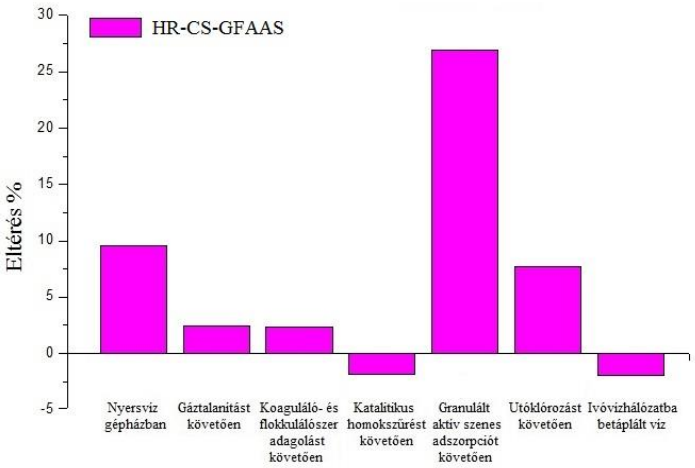
: Mintavételi pont

$NH_4^+ + HOCl \Longleftrightarrow NH_2Cl + H^+ + H_2O$
$NH_2Cl + HOCl \Longleftrightarrow NHCl_2 + H_2O$
$NHCl + HOCl \Longleftrightarrow NCl_3 + H_2O$

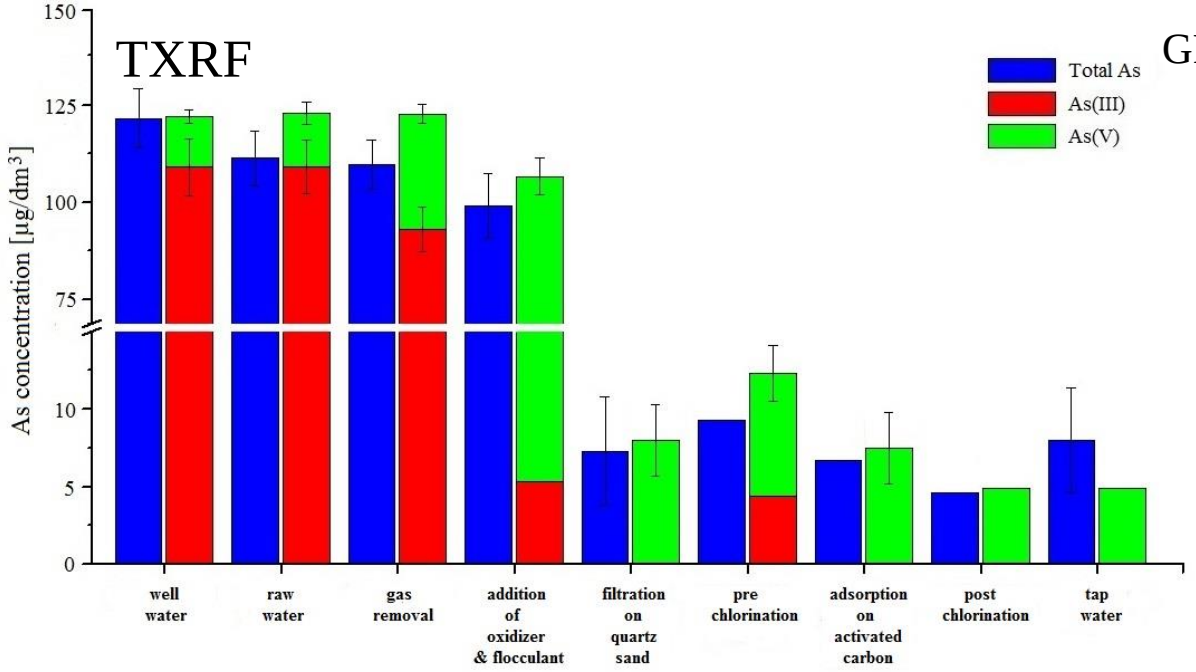
$2\,NH_4^+ + 3\,HOCl \longrightarrow N_2 + 3\,H_2O + 5\,H^+ + 3\,Cl^-$

Arzén eltávolításának monitorozása ivóvízből Tompán





Százalékos eltérések HR-CS-GFAAS- (pirolízis 500 °C-on) és Solaar M6 GFAAS-készüléken (pirolízis1200 °C-on)



Előzetes összes As-koncentráció kútvízre Solaar M6 GFAAS-készülékkel:
110 ± 5 µg/dm^3

Köszönetnyilvánítás

Záray Gyula

- Christina Streli (ATI, Bécs)
- Frank Vanhaecke (U. Gent)
- Martín Resano (U. Zaragoza)
- Vincze László (U. Gent)
- Bencs László (KFKI, Budapest)
- Pap Zoltánné (Vízépszolg94 Kft., Kiskunhalas)
- Tatár Enikő
- Florian Meirer
- Giancarlo Pepponi
- Geert Silversmit
- Gerald Falkenberg
- Móricz Ágnes