

Projektszám: 93öu1	HUF 1 696 400 EUR 320
Pályázó neve: Mihucz Viktor Gábor – Óvári Mihály	Intézménye: ELTE Kémiai Intézet
Projektpartner neve: Christina Strelí	Intézménye: ATI TU WIEN
Pályázat címe: Arsenspeziation in Biofilmen, Wasser und Urin durch Festphasen-extraktion Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse	

A projekt jellege: (kérjük bejelölni)

- Workshop, konferencia
- Publikáció, tananyag
- Kutatási együttműködés
- Oktatási program

Beszámoló/Eredmények

Az összes arzént (As-t), valamint As(III)- és As(V)-speciesszek koncentrációját monitoráltunk Magyarország 4 településének nagy As-tartalmú, vízművekben kezelt ivóvizében nagy felbontású folytonos primér sugárforrású grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriával (HR-CS-GFAAS) vagy totál-reflexiós röntgenfluoreszcens spektrometriával (TXRF) helyszíni erősen bázisos anioncserélőt alkalmazó szilárd fázisú extrakciót alkalmazva. Az összes As koncentrációja a kútvizekben 40 µg/l és 120 µg/l érték között változott. Ezenfelül az As(III) részaránya a vizsgált vízmintákban meghaladta az összes As 80%-át. Ugyanakkor az As(V) volt az uralkodó speciesz (≈90%) a 98/83/EC direktíva által ivóvizre előírt 10 µg/l As-koncentráció alá csökkentett vízmintákban. Ezenfelül az As-t nem lehetett kimutatni számos, As(III)-tartalmú mintában. A HR-CS-GFAAS-méréstechnikával kapott eredmények általában jó egyezést mutattak a TXRF-technikával kapottakkal. Ugyanakkor a flokkulációs és koagulációs vztisztítási lépcső után gyűjtött As(III)-frakciókban az As nagyobb arányban nem volt kimutatható TXRF-spektrometriát alkalmazva. A kidolgozott egyszerű As-speciációs módszer előzetes alkalmazása lehetővé tenné a megfelelő reagensek kiválasztását és adagolásuk megállapítását hasonló vztisztítási technológiák esetén, ami a vízkezelések költségének csökkentését eredményezné. A jelen kidolgozott off-line költséghatékony atomspektrometriai készülékekhez kapcsolt SPE-módszer versenyképes alternatívát jelent a hagyományos As-speciációs módszerekhez képest vizek As-specieszeinek monitorálására. Így széleskörűen alkalmazható lenne vízminőséget ellenőrző laboratóriumok rutinvizsgálatai során.

As-tartalom monitorálását is megkíséreltük Magyarországon kereskedelmi forgalomban kapható tonhalkonzervekben (Nixe, Rio Mare, Thunfisch Stücke in Gemüse és Twist). Szintén megcélzottuk az As-bevitel becslését vizelet monitorálásán keresztül olyan önkéntesektől, akik 10 napon keresztül tonhalkonzervet, illetve ostoros garnélát (*Litopenaeus vannamei*) fogyasztottak. Azonban a TXRF-vizsgálatokat megkövetelő előzetes mikrohullámmal elősegített savas feltárási lépés miatt a minták jelentősen felhígultak, és így az As-meghatározás nem vezetett eredményre. Hasonló probléma merült fel a biofilmminták esetén is.

A globalizáció által kínált infokommunikációs lehetőségeket kihasználva hét, Indiából beszerzett ájurvédikus szer As-tartalmát is meghatároztuk. Így kétféle tehén előtejet, egy As(III)-oxid és vörös cinóber (vörös HgS), egy realgár (α -As₄S₄) és cinóber (HgS), kétféle növényi eredetű és egy vegyes – növényi és ásványi – eredetű termékeket vizsgáltunk. Mikrohullámmal elősegített savas feltárást követően az ásványi alapú termékek As-koncentrációja tömegszázalékosnak bizonyult. Az As hozzáférhetőségét is vizsgáltuk a termékek mesterséges pepszintartalmú gyomor- és duodenumnedvben való inkubálásával. As As(III)-oxidot és vörös HgS-ot, illetve az α -As₄S₄-t és HgS-ot tartalmazó ásványi alapú mintákból az As 5-10%-ban volt kinyerhető. Noha vény nélkül hozzá lehetett férni mindkét erősen toxikus készítményhez, alkalmazásuk csak olyan drasztikus esetekben javallott, mint például szifilisz, malária, kolera, asztma, tüdőgyulladás, anorexia, és akkor is csak korlátozott időtartamig (1-2 hónap) szigorú orvosi felügyelet alatt.

Publikációs jegyzék:

1. **Victor G. Mihucz**: Alternative arsenic speciation methods, Book of Abstracts & Scientific Program, 14th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2 -7 April 2017, Vitória, ES, Brazil, p. 60.
2. **Victor G. Mihucz**, László Bencs, **Mihály Óvári**, **Christina Streli**, Gyula Záray: A simple speciation method for monitoring arsenic removal from drinking water. Colloquium Spectroscopicum Internationale XL – IX Euro-Mediterranean Symposium on LIBS, Pisa 11-16 June 2017 Book of Abstracts OL194
3. **Mihucz Viktor Gábor**, Veszely Ádám, Enesei Dániel, Kovács Dániel, Kröpl Krisztina, **Óvári Mihály**, **Christina Streli**, Záray Gyula: Magyarországon beszerezhető ájurvédikus készítmények toxikus elemtartalmának meghatározása és arzéntartalmuk biológiai hozzáférhetőségének vizsgálata, 60. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés és XIII. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, Debrecen, 2017. augusztus 23-25., Program és előadás-összefoglalók, pp. 118-121.
4. **Mihucz Viktor Gábor**, Enesei Dániel, Bencs László, Veszely Ádám, Pap-Balázs Teréz, **Óvári Mihály**, **Christina Streli**, Záray Gyula: Egyszerű arzénspeciációs eljárás arzén monitorozására ivóvízből, 60. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés és XIII. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, Debrecen, 2017. augusztus 23-25., Program és előadás-összefoglalók, pp. 122-125.

Publikáció:

Victor G. Mihucz, Dániel Enesei, Ádám Veszely, László Bencs, Teréz Pap-Balázs, Mihály Óvári, Christina Streli, Gyula Záray: A simple method for monitoring of removal of arsenic species from drinking water applying on-site separation with solid phase extraction and detection by atomic absorption and X-ray fluorescence based techniques. *Microchemical Journal* 135 (2017) 105–113

Projektnummer: 93öu1	HUF 1 696 400 EUR 326
Antragsteller: Mihucz Viktor Gábor – Óvári Mihály	Institut: ELTE Kémiai Intézet
Projektpartner: Christina Streli	Institut: ATI TU WIEN

Art der Förderung:

- Workshop, Konferenz
- Publikation, Lehrmaterial
- Forschungsprojekt
- Unterrichtsprojekt

Bericht

Die Konzentrationen von Gesamtarsen (As), sowie As(III) und As(V) wurden in Trinkwasserproben mit erhöhtem Arsengehalt an Wasserwerken von vier Siedlungen in Ungarn untersucht. Die Trennung der Arsenformen erfolgte vor Ort durch Festphasenextraktion mit einem starken Anionenaustauscher. Die Analyse wurde mittels entweder Atomabsorptionsspektrometrie mit Kontinuumstrahler und hochauflösendem Echelle-Doppelmonochromator (HR-CS-GFAAS) oder Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie (TXRF) durchgeführt. Die Gesamtkonzentration von As variierte in den Brunnenwasserproben zwischen 40 µg/L und 120 µg/L. Darüber hinaus war der Anteil von As(III) in jedem untersuchten Brunnenwasser mehr als 80% des gesamten As-Gehalts. Andererseits war As(V) der vorherrschende Spezies (≈ 90%) in Wasserproben mit reduzierten As-Konzentrationen (d.H. nach Behandlungen in Wasserwerken), wo die Gesamtkonzentration bereits unterhalb des von der EU vorgeschriebenen Grenzwertes von 10 µg / L lag. In mehreren von diesen Proben konnte As in den zu As(III) assoziierten Fraktionen gar nicht mehr nachgewiesen werden. Grundsätzlich wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen von HR-CS-GFAAS und TXRF gefunden. In den nach den Flockungs- und Koagulationsschritten gesammelten As(III)-Fraktionen konnte die TXRF das As in weniger Proben nachweisen als die AAS. Die Anwendung dieser einfachen Speziesbestimmung ermöglicht die Optimierung der Wasseraufbereitungstechnologie und dadurch eine Verringerung der Kosten. Die off-line Kopplung der hier beschriebenen SPE-Methode zu einer kostengünstigen atomspektrometrischen Analyse stellt eine gute Alternative gegenüber konventionelle As-Speziesbestimmungsmethoden zur Überwachung anorganischer As-Spezies in Gewässern dar, so dass sie umfangreich in der Routineanalyse in Laboratorien für Wasserqualitätskontrolle angewendet werden kann.

Die Vermessung der As-Konzentration in Thunfischkonserven, die in Ungarn im Handel erhältlich sind (Nixe, Rio Mare, Thunfischstücke mit Gemüse und Twist), wurde ebenfalls versucht. Überdies wurde die Bestimmung der Maß von As-Aufnahme und Sekretion in Form von Urin von Freiwilligen, die Konserventhunfisch, sowie Garnelen (*Litopenaeus vannamei*) in ihre Ernährung für 10 Tage integriert haben, auch geplant. Aufgrund der zu hoher Verdünnung beim mikrowellenunterstützten Säureaufschluss, die vor der TXRF-Analyse erforderlich war, war die quantitative Bestimmung von As mittels TXRF nicht mehr möglich. Ähnliche Probleme traten bei den Biofilmproben auf.

Der Arsengehalt wurde in sieben verschiedenen Ayurveda-Produkten, die aus Indien durch Nutzen der Info-Kommunikationsmöglichkeiten der Globalisierung gekauft wurden, bestimmt. So wurden zwei Rinderkolostrums, eine Probe bestehend aus As(III)-oxid und rotem Zinnober (HgS), eine weitere, die hauptsächlich Realgar (α-As₄S₄) und Metacinnabarit (HgS) enthielt, zwei pflanzlicher Ursprungs und eine, die aus Mischpflanzen und Mineralien bestand, untersucht. Die Konzentration in den mineralischen Produkten lag im Gewichtsprozent-Bereich. Die Biozugänglichkeit von As aus den gekauften Proben wurde ebenfalls untersucht, mit Hilfe von simulierten Magen- und Duodenumssäften. Etwa 5-10 % des Gesamtarsens konnte aus den mineralischen Produkten, die As(III)-oxid und rotes HgS sowie α-As₄S₄ enthielten, extrahiert werden. Obwohl diese toxischen Produkte ohne Rezept gekauft werden können, wird ihre Anwendung gegen einige drastischen Krankheiten wie Syphilis, Malaria, Cholera, Asthma, Pneumonie, Anorexie usw. nur für eingeschränkte Zeiträume (1-2 Monate) und unter strengem medizinischem Aufsicht empfohlen.

Publikationsliste:

1. **Victor G. Mihucz**: Alternative arsenic speciation methods, Book of Abstracts & Scientific Program, 14th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2 -7 April 2017, Vitória, ES, Brazil, p. 60.
2. **Victor G. Mihucz**, László Bencs, **Mihály Óvári**, **Christina Streli**, Gyula Záray: A simple speciation method for monitoring arsenic removal from drinking water. Colloquium Spectroscopicum Internationale XL – IX Euro-Mediterranean Symposium on LIBS, Pisa 11-16 June 2017 Book of Abstracts OL194
3. **Mihucz Viktor Gábor**, Veszely Ádám, Enesei Dániel, Kovács Dániel, Kröpl Krisztina, **Óvári Mihály**, **Christina Streli**, Záray Gyula: Magyarországon beszerezhető ájurvédikus készítmények toxikus elemtartalmának meghatározása és arzéntartalmuk biológiai hozzáférhetőségének vizsgálata, 60. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés és XIII. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, Debrecen, 2017. augusztus 23-25., Program és előadás-összefoglalók, pp. 118-121.
4. **Mihucz Viktor Gábor**, Enesei Dániel, Bencs László, Veszely Ádám, Pap-Balázs Teréz, **Óvári Mihály**, **Christina Streli**, Záray Gyula: Egyszerű arzénspeciációs eljárás arzén monitorozására ivóvízből, 60. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés és XIII. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, Debrecen, 2017. augusztus 23-25., Program és előadás-összefoglalók, pp. 122-125.

Publikationsverzeichnis:

Victor G. Mihucz, Dániel Enesei, Ádám Veszely, László Bencs, Teréz Pap-Balázs, **Mihály Óvári**, **Christina Streli**, Gyula Záray: A simple method for monitoring of removal of arsenic species from drinking water applying on-site separation with solid phase extraction and detection by atomic absorption and X-ray fluorescence based techniques. Microchemical Journal 135 (2017) 105–113

Abschlußbericht

Weitere Fragen zu den Ergebnissen:

1. Nutzung und Verbreitung der Ergebnisse:

Welchen konkreten Nutzen konnten Sie und Ihr Kooperationspartner aus dem Projekt gewinnen. Bitte denken Sie insbesondere an Publikationen, Experimente, gemeinsame Seminare, Sommerschools und/oder an eine anderweitige Umsetzung in die Praxis.

Wir haben gemeinsam eine einfache Methode zur Arsenspeziation und Überwachung der Arsenbeseitigung im Trinkwasser entwickelt. Wir haben auf die potenzielle Gefährdung der einiger Präparate der alternativen Medizin durch Arsen- und Quecksilberintoxikation hingewiesen. Wir haben einen gemeinsamen wissenschaftlichen Artikel in Microchemical Journal veröffentlicht und wir planen, einen zweiten Artikel zu veröffentlichen. Wir haben die Ergebnisse des gemeinsamen Projekts in zwei internationalen und nationalen Konferenzen vorgestellt.

2. Durchführung:

Welche konkrete Änderungen gegenüber der Planung ergaben sich hinsichtlich Inhalte und Mitarbeit/Anzahl der Teilnehmer während des Projektverlaufes?

Aufgrund der Schwierigkeiten von Urin- und Biofilm-Analysen haben wir alternative Medikamente untersucht.

3. Bewertung:

Bitte führen Sie besonders positive, aber auch negative Beobachtungen und Erfahrungen an. Ev. langfristige Auswirkungen Ihres Projektes?

Die einfache Arsenspeziation Methode entwickelt mit Festphasenextraktion und Totalreflexion Röntgenfluoreszenzspektrometrie kann in der Routineanalyse in Wasserqualitätslaboratorien angewendet werden.

4. Perspektiven:

Hat sich eine Fortführung der Kooperation ergeben?

- a. Welche geplante Fortführung gibt es?
- b. Welche konkrete Fortführung gibt es?

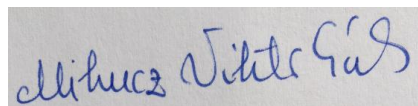
Wir planen, die entwickelte Arsenspeziationsmethode für andere Wasseraufbereitungstechnologien anzuwenden.

5. Verbesserungsvorschläge:

Nenne Sie uns, Bitte, Verbesserungsvorschläge, wie Sie Ihre Arbeit oder wie wir unseren Service besser gestalten könnten?

Wir möchten unsere entwickelte Methode auf organische Arsenarten im Urin wie Arsenobetain mit Festphasenextraktion erweitern. Die selektive Elution von Arsenobetain würde eine Diskriminierung von anderen organischen Arsenarten, wie z. B. methylierte Spezies, ermöglichen. Der Aufschluß von Urinproben wird mit weniger Säure erreicht.

Datum: 25/09/2017



Antragsteller (Unterschrift)



Projektpartner (Unterschrift)