

Higanytartalom meghatározása a Hortobágyi Halgazdaság állományában

HORVÁTH ÉVA, PAPP LAJOS, POSTA JÓZSEF, BANKA ÉVA

Hajdú-Bihar megyei KÖJÁL és Debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen

Érkezett: 1974. október 26.

A környezeti higanyexpozíció vizsgálata világszerte egyike a legtöbb érdeklődésre számot tartó toxikológiai kérdéseknek.

Az ásványolaj égetése, nehézipar, a vegyi, festék, papír, gyógyszeripar és a mezőgazdaság gombaöltszerei egyaránt szennyezési forrássá válhatnak. Ugyanakkor rendkívül nehéz kellő biztonságot nyújtó, de reális háttér értéket megállapítani egy olyan szennyező anyagra, amely egyben természetes alkotóeleme mind a topo-, mind a bioszférának.

Az érlelőhelyektől távol eső átlagtalaj természetes higanytartalma pl. 0,01–0,29 mg/kg határok között változhat. Az édesvizek higanytartalmát 10–200 ng/liter koncentrációk között tekintik természetes eredetűnek.

Mint a néptáplálkozás egyre jelentősebbé váló tényezői, a halak fontos láncszemet képviselnek a higany, s általában a környezeti szennyezések emberhez vezető körforgásában.

A halak higanyfelvétele a befogadó víz, és a benne oldott higany jellemzőin kívül (1, 2) a hal súlyának, korának, s egyéb biológiai jellemzőinek is függvénye. (3, 4) *Fageström* (5) csukára szerkesztett alkumulációs modellje 54 ilyen befolyásoló faktort vesz figyelembe; közöttük fontos helyet foglalnak el az állatok táplálkozási és anyagcsere jellemzői.

Az alábbiakban beszámolunk a Hortobágyi Halgazdaság állományában végzett, felmérő jellegű higanyvizsgálatok eredményeiről.

Kísérleti rész

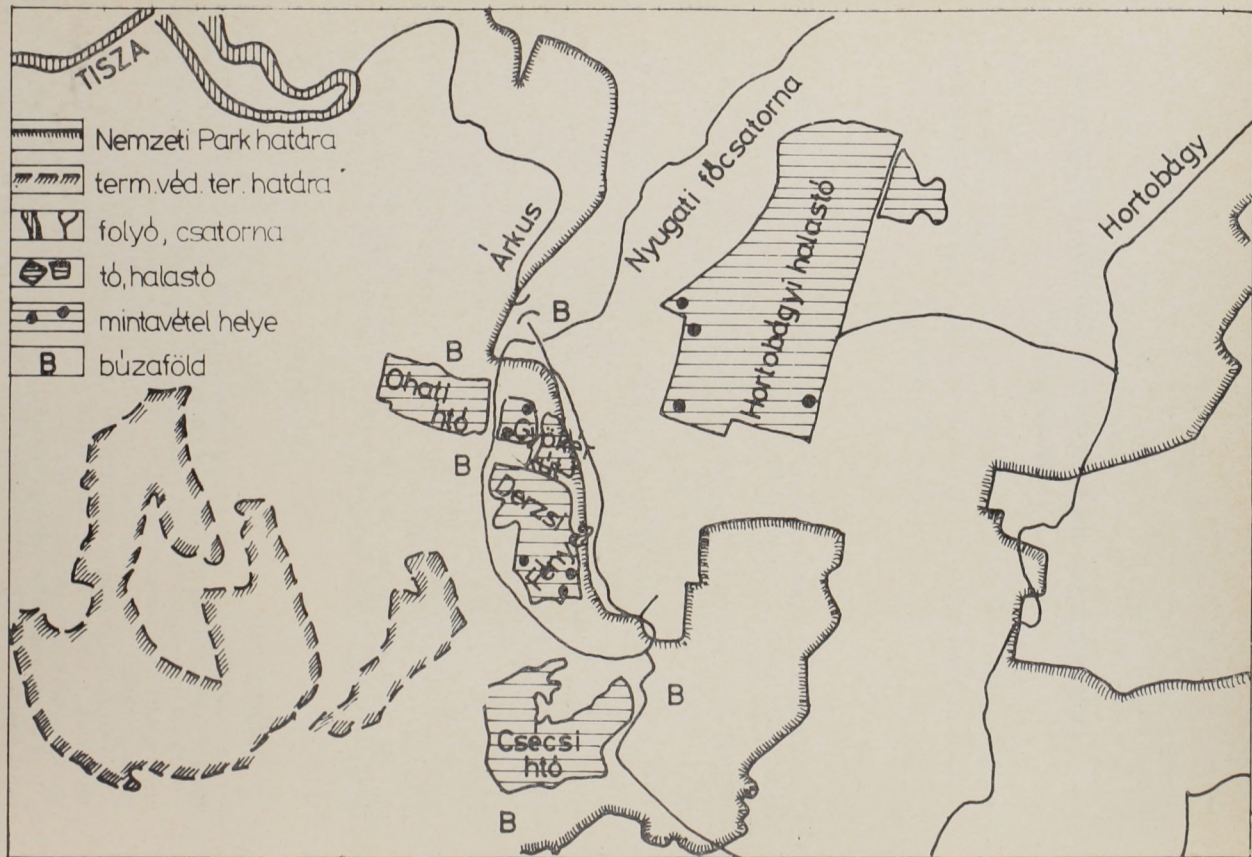
Mintagyűjtés:

A mintagyűjtés a Halgazdaság teljes nagyságot elérte, piackész példányaiból történt; 1973 március és 1974 április hónapokban.

Mivel a biológiai faktorok elemzése nem szerepelt munkaprogramunkban, a vizsgálati anyag a gazdaság egész fajtaspektrumát magában foglalta táplálkozási szokásokra és átlagélettartamra való válogatás nélkül.

A Hortobágyi Halgazdaság területe ipari ténykedés hatáskörétől viszonylag távol esik, s csak a Tiszán, vagy a Keleti Főcsatornán keresztül kerülhet bele ipari eredetű szennyeződés. (1. ábra.)

A fekete pontokkal jelölt mintavételi helyek közül a Fényes és Gyökérkúti tavak szomszédságában gabonatermesztés folyik, s így fokozottan fennáll annak



a veszélye, hogy nagyobb esőzés, belvíz idején a csávézószert maradványként közvetlenül, illetőleg az Árkus és Nyugati Főcsatornán keresztül a tavakba kerül. A Hortobágyi Halastó a Nemzeti Park határvonalán belül fekszik, növénytermesztés jelenleg nem folyik a közelében.

A halminták gyűjtésével azonos időben vizsgáltuk az adott tó vizének és növényzetének higanytartalmát is. Mindkét évben higanymeghatározást végeztünk a halak takarmányozására tárolt gabonafélékből és szójadarából.

Vizsgálati módszerek:

Az állati és növényi mintákat salétromsav-hidrogénperoxidos roncsolással készítettük elő meghatározásra; 20 g anyagra 5–15 cm³ salétromsavat és 40–50 cm³ peroxidot használva.

A víz előkészítése 100/10 cm³ arányú óvatos bepárlással, majd a szervesanyag-tartalom salétromsav hidrogénperoxidos óvatos roncsolásával történt (2 cm³ HNO₃, 7–10 cm³ H₂O₂).

A higanytartalmat az OÉTI Élelmiszerkémiai és Toxikológiai Osztályán egységesített módszer szerint, ditizonos komplex alakjában történő fotometriával határoztuk meg (6).

A roncsolási maradványokban a zavaró oxidáló anyagot 3 g hidroxilaminhidroklorid adásával és főlórás melegítéssel közömbösítettük. Amennyiben a káliumjodiddal nedvesített szűrőpapíron az oldat egy cseppjének hatására még jó kiválás volt észlelhető, a műveletet 0,5 g hidroxilaminhidrokloriddal megismételtük.

Az oldat pH-ját ammoniumhidroxiddal 4–5 közötti értékre állítottuk, s a zavaró ionok (Cu, Zn) eltávolítására 2 cm³ 5%-os komplexon III. reagenst adtunk hozzá.

A higanyt a vizes fázisból 20 mg/liter koncentrációjú kloroformos ditizon oldattal kivontuk 487 nm-nél kloroform ellenében 1 cm-es küvettában mértük. Az eljárás maximális érzékenysége 0,5 µg higany.

Az 1974. évi anyag higanytartalmát a ditizon komplex spektrofotometriáján alapuló módszer mellett részben atomabszorpciós spektrofotometriás úton is meghatároztuk.

Az eljárás ebben az esetben a következő volt: A roncsolási maradvány-nitrát tartalmát 10%-os stannoklorid és 30%-s kénsav 1:1 arányú elegyével atomos higannyá redukáltuk, s 1 liter/perc sebességű levegőárammal 10 cm hosszú kvarc végablakos küvettába hajtottuk. Az abszorpció mérése UNICAM 1900 SP típusú készüléken 253,7 nm-es higany vonalon történt.

A meghatározás érzékenysége 0,005 µg higany.

Vizsgálati eredmények. Értékelésük

Az eredményeket szemléltető 1. táblázatban párhuzamosan tüntettük fel az azonos mintából spektrofotometriás és atomabszorpciós módszerrel kapott eredményeket.

A két eljárás között tapasztalt eltérés egy esetben érte el a 33%-ot (Fényes XI. Fehér busa). Az összeltérés matematikai középértéke 15,5% volt.

A párhuzamos eredmények középértékei alapján az izomszövet higany-tartalma 0,008–0,062; a zsigerké 0,018–0,205 mg/kg határok között változott, 0,036, illetőleg 0,024 mg/kg átlagkoncentrációval.*

Az izomszövetben mért koncentráció ingadozás, tekintettel a vizsgált fajták inhomogenitására, természetesnek tekinthető. A higanytartalom egy esetben sem haladta meg a nemzetközi irodalmakban természetesnek jelölt határszin-

Higanymaradvány a Hortobágyi Halgazdaság állományából származó mintákban

Vizsgált halfajta	Higanymaradvány mg/kg nedves szövet					
	Izom		Belsőréz		Ikra, tej	
	Spektrofotometriás	Atomabszorpció	Spektrofotometriás	Atomabszorpció	Spektrofotometriás	Atomabszorpció
Fényes tó II. 1973.						
Amur	0,03	—	0,01	—	—	—
Busa	0,02	—	—	—	—	—
Compo	0,028	—	×	—	—	—
Hortobágy XI. 1973.						
Ponty	0,05	—	×	—	—	—
Kárász	×	—	0,01	—	—	—
Harcsa	0,06	—	0,03	—	—	—
Fényes tó 1974.						
Fehér busa	0,037	—	0,022	0,020	—	—
Ponty	0,025	—	0,038	0,046	—	—
Harcsa	×	—	0,015	0,013	—	—
Fényes tó XI. 1974.						
Amur	0,046	—	0,03	0,026	—	—
Pettyes busa ...	×	—	0,0164	0,0196	—	—
Fehér busa	0,073	0,051	0,185	0,225	0,296	0,34
Compo	×	—	0,0185	0,0225	0,18	0,16
Ponty	0,027	—	×	—	0,13	0,11
Kárász	0,019	0,021	0,014	0,016	0,11	0,13
Süllő	0,027	—	×	0,008	—	—
Csuka	×	—	0,027	0,027	—	—
Harcsa	0,01	—	0,0205	0,0175	—	—
Keszeg	×	—	0,054	0,064	0,048	0,054
					0,036	0,032
Gyökérküti tó 1974.						
Fehér busa	0,046	0,054	0,035	0,039	—	—
Pettyes busa ...	0,045	—	—	—	—	—

* Higany nem volt kimutatható.

Természetes higanytartalom felső határa édes vízi halak húzában

Higanytartalom $\mu\text{g}/\text{kg}$	A felmérést végezte	Irodalmi hivatkozás	A felmérés helye
200	Löfroth	(7)	Svédország
150	Sprague J. B.	(8)	Canada
100	J. Ui		Japán

teket (2. táblázat), de jóval magasabb volt a 0,01 mg/kg-os magyar határértéknél.

A zsigerek (máj, vese) higany tartalma csak egy esetben mutatott az átlagtól lényegesen eltérő, magas értéket. (Fényes XI. Fehér busa 0,205 mg/kg.) Egyetlen adat további következtetések levonására nem adott lehetőséget. Mivel azonban a vizsgált busa az átlagnál nagyobb példány volt, s ennek a halfajtának kifejlődési ideje 5–6 év, feltételezhető, hogy a szennyezés még az átlagállomány betelepítése előtt történt.

A higanytartalom izomszövet és zsigerek közötti megoszlására még az azonos fajú példányok esetében sem lehetett egységes tendenciát felfedezni (3. táblázat).

3. táblázat

Higanytartalom megoszlása izomszövet és zsigerek között

Mintavétel helye	Vizsgált halfajta	Higanytartalom arány izom/belső rész
Fényes II.	Amur	3
Fényes III.	Fehér busa	1,7
	Ponty	0,78
Fényes XI.	Amur	1,64
	Fehér busa	0,3
	Kárász	1,3
	Süllő	3,3
	Harcsa	0,5
Hortobágy XI.	Harcsa	2
Gyökerkút	Fehér busa	1,3

Johnels és munkatársainak vizsgálatai szerint természetes háttér esetén a higany az izomszövetben éri el a legmagasabb koncentrációt. Hannerz (9) és Bäckström (10) viszont laboratóriumi kísérletekben kimutatták, hogy magasabb értékű szennyeződéskor a máj és vese, – mint fő detoxikáló ágens – higany tartalma magasabb az izomban mért értékeknél, s ez a viszony a kontamináció megszűnte után még sokáig megmarad.

A 3. táblázatban feltüntetett viszony, ezek szerint érzékenyebb mutatója volna az állatok expozíciós múltjának, mint az egyes szövetekben külön-külön mért abszolút értékek. A Fényes XI. fehér busájának izomszövetében pl. nem volt kiugróan magas a higanytartalom, a 0,3-as arány viszont kevesebb, mint ötödrésze az átlagosan tapasztalt arányoknak.

A tej és ikramintákban még a csekély mintaszám mellett is határozott dúsulási tendencia volt megfigyelhető (4. táblázat).

A dúsulási hányados értéke a különböző fajoknál közel azonos arányú, s valószínűnek látszik, hogy ezek az anyagok különleges helyet foglalnak el még a normálszintű higanyháttér dúsításával kapcsolatban is.

Higanytartalom megoszlása izomszövet ikra, tej között

Mintavétel helye	Vizsgált halfajta	Megoszlási arány izom-szövet (ikra, v. tej)
Fényes XI. tó	Fehér busa	0,19
	Ponty	0,225
	Kárász	0,16
	Harcsa	0,2

A 74-ben végzett vizsgálatok eredményeinek átlaga a Fényes II. tónál 0,27, a Fényes XI-nél 0,48; a Gyökérrúti tónál 0,54 $\mu\text{g/liter}$ volt. A higanytartalom minden esetben magasabb volt, mint a 0,2 $\mu\text{g/liter}$ természetes eredetűnek elfogadott felső koncentrációsint, komoly szennyeződési forrásként viszont semmiképpen nem tekinthető a tavak vize.

Bár a vizsgálati anyag összetétele és mennyisége nem alkalmas a táplálék útján történő higanyfelvétel részletes értékelésére, célszerűnek látszott, hogy a haltakarmány higanytartalmát is megvizsgáljuk. Tenyésztett populációban ugyanis a nem ragadozó jellegű halak táplálékának döntő részét ez képezi.

Az 1973. július – 1974. március között raktáron tárolt takarmánybúza higanykoncentrációja átlagosan 0,017 mg/kg, a tengerié 0,009 mg/kg volt, a nemzetközileg elfogadott 0,084 természetes felső határnál alacsonyabb. Az azonosíthatatlan származású szója mintában higany nem volt kimutatható.

Nem találtunk higanyt azokban a tavi nád mintákban sem, amelyeket 1974-ben a halastavak több (3–5) pontján vettünk.

A vizsgálati időszakban a takarmány és makronövényzet útján történő higanyfelvétel nem haladta meg a normál átlagot.

A Fényes XI. fehér busa belsőréseiben meghatározott magasabb koncentráció arra utal, hogy a planktonév fajok szempontjából – mint erre irodalmi adatok is figyelmeztetnek (11) – a vizek planktonpopulációja is figyelemreméltó faktorrá válhat. A kérdés tanulmányozásának mintavételi vetülete azonban meglehetősen technikai felkészültséget igényel.

Meghatározási módszereink nem voltak alkalmasak arra, hogy a kimutatott higany kémiai formátumát is jelezni tudjuk. Az ilyen tárgyú kutatások (12, 13, 14) azonban egyértelműen azt bizonyítják, hogy majdnem 100, de legalább 85%-os arányban a szervesnél jóval toxikusabb metilhigany vegyületek az uralkodóak az állatok szervezetében.

Ez a körülmény fokozottan alátámasztja azt az igényt, hogy a rendszeres toxikológiai vizsgálatok a néptáplálkozás szempontjából egyre fontosabbá váló haltenyésztetek higanytartalmának ellenőrzésére is kiterjedjenek.

IRODALOMJEGYZÉK

- (1) Kleinert S. J., Degurse P. E.: *Mad Techn. Bull.* 52, 22, 1972.
- (2) D'Itri F. M., Annet C. S., Forst A. W.: *Marine Techn. Soc. J.* 5, 10, 1971.
- (3) Matsumura F., Yoshiko Gotah, Bonsh G. M.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 8, 267, 1972.
- (4) Fimreite N., Reynolds L. M., J. J.: *Wildl. Manage* 37, 62, 1971.
- (5) Fagestörn T., Asell B.: *Ambio* 5, 164, 1973.
- (6) Soós K.: *ÉVIKE* 10, 13, 215, 1967.
- (7) Löfroth G.: *Ecol. Res. Commit. Bull.* 4, 1969.
- (8) Sprague J. B., Garson W. G.: *Fish. Res. Canada* 1085, 16, 1970.

- (9) *Hannerz L.*: Rep. Inst. Freshwat. Res. Drottingham. 48, 120, 1968.
- (10) *Backström J.*: Acta Pharmac. Toxicol. 27, 3, 1969.
- (11) *Kvaver G. A., Martin J. H.*: Limnol. and Oceanography 6, 868, 1972.
- (12) *Tsuguyoshi Suzuki*: Bull. Environ. Contam. Toxicology 6, 347, 1973.
- (13) *Bache C., Gutenmann W., Lisk D.*: Science 172, 951, 1971.
- (14) *Laverne R., Carr R., Miller H.*: Bull. Environ. Contam. Toxicol. 5, 1972.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В РЫБНОМ ЗАПАСЕ РЫБНОГО ХОЗЯЙСТВА ХОРТОБАДЬ

Э. Хорват, Л. Пapp, Й. Пошта и Э. Банка

Авторы проводили определение содержания ртути на 42 образцах рыб происходящих из рыбного запаса Рыбного хозяйства Хортобадь. Содержание ртути мяса рыб находилось в пределах величин 0,008 – 0,062 мг/кг, среднее значение которого составляло 0,036 мг/кг. Внутренности (печень, почки) содержали концентрацию 0,008 – 0,205 мг/кг. Отсреднего значения на много больше ртути 0,205 мг/кг содержали внутренности белого толстолобика. Содержание ртути образцов молоки и икры на много больше чем в прочих тканях и находилось в пределах величин 0,34 – 0,032 мг/кг.

Содержание ртути в воде рыбных прудов 0,27 – 0,54 $\mu\text{g/l}$ а в рыбных кормах 0,017 – 0,009 мг/кг.

BESTIMMUNG DES QUECKSILBERGEHALTES IM FISCHBESTAND DER HORTOBÁGYER FISCHWIRTSCHAFT

É. Horváth, L. Papp, J. Posta and É. Banka

Der Quecksilbergehalt von 42 Fischmustern aus dem Bestand der Hortobágyer Fischwirtschaft wurde bestimmt. Der Quecksilbergehalt des Fischfleisches variierte sich zwischen den Werten von 0,008 bis 0,062 mg/kg, bei einem Mittelwert von 0,036 mg/kg. Die inneren Organe (Leber, Nieren) enthielten 0,008 – 0,205 mg/kg Quecksilber. Ein viel höherer Quecksilbergehalt (0,205 mg/lg) als der Mittelwert wurde in den inneren Organen der Fischvarietät „weisser Busa“ nachgewiesen. Der Quecksilbergehalt der Fischmilch und der Fischrogen war viel höher (0,032 – 0,34 mg/kg), als die in anderen Geweben gefundenen Werte. Das Wasser der Fischteiche enthielt 0,27 – 0,54 $\mu\text{g/l}$, während das Fischfutter 0,017 bzw. 0,009 mg/kg Quecksilber.