

ARZÉNTARTALOM VIZSGÁLATA KÜLÖNBÖZŐ VÍZMINTÁKBÓL

DR. SZIGETI TAMÁS JÁNOS
értékesítési és üzletfejlesztési igazgató
WESSLING Hungary Kft.

1. Bevezetés

Az arzén a Föld kérgében szinte mindenütt jelen lévő elem, amely általában szervesetlen vegyületekbe épülve fordul elő. A legtöbb szerves és szervesetlen arzénvegyület az élelmiszerekbe kerülve érzékszervi úton nem mutatható ki. A felszíni és talajvizekben 1 µg/L átlagos koncentrációban található meg. Bizonyos szennyezett területeken mennyisége akár az 1000 µg/L koncentrációt is elérheti a vizekben. Hosszan tartó, kisebb dóziszú arzénmérgezés hatására a bőrön jellegzetes elváltozások alakulnak ki, miközben jelentősen nő a vese, a húgyhólyag és a tüdő daganatos megbetegedésének veszélye. Az IARC (International Agency for Research on Cancer) és az EPA (Environmental Protection Agency) a szervesetlen formájú arzént emberi karcinogén anyagnak nyilvánította [1]. Az eddig leírtakból is következik, hogy élelmiszereinket azok arzénszennyezettsége tekintetében szigorú ellenőrzés alatt kell tartani.

2. Az arzénmérgezés hatásmechanizmusa

Az arzén a szervezet metabolizmusába jutva többek között a piroszőlő-sav-dehidrogenáz enzim gátlását idézi elő, aminek következtében a mitokondriumokban nem következik be az oxidatív foszforilálás, és a nikotinsavamid-adenin-dinukleotid-ion (NAD+) nem redukálódik. Eközben a sejtek anyagcseréjében fokozódik a hidrogén-peroxid termelődése, ami a biokémiai folyamatok során nemkívánatos oxidatív elváltozásokat okoz. Ilyen módon a sejtek szerkezete és működése összeomlik, ami akut esetben halálhoz vezet [2].

3. Arzén az ivóvizekben

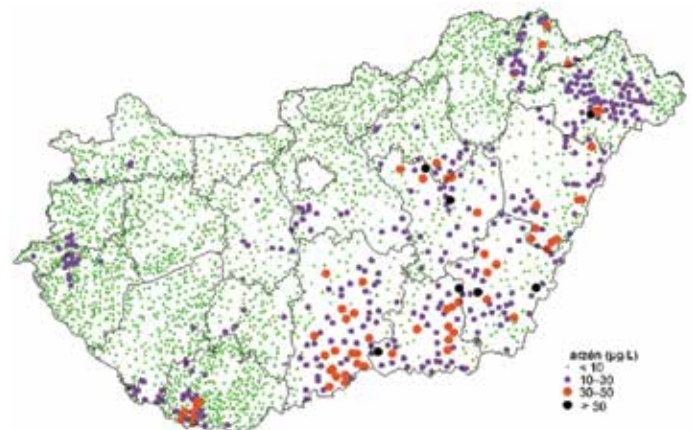
1981 volt az az év, amikor a vizekkel foglalkozó szakemberek felismerték, hogy a rétegvizeinkből származó ivóvizek arzéntartalma számos vízkivételi helyen számottevően meghaladja az akkoriban érvényes, 50 µg/L-es határértéket. A felmérések szerint a nyolcvanas években körülbelül 600 ezer ember ivóvize tartalmazott a határérték többszörösét meghaladó arzénmennyiséget – főként a Nagy-Alföld déli és keleti részén. Az akkor bevezetett intézkedések és technológiai fejlesztések révén 2004-re csaknem valamennyi településen sikerült 50 µg/L alá csökkenteni az ivóvíz arzéntartalmát [3]. Az EU-hoz való csatlakozás után Magyarország ismét szembesülni kényszerült az ivóvíz arzénszennyezettségének kérdésével.

Az EU szabályozása révén 2012. év végétől életbe lépett ivóvíz-arzénhatárérték sok vitát váltott ki a vizes szakma berkeiben. A WESSLING Hungary Kft. laboratóriumaiban az ivóvíz, felszíni víz, egyéb, felszín alatti vízmintákban végzett nagyszámú vizsgálat eredményei alapján nagy valószínűséggel kijelenthető, hogy a magyarországi ivóvizekben a 2012 végéig érvényben lévő 50 µg/L maximálisan megengedett határérték mellett nem kellett a populációt érintő, arzén okozta egészségkárosodástól tartani.

A dolgozat az Élelmiszervizsgálati Közlemények című szakfolyóirat 2015. évi 1. számában megjelent cikk kivonatát tartalmazza.

Az EU-ban érvényes szabályok értelmében ugyanis az ivóvíz arzéntartalma legfeljebb 10 µg/L lehet [4]. Eszerint a Pannon-medencében 2011-ben körülbelül 500 ezer ember volt érintett az EU által előírt 10 µg/L koncentrációnál nagyobb arzénmennyiséget tartalmazó ivóvizek fogyasztásában. Az említett területen <0,5 és akár 240 µg/L koncentrációjú ivóvizekkel is lehetett számolni. Vizeink arzéntartalma főként redukált, As(III) formában van jelen. Megfigyelések szerint a vizek arzéntartalma és metántartalma összefüggést mutat. Az arzénrel szennyezettebb vizekben a vas főként redukált állapotban fordul elő [5].

Az 1. ábra egy, a 2000. évből származó adatok alapján készített olyan arzéntérkép, amely az arzénkoncentrációkat mutatja Magyarország vezetékis ivóvizeiben. Az adatokat Galambos Ildikó PhD-dolgozata tartalmazza az ÁNTSZ 2000. évi adataira hivatkozva [6].



1. ábra: Hazánk vezetékis ivóvizeiben mérhető arzénkoncentrációk [6]

Az 1. ábra térképének adatai alapján látható, hogy az eredeti magyar szabályozás által előírt, legfeljebb 50 µg/L határérték feletti mennyiséget összesen hét körzetben mértek (az 1. ábrán fekete körök jelzik).

Sugár és munkatársai az Alföld vezetékes ivóvízrendszeréből 23 db mintát elemeztek. Vizsgálati eredményeik 22 esetben mutattak EU-határérték feletti arzénkoncentrációkat 7,2 és 210,3 µg/L közé eső koncentrációtartományban. Ugyanakkor megállapították, hogy a vízminták 60%-ában As(III) oxidációs fokú szervesetlen vegyületek fordultak elő, amelyek kevésbé toxikusak, mint az As(V) oxidációs fokú szervesetlen vegyületek [7]. Beszámoltak arról is, hogy az élelmiszerek előállításánál használt ivóvíz arzéntartalma és bizonyos élelmiszeripari termékek arzéntartalma között egyenes arányosság mutatható ki [8].

Sohár Pálné adatai szerint az egészségkárosodás nélkül elviselhető napi arzénbevitel egy 60-80 kg testtömegű ember esetében 138-184 µg/nap. Adatai szerint főként azokban az országokban kell nagyobb arzénfelvételre számítani, amelyek hosszú tengerparttal rendelkeznek, és lakosaik étrendjében kiemelt szerepet kapnak a tengeri eredetű táplálékok. A tengeri eredetű élelmiszer-alapanyagok arzéntartalma ugyan magas (2000–20.000 µg/kg), de a kifejezetten toxikus szervesetlen arzénvegyületek aránya nem éri el bennük a 10%-ot [9].

A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vízi Közmű és Környezetmérnöki Tanszékének munkatársai a magyarországi arzénbevitelt fejenként napi 100 µg értékűnek becsülték, ami jóval alatta marad a még tolerálható 138-184 µg/nap beviteli értéknek [10].

4. A WESSLING Hungary Kft. arzénmérései

A különböző eredetű vízminták arzéntartalmának méréseit induktív csatolású plazmaemissziós spektrométerrel (ICP-MS) hajtottuk végre, amely tömegszelektív detektorral volt felszerelve. Az ivóvízből és a felszín alatti vízből nyert mintákat szűrés után közvetlenül juttattuk a mérőműszerbe. A meghatározásokat az EPA Method 200.8 [11], az EPA Method 6020A [12] és az EPA Method 6010C [13] módszerleírások alapján hajtottuk végre. Méréseink során a visszanyerést spike-olt minták elemzésével ellenőriztük. Csak azokat a mérési eredményeket fogadtuk el, ahol a mintához adott arzén visszanyerése meghaladta a 80%-ot.

Minden mérési sorozatban készítettünk minta-előkészítési vak oldatokat is az edényzet és a használt eszközök tisztaságának ellenőrzése végett.

4.1 Mérési eredmények

A WESSLING Hungary Kft. laboratóriumában 2006. január 1. és 2014. június 15. között több mint 1400 db ivóvízmintában, több mint 16.000 db felszín alatti vízből nyert mintában és közel 3000 db élelmiszermintában vizsgáltuk meg az arzéntartalmat. Ez összesen több mint 20.500 db elemzést jelent.

Az elemzések alsó méréshatára ivóvizek és felszín alatti vizek esetében 0,02 µg/L, élelmiszerek esetében pedig 0,02 mg/kg volt.

Az arzénmérések eredményeit három mintacsoportra vonatkoztatva adom meg:

1. Ivóvizek (csapvíz, kútvíz, palackozott ivóvíz, palackozott ásványvíz);
2. Felszín alatti vizek;
3. Szilárd és folyékony élelmiszerek az ivóvízjellegű minták nélkül.

4.1.1 Ivóvízminták mérési eredményei

Ivóvízmintáink mérési eredményeit 10 µg/L-es koncentrációtartományokra bontva az 1. táblázat tartalmazza 0,02 µg/L alsó méréshatárt feltételezve.

1. táblázat
Ivóvizek arzéntartalma eredményeinek („C”) megoszlása 10 µg/L-es tartományokban

Minták db-száma	Koncentrációtartományok	Százalékos megoszlás
1464	C < 0,02 µg/L (LOQ)	32,79%
480	0,02 < C < 10 µg/L	48,91%
716	10 ≤ C < 20 µg/L	10,79%
158	20 ≤ C < 30 µg/L	2,60%
38	30 ≤ C < 40 µg/L	1,57%
23	40 ≤ C < 50 µg/L	0,61%
9	50 ≤ C < 60 µg/L	0,34%
5	60 ≤ C < 70 µg/L	0,41%
6	70 ≤ C < 80 µg/L	0,41%
1	80 ≤ C < 90 µg/L	0,07%
0	90 ≤ C < 100 µg/L	0,00%
22	100 µg/L ≤ C	1,50%

Az 1. táblázat szerint a vizsgált ivóvizek arzéntartalma 81,69%-ban felelt meg az EU Tanácsa által előírt 10 µg/L maximális szennyezettségnek. Ha a határérték az eredeti 50 µg/L lenne, akkor a minták 97,27%-ban felelnének meg az előírásoknak! Az 1464 db mintából 40 db arzénkoncentrációja haladta meg az eredeti határértéket. Ez az összes mintaszám 2,73%-át teszi ki.

4.1.2 Felszín alatti vízminták mérési eredményei

A felszín alatti vízminták mérési eredményeit 10, 100, illetve 1000 µg/L-es tartományokra osztva a 2. táblázatban foglaltam össze. Az összes felszín alatti vízminta arzénszennyezettségét tekintve 71,44%-ban felelne meg az EU ivóvizekre kiadott korlátozó előírásának, ezek arzéntartalma ugyanis 10 µg/L alatt maradt. A minták 88,86%-a pedig megfelelt az EU-s határérték átvételét megelőző magyar, 50 µg/L-es határértéknek. A felszín alatti vízminták nem szolgálták szükségszerűen ivóvíz célját, hanem különböző, esetenként bizonyos kármentesítési eljárást megelőző állapotfelmérésből, tényfeltárásból származó minták voltak.

Mivel a vizek arzéntartalmának speciációs elemzését nem végeztük el, adataink kizárólag az „elemi” arzén mennyiségére vonatkoznak az arzén kémiai kötésének ismerete nélkül.

2. táblázat
Felszín alatti vízminták arzéntartalma eredményeinek („C”) megoszlása 10, 100, illetve 1000 µg/L-es tartományokban

Minták db-száma	Koncentrációtartományok	Százalékos megoszlás
16059	Összes felszín alatti vízminta	100%
6138	C < 0,02 µg/L (LOQ)	38,22%
5335	0,02 ≤ C < 10 µg/L	33,22%
1526	10 ≤ C < 20 µg/L	9,50%

A 2. táblázat folytatása

Minták db-száma	Koncentráció-tartományok	Százalékos megoszlás
681	20 ≤ C < 30 µg/L	4,24%
374	30 ≤ C < 40 µg/L	2,33%
216	40 ≤ C < 50 µg/L	1,35%
177	50 ≤ C < 60 µg/L	1,10%
156	60 ≤ C < 70 µg/L	0,97%
118	70 ≤ C < 80 µg/L	0,73%
79	80 ≤ C < 90 µg/L	0,49%
178	90 ≤ C < 100 µg/L	1,11%
448	100 ≤ C < 200 µg/L	2,79%
116	200 ≤ C < 300 µg/L	0,72%
68	300 ≤ C < 400 µg/L	0,42%
43	400 ≤ C < 500 µg/L	0,27%
21	500 ≤ C < 600 µg/L	0,13%
20	600 ≤ C < 700 µg/L	0,12%
19	700 ≤ C < 800 µg/L	0,12%
11	800 ≤ C < 900 µg/L	0,07%
20	900 ≤ C < 1000 µg/L	0,12%
164	1000 ≤ C < 2000 µg/L	1,02%
67	2000 ≤ C < 3000 µg/L	0,42%
17	3000 ≤ C < 4000 µg/L	0,11%
12	4000 ≤ C < 5000 µg/L	0,07%
18	5000 ≤ C < 60000 µg/L	0,11%
6	6000 ≤ C < 7000 µg/L	0,04%
5	7000 ≤ C < 8000 µg/L	0,03%
3	8000 ≤ C < 9000 µg/L	0,02%
0	9000 ≤ C < 10000 µg/L	0,01%
23	10000 ≤ C µg/L	0,14%

5. Következtetések

A WESSLING Hungary Kft. mérési eredményei nem rendszerszerű, országosan tervezett felmérést célzó mintavételekből származnak. A minták a hozzánk forduló ügyfelek saját elhatározásából kerültek a laboratóriumba. A mérési eredmények így nem tekinthetők reprezentatívoknak. Ennek ellenére vélelmezhető, hogy a fentebb ismertetett nagyszámú vizsgálati eredmény összképe – élelmiszerbiztonsági megfontolásokat is figyelembe véve – megnyugtató.

Az élelmiszerek – közöttük az ivóvíz – révén az arzénbevitelt természetesen továbbra is folyamatosan ellenőrizni kell, hiszen arról nem szabad megfeledkeznünk, hogy ez az elem nagyobb koncentrációban, főként szervesen kötöttségben az élelmiszerláncba jutva jóvátehetetlen egészségügyi károkat okozhat az érintett egyéneknél.

6. Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki a WESSLING Hungary Kft. Környezetvédelmi Üzletága Elemanalitikai Csoportjának munkájáért. A csoport vezetője Lakos István volt. Külön köszönetemet fejezem ki Dr. Sohár Pálnénak, aki hasznos tanácsokkal szolgált, és értékes adatokat biztosított számomra.

Felhasznált irodalom

- [1] Frumkin, H. director (2007): *Toxicological Profile for Arsenic*. Public Health Service. U.S. Department Of Health And Human Services Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Division of Toxicology and Environmental Medicine/Applied Toxicology Branch. p. 1-7.
- [2] Klaassen, C., Watkins, J. (2003): *Casarett and Doull's Essentials of Toxicology*. McGraw-Hill. p. 512.
- [3] Fügedi, U., Szurkos, G., Vermes, J. (2004): *Éghajlatváltozások geokémiai hatásai Magyarország középső és keleti részén. A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése, 2004. pp. 65.*
- [4] Európai Unió Tanácsa (1988): 98/83/EK irányelv (1998. XI. 3.) az emberi fogyasztásra szánt víz minőségéről.
- [5] Rowland, H.A.L., Omeregie, E.O., Millot, R., Jimenez, C., Mertens, J., Baciu, C., Hug, S.J., Berg, M. (2011): *Geochemistry and arsenic behaviour in groundwater resources of the Pannonian Basin (Hungary and Romania)*. *Applied Geochemistry* 26 (2011) p. 1-17.
- [6] Galambos, I. (2006): *Kútvizek huminsav- és arzénmentesítése. Doktori PhD-értekezés, Budapesti Corvinus Egyetem. p. 30. (benne hivatkozás az ÁNTSZ 2000. évi adataira: <http://www.oki.antsz.hu> - utolsó hozzáférés: 2009. október).*
- [7] Sugár, É., Mihucz, V.G., Zárny Gy. (2014): *Arzénvizsgálatok ivóvízből és élelmiszerekből. Élelmiszervizsgálati Közlemények* 60, 2014. 3. p. 163-176.
- [8] Sugár, É., Tatár, E., Zárny, Gy., Mihucz, V.G. (2013): *Relationship between arsenic content of food and water applied for food processing. Food and Chemical Toxicology* 62 (2013) p. 606.
- [9] Sohár Pálné (2008): *Élelmiszerek arzéntartalma (előadási anyag). Az arzén környezet-geokémiai szerepe c. ankét, Magyar Tudományos Akadémia. Budapest, 2008. november 18.*
- [10] Laky, D. (2012): *Arzén eltávolítása ivóvízből. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vízi Közmű és Környezetmérnöki Tanszék. Előadás a Magyar Vízi Közmű Szövetség (MaVíz) sajtótájékoztatóján 2012. november 20-án.*
- [11] EPA (1990): *Method 200.8. Determination Of Trace Elements In Waters And Wastes By Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry. Revision 5.4. EMMC Version.*
- [12] EPA (2007): *EPA Method 6020A Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry Revision 1 February 2007 (Élelmiszerek As - alsó mérés határ: 0,001-0,1 mg/kg mátrixfüggő)*
- [13] EPA (2007): *EPA Method 6010C Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry Revision 3 February 2007 (Élelmiszerek As - alsó mérés határ: 0,001-0,1 mg/kg mátrixfüggő)*