

Doktori értekezés tézisei Ph D fokozat elnyerésére

**MÉRÉSI ELJÁRÁS KIDOLGOZÁSA ÉS ALKALMAZÁSA KÖRNYEZETI MINTÁK  
ARZÉNSPECIÁCIÓS ELEMZÉSÉRE**

**Jelölt: Sörös Csilla**

**Témavezető: Dr. Fodor Péter**

Készült:  
Budapesti Corvinus Egyetem  
Alkalmazott Kémia Tanszék

Budapest, 2006

**A doktori iskola**

**megnevezése:** Élelmiszer-tudományi Doktori Iskola

**tudományága:** Élelmiszertudományok

**vezetője:** **Dr. Fekete András**  
Egyetemi tanár  
Tudomány(ok) doktora, az MTA doktora  
BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM  
Élelmiszertudományi Kar,  
Fizika- Automatika Tanszék

**Témavezető:** **Dr. Fodor Péter**  
az MTA doktora  
BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM  
Élelmiszertudományi Kar  
Alkalmazott Kémia Tanszék

A jelölt a Budapesti Corvinus Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, az értekezés műhelyvitájában elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, azért az értekezés nyilvános vitára bocsátható.

Az Iskola- és a témavezető jóváhagyó aláírása:

.....  
Az iskolavezető jóváhagyása

.....  
A témavezető jóváhagyása

A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanács 200 ..... -  
ki határozatában a nyilvános vita lefolytatására az alábbi bíráló Bizottságot jelölte ki:

**BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:**

**Elnöke**

Dr. Szabó S. András

**Tagjai**

Dr. Kosáry Judit  
Dr. Várady László  
Dr. Bartha András

**Opponensek**

Dr. Prokisch József  
Dr. Posta József

**Titkár**

Dr. Hegedűs Attila

## 1. BEVEZETÉS

### 1.1 Az arzén módosulatanalítika bemutatása

A speciációs analitika a kémiai tudományok egy viszonylag fiatal ága, melynek kezdetét kb. a 20. század közepére tehetjük. A speciációs analitikai szemlélet abból a ma már bizonyított tényből indul ki, miszerint az elemek bio-, geokémiai viselkedését, esszencialitását és esetleges toxicitását azok közvetlen kémiai környezete határozza meg. Ezáltal a vegyületek biológiai hatásairól a teljes elemtartalom ismerete helyett a molekuláris formák szelektív meghatározása nyújt hiteles információt. A speciációs analitikai kutatások első célfeladatait a higany, az ón, a szelén, valamint az arzén vegyületei jelentették.

Az arzént korábban mérgező elemnek tartották, szigorúan ellenőrzik ma is bizonyos élelmiszercsoportok teljes arzénkoncentrációját. 1977-ben azonban kiderült, hogy a nagy arzénfelhalmozással jellemezhető tengeri eredetű élelmiszerek arzén szempontjából veszélytelenek, hiszen a félfém döntően egy nem felszívódó formában (arsenobetain) van jelen a tengeri halak/kagylók szöveteiben. Azóta több tucat arzénvegyület jelenlétét sikerült bizonyítani, mely munkákhoz analitikai módszerek komoly fejlesztését vitte véghez a tudóstársadalom. Az arzén azonban nem minden esetben ilyen ártalmatlan. Toxikológiai vizsgálatokkal bizonyították, hogy a szerves arzénformák (arsenit és arsenát) könnyen felszívódó bioaktív specieszek, melyek erős karcinogén, mutagén, teratogén hatással jellemezhetők. A kutatások tehát olyan analitikai módszerek kidolgozására irányulnak, melyek az egyes arzén-specieszeket egymástól szelektíven képesek meghatározni.

Az arzénspeciációs munkák célja kettős. Mind a mai napig fontos kutatási irányt képviselnek a toxikológiai vizsgálatok, melyek a toxikus szerves arzénformák jelenlétét határozzák meg gyakran fogyasztott élelmiszerekben. Ezek közül élen jár az ivóvíz, mely főként geokémiai okból tartalmazhat szignifikáns mennyiségű arzént dominánsan szerves formában. A téma hazai vonatkozása is ismert, hiszen a dél-alföldi régió mélységi ivóvízkészlete arzénnel erősen szennyezett. Az európai szabályozás ma már szigorú követelményeket támaszt az ivóvízkészlet megengedhető arzénszennyezettségével kapcsolatban. Ezek miatt hazánkban fontos feladat a dél-alföldi vízkészlet arzénmentesítése, melyre számos technológiai lehetőség adódik. Ezen technológiák igénylik a speciációs analitikai méréseket, melyek segítségével megállapítható a jelen levő szerves arzénvegyületek oxidációs állapota.

A tengeri eredetű élelmiszerek esetében a fentiekkel ellentétes kutatási eredmények születtek: a nem toxikus arsenobetain alkotja a kumulált arzéntartalom nagy részét. A speciációs munkák a törvényhozó szerveket is meggyőzték, ezáltal 2003-tól a speciációs szemlélet megjelenik a magyar

élelmiszerszabályozásban is. Míg korábban a ppm nagyságrendben arzénakkumuláló tengeri élőlények arzéntartalmára szigorú határértékeket állítottak fel, 2003-tól már ezen követelmények megszűntek.

Más élelmiszercsoportok (mint a gombák és a rizs) esetében a speciációs vizsgálati eredmények nem egyöntetűek, ezért mind a mai napig határértékek vonatkoznak a maximálisan megengedhető teljes arzéntartalomra. Remélhetően a tendencia folytatódik, és a későbbiekben további határérték-módosításokra számíthatunk.

Az arzénspeciációs kutatások másik fontos területe a biokémiai folyamatok tanulmányozása. A vizsgálatok célja az arzén környezeti körforgásának megértése, különös tekintettel a humán arzénmetabolikus folyamatokra. A mérésekhez nagyon érzékeny analitikai módszerek szükségesek, melyek segítségével akár nyomnyi mennyiségben jelen levő komponensek is kimutatathatók, jelezve bizonyos biokémiai folyamatok meglétét. A tanulmányok nagy hangsúlyt fektetnek eddig nem ismert, új arzénkomponensek felfedezésére. A kutatási érdeklődés az egyre nagyobb léptékek irányába mutat, minél inkább megőrizve az arzén közvetlen kémiai környezetét. Ez sokszor nagymolekuláris szinten (>500 kDa) értendő, azaz az arzén-protein kapcsolatok feltérképezését jelenti. Ehhez köztes lépésnek tekinthető az utóbbi években nagy érdeklődést keltő tio-arzénvegyületek kimutatása, melyekben az As=S kötés jelenléte a cisztein-tartalmú proteinekhez való kapcsolódás indikátora lehet.

Az arzénspeciációs analitikai rendszerek sokat fejlődtek az utóbbi ötven évben. A vegyületek elválasztására még mindig döntően a HPLC módszerek alkalmasak, de a hagyományos méretű oszlopokat lassan felváltják a mikro-/nanotöltetű oszlopok, melyek előnyösebb analitikai paraméterekkel jellemezhetők, valamint kisebb oldószer- és mintaigényűek. Mivel a mérések célja ma még leginkább a kismolekulák vizsgálata, döntően ion-kromatográfiás technikák használatosak. Az arzéntartalmú proteinek, peptidek elválasztására méret alapján, vagy izoelekromos pont alapján működő esetlegesen több-dimenziós elválasztási módszereket fejlesztettek ki.

Az elválasztástechnikai egységhez elem- vagy vegyületspecifikus detektorokat kapcsolnak, melyek között a különbséget az ionforrás határozza meg. Az előbbi esetben az ionforrás leginkább láng, vagy újabban ICP (induktívan csatolt plazma), melyek egyöntetűen arzén-atomokká/ionokká alakítják a folyadékárammal beérkező arzénvegyületeket. Vegyületspecifikus detektálás esetén az ionforrás ennél sokkal „lágyabb”, hiszen meghagyja az arzén közvetlen molekuláris környezetét. Ezen célra leginkább az elektropray ionforrások terjedtek el, melyek által lehetővé válik az arzénmolekulák roncsolásmentes vizsgálata.

Az ionforrásban keletkező ionok a detektorba jutnak. Az optikai módon működő elemspecifikus detektorokat (AAS, AFS, AES) ma már felváltják a tömegspektrometriás módszerek, melyek kimutatási

határa alacsonyabb. Ez esetekben analizátorként leginkább a quadropólusos technikák terjedtek el. A vegyületspecifikus tömegspektrometriás detektorok többnyire quadropólusos vagy TOF analizátorokkal működnek.

A fent felsorolt műszerkapcsolások kiegészülhetnek derivatizációs műveletekkel, mint a hidridképzés, mely során a porlasztásnál nagyobb hatásfokú gáz fázisú mintabevitelre adódik lehetőség. Mivel az eddig megismert arzénvegyületek csak kis része képez hidridet, ma már ritkábban alkalmazzák ezt a módszert.

Az arzénspeciáció intenzíven fejlődő tudományág, mely az elkövetkezendő évtizedekben bőséges megválaszolatlan kérdést kínál fel a területtel foglalkozó szűk kutatótársadalom számára.

## 1.2 Célkitűzések

Doktori munkám célkitűzéseit a következőkben fogalmazom meg.

- Arzénspeciációs kromatográfias módszerek fejlesztése, melyekkel lehetővé válik a leggyakrabban vizsgált arzénmódosulatok szelektív meghatározása,
- A kidolgozott módszerek alkalmazása az alábbi környezeti minták elemzésére:
  - hazai ivóvízkészlet,
  - tengeri kagylók,
  - gombák,
  - hazai tenyésztett halak,
  - édesvízi kagylók.
- A dél-alföldi régió arzénszennyezett rétegvizének teljes arzénkoncentrációjának, valamint arzenit/arzenát specieszarányának meghatározása.
- A kérdés megválaszolása: „Vajon a tengeri kagylók arzenobetain-akkumulációja arányos-e a felvett arzén teljes mennyiségével?”.
- A tengeri kagylók magas arzenobetain-koncentrációjának ismeretében arzénspeciációs vizsgálatok elvégzése édesvízi eredetű kagylómintákban is, különös tekintettel a tio-arzénvegyületek esetleges jelenlétére.
- Gombák arzénspeciációs vizsgálataihoz alkalmazott extrakciós technikák hatásfokának összehasonlítása.
- Csiperkegomba (*Agaricus bisporus*) arzénfelhalmozásával kapcsolatos vizsgálatok.

- A hazai dél-alföldi régióban tenyésztett halak arzénmódosulat-eloszlásának feltérképezése két célcsoport (a termálvizekben tenyésztett afrikai harcsák, valamint a felszíni vizekben nevelt pontyok) alapján, az eredmények összevetése a tengeri halak jól ismert speciesz-eloszlásával.
- Az egyes részfeladatok analitikai minőségbiztosításának megoldása.

## 2. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

### 2.1 Munkám során alkalmazott anyagok, vegyszerek

Munkám során az alábbi vegyszereket és standard anyagokat alkalmaztam: ioncserélt víz,  $K_2HPO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $NH_4H_2PO_4$ , NaOH, hangyasav, sósav, piridin, ammónia, DDAB ionpároképző reagens, metanol,  $NaBH_4$  reagens,  $K_2S_2O_8$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2O_2$ , arzenát törzsoldat,  $As_2O_3$ ,  $CH_3AsO_3Na \times 6 H_2O$ ,  $(CH_3)_2AsO_2Na \times 3 H_2O$ , AC, AB, TMAP, TMAO, TETRA standard vegyületek, DOLT-2, DORM-2, NIST 2711 hitelesített referenciaanyagok, valamint BCR-710 referenciaanyag.

### 2.2 Eszközök, műszerek

Kísérleteimhez Christ Alpha 1-4 fagyasztva szárító berendezést, laboratóriumi darálót, házi készítésű teflonbombákat, Mutiwave 3000 mikrohullámú feltárót, HPA-S feltáró/hamvasztót, Milestone ultraCLAVE II feltárót, ICP-AES, ICP-TOF-MS és ICP-Q-MS készülékeket, Maxi Dry Lyo bepárlót, cellulóznitrát fecskendőszűrőt, HPLC-HG-AFS, HPLC-PO-HG-AFS, HPLC-ICP-Q-MS, HPLC-HG-ICP-Q-MS csatolt rendszereket, LiChrospher 100 RP-18 fordított fázisú kolonnát, Zorbax 300-SCX kationcserélő kolonnát, SupelCosil LC-SCX kationcserélő kolonnát, valamint Hamilton PRP-X100 anioncserélő kolonnát használtam.

### 2.3 Vizsgált minták

A doktori munkám során fejlesztett analitikai módszerekkel vízminták, tengeri kagylók (*Mytilus edulis*, *Mytilus galloprovincialis*), gombák (*Amanita muscaria*, *Agaricus bisporus*), halak (*Clarias gariepinus*, *Cyprinus carpio*), valamint édesvízi kagylók (*Unio sp.*, *Anadonta sp.*) arzénspeciációs elemzését végeztem el.

## 3. EREDMÉNYEK

### 3.1 Elválasztástechnikai módszerek fejlesztése arzénspeciációhoz

Doktori munkám során kromatográfias módszereket dolgoztam ki arzénvegyületek elválasztására és meghatározására, melyeket a későbbiekben – a rendelkezésemre álló műszerpark bővülésével – tovább

fejlesztettem. Kiindulási pontnak az irodalomban közölt ioncserés és ionpároképzős módszereket vettem alapul.

A kationos/protonálható arzénkomponensek elválasztását két kationcserélő kolonnával valósítottam meg. Az első esetben SuperCosil LC-SCX kolonnát használtam, mellyel AB és AC elválasztását 25 perc alatt pH = 2.0 mellett ionerősség gradienssel (ioncserélt víz – 300 mM piridin-formiát) oldottam meg. A későbbiekben bővült a meghatározandó kationos vegyületek köre, ezért egy újabb fejlesztésű kationcserés kolonna (Zorbax 300 SCX) segítségével 4 perc alatt pH = 2.6 mellett izokratikus módszerrel (20 mM piridin-formiát) valósítottam meg az oxo-glicerol cukor, AB, TMAO, TMAP, AC és TETRA módosulatok elválasztását és meghatározását.

Az anionos/deprotonálható módosulatok elválasztására mind ionpároképzéses, mind ioncserés kromatográfias módszert fejlesztettem. Ionpároképzés esetében álló fázisként LiChrospher 100 RP-18 LiChroCART szilikagél alapú fordított fázisú kolonnát használtam. A mozgó fázis  $10^{-5}$  M didodecildimetil-ammónium-bromid ionpároképző reagenst, 0.5 v/v% MeOH-t, valamint , 50 mM  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  puffert (pH = 6.0) tartalmazott. Ezzel a módszerrel az As(III), DMA, MA és As(V) vegyületek elválasztását valósítottam meg 7 perc alatt.

Munkám második felében a PRP-X100 szerves polimer alapú ioncserélő kromatográfias kolonnát használtam az As(III), DMA, MA, oxo-foszfát-arzenocukor, As(V), oxo-szulfonát és oxo-szulfát arzenocukrok meghatározására. Az elválasztást 15 perc alatt pH = 5.6 mellett, 20 mM pufferrel valósítottam meg.

### **3.2 Arzénspeciáció ivóvízmintákban**

A dél-alföldi régióban gyűjtött arzénszennyezett ivóvízminták esetében a módosulatarányból következtetni lehet a várható, felszín alatti arzénmobilizációs folyamatokra, másfelől az arzénmentesítési technológiák fejlesztésénél az As(III)/As(V) arány az arzénmentesítés mértékét meghatározó fontos mutató. Kísérletes munkámban As(III)/As(V) meghatározását végeztem el különböző ivóvízmintákon. A mintavételezést megelőzően kísérletet végeztem a minták tárolására vonatkozóan is: meghatároztam az optimális tárolási körülményt és időtartamot, mely alatt a mintavételezés pillanatában létező As(III)/As(V) arány szignifikánsan nem változott.

Megállapítottam, hogy minden minta esetében a teljesarzen-koncentráció szignifikánsan nagyobbak bizonyult, mint a jelenlegi határértékben foglaltak (10 ng/ml). Kimutattam, hogy a specieszek arányának megőrzése érdekében az analízist a mintavételt követően a lehető leggyorsabban el kell végezni, a mintákat az analízisig  $+4$  °C-on kell tárolni.



### **3.3 Arzénspeciáció tengeri kagylókban**

A tengeri kagylók képesek nagy mennyiségben arzént felhalmozni, a bennük található módosulatok közül a nem toxikus AB domináns előfordulása figyelhető meg. Doktori tevékenységem során a Velencei-öbölben valamint a Szardínia-sziget köré kihelyezett kagylóminták speciációs meghatározását végeztem el. Megvizsgáltam, hogy a teljesarzén-koncentráció és a módosulatmintázat között van-e összefüggés, toxikológiai értelemben véve nyújt-e extra információt a módosulatelemzés a teljes arzénmeghatározással szemben. Vajon általános érvényű az AB dominancia, vagy a módosulatok arányát befolyásolja a felvett arzénmennyiség? Feltételeztem, hogy nagyobb arzénakkumuláció mellett a kagyló (vagy a vele szimbiózisban élő mikroorganizmus) egy mennyiségen túl már „nem győzi” a toxikus anyag méregtelenítését, ezáltal azt eredeti (szervetlen) formában hagyja.

A bevezetésben feltett kérdésre az eredmények alapján a következő válaszok adhatók.

- (i) A kagylókban talált AB egyenes arányú összefüggést mutat a teljes arzén mennyiségével, míg az anionos komponensek esetében ez nem mondható el.
- (ii) Monitorozási szempontokból a teljesarzén-koncentráció megfelelő mértékben tükrözi a környezet arzénszennyeztségét, a speciációs eredmények által nem jutunk többletinformációhoz.
- (iii) Az AB dominancia kagylók esetében általános érvényű, és az arzénakkumuláció mértékével arányosan nő. Ezáltal a nagyobb mértékben arzénszennyezett területről származó kagylóminta nagyobb mennyiségű nem toxikus AB-t halmoz fel, miáltal nem jelent egészségügyi kockázatot a fogyasztó számára.

### **3.4 Gombaminták arzénspeciációs elemzése**

A kalapos gombák képesek nagy mennyiségben arzént akkumulálni. Mára már az is kiderült, hogy a gombák arzénspeciációs mintázata nagyon különböző lehet, de a legtöbb vadon élő faj főként szerves arzénmódosulatokat tartalmaz. Irodalmi közleményekben több, különböző extrakciós technikáról olvashatunk a kalapos gombák arzénspeciációs elemzése kapcsán. Kutatómunkám során összehasonlítottam néhány kinyerési technikát specieszösszetétel és kinyerési határfok szempontjából, valamint megvizsgáltam, hogy az arzén milyen mértékben és milyen formában dúsul fel a mesterségesen arzénszennyezett talajon termesztett csiperkében.

Megállapítottam, hogy az *Amanita muscaria* esetében alkalmazott tízféle extrakciós módszer határfoka között négy esetben szignifikáns különbség nem adódott, módosulatanalitikai célra ezen

technikák mindegyike alkalmas azt figyelembe véve, hogy a szervesetlen arzénvegyületek speciációs szempontból együtt kezelendők. Munkámban bizonyítást nyert, hogy a termesztett csiperke (*Agaricus bisporus*) az arzenáttal dúsított komposztból képes arzént felvenni, de azt a továbbiakban szignifikáns átalakítás nélkül, szervesetlen arzénmódosulat formájában raktározza.

### **3.5 Arzénspeciáció édesvízi környezetben I. – édesvízi halak**

A tengeri halakkal ellentétben az édesvízi halak arzénspeciációs irodalma nem számottevő, a publikált eredmények sem mutatnak egybehangzó képet a módosulatok eloszlásáról. Ennek ellenére a hazai adottságok (dél-alföldi arzénos rétegvizek) kiemelten indokoltá teszik a tenyésztett, valamint a szabadon élő halak arzénspeciációs vizsgálatát.

Munkám során arzénszennyezettséggel érintett dél-alföldi területen tenyésztett halak módosulatanalitikai vizsgálatát végeztem el. Eredményeim alapján bizonyítást nyert, hogy az édesvízi halak képesek a táplálék eredetű AB bioakkumulációjára. A felhalmozott arzén több, mint 90%-ban nem toxikus AB formájában jelent meg az afrikai harcsák izomszövetében. A pontyok arzénfelhalmozása nem jelentős (*ppb* nagyságrendű), arzénspeciációs mintázata pedig kevésbé ismert, hiszen csupán a felvett arzén 2–29%-át sikerült azonosítanom.

### **3.6 Arzénspeciáció édesvízi környezetben II. – édesvízi kagylók**

Az édesvízi halak esetében tapasztalt tengeri rokonaiktól nagyban különböző specieszmintázat, valamint extrakciós tulajdonságuk alapján érdemesnek tartottam az édesvízi környezet arzénspeciációs vizsgálatainak folytatását. Ismert, hogy az édesvízi kagylók használhatók környezetmonitorozási célokra, hiszen bizonyos szennyezők nagy mértékű akkumulációjára képesek. Ezen tulajdonságuknál fogva fontos kiemelni a táplálékláncban betöltött szerepüket, mely során a szennyezők viszonylag gyorsan átkerülhetnek a magasabb rendű élőlények szervezetébe, végül a halakat fogyasztó emberbe. Az édesvízi kagylók arzénspeciációs vizsgálata a halakéval összevetve egyszerűbb feladat, hiszen irodalmi adatok alapján arzénakkumulációs képességük *ppm* nagyságrendű (száraz anyagra számolva). Emiatt még a halakéhoz hasonló nagyon alacsony extrakciós hatások mellett is marad megbízhatóan számszerűsíthető arzénmennyiség.

Doktori munkámban a Dunából gyűjtött kagylókon végeztem arzénspeciációs analitikai vizsgálatokat. Eredményeim szerint a főleg AB-t tartalmazó tengeri kagylókhoz képest az általam vizsgált kagylók AB-t nem, vagy csak nyomokban tartalmaztak (egyik esetben sem nagyobb mennyiségben, mint a módosulatok összegének 4.4%-a). A tengeri kagylókhoz képest szintén eltérés,

hogyan az oxo-glicerol-cukor és az oxo-foszfát-cukor vegyületek a legnagyobb mennyiségben azonosított arzénkomponensek édesvízi kagylókban: a komponensek egyenként átlagosan 30-30%-át alkották az oszlopról eluálódó arzénmódosulatok összegének. Munkámban először mutattam ki tio-arzenocukor komponenseket nem elhanyagolható mértékben a kagylók extraktumaiban: az oszlopot elhagyó arzénmennyiség 6-16%-a tio-glicerol-arzenocukor, 10-22%-a tio-foszfát-arzenocukor volt. Ezen módosulatok jelenlétére eddig édesvízi kagylókban még nem derült fény. Ennek oka feltételezhetően a komponensek erős kötődése a kromatográfiás álló fázishoz, valamint az irodalomban ismertett instabilitás, mely szerint a tio-módosulatok könnyen, rövid idő alatt oxo-analógokká alakulnak.

#### 4. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK (TÉZISEK)

1. Arzénspeciációs kromatográfiás módszereket fejlesztettem arzénmódosulatok szelektív meghatározására. A módszerek segítségével As(III), As(V), DMA, MA, oxo-glicerol-, oxo-foszfát-, oxo-szulfonát-, oxo-szulfát-, tio-glicerol-, tio-foszfát-arzenocukrok, TMAP, AB, TMAO, AC, TETRA módosulatok elválasztása és számszerűsítése lehetséges.

Megállapítottam, hogy HPLC-HG-AFS csatolt műszeregyüttes alkalmazása esetén  $\text{NH}_4$ -ion alkalmazása ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  formában) a mozgó fázisban előnyösebb, mint a Na vagy a K ionoké ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  és  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  formában), mert jobb jel/zaj arányt biztosít, mint az utóbbiak.

2. Arzénspeciációs elemzést végeztem 15 dél-alföldi kútból gyűjtött ivóvízmintákon. Megállapítottam, hogy minden minta esetében a teljes arzénkoncentráció szignifikánsan nagyobbak bizonyult, mint a jelenlegi magyar határérték (10 ng As /ml). Meghatároztam a vízmintákban található As(III)/As(V) módosulatok arányát, mely hasznos lehet a későbbi kutatások számára a vizek redoxiállapotának jellemzésére mint geokémiai indikátor, és fontos adat az eltérő adszorpciós képesség miatt az arzénmentesítési technológiák számára. Bizonyítottam, hogy a specieszek arányának megőrzése érdekében az analízist a mintavételt követően egy napon belül el kell végezni, a mintákat az analízisig sötét helyen,  $+4\text{ }^\circ\text{C}$ -on kell tárolni.
3. Kimutattam, hogy a Szardínia sziget körül és a Velencei öbölben gyűjtött kagylóminták 7.5-30 mg/kg mennyiségben tartalmaznak arzént, de a felhalmozott módosulatok több, mint 90%-a AB, mely nem toxikus arzénvegyület. Megállapítottam, hogy a nagyobb mennyiségben felvett arzén nem jelenti a nagyobb toxicitású anionos módosulatok felhalmozódását. Ezzel szemben nagyobb arzénakkumuláció esetében nagyobb mennyiségű nem toxikus AB-t detektáltam.
4. Megállapítottam, hogy a vadon élő őzlábgomba (*Amanita muscaria*) arzénspeciációs vizsgálatához alkalmazott tízféle extrakciós módszer határfoka között négy esetben szignifikáns különbség nincs, a célra leginkább a vizes extrakciós technika – viszonylagos egyszerűsége miatt – javasolt. Bizonyítottam, hogy a természetett csiperke (*Agaricus bisporus*) az arsenáttal dúsított komposztból képes arzént felvenni, de azt a továbbiakban átalakítás nélkül, szervesen arzénmódosulat formájában raktározza.
5. Megállapítottam, hogy bár a természetes vizű hazai halastavakban a tengerrel azonos nagyságrendű arzénmennyiség detektálható (1–2 ng/ml), a tavakban gyűjtött pontyminták teljesarzen-koncentrációja a tengeri halakkal ellentétben két nagyságrenddel kisebb. Speciációs vizsgálatok során a halakban  $<11\text{ }\mu\text{g/kg}$  mennyiségben azonosítottam szervesen, mono- és dimetilált arzénmódosulatokat. Bizonyítottam, hogy az afrikai harsa tenyésztésére használt hazai

termálkutak a dél-alföldi régióban geokémiai eredetű arzénnel erősen szennyezettek. A termálvizekben tenyésztett harcsák nagy koncentrációban tartalmaztak arzént (2510–4720 µg/kg), de ezen arzénmennyiség 96%-ban arzenobetain. Kimutattam, hogy a harcsákban talált nagy mennyiségű arzenobetain az etetésre használt tápból ered.

6. Megállapítottam, hogy a dunai kagylóminták a tengeri kagylókkal azonos mértékben képesek arzént akkumulálni. Ezen édesvízi minták a tengeri kagylókkal ellentétben arzenobetaint nem vagy csak nagyon kis mennyiségben tartalmaznak, a domináns arzénmódosulatok az arzenocukrok. Új, eddig még csak tengeri szervezetekben detektált tio-arzén – tio-glicerol- és tio-foszfát-arzenocukor – módosulatokat mutattam ki a vizsgált édesvízi eredetű kagylókban.
7. Bemutattam a mérés minőségbiztosításának (belső standard alkalmazása, CRM-ek, külső-belső kalibrációk, anyagmérleg készítése, 'sodródás' nyomonkövetése) fontosságát a speciációs analitika területén. Megállapítottam, hogy a munkám során erre a célra használt technikák alkalmasak a gyakorlati arzénspeciáció minőségének biztosítására.

## 5. PUBLIKÁCIÓS LISTA

### Hazai közlemények

#### Konferencia kiadvány

1. **SÖRÖS CS**, IPOLYI I., DERNOVICS M., FODOR P., Arzénspeciáció a gyakorlatban, 45. Magyar Spektrokémia Vándorgyűlés, Siófok, 2002. 07. 01- 07. 03., 24-28. o. – előadás
2. **SÖRÖS CSILLA**, RÁCZ LÁSZLÓ, SCHÄFFER RICHÁRD, NÉMETH LAJOS, DERNOVICS MIHÁLY, FODOR PÉTER, Extrakciós technikák összehasonlítása gombaminták arzénmódosulatainak meghatározásában, 46. Magyar Spektrokémia Vándorgyűlés, Szeged, 2003. 06. 30 - 07. 02., 47-52. o. – előadás
3. DERNOVICS MIHÁLY, BODÓ ERZSÉBET TÜNDE, STEFÁNKA ZSOLT, **SÖRÖS CSILLA**, FODOR PÉTER, Szelén módosulatanalitikai laboratóriumi referenciaanyag (LRM) készítése és vizsgálata, 46. Magyar Spektrokémia Vándorgyűlés, Szeged, 2003. 06. 30 - 07. 02., 114-116. o. – előadás
4. SCHÄFFER RICHÁRD, **SÖRÖS CSILLA**, FODOR PÉTER, Dunai kagylók arzénspeciációs vizsgálata, 47. Magyar Spektrokémia Vándorgyűlés, Analitikai Vegyészkonferencia Bioanalitika 2004 szimpózium 2004. 06. 30 - 07. 02., Balatonföldvár, 164-168. o. – előadás
5. **CSILLA SÖRÖS**, RICHARD SCHAFFER, ZSUZSANNA JÓKAINÉ SZATURA, LÁSZLÓ ABRANKÓ, MÁRTA ÜVEGES, MIHÁLY DERNOVICS, PÉTER FODOR, The role of arsenic, tin and mercury speciation in food related samples in Hungary, 2<sup>nd</sup> Central European Congress of Food, Budapest, 2004. 04. 26-28., 201. o. – poszter

## Külföldi közlemények

### Szakmai folyóirat

1. ERZSÉBET TÜNDE BODÓ, ZSOLT STEFÁNKA, ILDIKÓ IPOLYI, **CSILLA SÖRÖS**, MIHÁLY DERNOVICS AND PÉTER FODOR, 2003. Preparation, homogeneity and stability studies of a candidate LRM for Se speciation, *Anal. Bioanal. Chem.*, 377, 32–38.
2. **CS. SÖRÖS**, T. E. BODÓ, P. FODOR, R. MORABITO, 2004. The potential of arsenic speciation in molluscs for environmental monitoring. *Anal. Bioanal. Chem.*, 377, 25-31.
3. **CS. SOEROES**, N. KIENZL, I. IPOLYI, M. DERNOVICS, P. FODOR, D. KUEHNELT, 2005. Arsenic uptake and arsenic compounds in cultivated *Agaricus bisporus*, *Food Control*, 16, 459-464.
4. ERNST SCHMEISSER, REINGARD RAML, KEVIN A. FRANCESCONI, DORIS KUEHNELT, ANNA-LENA LINDBERG, **CSILLA SÖRÖS** and WALTER GOESSLER, 2004. Thio arsenosugars identified as natural constituents of mussels by liquid chromatography-mass spectroscopy, *Chem. Commun.*, 1824-1825.
5. **CSILLA SOEROES**, WALTER GOESSLER, KEVIN A. FRANCESCONI, ERNST SCHMEISSER, REINGARD RAML, NORBERT KIENZL, MARKUS KAHN, PETER FODOR AND DORIS KUEHNELT, 2005. Thio arsenosugars in freshwater mussels from the Danube in Hungary, *Journal of Environmental Monitoring*, 7, 688-692.
6. R. SCHAEFFER, **CS. SOEROES**, I. IPOLYI, P. FODOR, N. S. THOMAIDIS, Determination of arsenic species in seafood samples from the Aegean Sea by HPLC-(PO)-HG-AFS, *Anal. Chim Acta*, 547, 109-118.
7. **CS. SOEROES**, W. GOESSLER, K. A. FRANCESCONI, N. KIENZL, R. SCHAEFFER, P. FODOR, D. KUEHNELT, 2005. Arsenic speciation in farmed Hungarian freshwater fish, *J. Agric. Food Chem.*, 53, 9238-9243.

### Konferencia kiadvány

1. IPOLYI, S. SPOSATO, F. DI ROSA, P. MASSANISSO, **CS. SÖRÖS**, T.E.BODÓ, P. FODOR, R. MORABITO, Determination of mercury, arsenic and tin species in mussels from Sardinia island (Italy), 3<sup>rd</sup> Aegean Analytical Chemistry Days, Polihnitos, Lesvos, Görögország, 2002. 09. 29 - 10. 03., 14. o. – poszter
2. RICHARD SCHAEFFER, **CSILLA SOEROES**, ILDIKÓ IPOLYI, PETER FODOR and NIKOLAOS S. THOMAIDIS, Determination of arsenic species in seafood from Greece by HPLC-(UV)-HG-AFS, 4<sup>th</sup> Aegean Analytical Chemistry Days, Kuşadası, Aydın, Törökország, 2004. 09. 29 – 10. 03., 20. o. – poszter
3. IPOLYI, **CS. SÖRÖS**, P. FODOR, The challenge of the new EU drinking water regulation and natural arsenic contamination of drinking water reserves in Hungary, Arsenic speciation workshop, Gent, Belgium, 2002. 09. 12-13., 31. o. – előadás
4. FODOR, P., BODÓ, E. T., **SÖRÖS, CS.**, IPOLYI, I., SPOSATO, S., DI ROSA, F., MASSANISSO, P., MORABITO, R., Speciation of arsenic, mercury and tin in mussels from Sardinia Island (Italy) and the limits of speciation as routine analytical tool, 2003 European Winter Conference On Plasma Spectrochemistry, Garmisch-Partenkirchen, Németország, 2003. 01. 12-17., O 10 szekció – poszter
5. **CSILLA SOEROES**, RICHARD SCHAEFFER, ILDIKÓ IPOLYI, PETER FODOR, NORBERT KIENZL, ERNST SCHMEISSER, WALTER GOESSLER, Arsenic speciation in freshwater mussels, Third International Conference in Trace element Speciation in Biomedical, Nutritional and Environmental Sciences, Munich-Neuherberg, Németország, 2004. 05. 10-13., 56. o. – poszter
6. ERNST SCHMEISSER, REINGARD RAML, KEVIN A. FRANCESCONI, DORIS KUEHNELT, ANNA-LENA LINDBERG, **CSILLA SÖRÖS** and WALTER GOESSLER, Thio arsenosugars identified as natural constituents of mussels by liquid chromatography-mass spectroscopy, Third International Conference in Trace element Speciation in Biomedical, Nutritional and Environmental Sciences, Munich-Neuherberg, Németország, 2004. 05. 10-13., 1. o. – poszter

7. RICHARD SCHAFFER, CSILLA SÖRÖS, PÉTER FODOR, Comparative measurement of arsenic in marine and freshwater mussels, Plymouth University, UK, 12th BNASS, 2004. 07. 12-14., 70. o. – poszter