

**TOXIKUS ÉS POTENCIÁLISAN TOXIKUS
ALKOTÓK KÖRNYEZETI RENDSZEREKBEŒ ÉS
ÉLELMISZEREKBEŒ**

MTA doktori értekezés tézisei

Mihucz Viktor Gábor
Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Kémiai Intézet

2020

1. Irodalmi áttekintés

1.1. Az arzén környezeti rendszerekben, élelmiszerekben és alternatív gyógyászati készítményekben

Az arzén (As) az élő szervezetekre nézve rendkívül mérgező félfém, és a talajban mind geogén, mind antropogén tevékenység következtében akár extrém (pl. 250 g/kg) koncentrációban [1] is előfordulhat. Toxicitása a vegyértékétől és kémiai környezetétől függ. Az As számos talajtípusban jelen van 0,1 – 40 mg/kg koncentrációban. Legfontosabb ásványa az arsenopirit (FeAsS), de lényeges még a realgár (α -As₄S₄) és az auripigment (As₂S₃) is. Talajban az As hozzáférhetőségét főleg a vas kémiaja határozza meg. Talajokban és a felszín alatti vizekben a hidrogénarzenátion [iAs(V)] dominál, míg az arzenit [iAs(III)] anaerob körülmények között fordul inkább elő. A szervesetlen As-specieszek (iAs) a talajokban mikrobiális aktivitás következtében metiléződnek [2]. Az antropogén As-szennyezés eljuthat a víztartó rétegekbe és a geotermikus vizekbe is [2]. A leggyakrabban oxoanion formájában előforduló As-t azonban nem könnyű stabilizálni a talajban, mivel a növényi adszorbensek kationcserélő kapacitással rendelkeznek. A környezeti szempontból széles pH-tartományban elektromosan semleges iAs(III)-speciest az aktív szenek (AC) nagyobb mértékben stabilizálhatják pl. hidrogénkötések kialakításával, ugyanakkor számolni kell az iAs(III) → iAs(V) oxidációval is.

A felszín alatti vizek As koncentrációja természetes körülmények között is igen széles határok között változik (0,1-5000 µg/dm³) [2]. A nagy As-koncentrációjú vizek világszerte mintegy 200 millió ember ivóvízellátását érintik hátrányosan [2]. Európában főleg hazánk dél-keleti részén találhatók As-nel szennyezett rétegvizek. Az As vízből történő eltávolítására kémiai oxidációt, együttes kiválást, adszorpciót, ioncserét, fordított ozmózist és membránszűrést alkalmaznak [3]. A technológiák mindegyike iAs(V) formára hatékonyabb, amennyiben iAs(III) is jelen van a mintákban, oxidációs lépést is be kell beiktatni [3].

Mivel az As toxicitása jelentős mértékben függ a kémiai formájától, célszerű nemcsak a mintákban előforduló As összkoncentrációját, hanem egyes specieszeinek mennyiségi meghatározását is elvégezni. Az elem-speciáció egyik sarkalatos pontja megakadályozni a specieszek egymásba való átalakulását a mintavétel és elemzés során. Ezirányú jelentős erőfeszítéseket főleg vizek As-speciációjánál tapasztalhatók. A szervesetlen As-specieszek elválasztása a mintavétel helyszínén sikeresen végrehajtható erős anioncserélő (SAX) gyantával töltött szilárd fázisú extrakciós (SPE) patronok felhasználásával [4-8].

Az As növényekben való előfordulásának vonatkozásában a Kínában őshonos páfrány (*Pteris Vittata* L.) volt az első növény, amelyről megállapították, hogy As hiperakkumulációjára képes (>20 g/kg szárazanyag-tömeg). Az As-t nagyobb mennyiségben a rizs (*Oryza sativa* L.) is fel tudja venni [9]. Az As elsősorban a növények gyökereiben található (15-75×) [10,11]. Az As túlnyomó része a gyökér apoplastikus terében lokalizálódik [12]. A felvett iAs(V)-speciest a növények mind a gyökérben, mind a hajtásban főleg As(III)-trisz-tiolát komplexek formájában tárolják [13]. Ez alól kivételt képez a már említett *P. vittata*, azonban még e páfrány levélcsúcsában is iAs(III)-speciest mutattak ki [14].

Az As-nel szennyezett ivóvíznek nem kitétt lakosság esetében a táplálkozás az iAs-bevitel legjelentősebb forrása [15]. Észak-Amerikában a szárazföldi élelmiszerek fogyasztásával a szervezetbe kerülő As 21–40%-a szervesetlen eredetű [16].

A rizsben főleg iAs(III), iAs(V), dimetil-arzinsav [DMA(V)] és monometil-arzonsav [MMA(V)] specicszek fordulnak elő [9,17,18]. Az As specicszeinek meghatározásához a kromatográfiás elválasztást megelőzően a rizst oldószeres vagy enzimatikus extrakciónak kell alávetni. Az enzimatikus extrakciós eljárások legnagyobb hátránya a nagy időigényük, ami az As-specicszek egymásba való átalakulását eredményezheti [19]. Enzimatikus hidrolizissal összekapcsolt fókuszált ultrahangos kezelést sikeresen alkalmaztak már As specicszek rizsszemekből történő extrakciójára [18]. Arzénnel szennyezett ivóvízből a rizsszemek képesek az As felvételére főzés közben [20].

A szülés utáni első néhány napban az anya fehérvjében gazdag és antitesteket is tartalmazó kolosztrumot termel, ami fokozatosan érett tejje alakul át. Az anyatej potenciális szervetlen szennyezői (pl. As, Cd, Hg, Pb) a szoptatással átadódnak az újszülöttnak, befolyásolva ezzel a testi és az idegrendszeri fejlődését. Magyarországon utoljára Parr és *mtsai*. 1991-ben közzétett tanulmánya szolgált támpontként anyatejminták elemtartalmára vonatkozóan [21]. Az As, Hg és Pb medián értékei a magyar anyatejmintákban 1991-ben rendre $0,24 \pm 0,02 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ($n = 11$), $1,43 \pm 0,16 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ($n = 71$), $14,9 \pm 0,9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ($n = 68$) voltak [21].

A WHO szerint komplementer és alternatív gyógyászat (CAM) kategóriájába tartoznak többek között a kínai hagyományos orvoslás, az indiai eredetű Ájurvéda, a tamil *siddha*, a perzsa - arab *unani* és a homeopátia is. Ezek közül az Ájurvédát népszerűségben csak a hagyományos kínai orvoslás előzi meg. A fő különbség e két rendszer között, hogy az ájurvédikus készítmények nemcsak gyógynövényeket, hanem ásványi anyagokat és elemi állapotú elemeket is (pl. Hg, kén) tartalmazhatnak. Az ájurvédikus készítmények előállításához használt fémek közül a Hg bír elsődleges jelentőséggel. Az ásványi anyagok közül az As-tartalmúak mint pl. a realgár ($\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$) és az auripigment (As_2S_3) számítanak gyakori adalékanyagoknak. Interneten beszerzett 193 ájurvédikus készítmény elemanalízisével megállapították, hogy a termékek 21%-ában volt Pb, Hg vagy As kimutatható. A vizsgált termékekben említett toxikus elemek előfordulási gyakoriságának sorrendje: $\text{Pb} > \text{Hg} > \text{As}$ [22]. Hollandiában összesen 292, az Ájurvédában, a hagyományos kínai és tibeti orvoslásban használt növényi készítmények 64%-ában lehetett ezeket az elemeket kimutatni. Huszonhat terméknel a becsült heti As-bevitel 0,53 és 427 mg-nak adódott [23]. Az Európai Unióban az ájurvédikus készítményeket a 2002/46/EK irányelve az étrendkiegészítők csoportjába sorolja, amelyekre így nem vonatkoznak olyan szigorú klinikai bevizsgálási kötelezettségek, mint a gyógyszerkészítményekre. Azonban a készítményekben meghatározott elemek összmenyiségének csak egy része tud a szervezetben felszívódni. Egy adott alkotó biológiai hozzáférhetőségének becslésére *in vitro* kísérletekre kell támaszkodni. Számos *in vitro* eljárást dolgoztak ki az emberi emésztési folyamat hatásainak szimulálására [24].

1.2. Fitoremediáció nehézfémekkel szennyezett talajokban

A toxikus elemekkel szennyezett talajok kármentesítése manapság is nagy jelentőséggel bíró összetett feladat, mivel a toxikus alkotókat nem lehet könnyen eltávolítani a szennyezett talajokból. Az immobilizálás célja nemcsak a toxikus elemek mobilitásának minimalizálása, hanem a talaj szerkezetének és termőképességének egyidejű megőrzése. A nehézfémek stabilizálására leggyakrabban használt anyagok ásványok vagy azok melléktermékei [25-29], illetve szerves anyagok. Egyre nagyobb igény merül fel a növények számára hozzáférhető kémiai elemek mennyiségének becslésére, mivel a kémiai stabilizáció és a fitostabilizáció együttes alkalmazásával toxikus elemekkel

diffúz módon szennyezett talajok kármentesítése hatékonyabbá tehető. Ugyanakkor előnyös lenne a növények növekedését nehézfémek jelenlétében is biztosítani. A növényi Fe-hiány főleg olyan talajjellemzőktől függ, mint a pH, a mésztartalom, a redoxi potenciál, a kémiai összetétel, illetve kelátképzők jelenléte. A tápoldatos növénynevelés kontrollált körülményeket biztosít, alkalmazásával a növények nevelési és kezelési idejét lehet jelentősen csökkenteni. A Fe(III) hidrolízise miatt tápoldatokban végzett növénynevelési kísérleteknél Fe(III)-kelátkomplexeket alkalmaznak a növények Fe ellátására. Uborkanövényeket vizsgálva Lucena és Chaney [30] megállapította, hogy az Fe koncentrációja megnövekedett a xilémnedvben kevésbé stabil Fe(III)-kelátorok alkalmazásakor. A Pb-felvétel lucernában (*Medicago sativa* L.) szignifikánsan növekedett EDTA és növényi hormonok (gibberellinsav, indol-ecetsav és kinetin) különböző koncentrációjú elegyében a kontrollnövényekhez képest [31,32]. A rövid idő alatt nagy mennyiségű biomasszát termelő, és a felszín feletti részekben nehézfémeket felhalmozó növények ideálisak fitoremediációhoz. Eddig főleg a nyír- (*Betulaceae*), a nyár- és a fűzfa (*Salicaceae*), valamint a kultúrnövények közül a kukorica (*Zea*) és a napraforgó (*Heliantheae*) Cd, Zn és Pb fitoextrakciós képességét vizsgálták [33-37].

1.3. Kis viszkozitású folyékony élelmiszerek potenciálisan toxikus alkotói

A polietilén-tereftaláttól (PET) készült műanyagpalackok használatát a múlt század végén vezették be. Az antimon-trioxid előnyös polikondenzációs katalizátor a PET előállításához megfelelő katalitikus aktivitása, színe és költséghatékonyasága miatt [38]. A forgalomba hozott PET-gyanta Sb koncentrációja 190 és 300 mg/kg között ingadozik [38]. Mivel a PET gyártásához alkalmazott vegyületek toxikusak, illetve a gyártás során toxikus vegyületek is keletkeznek, amelyek az élelmiszerekkel érintkezésbe lépve kioldódnak, a termékben visszamaradó mennyiségeiket a 2011/10/EK rendelet szabályozza. A PET-palackban forgalmazott ásványvizek Sb-koncentrációi függenek a víz pH-értékétől [39,40], a tárolási időtől [41-44], a hőmérséklettől [43], valamint a napfénynek való kitettségétől [43].

A PET-palack anyagában és a palackozott vízben kimutatott ftalátok szerkezetileg az ósztrogénre hasonlító lipofil vegyületek [45-49]. A ftalátok nem kötődnek kémiaiilag a polimerláncokhoz, ezért könnyen kioldódhatnak [50-52]. A PET-palackokban forgalmazott ásványvizek ftalátkoncentrációi függenek a víz pH-értékétől [53], a tárolási időtől [54,55] a hőmérséklettől [56,57], valamint a napfénynek való kitettségétől [56,58]. A PET-palackokból kioldódó ftalátok mennyiségi meghatározására az utóbbi 10 évben alkalmazott mintaelőkészítési eljárásokat Salazar-Beltrán és *mtsai*. gyűjtötték össze [59]. A ftalátok mennyiségi meghatározására leggyakrabban valamilyen kapcsolt elválasztástechnikai eljárást alkalmaznak [gázkromatográfia – tömspektrometria (GC-MS), illetve nagyhatékonyaságú folyadékromatográfia (HPLC)-UV, LC-MS]) [59]. A nem kromatográfias megoldások közül az elektrokémiai szenzoros és antigén-antitest kölcsönhatáson alapuló eljárások terjedtek el [59].

A bortermelés nagy gazdasági haszonnal jár, ugyanakkor hamisítása (pl. hamis címkézés, tiltott adalékanyagok hozzáadása, borpancsolás) komoly gazdasági károkat okoz. A jelenleg élelmiszerekre érvényben lévő ide vonatkozó jogszabályok nem írják elő a bor eredetének vizsgálatát, és a bor derítésének körülményeit sem szabályozzák. Ezért a borok eredetének meghatározásánál nagy igény merül fel matematikai statisztikai módszerekkel alátámasztott ujjlenyomatmarkerek

azonosítására. Ebben a legnagyobb kihívás a bormintákban található elemek vagy vegyületek azon csoportjának reprezentatív kiválasztása, amely ideális esetben csak a talaj összetételétől függ, de nem a borellállítási technológiájától vagy a tárolási körülményektől. Főleg újborokat szokás derítéssel tisztítani, hogy minél hamarabb kereskedelmi forgalomba hozhatók legyenek. Derítésre leggyakrabban ásványokat (pl. bentonit), fehérjéket (zselatin, albumin, kazein), hexaciano-ferrát(II) káliumsóját (sárgavérűség) alkalmaznak. A ritkaföldfémek (REE) és egyéb kémiai elemek pl. a bentonitokkal végzett derítés során kerülhetnek a borba [60]. Szakirodalmi adatok szerint eddig főleg illékony szerves vegyületeket pl. antocianinokat [61] alkalmaztak ujjenyomatként. A talaj összetételével való közvetlen kapcsolata miatt azonban a fémionok tűnnek a legmegfelelőbbek a földrajzi eredet alapján történő differenciáláshoz [62,63].

1.4. Beltéri levegőminőség jellemzése PM_{2.5} aeroszolfrakció vizsgálatával

A globális felmelegedés és az egyre növekvő energiaigény csökkent légcserével jellemzett ún. energiatakarékos épületek kialakításához vezetett. Tekintettel arra, hogy a XXI. századi ember ideje jelentős részét ilyen zárt terekben tölti, a beltéri levegő minőségének vizsgálata ezekben a mikrokörnyezetekben kiemelkedően fontos. Az elmúlt másfél évtizedben a 2,5 µm-nél kisebb aerodinamikai átmérőjű légköri aeroszolrészecskék (PM_{2.5}) egészségkárosító hatásainak megértését célzó kémiai vizsgálatok száma jelentősen megnőtt [64-69]. E részecskék elsősorban primer (pl. biomassa égetésével keletkező) és másodlagos eredetű, a PM_{2.5}-frakció tömegének akár 50%-át is kitevő hidrofób vagy hidrofíl szerves makromolekulákból, és elemi szénből (EC), szulfát-, nitrát- és ammóniumionokból, valamint fémvegyületekből állnak. Nem tudni pontosan, hogy a PM_{2.5} mely alkotóelemei felelnek elsősorban a káros egészségügyi hatásokért. A részecskék toxicitását mind kémiai összetételüknek, mind méretüknek tulajdonítják. A PM_{2.5} toxicitása oxidatív stresszben mutatkozik meg. A reaktív oxigén-specieszek (ROS) közvetlenül PM-hez kötve kerülhetnek az emberi szervezetbe, vagy *in vivo* keletkeznek a belélegzett PM alkotói által katalizált, sejtekben lejátszódó redoxi reakciókban [70]. A PM oxidációs potenciálja (OP) eltérő érzékenységu acelluláris és *in vitro* celluláris vizsgálatokkal becsülhető meg. A legelterjedtebb acelluláris eljárások közé tartozik az i) elektron paramágneses rezonancia (EPR) mérések 5,5-dimetil-pirolin-N-oxiddal, amely csapdázza a hidrogén-peroxid jelenlétében képződött hidroxilgyököket [71], ii) szaloptikás miniatűrített UV-Vis spektrometriai mérés a profluoreszcens nitroxidszondára végzett mintavételt követően [72] és iii) antioxidánsok fogyásának meghatározása. Az antioxidáns fogyásának meghatározásán alapuló módszerek nem biológiai közeghez adagolt antioxidánsokat [pl. ditiotreitolt, aszkorbinsav (AA) és redukált glutation (GSH)] alkalmaznak. *In vitro* celluláris vizsgálatok során a PM-mintákban közvetlenül kitett élő sejtekben (pl. makrofágok) keletkező ROS-alkotókat határozzák meg fluoreszcens próbákkal.

2. Célkitűzések

Kutatómunkám során célul tűztem ki különböző környezeti [talaj, (ásvány)vizek, légköri aeroszol] és biológiai (haszonnövények, alap és feldolgozott élelmiszerek, borok) anyagrendszerek, illetve étrend-kiegészítőként is forgalmazott komplementer és

alternatív gyógyászati termékek jellemzését toxikus, illetve potenciálisan toxikus alkotók vonatkozásában különös tekintettel As és annak specicseszire.

A kitűzött cél eléréséhez a következő megoldandó feladatokat határoztam meg:

1. Az arzénát mobilitásának befolyásolása talajban biomassza eredetű hulladékból előállított adalékanyaggal; **2.** Hazai rétegvizeink As-tartalmának hatása növények fejlődésére és ivóvíz előállításra; **3.** Arzéntartalmú geotermikus víz hasznosíthatóságának megállapítása; **4.** Konyhatechnológiai eljárás hatása élelmiszerek toxikus elemtartalmának változtatására; **5.** Élelmiszerek feldolgozásához használt víz As-tartalmának befolyása a termék minőségére; **6.** Anyatejben előforduló szerves szennyezők befolyása e táplálék minőségére; **7.** Az As biológiai hozzáférhetőségének becslése alternatív gyógyászati készítményekből; **8.** Fitoremediációs potenciállal rendelkező növények vasellátottságának biztosítása nehézfémionok jelenlétében; **9.** Ásványvizek csomagolástechnikai eredetű szennyezőinek hatása a termékek minőségére; **10.** Bortehnológiai eljárás befolyása a boreredet megállapítására; **11.** Városi aeroszol finom frakcióját jellemző oxidatív potenciál vizsgálata.

3. Anyag és módszer

3.1. Az arzénát mobilitásának csökkentése talajokban: Az iAs(V)-specicseszal végzett talajkezeléshez savas (pH=5) homokos talajt alkalmaztam. Az AC-féleségeket örölt mogoróhéjából tömény kénsavas szenesítéssel állítottam elő. Az elkészített AC-féleségeket további salétomsavas kezelésnek, illetve szilikáttal való kompozitképzésnek vettem alá. A kompozitképződést, illetve az As AC-hez való kötődését Fourier-transzformációs infravörös (FT-IR) spektroszkópiával vizsgáltam csillapított totál-reflexiók (ATR) üzemmódban. Az oldatfázisból végzett adszorpciós vizsgálatokhoz a Langmuir-, illetve a Freundlich-féle modell alkalmazhatóságát vizsgáltam. Az As talajból való extrakciójához két lépésből (ecetsavas, illetve hidroxil-ammin-hidrokloridos) álló módosított BCR-féle talajkioldási eljárást alkalmaztam. A kiindulási mintákat, valamint az extrakciós maradékokat mikrohullámmal (MW)-mal támogatott királyvizes feltárással tártam fel. Az elemanalízishez kettős fókuszálású induktív csatolású plazma tömegspektrometriai (ICP-SF-MS)- és totál-reflexiók röntgenfluoreszcens (TXRF)-spektrometriai módszert alkalmaztam.

3.2. Arzénspecicsáció különböző vízmátrixokban: A különböző vízmátrixokban előforduló As-specicseszek helyszíni elválasztását a Le és *mtsai*. által leírt SPE-patronba SAX-gyantán [5] valósítottam meg.

3.2.1. Észak-Alföldi geotermikus víz vizsgálata: Köröm településen fűrt termálvízkútból közvetlenül a kútfnél elhelyezkedő elsődleges kifolyónál, illetve a kútfejtől mintegy 5 m-re elhelyezkedő másodlagos kifolyó vezetékben vettem mintákat. A minták aniontartalmát ionkromatográfiás (IC) készülékkel határoztam meg anioncserélő oszlopot alkalmazva. A minták As-tartalmát folytonos spektrumú primer sugárforrásként Xe-ivlámpát alkalmazó grafitkemencés atomabszorpciós (HR-CS-GFAAS)-spektrométerrel határoztam meg. A geotermikus minták nyomelemzéséhez ICP-SF-MS-készüléket használtam.

3.2.2. Közutakból mintavételezett vizek vizsgálata: Vízmintákat (n = 23) 2011 őszén közutakból Bács-Kiskun, Békés, Csongrád, valamint Pest megye különböző településein vettem a Magyar Bányászati és Földtani Szolgálat As összkoncentrációjára kifogásolt vízminőségű kutakra vonatkozó nyilvántartása felhasználásával. A Pest megyében található három település közútjaiból a mintavételezést 2016 júniusában megismételtem. A minták elemzéséhez ICP-SF-MS-készüléket használtam.

3.2.3. Dél-alföldi vízművekből mintavételezett vizek vizsgálata: A vízmintákat négy, Bács-Kiskun megyei településen, vízművekben vettem. A változatos vízkezelési lépések magukban foglaltak CH_4 -eltávolítást levegőztetéssel, oxidációt kálium-permanganáttal és flokkulációt Fe(III)-szulfáttal, kvarchomokon történő szűrést, klórozást és AC-n történő szűrést. A vízkezelések során vett mintákat HR-CS-GFAAS- és TXRF-méréstechnikákkal is meglemezttem.

3.3. Uborkanövényekkel végzett As-speciációs vizsgálatok: A módosított összetételű Hoagland-tápoldatban nevelt uborkanövények (*Cucumis sativus* L.) két hétig $150 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ iAs(III)- vagy iAs(V)-speciesszt tartalmazó tápoldatos kezelést kaptak. Az As összkoncentrációjának meghatározásához ICP-SF-MS-készüléket használtam reagensáramban végzett injektálási technikát alkalmazva. Az uborkanövények xilémnedvének As-speciációjához HPLC-ICP-MS-módszert alkalmaztam. Az As-tartalmú tápoldatokat és xilémnedveket élközeli röntgenabszorpciós spektroszkópiái (XANES) mérésekkel is vizsgáltam. A gyökerek speciációs vizsgálatánál $2 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ koncentrációjú iAs(III)-speciesszel kezelt uborkanövényeket tanulmányoztam. A fagyasztva szárított növényeket $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -oldattal (pH=5,6) extraháltam. A kromatográfias elválasztást túlnyomásos rétegekromatográf alkalmazásával végeztem poliéter-imidbevonatú vékonyrétegekromatográfias (VRK)-lemezeken. Az *off-line* VRK – lézer-ablációs induktív csatolású plazma ütközési cellás tömegspektrometriai (LA-ICP-DRC-MS) módszerrel végzett As-speciációs vizsgálatokhoz ArF excimer típusú lézert alkalmaztam. Ütközési gázként H_2 szolgált.

3.4. Rizsvizsgálatok: Két fehér és egy barna rizsminta őrlését követően azok As-össztartalmának meghatározását ICP-SF-MS-módszerrel végeztem. Az örölt minták egy részét MW-mal támogatott savas feltárásnak vettem alá. A mintákat szobahőmérsékletű és forrásban lévő ioncserélt vízzel is extraháltam (DW). A dekantált vizeket fagyasztva szárítottam, és az így keletkezett szilárd mintákat a fentebb ismertetett módon feltártam. Nyers és főtt rizsszemeket konfokális mikroröntgenfluoreszcens (μ -XRF) méréstechnikával is vizsgáltam. A HPLC-elválasztást megelőzően enzimátikus extrakciónak alávetett rizsminták mikropróbas fókuszált ultrahangos kezelését Ti-szonotródával felszerelt ultrahangos processzorral végeztem el. Az As összkoncentrációjának meghatározásához ICP-SF-MS-készüléket használtam. A kromatográfias elválasztásokhoz anioncserélő oszlopot alkalmaztam a HPLC-ICP-SF-MS-mérések során.

3.5. Élelmiszerek és feldolgozásukhoz használt vizek As-tartalmának vizsgálata: A különböző élelmiszerek és italok összesen 49, természetes eredetű As-nel szennyezett rétegvízű magyarországi településen működő kis- és közép vállalkozástól (n = 43), valamint élelmiszeripari és vendéglátói tevékenységet folytató nagyvállalattól (n = 14) származtak. A szilárd halmazállapotú élelmiszerminták roncsolása száraz hamvasztással történt. A hamvasztással nyert minták As koncentrációja hidridfejlesztővel felszerelt lángatomabszorpciós spektrométerrel lett meghatározva. A nagy víztartalmú homogenizált élelmiszereket MW-mal támogatott savas feltárásnak vettem alá. A folyékony mintákat roncsolás nélkül vizsgáltam. A víz- és vizes alapú minták vizsgálatához kvadropul ICP-MS-t használtam. Két, a hazai étkezési szokásoknak megfelelő, mintegy 2000 kcal energiátartalmú teljes napi étrendet állítottam össze a vizsgált élelmiszerekből és italokból, melyekkel az As-bevitelt becsültem meg.

3.6. Anyatejvizsgálatok: Az anyatejmintákat Budapesten és vonzáskörzetéből (n = 27) vettem. A tejmintákat a laktáció különböző szakaszaiban gyűjtöttem az 5. naptól a 2. hónapig. Ezen túlmenően, egy 31 éves anya hetente, 8 héten keresztül egy-egy mintát

szolgáltattott. Az önkénteseknek a kutatás szempontjából releváns táplálkozási szokásait is felmértem. A mintákat MW-mal támogatott savas feltárásnak vettem alá. A nyomelemanalizist ICP-SF-MS-készülékkel végeztem el. A többnyire kéthetes laktációs időszakok szerint csoportosított elemkoncentráció-adatok értékelését szolgáló statisztikai adatfeldolgozást páros *t*-próbával végeztem.

3.7. toxikus és potenciálisan toxikus elemek, illetve As-specieszek meghatározása alternatív gyógyászati készítményekben és a biológiai hozzáférhetőségi vizsgálatok: Különböző, Indiából származó ájurvédikus készítményt vásároltam internetes aukciós honlapról, illetve Budapesten CAM-készítményeket forgalmazó üzletből. Az *Acidum arsenicosum anhydricum* (Boiron) homeopátiás készítménnyel gyógyszerből szereztem be. A (nyom)elemanalizist ICP-SF-MS-készülékkel végeztem. Ezt megelőzően a mintákat MW-mal támogatott savas feltárásnak vettem alá. A biológiai hozzáférhetőség vizsgálatához mesterséges gyomor- és nyombélnedvet készítettem. Néhány ájurvédikus készítmény nyombélnedvet szimuláló szuszpenziójában történő inkubálását követően, a felülúszót SAX-SPE-vizsgálatnak vettem alá. Az SPE-t megismételtem iAs(V)-tel adalékoló mintákon is.

3.8. Növényi hozzáférhetőségi vizsgálatok: A fitostabilizációs kísérleteket tápoldatokban nevelt uborka- és nyárfanövényekkel [*Populus jacquemontiana* var. *glauca*] végeztem. A növényeket egyenként $10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ vagy $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -ot, valamint a nehézfémionokkal azonos koncentrációban Fe(III)-citrátot vagy Fe(III)-EDTA-t tartalmazó tápoldatban kezeltem két hétig. A szárított növények leveleit és gyökereit MW-mal támogatott savas feltárással vittem oldatba. Az oldatokat TXRF-módszerrel vizsgáltam és a fém – komplexképző ligandumspecieszek eloszlását is tanulmányoztam.

3.9. Ásványvízvizsgálatok: Szisztematikusan, szakszerűtlen tárolást (hőmérséklet, mesterséges megvilágítás) modellező vizsgálatokat három hazai szénsavas és szénsavmentes ásványvízzel végeztem. A vizek Sb-tartalmát ICP-SF-MS-módszerrel határoztam meg. A PET-palackok nyakából vett mintákat MW-mal támogatott savas feltárásnak vettem alá. Az ásványvízminták ftalátartalmának kinyerésére CH_2Cl_2 -os folyadék-folyadék extrakciót alkalmaztam. Az ásványvizek ftalátartalmának meghatározását GC-MS/MS-készülékkel végeztem. Az MS-t a 149-es jellemző fragmension szűrésére állítottam be. Ftalátok azonosítása PET-palackokban GC-MS-hez *on-line* kapcsolt pirolizátorral lett elvégezve 350°C -on szintén az $m/z = 149$ -értéknél.

3.10. Borok ritkaföldfémvizsgálata: A vizsgálatokhoz 12 fehér és 7 vörös, újbort választottam a Dealurile Moldovei romániai borvidékről. A magyar borokkal végzett vizsgálatokhoz az egri Korona Borház Királyleányka (fehérbor), Merlot (vörösbor) és Kékoportó (vörösbor) újborait választottam. A minták REE mennyiségi meghatározását ICP-SF-MS-módszerrel végeztem el. A derítési kísérletekhez kereskedelmi forgalomban kapható szalmas, fehérjéket is tartalmazó bentonitot, vagy Na-bentonitot használtam. A bentonitok REE-tartalmát Pt-téglékben végrehajtott ömlesztéses feltárást követően szinten ICP-SF-MS-módszerrel határoztam meg. A derítést a borászatan alkalmazott gyakorlat szerint végeztem el. A kiindulási, valamint a derített mintákat MW-mal támogatott savas feltárással roncsoltam az ICP-SF-MS-mérést megelőzően. A hierarchikus klaszteranalízist Ward-módszerével végeztem.

3.11. Analitikai integrált eljárások $\text{PM}_{2.5}$ -vizsgálatokhoz: A $\text{PM}_{2.5}$ mintavételéhez főleg kvarcszálás szűrőket (QFF)-ket alkalmaztam. A vizsgálatokat Görögország, Magyarország, Olaszország és Hollandia gépi szellőztetési irodaházaiban 5 napig folyamatosan gyűjtött $\text{PM}_{2.5}$ -mintákon végeztem. A budapesti irodaházakban

Teflonmembrán- és QFF-szűrőre napi 8 órában gyűjtött PM_{2,5}-minták elemkoncentrációi PIXE-berendezéssel lettek meghatározva. A nedves analitikai nyomelemzést ICP-SF-MS-módszerrel minden egyes QFF-szűrő egyharmadát felhasználva határoztam meg kvarcbetétes Teflonedényekben végzett MW-mal támogatott királyvízes feltárást követően. Tizenhat elem monitorozását ICP-SF-MS-készüléken végeztem el. A szűrők további egyharmadát ultrahanggal támogatott vizes extrakciónak vetettem alá. A kezelést követő szűréssel keletkezett oldatokat ICP-SF-MS-módszerrel elemeztem meg. A vizes extrakcióval keletkezett mintákat IC-vel is vizsgáltam kation- és anioncserélő oszlopot is alkalmazva. A minták OC- és EC-meghatározása termooptikai transzmittancia analizátorral az EUSAAR-2 eljárásnak megfelelően lett elvégezve a szűrő megmaradt harmadából. A PM_{2,5} oxidatív potenciálját mesterséges tüdőfolyadékot tartalmazó antioxidánsok (AA, GSH) mennyiségének csökkenése alapján határoztam meg.

4. Új tudományos eredmények

1. Arzenáttal [iAs(V)] mérsékelt (15-30 mg/kg) szennyezett homokos, savas (pH = 5) kémhatású talajhoz földimogyoróhéjból előállított aktív szén (AC) adalékolásakor az As megkötésében szerepet játszó AC karboxilcsoportjaiból és a dihidrogén-arszenátióból képződő vegyes anhidrid As-karboxilát monodentát kötését ATR-FTIR-vizsgálatokkal igazoltam.

2. Elsőként igazoltam két, különböző analitikai mérés technikával (HPLC-ICP-MS és XANES), hogy a kontrollált körülmények között As-nel szennyezett talajvizeink szempontjából arzenitet [iAs(III)] vagy iAs(V)-speciestt releváns koncentrációban (150 µg/dm³) tartalmazó tápoldatban nevelt uborkanövények xilémnedvében az iAs(III) mintegy 90%-ban fordul elő függetlenül a kezeléshez alkalmazott As-speciesztől, ami igazolja, e növények As(V)-specieszre vonatkozó redukáló képességét.

3. Konyhatechnológiai eljárások szimulálásával megállapítottam, hogy rizsszemek As-tartalma jelentősen, akár 60%-kal csökkenthető szobahőmérsékletű és forrásban lévő ioncserélt vízzel végzett extrakcióval, mivel az As a rizsszemek felszínétől számított 80 µm-es vastagságú felületi rétegben koncentrálódik, amit konfokális µ-XRF képalkotó rendszerrel végzett mérésekkel igazoltam. Továbbá számottevő eltolódást állapítottam meg az As-specieszeloszlásban a főzés során a kevésbé toxikus iAs(V) javára.

4. Különböző élelmiszerek és azok elkészítéséhez felhasznált vízminták As-tartalmának meghatározásával igazoltam, hogy a 40%-nál nagyobb víztartalmú élelmiszerek (levesek, befőttek, üdítőitalok, szódavíz, sör, savanyúságok, főzelék) és az előállításukhoz felhasznált vizek As-koncentrációi pozitívan korrelálnak (Pearson-féle korrelációs együttható, 0,690).

5. Városban élő 27 önkéntes anyatejének vizsgálatával megállapítottam, hogy az anyatej Pb koncentrációja pozitívan korrelált az önkéntesek életkorával, továbbá, hogy a Pb-koncentrációadatokból számolt 1,7-es expozíciós küszöbérték potenciális kockázatot jelent a kizárólag szoptatással táplált csecsemőkre.

6. Igazoltam, hogy az egyenként 10 µmol/dm³ Cd(II)-, Pb(II)- és Ni(II)-tartalmú tápoldatokban fitoremediációs célból végzett kísérleteknél az Fe(III)-EDTA-val ellentétben a közepes komplexstabilitású Fe(III)-citrát biztosít egyenletes és megfelelő vasellátottságot uborkanövények és nyárfák esetén. Megállapítottam, hogy a nyárfák fitoextrakciós képessége Ni-re és Cd-re mintegy 6-10%, ezzel együtt a nyárfák alkalmasak az Ni fitostabilizálására általt, hogy az Ni(II)-ionok kevésbé csökkentik a biomasza képződését.

7. PET-palackokban forgalmazott ásványvizek antimon (Sb), illetve bisz(2-etil-hexil)-ftalát (DEHP) koncentrációja szakszerűtlen tárolási körülmények (72 órás tárolás 60-70°C-on) esetén is jelentősen kisebb, mint az érvényben lévő jogszabályokban az ivóvizekre megállapított egészségügyi határértékek, azonban megállapítottam, hogy félliteres kiszerezésű PET-palackokban forgalmazott ásványvizek fogyasztása a legkedvezőtlenebb, mivel ezek nagyobb koncentrációban tartalmaznak Sb-t és DEHP-t az egységnyi italtömegre vonatkoztatott nagyobb belső érintkezési felület következtében.

8. Moldovai újbork vizsgálatával elsőként állapítottam meg, hogy ritkaföldfém (REE) koncentrácioprofiljuk alapján osztályozhatók, aminek előfeltétele ásványi alapú anyagokkal végzett derítéskor a derítőszer helyes kiválasztása (szálas vagy fehérjéket is tartalmazó bentonitok).

9. Megállapítottam, hogy mesterséges tüdőfolyadékban inkubált légköri aeroszol finomfrakciójának (PM_{2.5}) antioxidáns csökkenése révén meghatározott oxidatív potenciál (OP) alakulásában a beltéri PM elemösszetétele fontosabb tényező, mint annak tömegkoncentrációja. Pozitív rangkorrelációt állapítottam meg a PM_{2.5} tömegére és glutation mennyiségének csökkenésére vonatkoztatott OP és a PM_{2.5} Cr- és Zn-koncentrációi között.

5. Az új tudományos eredmények alapját képező saját közlemények (SK)

SK1. T. Anemana, M. Óvári, M. Varga, J. Mihály, N. Uzinger, M. Rékási, J. Yao, E. Tatár, C. Strelí, G. Záray, **V.G. Mihucz**, Granular activated charcoal from peanut (*Arachis hypogea*) shell as a new candidate for stabilization of arsenic in soil, *Microchem J.* 149 (2019) 104030. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104030>

SK2. T. Anemana, M. Óvári, Á. Szegedi, N. Uzinger, M. Rékási, E. Tatár, J. Yao, C. Strelí, G. Záray, **V.G. Mihucz**, Optimization of lignite particle size for stabilization of trivalent chromium in soils, *Soil Sediment. Contam.* 29 (2019) 272-291. <https://doi.org/10.1080/15320383.2019.1703100>

SK3. **V.G. Mihucz**, L. Bencs, K. Koncz, E. Tatár, T. Weiszburg, G. Záray, Fast arsenic speciation in water by on-site solid phase extraction and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 128 (2017) 30-35. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.12.010>

SK4. É. Sugár, E. Tatár, G. Záray, **V.G. Mihucz**, Field separation-based speciation analysis of inorganic arsenic in public well water in Hungary, *Microchem. J.* 107 (2013) 131-135. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.025>

SK5. **V.G. Mihucz**, D. Enesei, Á. Veszely, L. Bencs, T. Pap-Balázs, M. Óvári, C. Strelí, G. Záray, A simple method for monitoring 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, *Microchem. J.* 135 (2017) 105-113. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.08.006>

SK6. **V.G. Mihucz**, E. Tatár, I. Virág, E. Cseh, F. Fodor, G. Záray, Arsenic speciation in xylem sap of cucumber (*Cucumis sativus* L.), *Anal. Bioanal. Chem.* 383 (2005) 461-466. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3325-y>

SK7. F. Meirer, G. Pepponi, C. Strelí, P. Wobrauschek, **V.G. Mihucz**, G. Záray, V. Czech, J.A.C. Broekaert, U.E.A. Fittschen, G. Falkenberg, Application of synchrotron-radiation-induced TXRF-XANES for arsenic speciation in cucumber (*Cucumis sativus* L.) xylem sap, *X-Ray Spectrom.* 36 (2007) 408-412. <https://doi.org/10.1002/xrs.993>

- SK8. **V.G. Mihucz**, Á.M. Móricz, K. Kröpfl, S. Szikora, E. Tatár, L.M. Marcó Parra, G. Záráy, Development of off-line layer chromatographic and total reflection X-ray fluorescence spectrometric methods for arsenic speciation, *Spectrochim. Acta B* 61 (2006) 1124–1128. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.08.011>
- SK9. M. Resano, E. García – Ruiz, **V.G. Mihucz**, Á.M. Móricz, G. Záráy, F. Vanhaecke, Rapid screening method for arsenic speciation by combining thin layer chromatography and laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (2007) 1158–1162. <https://doi.org/10.1039/b704963c>
- SK10. **V.G. Mihucz**, E. Tatár, I. Virág, C. Zang, Y. Jao, G. Záráy, Arsenic removal from rice by washing and cooking with water, *Food Chem.* 105 (2007) 1718–1725. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.04.057>
- SK11. **V.G. Mihucz**, G. Silversmit, I. Szalóki, B. de Samber, T. Schoonjans, E. Tatár, L. Vincze, I. Virág, J. Yao, G. Záráy, Removal of some elements from washed and cooked rice studied by inductively coupled plasma mass spectrometry and synchrotron based confocal micro-X-ray fluorescence, *Food Chem.* 121 (2010) 290–297. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.11.090>
- SK12. É. Sugár, E. Tatár, G. Záráy, **V.G. Mihucz**, Relationship between arsenic content of food and water applied for food processing, *Food Chem. Toxicol.* 62 (2013) 601–608. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.09.028>
- SK13. M. Angyal – Ecsedi, E. Tatár, M. Óvári, K. Csörgei – Kurin, G. Záráy, **V.G. Mihucz**, Determination of low-level arsenic, lead, cadmium and mercury concentration in breast milk of Hungarian women, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* (2019) 1-18. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1637429>
- SK14. D. Kovács, Á. Veszely, D. Enesei, M. Óvári, G. Záráy, **V.G. Mihucz**, Feasibility of ion-exchange solid phase extraction inductively coupled plasma mass spectrometry for discrimination between inorganic As(III) and As(V) in phosphate-rich *in vitro* bioaccessible fractions of Ayurvedic formulations, *Spectrochim. Acta B* 153 (2019) 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.01.002>
- SK15. Á. Csog, **V.G. Mihucz**, E. Tatár, F. Fodor, I. Virág, C. Majdik, G. Záráy, Accumulation and distribution of iron, cadmium, lead and nickel in cucumber plants grown in hydroponics containing two different chelated iron supplies, *J. Plant Physiol.* 168 (2011) 1038-1044. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2010.12.014>
- SK16. **V.G. Mihucz**, Á. Csog, F. Fodor, E. Tatár, N. Szoboszlai, L. Silaghi-Dumitrescu, G. Záráy, Impact of two iron (III) chelators on the iron, cadmium, lead and nickel accumulation in poplar grown under heavy metal stress in hydroponics, *J. Plant Physiol.* 169 (2012) 561-566. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2011.12.012>
- SK17. S. Keresztes, E. Tatár, **V.G. Mihucz**, I. Virág, C. Majdik, G. Záráy, Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 4731-4735. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.04.025>
- SK18. S. Keresztes, E. Tatár, Z. Czégény, G. Záráy, **V.G. Mihucz**, Study on the leaching of phthalates from polyethylene terephthalate bottles into mineral water, *Sci. Total Environ.* 458 (2013) 451-458. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.056>
- SK19. **V.G. Mihucz**, C.J. Done, E. Tatár, I. Virág, G. Záráy, E.G. Baiulescu, Influence of different bentonites on the rare earth element concentrations of clarified Romanian wines, *Talanta* 70 (2007) 984-990. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.05.080>
- SK20. E. Tatár, **V.G. Mihucz**, I. Virág, L. Rác, G. Záráy, Effect of four bentonite samples on the rare earth element concentrations of selected Hungarian wine samples, *Microchem. J.* 85 (2007) 132-135. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2006.05.009>

- SK21. T. Szigeti, Z. Kertész, C. Dunster, F.J. Kelly, G. Záray, **V.G. Mihucz**, Exposure to PM_{2.5} in modern office buildings through elemental characterization and oxidative potential, *Atmos. Environ.* 94 (2014) 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.05.014>
- SK22. **V.G. Mihucz**, T. Szigeti, C. Dunster, M. Giannoni, Y. de Kluizenaar, A. Cattaneo, C. Mandin, J.G. Bartzis, F. Lucarelli, F.J. Kelly, G. Záray, An integrated approach for the chemical characterization and oxidative potential assessment of indoor PM_{2.5}, *Microchem. J.* 119 (2015) 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.10.006>

6. Felhasznált irodalom

- [1] C. Mikutta, P.N. Mandaliev, N. Mahler, T. Kotsev, R. Kretzschmar, Bioaccessibility of arsenic in mining-impacted circumneutral river floodplain soils, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 13468–13477. <https://doi.org/10.1021/es502635t>
- [2] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochem.* 17 (2002) 517–568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- [3] M.I. Litter, M.E. Morgada, J. Bundschuh, Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 1105–1118. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.028>
- [4] A. Biswas, S. Majumder, H. Neidhardt, D. Halder, S. Bhowmick, A. Mukherjee-Goswami, A. Kundu, D. Saha, Z. Berner, D. Chatterjee, Groundwater chemistry and redox processes: depth dependent arsenic release mechanism, *Appl. Geochem.* 26 (2011) 516–525. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.01.010>
- [5] X.C. Le, S. Yalcin, M. Ma, Speciation of submicrogram per liter levels of arsenic in water: on-site species separation integrated with sample collection, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 2342–2347. <https://doi.org/10.1021/es991203u>
- [6] M. Ujević, Ž. Duić, C. Casiot, L. Sipos, V. Santo, Ž. Dadić, J. Halamić, Occurrence and geochemistry of arsenic in the groundwater of Eastern Croatia, *Appl. Geochem.* 25 (2010) 1017–1029. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.04.008>
- [7] N.B. Issa, V.N. Rajaković-Ognjanović, B.M. Jovanović, L.V. Rajaković, Determination of inorganic arsenic species in natural waters—benefits of separation and preconcentration on ion exchange and hybrid resins, *Anal. Chim. Acta* 673 (2010) 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.05.027>
- [8] J. O'Reilly, M.J. Watts, R.A. Shaw, A.L. Marcilla, N.I. Ward, Arsenic contamination of natural waters in San Juan and La Pampa, Argentina, *Environ. Geochem. Health* 32 (2010) 491–515. <https://doi.org/10.1007/s10653-010-9317-7>
- [9] M. D'Amato, G. Forte, S. Caroli, Identification and quantification of major species of arsenic in rice, *J. AOAC Int.* 87 (2004) 238–243. doi: -.
- [10] J.R. Rofkar, D.F. Dwyer, Effects of light regime, temperature, and plant age on uptake of arsenic by *Spartina pectinata* and *Carex stricta*, *Int. J. Phytoremediat.* 13 (2011) 528–537. <https://doi.org/10.1080/15226514.2010.495151>
- [11] M. Azizur Rahman, K. Kadohashi, T. Maki, H. Hasegawa, Transport of DMAA and MMAA into rice (*Oryza sativa* L.) roots, *Environ. Exp. Bot.* 72 (2011) 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2010.02.004>
- [12] M.N. Bravin, F. Travassac, M. Le Floch, P. Hinsinger, J.M. Garnier, Oxygen input controls the spatial and temporal dynamics of arsenic at the surface of a flooded paddy soil and in the rhizosphere of lowland rice (*Oryza sativa* L.): a microcosm study, *Plant Soil*, 312 (2008) 207–218. <https://doi.org/10.1007/s11104-007-9532-x>

- [13] I.J. Pickering, R.C. Prince, M.J. George, R.D. Smith, G.N. George, D.E. Salt, Reduction and coordination of arsenic in Indian mustard, *Plant Physiol.* 122 (2000) 1171–1177. <https://doi.org/10.1104/pp.122.4.1171>
- [14] G.M. Kertulis, L. Ma, G.E. MacDonald, R. Chen, J.D. Winefordner, Y. Cai, Arsenic speciation and transport in *Pteris vittata* L. and the effects on phosphorus in the xylem sap, *Environ. Exp. Bot.* 54 (2005) 239–247. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2004.09.001>
- [15] L.J. Yost, S.H. Tao, S.K. Egan, L.M. Barraj, K.M. Smith, J.S. Tsuji, Y.W. Lowney, R.A. Schoof, N.J. Rachman, Estimation of dietary intake of inorganic arsenic in US children, *Hum. Ecol. Risk Assess.* 10 (2004) 473–483. <https://doi.org/10.1080/10807030490452151>
- [16] L.J. Yost, R.A. Schoof, R. Aucoin, Intake of inorganic arsenic in the North American diet, *Hum. Ecol. Risk Assess.* 4 (1998) 137–152. <https://doi.org/10.1080/10807039891284244>
- [17] E. Sanz, R. Muñoz-Olivas, C. Cámara, A rapid and novel alternative to conventional sample treatment for arsenic speciation in rice using enzymatic ultrasonic probe, *Anal. Chim. Acta* 535 (2005) 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.12.021>
- [18] E. Sanz, R. Muñoz-Olivas, C. Cámara, Evaluation of a focused sonication probe for arsenic speciation in environmental and biological samples, *J. Chromatogr. A* 1097 (2005) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.08.012>
- [19] J.A. Caruso, D.T. Heitkemper, C. B’Hymer, An evaluation of extraction techniques for arsenic species in freeze-dried apple samples, *Analyst* 126 (2001) 136–140. <https://doi.org/10.1039/B009825F>
- [20] A.H. Ackerman, P.A. Creed, A.N. Parks, M.W. Fricke, C.A. Schwegel, J.T. Creed, D.T. Heitkemper, N.P. Vela, Comparison of a chemical and enzymatic extraction of arsenic from rice and an assessment of the arsenic absorption from contaminated water by cooked rice, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 5241–5246. <https://doi.org/10.1021/es048150n>
- [21] R.M. Parr, E.M. DeMaeyer, V.G. Iyengar, A.R. Byrne, G.F. Kirkbright, G. Schöch, L. Ninistö, O. Pineda, H.L. Vis, I. Hofvander, A. Omololu, Minor and trace elements in human milk from Guatemala, Hungary, Nigeria, Philippines, Sweden, and Zaire. Results from a WHO/IAEA joint project, *Biol. Trace Elem. Res.* 29 (1991) 51–75. <https://doi.org/10.1007/BF03032674>
- [22] R.B. Saper, R.S. Phillips, A. Sehgal, N. Khouri, R.B. Davis, J. Paquin, V. Thuppil, S.N. Kales, Lead, mercury, and arsenic in US- and Indian-manufactured Ayurvedic medicines sold via the Internet, *JAMA* 300 (2008) 915–923. <https://doi.org/10.1001/jama.300.8.915>
- [23] M.J. Martena, J.C.A. van der Wielen, I.M.C.M. Rietjens, W.N.M. Klerx, H.N.D. de Groot, E.J.M. Konings, Monitoring of mercury, arsenic, and lead in traditional Asian herbal preparations on the Dutch market and estimation of associated risks, *Food Addit. Contam. Part A*, 27 (2010) 190–205. <https://doi.org/10.1080/02652030903207235>
- [24] A.G. Oomen, A. Hack, M. Minekus, E. Zeijdner, C. Cornelis, G. Schoeters, W. Verstraete, T. Van de Wiele, J. Wragg, C.J.M. Rompelberg, A.J.A.M. Sips, J.H. Van Wijnen, Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3326–3334. <https://doi.org/10.1021/es010204v>

- [25] D.C.W. Tsang, A.C.K. Yip, Comparing chemical-enhanced washing and waste based stabilisation approach for soil remediation, *J. Soil. Sediments* 14 (2014) 936-947. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0831-y>
- [26] S.H. Lee, J.S. Lee, Y.J. Choi, J.G. Kim, *In situ* stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments, *Chemosphere* 77 (2009) 1069-1075. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.056>
- [27] M. Komarek, A. Vanek, V. Ettler, Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides: a review, *Environ. Pollut.* 172 (2013) 9-22. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.07.045>
- [28] D.C.W. Tsang, W.E. Olds, P.A. Weber, A.C.K. Yip, Soil stabilisation using AMD sludge, compost and lignite: TCLP leachability and continuous acid leaching, *Chemosphere* 93 (2013) 2839-2847. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.097>
- [29] Z. Michalková, M. Komarek, H. Sillerova, L.D. Puppa, E. Joussein, F. Bordas, A. Vanek, O. Vanek, V. Ettler, Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils, *J. Environ. Manage.* 146 (2014) 226-234. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.004>
- [30] J.J. Lucena, R.L. Chaney, Synthetic iron chelates as substrates of root ferric chelatereductase in green stressed cucumber plants, *J. Plant. Nutr.* 29 (2006) 423-439. <https://doi.org/10.1080/01904160500524886>
- [31] M.L. Lopez, J.R. Peralta-Videa, T. Benitez, J.L. Gardea-Torresdey, Enhancement of lead uptake by alfalfa (*Medicago sativa*) using EDTA and a plant growth promotor, *Chemosphere* 61 (2005) 595-598. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.028>
- [32] M.L. Lopez, J.R. Peralta-Videa, J.G. Parsons, T. Benitez, J.L. Gardea-Torresdey, Gibberellic acid, kinetin, and the mixture indole-3-acetic acid-kinetin assisted with EDTA-induced lead hyperaccumulation in alfalfa plants, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 8165-8170. <https://doi.org/10.1021/es0714080>
- [33] M. Komárek, P. Tlustoš, J. Száková, V. Chrástný, The use of poplar during a two-year induced phytoextraction of metals from contaminated agricultural soils, *Environ. Pollut.* 151 (2008) 27-38. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.03.010>
- [34] F. Wu, W. Yang, J. Zhang, L. Zhou, Cadmium accumulation and growth responses of a poplar (*Populus deltoids* × *Populus nigra*) in cadmium contaminated purple soil and alluvial soil, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 268-273. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.028>
- [35] M. Komárek, P. Tlustoš, J. Száková, V. Chrástný, V. Ettler, The use of maize and poplar in chelant-enhanced phytoextraction of lead from contaminated agricultural soils, *Chemosphere* 67 (2007) 640-651. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.11.010>
- [36] A. Migeon, P. Richaud, F. Guinet, M. Chalot, D. Blaudez, Metal accumulation by woody species on contaminated sites in the north of France, *Water Air Soil Pollut.* 204 (2009) 89-101. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0029-5>
- [37] T.C. Durand, J.F. Hausman, P. Carpini, P. Alberic, P. Baillif, P. Label, D. Morabito, Zinc and cadmium effects on growth and ion distribution in *Populus tremula* × *Populus alba*, *Biol. Plant.* 54 (2010) 191-194. <https://doi.org/10.1007/s10535-010-0033-z>
- [38] B. Duh, Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethyleneterephthalate), *Polymer* 43 (2002) 3147-3154. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00138-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00138-6)

- [39] A. Misund, B. Frengstad, U. Siewers, C. Reimann, Variations of 66 elements in European bottled mineral waters, *Sci. Total Environ.* 243–244 (1999) 21–24. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(99\)00307-1](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(99)00307-1)
- [40] C. Güler, Evaluation of maximum contaminant levels in Turkish bottled drinking waters utilizing parameters reported on manufacturer's labeling and government-issued production licenses, *J. Food Compos. Anal.* 20 (2007) 262–272. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2006.10.005>
- [41] W. Shotyk, M. Krachler, B. Chen, Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers, *J. Environ. Monit.* 8 (2006) 288–292. <https://doi.org/10.1039/b517844b>
- [42] W. Shotyk, M. Krachler, Contamination of bottled waters with antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) increases upon storage, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 1560–1563. <https://doi.org/10.1021/es061511+>
- [43] P. Westerhoff, P. Prapaipong, E. Shock, A. Hillaireau, Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water, *Water Res.* 42 (2008) 551–556. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.048>
- [44] M. Krachler, W. Shotyk, Trace and ultratrace metals in bottled waters: survey of sources worldwide and comparison with refillable metal bottles, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 1089–1096. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.014>
- [45] C. Bach, X. Dauchy, M.C. Chagnon, S. Etienne, Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy reviewed, *Water Res.* 46 (2012) 571–583. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.062>
- [46] C. Bach, X. Dauchy, I. Severin, J.F. Munoz, S. Etienne, M.C. Chagnon, Effect of sunlight exposure on the release of intentionally and/or non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and *in vitro* toxicity, *Food Chem.* 162 (2014) 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.04.020>
- [47] M. Wagner, J. Oehlmann, Endocrine disruptors in bottled mineral water: total estrogenic burden and migration from plastic bottles, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 16 (2009) 278–286. <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0107-7>
- [48] M. Wagner, J. Oehlmann, Endocrine disruptors in bottled mineral water: total estrogenic activity in the E-screen, *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 127 (2011) 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.jsbmb.2010.10.007>
- [49] J. Muncke, Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: is packaging a relevant source? *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 4549–4559. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.05.006>
- [50] H. Liu, W. Den, S. Chan, K.T. Kin, Analysis of trace contamination of phthalate esters in ultrapure water using a modified solid-phase extraction procedure and automated thermal desorption–gas chromatography/mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1188 (2008) 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.02.078>
- [51] A. Penalver, E. Pocarull, F. Borrul, R.M. Marce, Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A* 872 (2000) 191–201. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(99\)01284-4](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(99)01284-4)
- [52] B. Pinto, D. Reali, Screening of estrogen-like activity of mineral water stored in PET bottles, *Int. J. Hyg. Environ. Health* 212 (2009) 228–232. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2008.06.004>

- [53] P. Montuori, E. Jover, M. Morgantini, J.M. Bayona, M. Triassi, Assessing human exposure to phthalic acid and phthalate esters from mineral water stored in polyethylene terephthalate and glass bottles, *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control Expo. Risk Assess.* 25 (2008) 511–518. <https://doi.org/10.1080/02652030701551800>
- [54] D. Biscardi, S. Monarca, R. De Fusco, F. Senator, P. Poli, A. Buschini, C. Rossi, C. Zani, Evaluation of the migration of mutagens /carcinogens from PET bottles into mineral water by *Tradescantia*/micronuclei test, comet assay on leukocytes and GC/MS, *Sci. Total Environ.* 302 (2003) 101–108. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(02\)00349-2](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(02)00349-2)
- [55] M.V. Criado, V.E.F. Pinto, A. Badessari, D. Cabral, Conditions that regulate the growth of moulds inoculated into bottled mineral water, *Int. J. Food Microbiol.* 99 (2005) 343–349. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2004.10.036>
- [56] P. Schmid, M. Kohler, R. Meierhofer, S. Luzi, M. Wegelin, Does the reuse of PET bottles during solar water disinfection pose a health risk due to the migration of plasticisers and other chemicals into the water? *Water Res.* 42 (2008) 5054–5060. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.09.025>
- [57] N. Casajuana, S. Lacorte, Presence and release of phthalic esters and other endocrine disrupting compounds in drinking water, *Chromatographia* 57 (2003) 649–655. <https://doi.org/10.1007/BF02491744>
- [58] S.V. Leivadara, A.D. Nikolaou, T.D. Lekkas, Determination of organic compounds in bottled waters, *Food Chem.* 108 (2008) 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.10.031>
- [59] D. Salazar-Beltrán, L. Hinojosa-Reyes, E. Ruiz-Ruiz, A. Hernández-Ramírez, J.L. Guzmán-Mar, Phthalates in beverages and plastic bottles: Sample preparation and determination, *Food Anal. Methods* 11 (2018) 48–61. <https://doi.org/10.1007/s12161-017-0961-8>
- [60] N. Jakubowski, R. Brandt, D. Stuewer, H.R. Eschnauer, S. Görtges, Analysis of wines by ICP-MS: Is the pattern of the rare earth elements a reliable fingerprint for the provenance? *Fres. J. Anal. Chem.* 364 (1999) 424–428. <https://doi.org/10.1007/s002160051361>
- [61] B. Berente, D.D.L. García, M. Reichenbacher, K. Danzer, Method development for the determination of anthocyanins in red wines by high-performance liquid chromatography and classification of German red wines by means of multivariate statistical methods, *J. Chromatogr. A* 871 (2000) 95–103. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(99\)01272-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(99)01272-8)
- [62] S. Frías, J.E. Conde, J.J. Rodríguez-Bencomo, F. García-Montelongo, J.P. Pérez-Trujillo, Classification of commercial wines from the Canary Islands (Spain) by chemometric techniques using metallic contents, *Talanta* 59 (2003) 335–344. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00524-6](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00524-6)
- [63] P. Kment, M. Mihailjević, V. Ettlér, O. Šebek, L. Strnad, L. Rohlová, Differentiation of Czech wines using multielement composition – A comparison with vineyard soil, *Food Chem.* 91 (2005) 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.06.010>
- [64] E. Krugly, D. Martuzevicius, R. Sidaraviciute, D. Ciuzas, T. Prasauskas, V. Kauneliene, I. Stasiulaitiene, L. Kliucininkas, Characterization of particulate and vapor phase polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air of primary schools, *Atmos. Environ.* 82 (2014) 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.042>
- [65] T. Michikawa, S. Nakai, H. Nitta, K. Tamura, Validity of using annual mean particulate matter concentrations as measured at fixed site in assessing personal

- exposure: an exposure assessment study in Japan, *Sci. Total Environ.* 466-467 (2014) 673-680. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.084>
- [66] M. Huang, W. Wang, C.Y. Chan, K.C. Cheung, Y.B. Man, X. Wang, M.H. Wong, Contamination and risk assessment (based on bioaccessibility via ingestion and inhalation) of metal(loid)s in outdoor and indoor particles from urban centers of Guangzhou, China, *Sci. Total Environ.* 479-480 (2014) 117-124. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.115>
- [67] D. Montagne, G. Hoek, M. Nieuwenhuijsen, T. Lanki, T. Siponen, M. Portella, K. Meliefste, B. Brunekreef, Temporal associations of ambient PM_{2.5} elemental concentrations with indoor and personal concentrations, *Atmos. Environ.* 86 (2014) 203-211. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.12.021>
- [68] M. Spilak, D.G. Karottki, B. Kolarik, M. Frederiksen, S. Loft, L. Gunnarsen, Evaluation of building characteristics in 27 dwellings in Denmark and the effect of using particle filtration units on PM_{2.5} concentrations, *Build. Environ.* 73 (2014) 55-63. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.11.020>
- [69] M.S. Hassanvand, K. Naddafi, S. Faridi, M. Arhami, R. Nabizadeh, M.H. Sowlat, Z. Pourpak, N. Rasrkari, F. Momeniha, H. Kashani, A. Gholampour, S. Nazmara, M. Alimohammadi, G. Goudarzi, M. Yunesian, Indoor/outdoor relationships of PM₁₀, PM_{2.5}, and PM_i mass concentrations and their water-soluble ions in a retirement home and a school dormitory, *Atmos. Environ.* 82 (2014) 375-382. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.048>
- [70] J.T. Bates, T. Fang, V. Verma, L. Zeng, R.J. Weber, P.E. Tolbert, J.Y. Abrams, S.E. Sarnat, M. Klein, J.A. Mulholland, A.G. Russell, Review of acellular assays of ambient particulate matter oxidative potential: Methods and relationships with composition, sources, and health effects, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 4003-4019. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03430>
- [71] T. Shi, R.P.F. Schins, A.M. Knaapen, T. Kuhlbusch, M. Pitz, J. Heinrich, P.J.A. Borm, Hydroxyl radical generation by electron paramagnetic resonance as a new method to monitor ambient particulate matter composition, *J. Environ. Monit.* 5 (2003) 550-556. <https://doi.org/10.1039/b303928p>
- [72] L.R. Crilley, L.D. Knibbs, B. Miljevic, X. Cong, K.E. Fairfull-Smith, S.E. Bottle, Z.D. Ristovski, G.A. Ayoko, L. Morawska, Concentration and oxidative potential of on-road particle emissions and their relationship with traffic composition: relevance to exposure assessment, *Atmos. Environ.* 59 (2012) 533-539. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.039>