

Nagyszüleim,

**Acher Jakab** (\*1912.04.01. - †1983.07.01.)

**Oszvald Mária** (\*1910.09.11. - †1980.05.02.)

**Mihucz Imre** (\*1914.10.08. - †1982.08.19.)

**Magyar Margit** (\*1913.12.03. - †1996.11.18.)

nagynénéim,

**Oszvald Julianna**, *Teréz nővér* (\*1913-†2006) Ferences rendi apáca,

**Acher Anna Julianna** (\*1940.07.26. - †2000.11.02.)

és nagybátyám,

**Dr. Ópalotai János** (\*1908 - †1986.09.26) címzetes apát, székesegyházi kanonok

emlékére



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

MTA doktori értekezés

Mihucz Viktor Gábor

2020



## TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE	9
<b>1. PROBLÉMAFELVETÉS</b>	<b>13</b>
<b>2. TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK</b>	<b>14</b>
<b>2.1. ARZÉNSPECIESZEK ÉS TOXICITÁSUK</b>	<b>14</b>
<b>2.2. AZ AS KÖRNYEZETI RENDSZEREKBE, ÉLELMISZEREKBE ÉS ALTERNATÍV GYÓGYÁSZATI KÉSZÍTMÉNYEKBE</b>	<b>16</b>
2.2.1. ARZÉNSPECIESZEK ELŐFORDULÁSA TALAJBAN ÉS TALAJVÍZBEN	16
2.2.2. NEHÉZFÉMEKKEL ÉS ARZÉNNEL SZENNYEZETT TALAJOK KÁRMENTESÍTÉSE	19
2.2.3. AZ AS-SZENNYEZÉS CSÖKKENTÉSE IVÓVÍZBŐL KÜLÖNÖS TEKINTETTEL A MAGYARORSZÁGI HELYZETRE	21
2.2.4. AZ AS NÖVÉNYI FELVÉTELE ÉS AZ AS-SPECIÁCIÓ KIHÍVÁSAI XILÉMNEDEVBEN	24
2.2.5. ARZÉNBEVITEL ÉTRENDDEL ÉS AS-SPECIÁCIÓ RIZSSZEMEKBE	25
2.2.6. ARZÉN ÉS EGYÉB SZERVETLEN SZENNYEZŐK ANYATEJBEN	28
2.2.7. ARZÉN ÉS HG KOMPLEMENTER ÉS ALTERNATÍV GYÓGYÁSZATI TERMÉKEKBEN	29
<b>2.3. FITOREMEDIÁCIÓ NEHÉZFÉMEKKEL SZENNYEZETT TALAJOKBAN</b>	<b>32</b>
2.3.1. A VASELLÁTOTTSÁG FONTOSSÁGA TÁPOLDATBAN VÉGZETT NÖVÉNYNEVELÉSI KÍSÉRLETEKNÉL	32
2.3.2. FITOTOXICITÁS ÉS FITOEXTRAKCIÓ, TOXIKUS ELEMÉK NÖVÉNYI HOZZÁFÉRHETŐSÉGE	33
<b>2.4. KIS VISZKOZITÁSÚ FOLYÉKONY ÉLELMISZEREK POTENCIÁLISAN TOXIKUS ALKOTÓI</b>	<b>34</b>
2.4.1. ÁSVÁNYVIZEK ELTERJEDŐBEN LÉVŐ SZENNYEZŐ ANYAGAI	34
2.4.2. RITKAFÖLDFÉMEK MINT BOROK EREDETISÉGÉNEK UJJLENYOMATAI	40
<b>2.5. BELTÉRI LEVEGŐMINŐSÉG JELLEMZÉSE PM<sub>2.5</sub> AEROSZOLFRAKCIÓ VIZSGÁLATÁVAL</b>	<b>42</b>
<b>3. CÉLKITŰZÉSEK</b>	<b>47</b>
<b>4. ÁLKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS ELJÁRÁSOK</b>	<b>48</b>
<b>4.1. AZ ARZENÁT MOBILITÁSÁNAK CSÖKKENTÉSE TALAJOKBAN</b>	<b>48</b>
4.1.1. TALAJINKUBÁCIÓS VIZSGÁLATOK	48
4.1.2. TALAJKIVONÁSI ELJÁRÁSOK	48
<b>4.2. ARZÉNSPECIÁCIÓS ELJÁRÁSOK KÜLÖNBÖZŐ VÍZMÁTRIXOKBAN</b>	<b>48</b>
4.2.1. ÉSZAK-ALFÖLDI GEOTERMIKUS VÍZ VIZSGÁLATA	48
4.2.2. KÖZKUTAKBŐL MINTAVÉTELEZETT VIZEK VIZSGÁLATA	49
4.2.3. DÉL-ALFÖLDI VÍZMŰVEKBŐL MINTAVÉTELEZETT VIZEK VIZSGÁLATA	50
<b>4.3. UBORKANÖVÉNYEKKE VÉGZETT AS-SPECIÁCIÓS VIZSGÁLATOK</b>	<b>51</b>
<b>4.4. RIZSVIZSGÁLATOK</b>	<b>52</b>
4.4.1. ELJÁRÁSOK TOXIKUS ÉS POTENCIÁLISAN TOXIKUS ELEMÉK ELTÁVOLÍTÁSÁRA RIZSBŐL SZOBAHŐMÉRSÉKLETŰ ÉS FORRÁSBAN LÉVŐ IONCSERÉLT VÍZZEL VÉGZETT EXTRAKCIÓVAL	53
4.4.2. RIZSBŐL EGYSZERŰ KONYHATECHNOLÓGIAI ELJÁRÁSSAL ÉS ENZIMATIKUS EXTRAKCIÓVAL VÉGZETT AS-SPECIÁCIÓ KÖRÜLMÉNYEI	53
<b>4.5. ÉLELMISZEREK ÉS FELDOLGOZÁSUKHOZ HASZNÁLT VIZEK AS-TARTALMÁNAK VIZSGÁLATA</b>	<b>53</b>
<b>4.6. ANYATEJVIZSGÁLATOK</b>	<b>54</b>
<b>4.7. ELJÁRÁSOK TOXIKUS ÉS POTENCIÁLISAN TOXIKUS ELEMÉK, ILLETVE AS-SPECIESZEK MEGHATÁROZÁSÁRA ALTERNATÍV</b>	<b>55</b>

<b>GYÓGYÁSZATI KÉSZÍTMÉNYEKBEK ÉS A BIOLÓGIAI HOZZÁFÉRHEŐSÉGI VIZSGÁLATOK KIVITELEZÉSE</b>	
<b>4.8.</b>	<b>NÖVÉNYI HOZZÁFÉRHEŐSÉGI VIZSGÁLATOK KÖRÜLMÉNYEI, ALKALMAZOTT MÉRÉSTECHNIKÁK ÉS ELJÁRÁSOK</b> 55
<b>4.9.</b>	<b>ÁSVÁNYVÍZVIZSGÁLATOK</b> 56
4.9.1.	PET-PALACKBAN TÁROLT ÁSVÁNYVIZEK SB-TARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA 56
4.9.2.	PET-PALACKBAN TÁROLT ÁSVÁNYVIZEK FTALÁTTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA 56
<b>4.10.</b>	<b>BOROK RITKAFÖLDFÉM VIZSGÁLATAINAK MÉRÉSI KÖRÜLMÉNYEI</b> 57
<b>4.11.</b>	<b>INTEGRÁLT ANALITIKAI ELJÁRÁSOK PM<sub>2.5</sub>-VIZSGÁLATOKHOZ</b> 58
<b>5.</b>	<b>ÉREDMÉNYEK ÉS TÁRGYALÁSUK</b> 60
<b>5.1.</b>	<b>AZ AS KÖRNYEZETI RENDSZEREKBEK, ÉLELMISZEREKBEK ÉS ALTERNATÍV GYÓGYÁSZATI KÉSZÍTMÉNYEKBEK</b> 60
5.1.1.	AZ AFRZENÁT MOBILITÁSÁNAK CSÖKKENTÉSE TALAJBAN MEZŐGAZDASÁGI HULLADÉK HASZNOSÍTÁSÁVAL 60
5.1.2.	AZ ARZENÁT ADSZORPCIÓJÁNAK MECHANIZMUSA 62
5.1.2.	ARZÉNSPECIÁCIÓ FORRÁS- ÉS KÚTVIZEKBEK 65
5.1.2.1.	Észak-alföldi As-tartalmú geotermikus víz felhasználhatóságának vizsgálata 65
5.1.2.2.	Arzénspeciáció közutakban 66
5.1.2.3.	Arzénspeciáció kifogásolt minőségű dél-alföldi települések ivóvízében vízkezelések alkalmazásakor 68
5.1.3.	UBORKANÖVÉNYEKKEK VÉGZETT AS-SPECIÁCIÓS VIZSGÁLATOK 71
5.1.3.1.	Arzénspeciáció uborkanövények xilémnedvében és a növénynevelési tápoldatokban 71
5.1.3.2.	Arzénspeciáció vékonyrétegekromatográfiás megközelítéssel 75
5.1.4.	RIZSVIZSGÁLATOK KONYHATECHNOLÓGIAI ELJÁRÁSOK EGYSZERŰ MODELLEZÉSÉVEL 77
5.1.4.1.	Arzén és potenciálisan toxikus elemek eltávolítása rizsszemekből szobahőmérsékletű és forrásban lévő ioncserélt vízzel végzett extrakcióval 77
5.1.4.2.	Arzénspeciáció rizsszemekben szobahőmérsékletű és forrásban lévő ioncserélt vízzel végzett extrakcióval 83
5.1.5.	ÉLELMISZEREK ÉS FELDOLGOZÁSUKHOZ HASZNÁLT VIZEK AS-TARTALMA KÖZÖTTI KAPCSOLAT VIZSGÁLATA 86
5.1.5.1.	Élelmiszerek és feldolgozásukhoz használt víz As-tartalma 86
5.1.5.2.	Nagy víztartalmú élelmiszerek és a feldolgozásukhoz használt víz As-tartalmának kapcsolata 89
5.1.5.3.	Az As-bevitel becslése 90
5.1.6.	ANYATEJ SZERVETLEN SZENNYEZŐI 91
5.1.6.1.	Az önkéntesek életvitelének és táplálkozási szokásainak felmérése 91
5.1.6.2.	Anyatej As, Cd és Pb átlagkoncentrációja és bevitelük becslése 92
5.1.6.3.	Anyatej As, Cd és Pb koncentrációjának alakulása a laktációs idő függvényében 96
5.1.6.4.	Anyatej As, Cd és Pb koncentrációjának változása az önkéntesek korának függvényében 97
5.1.7.	AZ AS BIOLÓGIAI HOZZÁFÉRHEŐSÉGE KOMPLEMENTER ÉS ALTERNATÍV GYÓGYÁSZATI TERMÉKEKBEK 99
5.1.7.1.	Toxikus és potenciálisan toxikus elemek ájurvédikus készítményekben 99
5.1.7.2.	Az As biológiai hozzáférheősége ájurvédikus készítményekben 101
5.1.7.3.	Arzénspecieszek megkülönböztetése ájurvédikus készítmények nagy foszfáttartalmú biológiailag hozzáférhető frakcióiban 104
5.1.7.4.	<i>Acidum arsenicosum anhydricum</i> homeopátiás szer vizsgálata 105

5.1.8.	KÖVETKEZTETÉSEK	105
<b>5.2.</b>	<b>TOXIKUS ÉS POTENCIÁLISAN TOXIKUS ELEMENK NÖVÉNYI HOZZÁFÉRHETŐSÉGÉNEK VIZSGÁLATA</b>	107
5.2.1.	NÖVÉNYI HOZZÁFÉRHETŐSÉG MODELLEZÉSE TOXIKUS FÉMEKKEL SZENNYEZETT TALAJOKBAN	107
5.2.2.	NEHÉZFÉMFELVÉTEL, -SZÁLLÍTÁS ÉS A NÖVÉNYI VASELLÁTOTTSÁG KÉRDÉSKÖRE	108
5.2.2.1.	Vasellátottság uborkanövényekben és nyárfában	108
5.2.2.2.	Nehézfémfelvétel és -szállítás uborkanövényekben és nyárfában	111
5.2.2.3.	Nehézfémfelvétel modellezése komplex-specieszgörbékkel	115
5.2.2.4.	A nyárfa fitoremediációs potenciálja	116
5.2.3.	KÖVETKEZTETÉSEK	117
<b>5.3.</b>	<b>KIS VISZKOZITÁSÚ FOLYÉKONY ÉLELMISZEREK POTENCIÁLISAN TOXIKUS ALKOTÓINAK VIZSGÁLATA</b>	118
5.3.1.	ÁSVÁNYVIZEK PET-CSOMAGOLÓANYAGÁBÓL KIOLDÓDÓ SZENNYEZŐ ANYAGOK	118
5.3.1.1.	Az Sb előfordulása PET-palackokban forgalmazott hazai ásványvizekben	118
5.3.1.2.	Antimon és ftalátok PET-palackok anyagában	121
5.3.1.3.	Ftalátok előfordulása hazai ásványvizekben	122
5.3.1.4.	PET-palackok fajlagos felületének hatása Sb és ftalátok kioldódására	124
5.3.1.5.	Antimon és ftalátok ásványvízbe történő kioldódása szakszerűtlen tárolás modellezésével	125
5.3.2.	BOROK EREDETÉNEK NYOMON KÖVETHETŐSÉGE RITKAFÖLDFÉM KONCENTRÁCIÓPROFIL MEGHATÁROZÁSÁVAL	129
5.3.2.1.	Ritkaföldfémek moldovai és egri borokban	129
5.3.2.2.	Moldovai és egri borok ritkaföldfém-tartalma bentonitokkal végzett derítést követően	131
5.3.3.	KÖVETKEZTETÉSEK	134
<b>5.4.</b>	<b>ANALITIKAI ELJÁRÁSOK BELTÉRI AEROSZOL FINOM FRAKCIÓJÁNAK TOXICITÁS MÉRÉSÉRE</b>	135
5.4.1.	KORSZERŰ IRODAHÁZAKBAN GYŰJTÖTT BELTÉRI PM <sub>2.5</sub> OXIDATÍV POTENCIÁLJA	135
5.4.1.1.	Nappali műszakokban gyűjtött beltéri PM <sub>2.5</sub> kémiai elemtartalma	135
5.4.1.2.	Nappali műszakokban gyűjtött beltéri PM <sub>2.5</sub> oxidatív potenciálja	139
5.4.2.	BELTÉRI PM <sub>2.5</sub> KÉMIAI JELLEMZÉSE INTEGRÁLT ANALITIKAI ELJÁRÁSOKKAL	140
5.4.3.	KÖVETKEZTETÉSEK	140
<b>6.</b>	<b>ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK</b>	142
<b>7.</b>	<b>A TÉZISEK ALAPJÁT KÉPEZŐ SAJÁT KÖZLEMÉNYEK (SK) JEGYZÉKE</b>	143
<b>8.</b>	<b>FELHASZNÁLT IRODALOM</b>	145
	Köszönetnyilvánítás	173

dc\_1808\_20



## RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

Rövidítés	Angol jelentése	Magyar jelentése
AC	activated charcoal	aktív szén
AA	ascorbic acid	aszorbinsav
AsB	arsenobetaine	arzenobetain
AsC	arsenocholine	arzenokolin
ASE	accelerated solvent extraction	gyorsított oldószeres extrakció
ASHRAM	Arsenic health risk assessment and molecular epidemiology	Arzén egészségügyi kockázatbecslése és molekuláris epidemiológia
ATR-FTIR	attenuated total-reflection Fourier—transformed infrared spectroscopy	csillapított totál-reflexiós Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
BBP	benzyl butyl phthalate	benzil-butil-ftalát
BCR	(European) Community Bureau of Reference	EK Referenciahivatal
BC(S)	black carbon (soot)	elemi szén (korom)
BEHT	bis(2-hydroxyethyl) terephthalate	bisz(2-hidroxi-etil)-tereftalát
BMDL	benchmark dose limit	küszöbértékdózis
CAM	complementary and alternative medicine	komplementer és alternatív gyógyászat
CEC	cation exchange capacity	kationcserélő kapacitás
CP	central pixel	központi képpont
CV	coefficient of variation	variancia-együttható
DBP	dibutyl phthalate	dibutil-ftalát
DEHA	bis(2-ethylhexyl) adipate	bisz(2-etil-hexil)-adipát
DEHP	bis(2-ethylhexyl) phthalate	bisz(2-etil-hexil)-ftalát
DEP	diethyl phthalate	dietil-ftalát
DHP	dihexyl phthalate	dihexil-ftalát
DiBP	diisobutyl phthalate	diizobutil-ftalát
DM	dry mass	szárazanyag-tömeg
DMA(III)	dimethylarsinous acid	dimetil-arzinessav
DMA(V)	dimethylarsinic acid (cacodylic acid)	dimetil-arzinsav (kakodilsav)
DMP	dimethyl phthalate	dimetil-ftalát
DMT	dimethyl terephthalate	dimetil-tereftalát
DSHEA	Dietary Supplement Health and Education Act	étrend-kiegészítőkre vonatkozó egészségügyi és oktatási törvény
DTT	dithiothreitol	ditiotritol
DW	deionized water	ioncserélt víz
EB	European Commission	Európai Bizottság
EC	elemental carbon	elemi szén
EDTA	ethylene diamine tetraacetic acid	etilén-diamin-tetraecetsav
EDXRF	energy dispersive X-ray fluorescence	energiadiszerzív röntgenfluoreszcencia
EF	enrichment factor	dúsítási tényező
EFSA	European Food Safety Authority	Európai Élelmiszerbiztonsági Hatóság
EG	ethylene glycol	etilén-glikol
EK	European Community	Európai Közösség

EPA	(US) Environmental Protection Agency	(Egyesült Államok) Környezetvédelmi Ügynöksége
EPR	electron paramagnetic resonance	elektron paramágneses rezonancia
EUSAAR-2	European Supersites for Atmospheric Aerosol-2	Európai Szuprahelyek Atmoszférikus Aeroszol-2 (protokoll)
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure	kiterjesztett röntgensugár-abszorpció finomszerkezet
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations	ENSZ Élelmiszer és Mezőgazdasági Szervezete
FDA	The United States Food and Drug Administration	Az Egyesült Államok élelmiszer- és gyógyszerhatósága
FIA	flow injection analysis	reagensáramba végzett injektálási technika
FRW	fresh root weight	friss gyökértömeg
FTIR	Fourier-transformed infrared spectroscopy	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
GC-MS	gas chromatography mass spectrometry	gázkromatográfia-tömegspektrometria
GFAAS	graphite furnace atomic absorption spectrometry	grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria
GSH	reduced glutathione	redukált glutation
HG-AAS	hydride generation atomic absorption spectrometry	hidridfejlesztés atomabszorpciós spektrometria
HI	hazard index	kockázati index
HPLC	high performance liquid chromatography	nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia
HR-CS-GFAAS	high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry	nagy felbontású folytonos spektrumú primer sugárforrást alkalmazó grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria
HVAC	heating, ventilation and air conditioning	fűtő, szellőző és légkondicionáló
I/O	indoor/outdoor	beltér/kültér
IAQ	indoor air quality	beltéri levegőminőség
iAs(III)	arsenite	arzenit
iAs(V)	(hydrogen) arsenate ions	(hidrogén-)arzenátion
IC	ion chromatography	ionkromatográfia
ICP-AES	inductively coupled plasma atomic emission spectrometry	induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry	induktív csatolású plazma tömegspektrometria
ICP-SF-MS	inductively coupled plasma sector field mass spectrometer	kettős fókuszálású induktív csatolású plazma tömegspektrométer
iCr(III)	inorganic chromium(III)	szervetelen króm(III)
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements	Referenciaanyagok és Mérések Intézete
IS	internal standard	belső standard
JECFA	Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives	FAO/WHO közös Élelmiszer-adalékanyagok Szakértői Bizottsága
KKV	small and medium-sized enterprise	kis- és középvállalkozás

K <sub>s</sub>	acid dissociation constant	savi disszociációs állandó
LA	laser ablation	lézerabláció (lézeres elpárologtatás)
LC	linear combination	lineáris kombináció
LD <sub>50</sub>	median lethal dose	medián halálos adag
LLE	liquid-liquid extraction	folyadék-folyadék extrakció
LMWOA	low molecular weight organic acid	kis molekulatömegű szerves sav
LOD	limit of detection	kimutatási határ
LOQ	limit of quantitation	meghatározási határ
LPME	liquid phase microextraction	folyadékfázisú mikroextrakció
MMA(III)	monomethylarsonous acid	monometil-arzonossav
MMA(V)	monomethylarsonic acid	monometil-arzonsav
MOE	margin of exposure	expozíciós küszöbérték
MV	microenterprise	mikrovállalkozás
MW	microwave	mikrohullám
NIST	National Institute for Standards and Technology	Nemzeti Szabványügyi és Technológiai Intézet
NV	big company	nagyvállalat
OA	oxalic acid	oxálsav
OC	organic carbon	szerves szén
OIV	Organisation Internationale de la Vigne et du Vin	Nemzetközi Szőlészeti és Borászati Szervezet
OP	oxidative potential	oxidatív potenciál
OPLC	overpressure layer chromatography	túlnyomásos rétegekromatográfia
PBET	physiologically-based extraction test	fiziológiai alapú extrakciós eljárás
PE	polyethylene	polietilén
PEI	polyethylene imide	polietilén-imid
PET	polyethylene terephthalate	polietilén-tereftalát
PIXE	particle (proton) induced X-ray emission	részecske (proton) indukált röntgenemisszió
PM	particulate matter	légköri aeroszol
PM <sub>2.5</sub>	particulate matter with aerodynamic diameter <2.5 µm	2,5 µm-nél kisebb aerodinamikai átmérőjű légköri aeroszol
PP	polypropylene	polipropilén
PTFE	polytetrafluoroethylene	poli(tetrafluoretilén)
PTI	provisional tolerable intake	ideiglenes megengedett bevitel
PTMI	provisional tolerable monthly intake	ideiglenes megengedett havi bevitel
PVDF	polyvinylidene fluoride	polivinilidén-fluorid
Py-GC-MS	pyrolysis – gas chromatography – mass spectrometry	pirolízis gázkromatográfia - tömegspektrometria
QA	quality assurance	minőségbiztosítás
QFF	quartz fiber filter	kvarcszálás szűrő
Q-ICP-MS	quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry	kvadrupol induktív csatolású plazma tömegspektrometria
REE	rare earth elements	ritkaföldfémek
R <sub>f</sub>	retention factor	retenciós faktor
ROS	reactive oxygen species	reaktív oxigénspecicszek
RSD	relative standard deviation (%)	relatív szórásérték (%)
RTLFL	respiratory tract lining fluid	légső felszínét borító folyadék
SAM	S-adenosyl methionine	S-adenozil-metionin

SAX	strong anion exchanger	erős anioncserélő
SD	standard deviation	szórás
SDD	silicon drift detector	szilícium driftdetektor
SEM	scanning electron microscopy	pásztázó elektronmikroszkópia
SK	own publication	saját közlemény
SODIS	solar water disinfection	vízfertőtlenítés napsugárzással
SPE	solid phase extraction	szilárd fázisú extrakció
SPME	solid phase microextraction	szilárd fázisú mikroextrakció
SRM	standard reference material	bizonylatolt anyagminta
SR-TXRF	synchrotron radiation total-reflection X-ray fluorescence (spectrometry)	szinkrotronsugárzás totál-reflexiós röntgenfluoreszcens (spektrometria)
SR-XANES	synchrotron radiation X-ray absorption near edge spectroscopy	szinkrotronsugárzás élközeli röntgenabszorpciós spektroszkópia
TETRA	tetramethylarsine	tetrametil-arzin
TMA	trimethylarsine	trimetil-arzin
TDI	tolerable daily intake	megengedett napi bevitel
TFA	trifluoroacetic acid	trifluoecetesav
THGA	transversely heated graphite atomizer	keresztirányban fűtött grafitcső atomizáló
TI	tolerable intake	megengedett bevitel
TMAO	trimethylarsine oxide	trimetil-arzin-oxid
TOC	total organic carbon	teljes szerves szén
(T)OT	(thermal) optical transmittance	(termikus)-optikai transzmittancia
TPA	terephthalic acid	tereftálsav
TT	body weight	testtömeg
TWI	tolerable weekly intake	megengedett heti bevitel
TXRF	total-reflection X-ray fluorescence (spectrometry)	totál-reflexiós röntgenfluoreszcens (spektrometria)
UA	uric acid	húgysav
VRK	thin layer chromatography	vékonyréteg-kromatográfia
WHO	World Health Organization	Egészségügyi Világszervezet
XANES	X-ray absorption near edge spectroscopy	élközeli röntgenabszorpciós spektroszkópia
$\mu$ -XRF	$\mu$ -X-ray fluorescence	$\mu$ -röntgenfluoreszcencia

## 1. PROBLÉMAFELVETÉS

A XXI. században nemcsak a tudományos fejlődés üteme gyorsult fel rendkívüli mértékben, hanem a számos infokommunikációs csatornának köszönhetően, életvitelünk is teljesen átalakult. Időnk közel 90%-át zárt térben töltjük, és a globális felmelegedés nagy energiafogyasztású légkondicionált épületek kialakításához vezetett. Manapság egyre többen fordulnak a hagyományos orvoslás felé a közegészségügyben sokszor tapasztalt empátia hiánya miatt. Ezek az alternatív gyógyászati készítmények Magyarországon nem vénykötelesek, étrend-kiegészítőnek számítanak. Az egészséges táplálkozás iránt hazánkban is egyre nagyobb az igény. Az újszülöttek életének első hat hónapjában immunrendszerük megfelelő fejlődéséhez kizárólagos szoptatást ajánlanak. Ugyanakkor Magyarországon gyűjtött anyatejminták elemámalízisével foglalkozó tudományos közlemény utoljára 1991-ben látott napvilágot, pedig azóta hazánkban számos demográfiai, társadalmi és technológiai változás következett be. A televíziós reklámok azt sugallják, hogy a palackozott víz fogyasztása megóvja egészségünket. Ennek köszönhetően az ásványvízfogyasztás jelentős növekedésnek indult hazánkban. Az ásványvizet biztonságosabbnak gondoljuk, hiszen olykor a csapvíz organoleptikus tulajdonságai nem megfelelőek. A valóban tiszta, friss víz íze és szaga semleges, ha ez nem teljesül, számos anyag lehet érte felelős, például a víz fertőtlenítéséhez használt klór, ami rengeteg ember életét menti meg fertőző betegségektől. Gondot okozhat továbbá az elöregedett vízvezetékekből kioldódó ólom (Pb). Mindemellett Magyarországon a közüzemi vezetékes víz minősége nemzetközi viszonylatban kiemelkedő. Az utóbbi évtizedben több közlemény is felhívta a figyelmet a PET-palackokból kioldódó szervesetlen (pl. antimon, Sb) és szerves (pl. ftalátok) szennyezőkre. Jóllehet a palackozott vizekben található toxikus alkotók mennyiségei elmaradnak az egészségügyi határértékektől, hosszú távú kitettség esetén nem tudhatjuk, milyen egészségkárosító hatásokat váltanak ki.

Az arzén (As) ellentmondásos tulajdonságai miatt már nagyon régóta foglalkoztatja az emberiséget. Számos kémiai formában – veszélyes méregtől ártalmatlan vegyületekig – fordulhat elő, kis mennyiségben még a mérgező formái is lehetnek gyógy- és roboráló hatásúak. Talajban az As hozzáférhetőségét főleg a vas (Fe) kémiaja határozza meg. Az As fitotoxicitása azonban szorosan függ a talaj összetételétől, pH-jától és nem utolsósorban a növény As iránti toleranciájától. Biometilezés hatására kevésbé mérgező szerves As-vegyületek keletkeznek. Földünk számos víztározó rétegének As-szennyezettsége geológiai eredetű, ami mintegy 200 millió ember életvitelét érinti hátrányosan. Európában főleg Magyarország dél-keleti részét sújtja természetes eredetű As-szennyezés. Jelenleg hazánkban jelentős erőfeszítéseket fejtenek ki az Európai Bizottság 98/83/EK számú irányelvében [1] meghatározott, az ivóvizek As koncentrációjára rögzített  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -es egészségügyi határérték betartására. Azonban az As-eltávolítás lehetséges technológiai megoldását döntően meghatározza az As kémiai formája. Az analitikai mérés technikák fejlődési üteme rendkívül gyors, a speciációs elemzés fejlődését is sok más természettudományos területen megszerzett tudás segíti. A speciációs elemzési eljárások az elválasztástechnikai és atomspektrometriai mérés technikák kapcsolásán túlmenően, számos mintaelőkészítési eljárást is magukban foglalnak, amelyek külön hibaforrást jelenthetnek. Ezek jelentkezhetnek már a mintavételnél a specieszek nem kívánt egymásba való átalakulásának formájában, de jelentős lehet a mintamátrix alkotóinak zavaróhatása is. A speciációs eljárások tökéletesítésére megfogalmazott igénnyel párhuzamosan, hasznos lenne alternatív, költséghatékony és minél több As-specieszre kiterjeszhető analitikai eljárásokat kidolgozni különböző mátrixokra, amelyek széleskörű alkalmazást nyerhetnének az analitikai laboratóriumok rutinyakorlatában.

## 2. TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK

### 2.1. ARZÉNSPECIESZEK ÉS TOXICITÁSUK

Az As az élő szervezetekre nézve rendkívül mérgező félfém, és a talajban mind geogén, mind antropogén tevékenység következtében akár extrém (pl. 250 g/kg) koncentrációban [2] is előfordulhat. Toxicitása a vegyértékétől és kémiai környezetétől függ. Így az As(III)-speciesszek toxikusabbak a As(V)-speciesszeknél, illetve a szerves As-vegyületek (iAs) mérgezőbbek a szerves As-vegyületeknél. A környezetben leggyakrabban előforduló As-vegyületek patkányokra orális adagolással meghatározott medián halálos adag (LD<sub>50</sub>) értékeket az 1. táblázatban foglaltam össze (1. táblázat).

1. táblázat. Arzénspeciesszek medián halálos adag (LD<sub>50</sub>) értékekben kifejezett toxicitása [3]<sup>1</sup>

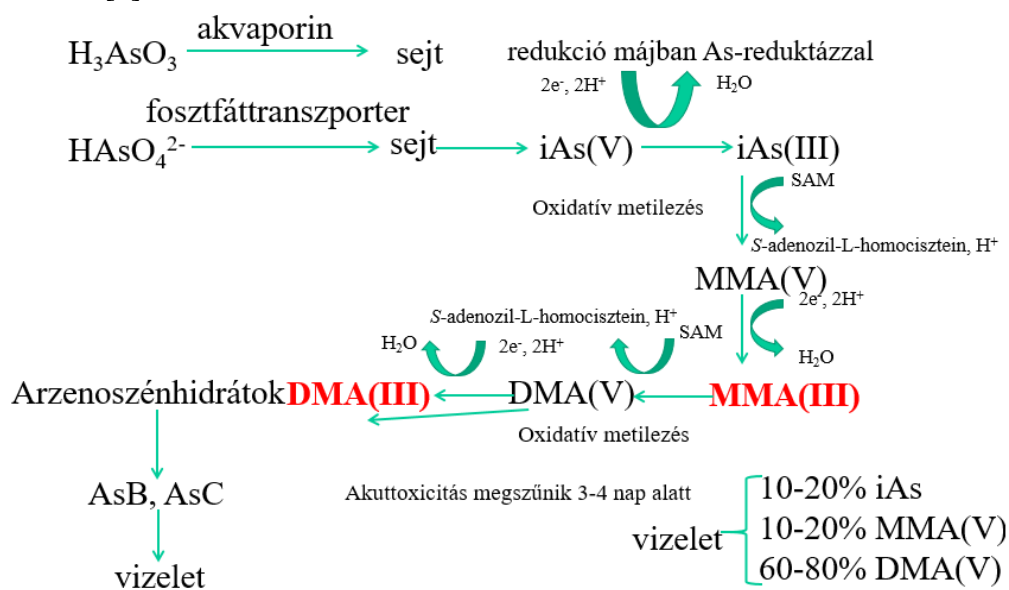
Arzénspeciesszek	LD <sub>50</sub> (mg/kg)
AsH <sub>3</sub> (arzin)	3
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (arzen-trioxid)	20
Na <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> (nátrium-arzenit)	60
Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> (nátrium-arzenát)	120
CH <sub>3</sub> AsO(OH) <sub>2</sub> [monometil-arzonsav, MMA(V)]	700
elemi állapotú As	763
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As (trimetil-arzin, TMA)	787
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> As <sup>+</sup> (tetrametil-arzin, TETRA)	890
CH <sub>3</sub> AsO(ONa) <sub>2</sub> (dinátrium-monometil-arzonát)	1800
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsO(OH) [kakodilsav vagy dimetil-arzinsav, DMA(V)]	1600
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsO(ONa) (Na-kakodilát)	2600
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH (arzenokolin, AsC)	6500
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> (arzenobetain, AsB)	10000
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AsO (trimetil-arzinoxid, TMAO)	10600

<sup>1</sup> patkányokon orális adagolással végzett kísérletek.

Az arzenit [iAs(III)] nagy toxicitása azzal magyarázható, hogy jelentős affinitása van a kénatomhoz, így például enzimek szulfhidril csoportjához kapcsolódva gátolja azok működését, sejthalált okozva. A (hidrogén-)arzenátion [iAs(V)] toxicitása abból adódik, hogy szerkezete nagyon hasonlít a foszfátionéhoz, mely utóbbi foszforilációval szerepet játszik élő szervezetek energiaháztartásában. Felhalmozódhat, elsősorban a körömben és a hajban. A növények által felvett iAs(V) a foszfátionok helyére beépülve felborítja azok energiaháztartását.

Az iAs-speciesszek toxikusabbak az olyan szerves származékokhoz képest, mint pl. az arzenobetain (AsB) és az arzenokolin (AsC). Ugyanakkor a DMA(V) és az MMA(V) is képes csökkenteni a hepatikus redukált glutation (GSH) és szérum alanin-aminotranszferáz mennyiségét, illetve növelni a citokróm P450-ét. Ezek a jelenségek fokozottan voltak megfigyelhetők patkánymájban 679 mg/kg MMA(V)-dózisnál, illetve 387 mg/kg DMA(V)-dózisnál májban és tüdőben. Ezzel egyidejűleg szervspecifikus DNA-károsodást is igazoltak [4]. A dimetil-arzinsav [DMA(III)] a DMA(V) toxikus intermediere, amely As-mérgezés esetén vizeletben is kimutatható [5]. A monometil-arzonossav [MMA(III)] rákkeltő és toxikus humán xenobiotikus metabolit, amely akut és kis mértékű As-mérgezés esetén a májban történő méregtelenítés során keletkezik a GSH és MMA(V) reakciója során. Ezt követően DMA(V)-té alakul át oxidatív metilezéssel az S-adenozil-L-metioninnal történő reakciója során [6] (1. ábra). A jellemzően nem

mérgező arzenocukrok fő metabolitjai, az AsB és az AsC, amelyek szintén a vizelettel választódnak ki (1. ábra). Ha az As egyszerre nagy mennyiségben kerül az emberi szervezetbe hányást, hasmenést, fokozott izzadást, görcsöket okoz. Az MMA(V) és a DMA(V) nátriumsóit egyébként széles körben használták rovarirtó szerként (pl. gyapottermesztésnél jelenleg is megengedett) [7]. Az As-t fa pácolásához is használták pl. az USA-ban [3]. A szerves As-specieszek közül meg kell említeni a roxarszont, amelyet főleg a baromfityenyésztésnél takarmány-adalékanyagként alkalmaztak súlygyarapodás fokozására, valamint kokcidiosztatikumként. Mivel a tenyészállatok, szárnyasok húzában megnövekedett iAs-koncentrációt figyeltek meg, alkalmazása 2013 óta nem engedélyezett az USA-ban [8], az EU-ban pedig már 1999-ben tiltották be, azonban Kínában és számos fejlődő országban jelenleg is nagy mennyiségben alkalmazzák [9].



1. ábra: Arzén mérgeztelenítési mechanizmus májban akut iAs-toxicitás esetén

(Saját ábra szakirodalmi adatok feldolgozásával)

Ábrajelölések: iAs(III) = arsenit; iAs(V) = arsenát; AsB = arsenobetain; AsC = arsenokolin, DMA(III) = dimetil-arzinessav; DMA(V) = dimetil-arzinsav; MMA(III) = monometil-arzonossav; MMA(V) = monometil-arzonsav; SAM = S-adenozil-L-metionin

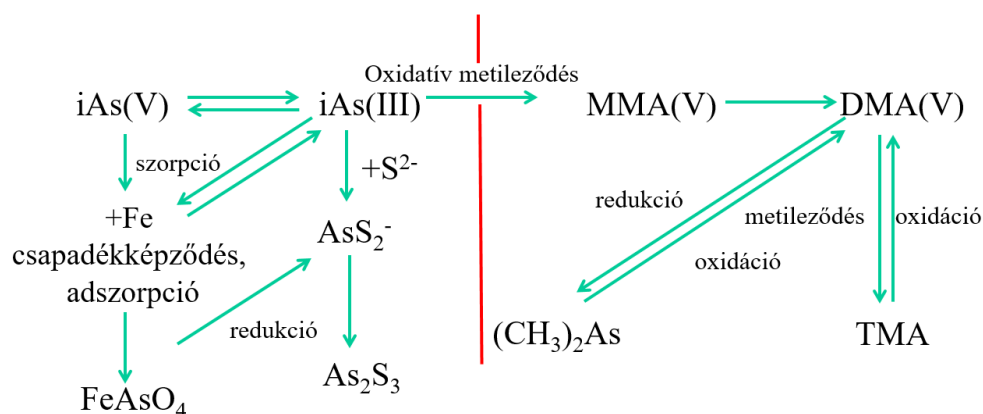
Az As-toxicitás humán aspektusai közül a hazánkban is jelentős As-tartalmú ivóvizek fogyasztása általi krónikus kitétség következtében fellépő egészségkárosító hatásokat is meg kell megemlíteni. Így az Európai Bizottság által finanszírozott és Magyarországon 2002 és 2004 között végzett ASHRAM (Arzén egészségügyi kockázatbecslése és molekuláris epidemiológia) projekt eredményei szerint pozitív korreláció volt tapasztalható az As-kitétség és a bőr-, tüdő-, hólyag- és vesedaganatos megbetegedések között Bács-Kiskun, Csongrád és Békés megyékből álló dél-alföldi régióban, de Észak-Alföld (pl. Jász-Nagykun Szolnok megye) több településén is [10]. Békés megye azon településein, ahol az ivóvíz As koncentrációja meghaladta a 100  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  értéket másfél-kétszeres növekedést észleltek a spontán abortuszok és a halvaszületések számát illetően a kontroll településekhez képest [11].

## 2.2. AZ AS KÖRNYEZETI RENDSZEREKBE, ÉLELMISZEREKBE ÉS ALTERNATÍV GYÓGYÁSZATI KÉSZÍTMÉNYEKBE

### 2.2.1. ARZÉNSPECIESZEK ELŐFORDULÁSA TALAJBAN ÉS TALAJVÍZBEN

Az As számos talajtípusban jelen van 0,1 – 40 mg/kg koncentrációban. Fő alkotóként több mint 200 ásványban fordul elő, többnyire a kénnel együtt. Legfontosabb ásványa az arzenopirit (FeAsS), de lényeges még a realgár ( $\alpha$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) és az auripigment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) is. Emellett számos szulfidásványban előfordulhat, főleg a kén helyettesítőjeként. A magmás kőzetek As koncentrációja csekély, átlagosan 1,5 mg/kg. Az üledékes kőzetekre vonatkozó koncentrációtartomány nagyobb, 5-10 mg/kg között változik. A metamorf kőzetek As koncentrációja a prekursor magmás vagy üledékes kőzet jellemzőit tükrözi. A konszolidálatlan üledékek tipikusan 3-10 mg/kg koncentrációban tartalmaznak As-t, bár ez függ a textúrától és alkotó ásványoktól is [12].

Talajban az As hozzáférhetőségét főleg az Fe kémiája határozza meg. Talajokban és a felszín alatti vizekben a iAs(V) dominál. Az iAs(V) aerob, míg az iAs(III) anaerob körülmények között fordul inkább elő [13]. Az iAs-specieszek a talajokban mikrobiális aktivitás következtében metileződnek [12,14] (2. ábra). Demetilezéssel szerves As-vegyületek visszaalakulnak szervetlenné [12]. A felszíni geotermikus vizek As összkoncentrációjának akár 15,5–16,7%-át is biometilezett As(V)-speciesszek teszik ki [15]. A talajban és az üledékekben található Fe-, Al- és Mn-(oxi)hidroxidok, agyagok és ásványi oxoanionok (pl. szulfátok, foszfátok és karbonátok) immobilizálják az As-t [16]. Az agyagásványok finomszemcséi és a (oxi)hidroxidok nagy fajlagos felületüknek köszönhetően adszorbeálják az As-t.



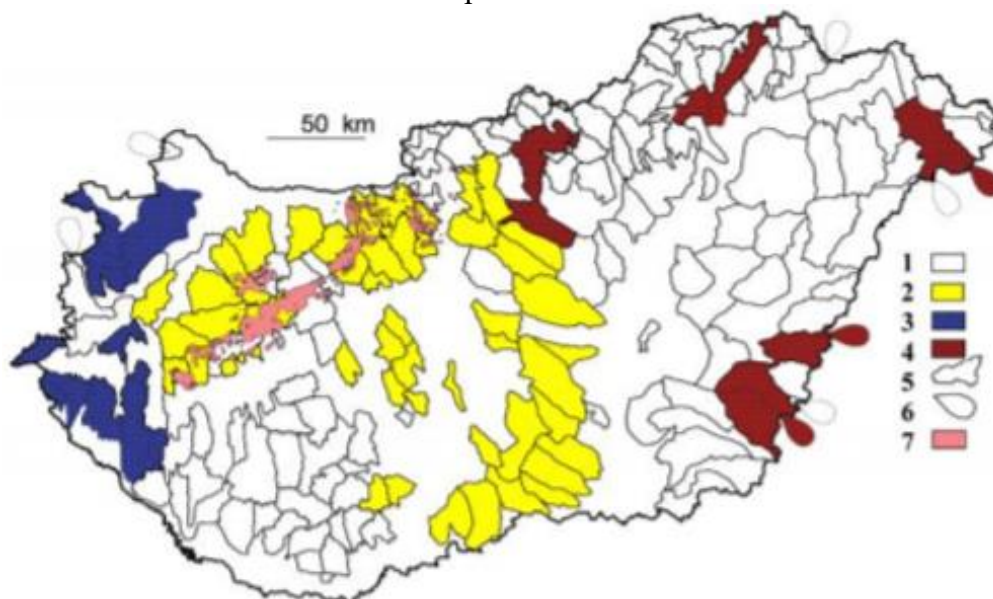
2. ábra: Szervetlen As-specieszek Fe kémiájához való kapcsolódásának és bakteriális metileződésének egyszerűsített mechanizmusa talajban [12]

Ábrajelölések: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>As = dimetil-arzin; MMA(V) = monometil-arzonsav; DMA(V) = dimetil-arzinsav; TMA = trimetil-arzin

A hazai talajokban az As koncentrációja <2,5-230 mg/kg között változik (a világátlag 0,1-20 mg/kg) [17]. Az As szennyezettségi határértéke a magyarországi talajokban a földtani közeg és a felszín alatti víz szennyezéssel szembeni védelemhez szükséges határértékekről és a szennyezések méréséről szóló 6/2009. (IV. 14.) KvVM-EüM-FVM együttes rendelet alapján 15 mg/kg szárazanyag-tömegre (DM). Kockázati minősítése az Európai Gazdasági Közösség szerint K1, azaz minden esetben veszélyes anyag [18]. Magyarország négy geokémiai nagytáján az As koncentrációi ártéri és mederüledékben az 1 - 60 mg/kg tartományba esnek:



- az 1. geokémiai nagytájat nem jellemzi kémiai elemek dúsulása, azaz nem specifikus vagy normál (3. ábra);
- a 2. geokémiai nagytáj a Dunántúli Középhegység környéke meg az attól dél–délkelet felé hosszan elhúzódó terület erőteljesen meszes, ami a jégkorszakra és a még korábbi időkre vezethető vissza, amikor a hegység nagy részét felépítő mészkő és dolomit egyes helyeken valamikor széthulló, porló állagúvá alakult, feltételezések szerint melegvizes oldatok hatására [19]. Erre a nagytájra értelemszerűen Ca-, Mg- és Sr-felhalmozódás jellemző, azonban megtalálható As is a Duna ártéri üledékeiben, hordalékaiban. A Duna–Tisza közének déli részén kiugróan nagy értékekkel jelenik meg az As, ami valószínűleg annak köszönhető, hogy a jégkorszakban a Fe-oxi-hidroxidokon megkötött As napjainkban mobilizálódik [19,20].
- A 3. geokémiai nagytáj a nyugati határon helyezkedik el. Ebben a nagytájban As az Alpok-aljai üledékekben mutatható ki. Itt egyébként némileg nagyobb az Fe, a Co, a Cr, az Ni (az Al és az Mn) koncentrációja, mint az ország más részein.
- A 4. geokémiai nagytáj az Erdély és a Felvidék nehézipari központjai felől érkező folyók ártereit fogja össze (3. ábra). Itt színes- és nemesfémek (Ag, As, Au, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn) halmozódtak fel, mivel hosszú idő óta bányásznak ezeken a vidékeken, s a meddőt hordja a víz. Az As legnagyobb mennyiségben a 4. nagytáj dél-keleti részén található, ahol az erdélyi bányavidék felől érkező folyók árterein a színesfémek kísérő elemeként ülepedett ki.



3. ábra: Magyarország geokémiai nagytájai (©Fügedi Ubul) [19]

Jelmagyarázat: 1. fő nagytáj; 2. nyugati nagytáj (feketefémek); 3. középső nagytáj (meszesedés); 4. keleti nagytáj (színes- és nemesfémek); 5. mintázott vízgyűjtő; 6. országhatáron túli lehordási terület; 7. a porló karbonátközetek felszíni elterjedése

A felszín alatti vizek As koncentrációja természetes körülmények között is igen széles határok között változik ( $0,1-5000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) [12]. Ez különösen akkor okoz gondot, ha az adott víztest ivóvízbázisként szolgál. Természetes vizek nagy As szennyezésének kialakulására számos elméletet fogalmaztak meg. Az egyik szerint szulfidos ércek kitermelésekor a mállásukból származó As először Fe(III)-(oxi)hidroxidokhoz kötődik, majd az  $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$  redukcióval egyidejűleg az As is felszabadul és beoldódik a bányák környékén található talajvizekbe. A másik elmélet szerint As-ben gazdag pirit vagy arsenopirit oxidációja eredményezi az As beoldódását talajvizekbe [21]. Az Fe(III)-

(oxi)hidroxidok talajvízben anaerob körülmények között bekövetkező redukív oldódását mikroorganizmusok, pl. az *Acidithiobacillus ferrooxidans* és a *Leptospirillum ferrooxidans* katalizálhatják [16,22]. Egy harmadik elképzelés szerint az As-t a Pannon-medencére is jellemző mélyről feltörő termákvíz hozza a felszínre [23]. Az As felhalmozódhat a szárazföldi/zárt medencék (félíg) sivatagos területek víztartó vagy a folyóhordalékból származó erősen redukáló tulajdonságú rétegeiben [12]. Mindkét említett eltérő geológiai környezet fiatal üledékeket tartalmaz sík, alacsony fekvésű és lassú talajvíz áramlású területeken.

A nagy As-koncentrációjú vizek (akár  $5000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) világszerte mintegy 200 millió ember ivóvízellátását érintik hátrányosan [12]. Földünk számos víztározó rétegének As szennyezettsége geológiai eredetű. Ez az amerikai kontinens északi részén Nyugat-Amerikát, a déli féltekén Chile és Argentína kiterjedt területeit, Ázsiában Kína egyes tartományait, illetve a Bengáli-öbölt és a hozzá kapcsolódó deltavidéket érinti (4. ábra) [12]. Az USA-ban végzett vizsgálatok szerint az As koncentrációjának időbeli változása nem hozható egyértelműen összefüggésbe a nedves/száraz évszakokkal [24], illetve az indiai szubkontinensen a monszun megelőző vagy követő időszakokkal [25].



4. ábra: Arzénnel szennyezett víztartó rétegek, As-hez köthető bányászati tevékenységek és geotermikus vizek lelőhelyei [12]

Arzénszennyezés kisebb mértékben antropogén tevékenységre is visszavezethető (2. táblázat).

2. táblázat. Talajvizek As szennyezettsége világviszonylatban ([26] alapján)

Ország/térség	Érintett lakosság (ezer fő)	Koncentráció-tartomány ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )	Típusa	Környezeti viszonyok
Banglades	30 000	<1-2500	T	nagy foszfát- és szervesanyag-tartalmú alluviális/deltatáji üledék
Nyugat-Bengál (India)	6 000	<10-3200	T	Bangladeshez hasonlóan
Vietnam	>1 000	1-3050	T	alluviális üledék
Thaiföld	15	1->5000	A	bányászat és kikutort allúvium
Tajvan	100-200	10-1820	T	partvidék, fekete, agyagpala
Belső Mongólia	100-600	<1-2400	T	alluviális és tavi üledék, nagy lúgosság
Xinjiang, Shanxi (Kína)	>0,5	40-750	T	alluviális üledék
Argentína	2 000	<1-9900	T	löss és vulkáni kőzet, hőforrások, lúgos pH
Chile	400	100-1000	T&A	vulkáni eredetű üledék, lefolyástalan tavak, hőforrások, bányászat
Bolívia	50	n.a.	T	Chiléhez hasonlóan
Brazília	n.a.	0,4-350	A	aranybányászat
Mexikó	400	8-620	T&A	vulkáni eredetű üledék, bányászat
Németország	n.a.	<10-150	T	erodált homokkő
Magyarország	400	<2-176	T	alluviális üledék, szerves anyag
Spanyolország	>50	<1-100	T	alluviális üledék
Görögország	150	n.a.	T&A	hőforrások, bányászat
Nagy-Britannia	n.a.	<1-80	A	bányászat
Ghána	<100	<1-175	A	aranybányászat
USA, Kanada	n.a.	<1->100 000	T&A	bányászat, peszticidek, $\text{As}_2\text{O}_3$ -lelőhely, hőforrások, alluviális üledék, lefolyástalan tavak, különféle kőzetek

Megjegyzés: A = Antropogén; T = természetes; n.a. = nincs adat

### 2.2.2. NEHÉZFÉMEKKEL ÉS ARZÉNNEL SZENNYEZETT TALAJOK KÁRMENTESÍTÉSE

A toxikus elemekkel szennyezett talajok kármentesítése manapság is nagy jelentőséggel bíró összetett feladat, mivel a toxikus alkotókat nem lehet könnyen eltávolítani a szennyezett talajból [27,28]. A kármentesítésre több technológiai megoldás is született. Az egyik az elválasztási/dúsítási eljárások közé sorolható *ex situ* (talajkitermeléses) / *in situ* talajmosás. A megoldások másik nagy csoportja az *in situ* fizikai és kémiai módszerekkel történő immobilizálás avagy stabilizálás [29-31]. Ez utóbbi vonzó alternatívát jelent, mivel költséghatékony és nem destruktív eljárás, ugyanakkor alkalmas kismértékben vagy mérsékelten szennyezett talajok remediálására. Az immobilizálás célja nemcsak a toxikus elemek mobilitásának minimalizálása, hanem a talaj szerkezetének és termékenységének egyidejű megőrzése. A nehézfémek stabilizálására leggyakrabban használt anyagok különböző ásványok, illetve szerves anyagok [31-35]. Ez utóbbi csoporthoz tartoznak a huminanyagok, az etilén-diamin-tetraacetát (EDTA), a

növényi eredetű aktív szén (AC), különböző zöld / élelmiszer-eredetű hulladékkomposzt stb. [36-39]. A stabilizáció magyarázatára számos elmélet született. Így pl. a stabilizáció elérhető azáltal, hogy ezen adalékolások növelik a talaj lúgosságát [36,40,41], és így lehetővé teszik a szennyező fémionok leválását (oxi)hidroxidok, karbonátok és/vagy foszfátok [42-48] formájában. A csapadékképzéssel egyidejűleg hidroxo-komplexek keletkezhetnek az adalékanyagok felületén található karboxil- és fenolcsoportokkal [33,49,50]. A huminanyagok, Fe(III)-oxi-hidroxidok felületén pusztán adszorpció is végbe mehet. Az adszorpció népszerűsége az adszorbens alacsony előállítási költségének és viszonylag egyszerű kivitelezésének köszönhető [51-54]. Összefoglalva, a talajban előforduló fitoszilikátok, szerves anyagok, karbonátok, mikroorganizmusok, szerves / ásványi komplexek, valamint a talaj pH-ja, a szorbensek jellege, a redoxi reakciók és az idegen ionok jelenléte fontos szerepet játszanak az ionok megkötésében [55]. A toxikus elemek mobilitásának csökkentése összetett folyamat, a fentebb felsorolt mechanizmusok akár együttesen is fellépnek a kármentesítési folyamat során.

A redukzív körülmények között biomasza bomlásával keletkező, de Közép- és Kelet-Európában és Kínában külszíni fejtéssel viszonylag nagy mennyiségben kitermelhető lignit kis fűtőértéke miatt a legrosszabb fosszilis tüzelőanyag, melynek égése során ártalmas vegyi anyagok kerülnek a levegőbe. Kétszeresen vagy háromszorosan szubsztituált aromás gyűrűket tartalmazó amorf polimerekből épül fel [56,57]. A lignit nagy mennyiségben tartalmaz humin- és fulvosavakat, melyek elsősorban két és háromértékű fémionok immobilizálására képesek komplexképződés, ioncsere és/vagy adszorpció révén [58,59]. Ezenkívül a huminsavak stimulálják a növények fejlődését, és javítják a talaj tápanyag megtartó képességét is [60]. Lignitet alkalmaztak Cr(VI), Cu(II), Co(II) és Ni(II) talajban történő stabilizálására [46,61-63].

Számos előnye ellenére az AC alig alkalmazható talajjavításhoz magas előállítási költségei miatt [64]. A faszénét régóta alkalmazzák a mezőgazdaságban [65,66]. Homonukleáris szerkezete miatt azonban a faszénnel végzett adszorpció főként van der Waals kölcsönhatással jellemezhető [67-69]. Az AC előállítási költségei jelentősen csökkenthetők, ha alapanyagként nagy mennyiségben hozzáférhető biomasza-eredetű hulladékokat választunk. Természetesen ezek a nyersanyagok nem mindig bizonyulnak elég hatékonyak, ezért a szenesítést követően aktiválásra és/vagy funkcionálizálásra van szükség. A rendelkezésre álló technológiák egyike sem tekinthető környezetbarátnak, ezért kompromisszumot kell keresni. Amennyiben a szenesítéshez pirolízist alkalmaznak, az eljárás költségeit jelentősen növeli nagy energiaigénye (a pirolízist 1000 °C-on 24 órán át inert atmoszférában végzik). Ezenkívül a pirolízis során szén-dioxid is keletkezik jelentős mennyiségben. Az előállított szenet vegyi anyagokkal aktiválni kell. A tömény savakkal végzett szenesítés során az alkalmazott oxosavtól függően mérgező illékony vegyületek (pl. SO<sub>2</sub> és NO<sub>2</sub>) keletkeznek. Azonban ez az eljárás kevesebb energiát fogyaszt, mivel 100-200 °C-on végzik 1-2 órán át.

Az antropogén As-szennyezés eljuthat a víztartó rétegekbe és a geotermikus vizekbe is [12]. Az As pl. szántóföldek környékén folytatott bányászati tevékenységgel is bekerül a környezetbe, ami kedvezőtlenül befolyásolja e földek minőségét. Így pl. Kínában, a talajokban a szervesetlen szennyezőanyagok közül leginkább kadmium (Cd), Pb és As fordul elő [70]. A leggyakrabban oxoanion formájában előforduló As-t azonban nem könnyű stabilizálni a talajban, mivel a növényi adszorbensek kationcserélő kapacitással (CEC) rendelkeznek. Az iAs(III) és iAs(V) nemcsak vegyértékben, hanem a pH-tól függően elektromos töltésben is különbözik egymástól. Ez utóbbi tulajdonság jelentősen befolyásolja mobilitásukat [71,72]. A környezeti szempontból széles pH-tartományban elektromosan semleges iAs(III)-speciest az AC-k nagyobb mértékben stabilizálhatják pl. hidrogénkötések kialakításával, ugyanakkor számolni kell az iAs(III)

→ iAs(V) oxidációval is. A növényi gyökerek által kiválasztott kis molekulatömegű szerves savak (LMWOA) nyomelemeket (im)mobilizálhatnak [73]. Például LMWOA vizes oldataival kezelt talajok protonálhatják az AC-t, és így immobilizálhatják az iAs(V)-speciest [74].

### 2.2.3. AZ AS-SZENNYEZÉS CSÖKKENTÉSE IVÓVÍZBŐL KÜLÖNÖS TEKINTETTEL A MAGYARORSZÁGI HELYZETRE

A folyóvizekben az As-koncentráció 0,1-0,8  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  körül mozog, melyet a folyók alaphozama, a folyóágy litológiája és a terület vízutánpótlódása is befolyásol. A tavak vizének As koncentrációja a folyókéhoz közeli vagy annál kisebb.

Az As bonyolult vízkémiával rendelkezik, és többféle szerves és szervetlen formában létezik a vizekben, ami függ a pH-tól, a sótartalomtól, az As-oxosavak savi disszociációs állandóinak ( $K_s$ ) és az iAs(V)/iAs(III) redoxi potenciál értékétől. Az As (szenny)vízből történő eltávolítására kémiai oxidációt, együttes kiválást, adszorpciót, ioncserét, fordított ozmózist és membránszűrést alkalmaznak [51-54].

Technológiai szempontból az As-mentesítési eljárások három nagy csoportba oszthatók [75]: 1. hagyományos technológiák (koaguláció, Fe-Mn eltávolítás, meszes lágyítás); 2. szorpció eljárások (ioncsere, aktivált Al); 3. membrántechnológiák (fordított ozmózis, nanoszűrés, mikro- vagy ultraszűrés). A leggyakrabban alkalmazott hat, As-mentesítési technológiának a vizekben előforduló két szervetlen As-specieszre vonatkozó eltávolítási hatásfokát, valamint főbb jellemzőit az 3. táblázatban foglaltam össze.

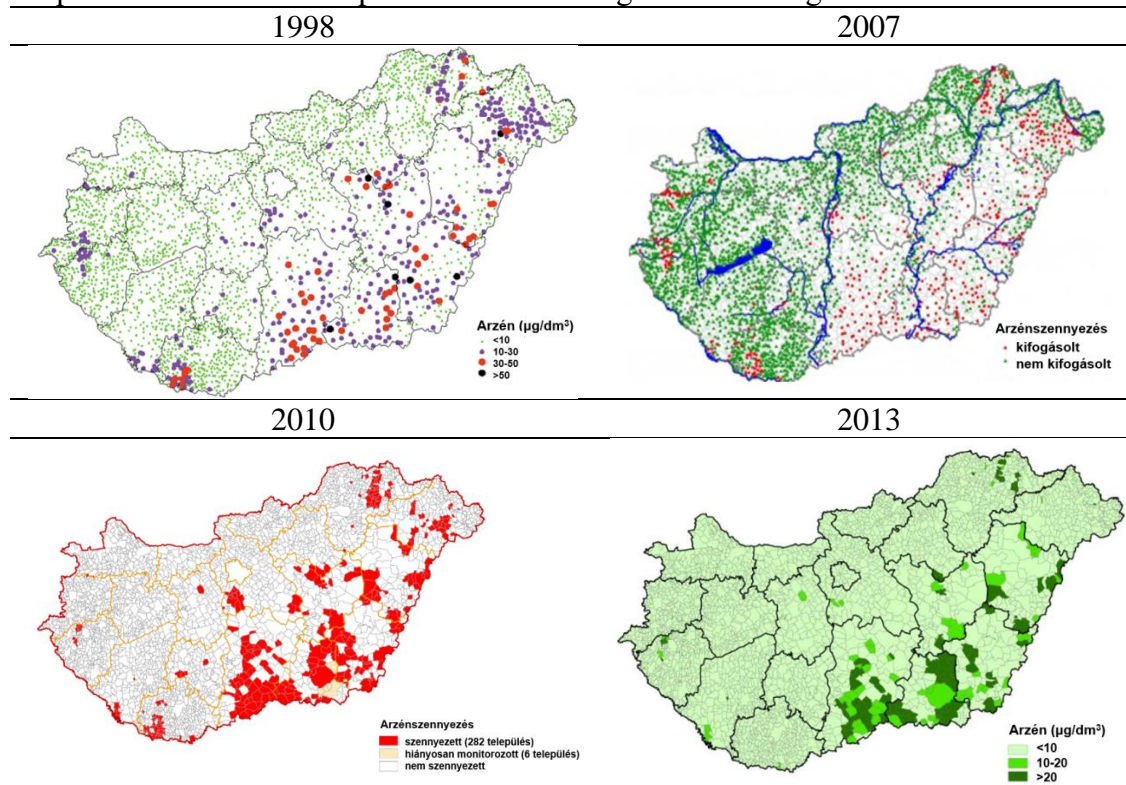
3. táblázat. Egyes As-eltávolítási technológiák főbb jellemzői ([75,76] alapján)

Technológiai megoldás	Eltávolítási hatásfok (%)		Megjegyzések
	iAs(III)	iAs(V)	
Fe-koaguláció, üleptetés/szűrés	60	95	1. 0,1 vagy 1,0 $\mu\text{m}$ pórusméretű szűrő 2. pH-függő
Al-koaguláció, üleptetés/szűrés	15	80	Fluoridszennyezés eltávolítására is jó
Meszes lágyítás	70	99	1. nagy keménységű vizekre 2. a tisztított lúgos vizet savanyítani kell
Ioncsere	0	>95	1. pH-független; 2. $\text{SO}_4^{2-}$ -zavaróhatás
Aktivált Al-oxid	0	98	1. az iAs(V) az $\text{Al}_2\text{O}_3$ felületén lecseréli az OH-t 2. pH-függő
Fordított ozmózis	60	>95	a tisztított víz emberi fogyasztásra nem alkalmas

iAs(III) = arzenit; iAs(V) = arzenát

Mint ahogy a 3. táblázatban is látható, a technológiák mindegyike iAs(V) formára hatékonyabb, így először gyakran oxidációt alkalmaznak. Az egyszerű, közvetlen levegőztetéssel történő oxidáció lassú, de számos vegyszer létezik, melyekkel a folyamat felgyorsítható: klórgáz, hipoklorit, ózon, permanganát, hidrogén-peroxid, Mn-oxidok, illetve az iAs(III) oxidációjára ultraibolya sugárzást is alkalmaznak [76].

Noha gyakorlatilag 1998-ra a hazai ivóvizek As szennyezettségét a korábbi  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  egészségügyi határérték alá sikerült csökkenteni (5. ábra), Magyarország a 2004-ben bekövetkezett Európai Unióhoz (EU) történő csatlakozással kötelezettséget vállalt a 98/83/EK ivóvízre vonatkozó irányelvben [1] As-re meghatározott új,  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  egészségügyi határérték betartására. Magyarország 2003-ban hat év haladékot kért, amelyet 2012 végéig rendkívüli módon meghosszabbítottak [11]. Ezzel párhuzamosan 2007-ben egy új, az EU által finanszírozott ivóvízjavító program indult hazánkban a Környezetvédelem és Energia Operatív Program keretében [11]. Ez a program 2013-ban ért véget, és 2016 decemberére minden érintett településen be kellett vezetni megfelelő As-szennyezés csökkentésére alkalmas technológiákat. E program keretében lehetőség nyílt a nem megfelelő ivóvízminőségű kutak bezárására és újak fúrására, továbbá új vízművek telepítésére és a régi vízelosztó csővezeték-hálózat cseréjére. Ugyanakkor elfogadott gyakorlat a szennyezett vizek megfelelő minőségű vízzel történő hígítása az ivóvíz As-szennyezettségének csökkentésére. Alternatív megoldásként felmerült egy, 33 km hosszú vízvezeték építése Aradról (Románia) kiindulva, amely Békés megye 60 települését látta volna el naponta  $22\,000 \text{ m}^3$  megfelelő minőségű ivóvízzel.

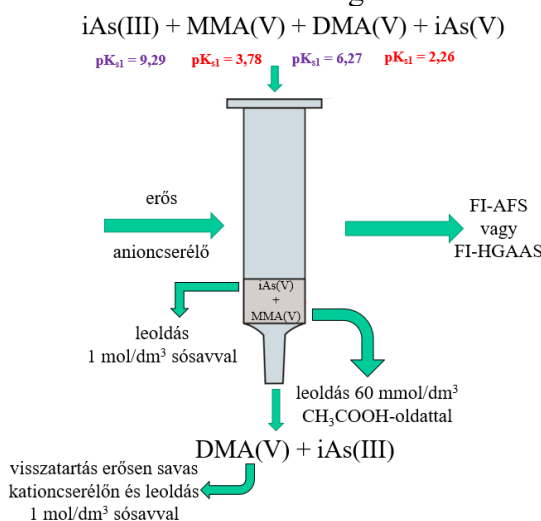


5. ábra: Arzénnel szennyezett ivóvízkutak Magyarországon (1998 – 2013)

Forrás: Nemzeti Népegészségügyi Központ

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 As-specieszek elválasztását hagyományosan nagyhatékonyságú folyadékkromatográffal (HPLC) végzik ioncserés oszlopokat alkalmazva. A különböző vízmintákban leggyakrabban előforduló specieszeket - iAs(III), iAs(V), MMA(V) és DMA(V) anioncserélő oszlopon, míg az AsB-t és AsC-t kationcserélőn választják el. Az elválasztott specieszek mennyiségi meghatározását a kromatográfiai készülékhez *on-line* kapcsolt megfelelő atomspektrometriai mérés technikával végzik. Manapság erre a célra leggyakrabban az induktív csatolású plazma tömegspektrométert (ICP-MS) alkalmazzák.

Az elemspeciáció egyik sarkalatos pontja megakadályozni a specieszek egymásba való átalakulását a mintavétel és elemzés során; ezért nagy előny, ha olyan mérés technikát lehet alkalmazni, amelynek mintaelőkészítési igénye minimális és egyben költséghatékony. Ez irányú jelentős erőfeszítések főleg vizek As-speciációjánál tapasztalhatók. Az iAs-specieszek elválasztása a mintavétel helyszínén sikeresen végrehajtható erős anioncserélő gyantával töltött szilárd fázisú extrakciós (SPE) patronok felhasználásával [77-83]. Azonban két miniatűr oszlop sorba kapcsolásával és  $\text{KMnO}_4$  által végzett oxidációt követően az iAs(III) is megköthető a mikrooszlopon [84]. Az erős anion- és kationcserélő gyantával töltött és sorba kapcsolt SPE-patronok is robusztusnak bizonyultak terepi vizsgálatoknál akár  $30 \text{ cm}^3$   $10 \text{ mg/dm}^3$  As és összetett mátrixanyagokkal jellemzett minták As speciációjára [83]. Szükség szerint az MMA(V) ecetsavas szelektív leoldással határozható meg, míg a DMA(V) az anioncserélő patronon vissza nem tartott frakció kationcserélőn való átengedésekor kötődik meg (6. ábra) [78].



6. ábra: Arzénspecieszek helyszíni elválasztására alkalmas erős anioncserélő patronba töltött szilárd fázisú extrakciós eljárás diagramja [78] alapján

Jelölések: iAs(III) = arzenit; iAs(V) = arzenát; DMA(V) = dimetil-arzinsav; MMA(V) = monometil-arzonsav;  $\text{pK}_s$  = savi disszociációs állandó negatív előjellel vett 10-es alapú logaritmus

Alternatív megoldásként Al-tartalmú szorbenssel töltött patronok is alkalmazhatók [85]. Ebben az esetben megfigyelték az egyébként visszatartott iAs(V) áttörését is, ha a vízben az Al-szilikát szorpciós helyeiért versengő ionok is jelen voltak [86]. Az iAs(III), iAs(V) és As(V) metilezett formáinak helyszíni elválasztását lehetővé tévő egyéb SPE-patronokat is előállítottak. Ilyen szorbensek a szilikagélen immobilizált nanométer méretű titán-dioxid-részecskék [87], oktadecilcsoportok [88], ellenőrzött pórusméretű üvegre rögzített élesztő [89], PTFE-forgács [90], cetil-trimetil-ammonium-bromiddal módosított alkil-szilícium-dioxid [91], 3-(2-amino-etil-amino)-propil-trimetoxi-szilánal módosított mezopórusos kovasav [92], makrociklusos anyagok [93], hidratált Fe-oxidokkal és ezüst-kloriddal aktivált hibridgyanták [94], szénnanoszálak [95], valamint nanocsövek [96] és tojánhéjhártya [97]. Szilikagél alapú erős anioncserélő (SAX) - SPE - hidridfejlesztéses atomabszorpciós spektrometria (HG-AAS) kapcsolt mérés technika alkalmazásával rizs [98], felszíni [82] és talajvizek [99] As-speciációját végezték el. Csap-, tó- és kút vizek iAs-specieszeinek elválasztására és dúsítására a Dowex 1-X8 SAX-típusú SPE-töltet alkalmasnak bizonyult elektrotermikus AAS-mérés technikát alkalmazva As mennyiségi meghatározására a patronokról leoldott frakciókban [83].

#### 2.2.4. AZ AS NÖVÉNYI FELVÉTELE ÉS AZ AS-SPECIÁCIÓ KIHÍVÁSAI XILÉMNEDEVBEN

Az 1970-es években kezdték el vizsgálni a növényekben az As felhalmozódását, és azt állapították meg, hogy a jelentősebb As-tartalmú talajokon termelt növényekben ugyan valamelyest nagyobb volt az As-tartalom (kevésbé szennyezett talajon 0,01-5 mg/kg), de As-akkumulációt nem tapasztalták [12]. A Kínában őshonos páfrány (*Pteris Vittata* L.) volt az első növény, amelyről megállapították, hogy As hiperakkumulációjára képes (>20 g/kg DM). Az As-t nagyobb mennyiségben a rizs (*Oryza sativa* L.) is fel tudja venni [100]. Ugyanakkor a sárgarépa (*Daucus carota* L.) As-tartalma is elérheti akár az 1 mg/kg-ot is [101]. Az As elsősorban a növények gyökereiben található, koncentrációja a hajtásban meghatározotthoz képest akár 75-szer is nagyobb lehet [102,103]. Az As túlnyomó része a gyökér apoplasztikus terében lokalizálódik [104]. A redukáló körülmények között nevelt rizsnövényben az As-összkoncentráció 1%-a (2,3 mg/kg) szállítódott a hajtásba. A gyökérben az apoplasztikus frakció 60%-ban, míg a nem-apoplasztikus frakció 39%-ban tartalmazott As-t [104]. Ezenkívül a hiperakkumuláló páfrányban az össz-As körülbelül 1/6-a található az apoplasztban [105].

A szárazföldi és vízi növényekben, zuzmókban és gombákban előforduló As-specieszeket elsősorban hidrofil és lipofil vegyületekre osztják fel [106]. A szárazföldi növényekben az As elsősorban szervesen speciereszt – iAs(V) és iAs(III) – mutatható ki, noha az iAs(V) metilézett származékai – DMA(V) és MMA(V) – is előfordulhatnak kis mennyiségben [107].

Mivel az iAs(V) a legstabilabb speciereszt a talajban aerob körülmények között, várható, hogy a növények főleg ebben a formában veszik fel. A gyökér felszínén keletkező Fe-lerakódás jelentős mértékben tud iAs(V)-specierest megkötni [104]. A gyökérszövet redukáló környezetében az iAs(V) könnyen iAs(III)-specieresszé redukálódik. Feltételezések szerint ez a redukció nélkülözhetetlen folyamat az As méregtelenítésében, mivel a keletkező mérgezőbb, de tág pH-tartományban elektromosan semleges iAs(III) az öregedő és sárguló levelekbe szállítódik [108]. A növényi szövetekben kimutatott szerves As-vegyületekről nem ismeretes, hogy közvetlenül felvehető-e a talajból. Arra sincs egyértelmű bizonyíték, hogy a gyökérrel szimbiózisban élő mikroorganizmusok vagy maguk a növények metiléznek az iAs-specieszeket [107].

A Kínában őshonos As-hiperakkumuláló páfrány (*Pteris Vittata* L.) gyökérében vagy xilémnedvében az MMA(V) DMA(V)-té alakul át [109,110]. Ugyanakkor a szerzők is elismerték, hogy mikroorganizmusok is közreműködhetnek a metilézésben. A szárazföldi növényekben előforduló As vizsgálata két szempontból is hasznos információt nyújt: (i) jelezheti az As biológiai hozzáférhetőségét, és (ii) a haszonnövények által felvett As bekerülhet a táplálékláncba. Az As fitotoxicitása függ a talaj típusától és pH-jától, foszfát-, Fe-, Al- és szervesanyag-tartalmától, valamint a növények As toleranciájától is [111]. Mivel a különféle As-specieszek eltérő toxicitással bírnak, a meghatározásukkal és növényen belüli eloszlásukkal szerzett információ egyrészt az As növényi metabolizmusára adhat választ, másrészt ez az információ az As-nek a táplálékláncban való megjelenése által előidézett egészségügyi kockázatok becsüléséhez is szükséges.

A toxikus és esszenciális elemek, tápanyagok növényi hajtásba való szállításában központi szerepet betöltő xilémnedv vizsgálata különösen előnyös elem-speciációs vizsgálatoknál, mivel minimális minta-előkészítést igényel. Uborkanövények (*Cucumis sativus* L.) xilémnedve könnyen gyűjthető, és a kromatográfiás vizsgálatokhoz egyetlen, szűrésből álló mintaelőkészítési lépést kell alkalmazni [112-122]. A legtöbb növény gyökérét inert gázzal (pl. nitrogéngáz) feltöltött túlnyomásos kamrába kell helyezni a könnyezés elősegítésére. Ez a tény, kiegészítve azzal, hogy az As-specieszek viszonylag



könnyen egymásba alakulhatnak, megnehezíti az As-speciáció végrehajtását xilémnedvben. Pickering és *mtsai*. [118] élközeli röntgenabszorpciós spektroszkópiai (XANES) mérésekkel igazolták, hogy az indiai mustár (*Brassica juncea* L. var. Czern) hajtásába csekély mennyiségű As szállítódott 250  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ -es iAs(III)- vagy iAs(V)-kezelést alkalmazva. A felvett iAs(V)-speciest a növény mind a gyökérben, mind a hajtásban főleg As(III)-trisz-tiolát komplexek formájában tárolta. Kertulis és *mtsai*. [110] főleg iAs(V)-speciest mutattak ki az iAs(III)-, iAs(V)-specieszekkel akár 50  $\text{mg}/\text{dm}^3$ -es koncentrációban kezelt *P. vittata* L. xilémnedvében függetlenül az alkalmazott kezelések típusától. Az MMA(V)- vagy DMA(V)-specieszekkel végzett kezelések esetén az As ezekben a metilezett formákban szállítódott a hajtásba. Ugyanakkor a páfránylevél csúcsában mindig iAs(III)-speciest mutattak ki, ami arra engedett következtetni, hogy az iAs(V)-redukciója a növényi hajtásban játszódik le.

#### 2.2.5. ARZÉNBEVITEL ÉTRENNDEL ÉS AS-SPECIÁCIÓ RIZSSZEMEKBE

A nyomelemek jelentős hatást gyakorolnak az emberi egészségre. A mikrotápanyagok a csecsemők és kisgyermekek optimális fejlődésének biztosításához kiemelkedően fontosak [119,120]. Toxicitásuk azonban gyakran koncentrációfüggő: pl. a Cu, a Mn és a Zn csak napi néhány milligramm mennyiségben számítanak esszenciális mikrotápanyagoknak. Ezenkívül – mint az As példáján is láttuk – a toxicitás az elem kémiai formájától is függ. A biológiai hasznosulás szintén fontos szerepet játszik abban, hogy a nyomelemek elérik-e a táplálékláncot. Például Chan és *mtsai*. [121], valamint Liang és *mtsai*. [122] megállapították, hogy a finomítatlan gabonafélékben nagy mennyiségben jelenlevő fitinsav (mio-inozitol-hexakiszfoszfát) jelentősen gátolja a Ca, Zn és Fe felszívódását az emberi szervezetben kis oldhatóságú fém-fitátkomplexek kialakulása következtében. Grant és *mtsai*. [123] szerint az elemek felhalmozódását és eloszlását a növényekben számos, genetikai szabályozás alatt álló tényező befolyásolja, mint pl. a gyökérrendszer mérete és morfológiája, a könnyezési nedv képződése, a gyökérnek mikroorganizmusokkal alkotott közössége, a sejtmembránokon áthaladó transzporterek száma és aktivitása, intracelluláris kötőhelyek, vakuoláris szekvesztráció, xilém feltöltődése, floémtranszport és visszatartás a gyökérben.

Az As-nel szennyezett ivóvíznek nem kitett lakosság esetében a táplálkozás az iAs-bevitel legjelentősebb forrása [124]. Ugyanakkor Bangladesben kimutatták, hogy az ivóvíz As szennyezésének részleges csökkentése sem elegendő ahhoz, hogy jelentősen csökkenjen a táplálékkal bevitt As mennyisége [125]. Európában a lakosság átlagosan napi 153 g zöldséget fogyaszt, míg Ázsiában mintegy 250 g-ot [126]. Chilében As-nel szennyezett területről származó főtt zöldségek össz-As és iAs-tartalmát vizsgálták. A vizsgálat során megállapítást nyert, hogy a főzéshez is felhasznált ivóvízben az As koncentrációja 41  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  és 572  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  között változott. Az eredmények azt is mutatták, hogy az élelmiszerek jelentős mértékben járultak hozzá az iAs-beviteléhez, ami egyúttal nagyobb egészségügyi kockázatot jelentett a 15 évesekre, illetve az annál fiatalabb korosztályra [127]. Mexikó számos térségében mérték fel iskolás gyerekek (n=55) kitéttőségét As-nel szennyezett kútvíznek. A vizek jelentős As koncentrációja egyértelmű összefüggést mutatott a gyerekek hajmintaiban meghatározott As-koncentrációval. A szerzők véleménye szerint a főzéshez felhasznált As-nel szennyezett víz lehetett az As-kitéttőség fő forrása [128]. A rossz minőségű üveg- és mázatlan cserépedények alkalmazása szintén okozhat As-mérgezést [129]. A mázatlan cserépedényekből áztatással kioldott As koncentrációja 30,9  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  - 800  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  között változott, míg a mázas cserépedényekkel végzett azonos kísérletekkel kapott As-koncentráció sokszor a kimutatási határ alá csökkent (<0,5  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), de maximálisan is csak 30,6  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  értéket

ért el. Valentine és *mtsai*. [130] összehasonlították a lakosság táplálkozási szokásait két olyan As-nel szennyezett térségben (Mexikó és Kalifornia), ahol a bőrbetegségek prevalenciájában földrajzi különbségek léteznek. Noha a lakosság ivóvíz általi As-kitettsége hasonló mértékű volt, a vizsgált csoportok étrendjét illetően csak az A-vitamin szedésében tapasztaltak különbséget. A táplálékkal bevitt As kérdéskörét részletesen tanulmányozták Latin-Amerikában [131]. A lakosság étrend általi As-kitettségét Franciaország és Katalónia [133,133] különböző régióiban, valamint Hongkongban is [134] kimerítően vizsgálták. Az As biológiai hozzáférhetőségének fő útja a tápláléklánc (étrend és ivóvízfogyasztás) [135,136]. Yost és *mtsai*. [137] szerint Észak-Amerikában a szárazföldi élelmiszerek fogyasztásával a szervezetbe kerülő As 21–40%-a szerves eredetű. A zöldségekben az As átlagkoncentrációja 20 µg/kg körül van [138]. Az emberi fogyasztás egyik alapvető élelmiszere, a rizs (*Oryza sativa* L.) szintén gyakran As-nel szennyezett, koncentrációja akár 280 µg/kg is lehet [100]. Az Egyesült Államokban is a rizsfogyasztás a gyermekek As kitettségének egyik jelentős forrása [139-141]. Az Élelmezési és Mezőgazdasági Szervezet (FAO) szerint a Kínai Népköztársaság a legnagyobb rizstermelő a Világon. Kínát India, Indonézia, Banglades és Vietnam követi e rangsorban. Ezen országok számos térségében a felszín alatti vizek jelentősen szennyeződtek el As-nel [22]. A rizs viszonylag nagy As-tartalma ezen elem jelentős felvételére és transzlokációjára utal. Liang és *mtsai*. szerint [142] a rizsszemeket először csiszolást (és sűrűlódást) alkalmazó őrléssel hántolják, azaz eltávolítják a szemeket borító pelyvaleveleket (korparétegeket). A héjától megfosztott rizsszemet (kúpos) csiszológéppel fényezik és glükózzal, illetve zsírkóval fehérítik. A barna rizs kiindulási tömegének 8–10%-át távolítják el főleg korpa formájában. Mint a legtöbb gabonafélénél, az elemek mennyiségének eloszlása a rizsszem felületén és belsejében heterogén. Következésképpen érdemes megvizsgálni a rizsszemek őrlésének a hatását az elemtartalomra. A rizsben felhalmozódó nyomelemek közül különös figyelmet szentelnek a rendkívül toxikus Cd-nak [123, 143-145], ugyanakkor számos egyéb toxikus elem meghatározását is elvégezték már különböző örölt rizsfajtákban [146,147]. Abbas és *mtsai*. [148] beszámoltak nyomelemek felhalmozódásáról szennyezett vízzel öntözött rizsben, míg Liu és *mtsai*. [143] hasonló következtetésre jutottak Pb- és Zn-bánya meddőhányóinak gátszakadás következtében iszappal elárasztott mezőgazdasági területeken vett rizsmintákat vizsgálva. A rizsnövényeket alapvetően két osztályba sorolják. Megkülönböztetünk rövid vagy hosszú szemű rizst. A két legelterjedtebb alfaj az *indica* és a *japonica*. A rövid szemű és főzéskor ragacsossá váló rizs a *japonica* alfaj, míg a hosszú szemű rizs indiai eredetű. Az *indica* alfajokat szokás vízzel elárasztott termőföldön nevelni, míg a *japonica* féléket lehet száraz talajon is. Általában az elárasztásos módszerrel nevelt rizsnövényeket és szemeket vizsgálják [143,144], ugyanakkor Rascio és *mtsai*. [145] a *japonica* alfajhoz tartozó Verona tartományában (Olaszország) termesztett és rizottók elkészítésére alkalmazott *Vialone Nano* rizst vizsgálták.

A rizsben főleg iAs(III), iAs(V), DMA(V) és MMA(V) fordulnak elő [100,149-153]. Az As-speciáció elvégezhető rizspalántákban [154], valamint rizsszemekben is [100,149-153]; a kromatográfias elválasztás előtt a rizsszemeket oldószeres vagy enzimatikus extrakciónak kell alávetni. Az oldószeres extrakció során gyakran alkalmaznak metanolt. Így pl. a NIST 1568a rizsminta As-re bizonylatolt koncentrációértékének 76%-át lehetett kinyerni metanol - víz (1:1 V/V) elegyével végrehajtott extrakcióval egyidejűleg ultrahangos kezelést is alkalmazva. A hat órán keresztül 100 °C-on trifluorecetsavas (TFA) oldattal végzett extrakció esetében As-nel adalékolt rizsmintákban a visszanyerés kvantitatív volt szemben a metanolos extrakcióval [150]. Ez utóbbi esetben ugyanis a visszanyerés 31% és 72% között változott [150].

Ugyanakkor a TFA alkalmazásával az iAs(V) redukciója volt megfigyelhető. Szintén erősen megkérdőjelezhető a híg salétromsavas extrakció alkalmazása As-speciáció esetén, mivel az iAs-specieszek egymásba való átalakulása erősen pH-függő [150]. Arzénspecieszek extrahálásával a Geelben (Belgium) működő Referenciaanyagok és Mérések Intézetében (IRMM) előállított fagyasztva szárított rizsből vízzel, illetve különböző összetételű metanol : víz elegyekkel (1 : 1, 9 : 1, illetve 1 : 1, majd 9 : 1 V/V), Pizarro és *mtsai*. [149] megállapították, hogy az As összkoncentrációjának mintegy 80%-a extrahálható metanol : víz = 1 : 1 térfogatarányú elegyével egyetlen extrakciós lépést alkalmazva.

A gyorsított oldószeres extrakció (ASE) hasonló a hagyományos szilárd-folyadék extrakcióhoz, de nagyobb hőmérsékleten és nyomáson végzik, ezzel csökkentve az extrakció időigényét. Az oldószer típusától, az alkalmazott hőmérséklettől és nyomástól függően azonban az ASE a rizsszemek duzzadását okozza [150]. Ennek ellenére az ASE sikeresen alkalmazható volt tengeri halak [155] és szalagos moszatok [135] As-specieszeinek kivonására.

Az enzimatis extrakciós eljárások legnagyobb hátránya a nagy időigényük, ami az As-specieszek egymásba való átalakulását eredményezheti [156]. A keményítő lebontására Heitkemper és *mtsai*.  $\alpha$ -amilázt [150] alkalmaztak As rizsből való meghatározására metanol : víz (1 : 1 V/V) eleggyel végzett extrakcióját megelőzően. Ilyen körülmények között 59%-os extrakciós hatékonyságot értek el fehér rizsszemek esetén, míg a bizonylatolt As-koncentrációjú NIST 1568a rizsminta vizsgálatánál ez az érték 97%-nak adódott. Noha a legjobb eredményeket TFA alkalmazásával érték el, ez utóbbi alkalmazásakor az extrakció során azt tapasztalták, hogy az iAs(V) részlegesen iAs(III)-speciesszé redukálódott. Ezenkívül Pizarro és *mtsai*. [149,151] elutasították a TFA alkalmazását HPLC-ICP-MS-módszerrel végzett As-speciáció esetén rizsből, mivel ebben az esetben az extrahált As-specieszek nem váltak el megfelelően a kromatográfias oszlopon. Enzimatis hidrolízissel összekapcsolt fókuszált ultrahangos kezelést sikeresen alkalmaztak As extrakciójára rizsszemekből speciációs célokra [152], valamint más biológiai eredetű mintákra [4,157,158].

A rizs As-speciációjánál bevett gyakorlat a mintát őrölt formában vizsgálni. Analitikai mérés-technikai szempontból ez érthető is, hiszen a minta homogenitása kulcsfontosságú ahhoz, hogy megbízható eredményeket kapjunk. Ugyanakkor a rizsfogyasztás általi As-kitettség becslésére ez a megközelítés nem nyújt valós információt, hiszen a rizst aligha fogyasztják őrölve. Felmerül tehát az az igény, hogy az As-speciációt a rizs konyhatechnológiai eljárásainak megfelelően végezzük el. Ez a megközelítés sem egyszerű, hiszen a rizs elkészítése kultúránként jelentősen eltérhet. Így pl. Magyarországon a rizst általában köretként fogyasztják, ezért bő vízben főzik, és a visszamaradt vizet leöntik; másrészt a tejberizs, rizottó stb. elkészítése más megközelítést igényel. Kínában a rizst általában kis mennyiségű vízben főzik. A rizs ily módon felszívja a rendelkezésre álló vizet. Ioncserélt vízzel (DW) különböző mértékben hígított (1 : 1 – 4 : 1 V/V) As-tartalmú vízben főtt rizs As-speciációjával igazolták, hogy a rizsszemek képesek az As felvételére főzés közben [159]. Hasonló következtetésre jutottak Bae és *mtsai* is [160] bangladesi háztartásokban helyi vízzel főtt rizs As összkoncentrációjának meghatározásánál.

## 2.2.6. ARZÉN ÉS EGYÉB SZERVETLEN SZENNYEZŐK ANYATEJBE

A szülés utáni első néhány napban az anya fehérvében gazdag, antitesteket is tartalmazó kolosztrumot (előtejet) termel, ami passzív immunitást biztosít a baba számára. Ezt követően a kolosztrum fokozatosan érett tejjé alakul át. Az anyatej potenciális szerves szennyezői (pl. As, Cd, Hg, Pb) a szoptatással átadódnak az újszülöttnak, befolyásolva ezzel a testi és az idegrendszeri fejlődését [161]. A toxikus elemek nagyobb mértékben szívódnak fel az újszülöttek szervezetében a felnőttekéhez képest, és az epe kiválasztás is csekély a szülés utáni első hetekben [162]. Ennek ellenére a szülés utáni első hat hónapban kizárólagos szoptatást ajánlanak, mivel ez optimális feltételeket biztosít az újszülött immunológiai és pszichológiai fejlődéséhez.

Az As főleg halakban és a tenger gyümölcseiben gazdag étrenddel kerül az anyatejbe [163]. Az As koncentrációja az anyatejben az endémiás As-szennyezettségű térségekben (pl. víztartó rétegek) a vártól kisebbnek bizonyult [164]. Így e szennyezett területeken is a szoptatás javasolt, azaz tanácsos kerülni az As-nel szennyezett vizek felhasználását anyatejet helyettesítő tápszerek előállításához [165]. A FAO/Egészségügyi Világszervezet (WHO) közös Élelmiszer-adalékanyagok Szakértői Bizottsága (JECFA) testtömeg (TT) kg-onként napi 3,0 µg iAs-bevitelt állapított meg referencia-dózisként (BMDL), ami a tüdőrák 0,5%-os előfordulási gyakoriság (BMDL<sub>0.5</sub>) alsó határának felel meg [166].

A Cd bevitelére ugyancsak a JECFA 2011-ben legfeljebb 25 µg/TT kg/ hónap ideiglenes értéket állapított meg [167]. Ezzel egyidejűleg az Európai Élelmiszerbiztonsági Hatóság (EFSA) legfeljebb 2,5 µg/TT kg heti Cd-bevitelt tart elfogadhatónak [168].

A humán anyatejben előforduló Hg elsősorban a halfogyasztásnak tulajdonítható [163,169]. Így a Hg átlagkoncentrációja Japánban 0,81 µg/kg [170], míg a mediterrán térség országaiban ez az érték 0,2 és 0,6 µg/kg között mozgott [163,169,171,172]. A metil-Hg aránya a Japánban vett mintákban a Hg összkoncentrációjának 50-60%-át tette ki [170].

Vizsgálatok szerint a nem dohányzó anyák tejében a Pb-koncentráció a felére csökken a kolosztrumban mért értékhez képest [173-176]. A csontokban felhalmozódott Pb [173], valamint a vesében átmenetileg tárolt Cd [177] és Hg [174,178] a terhesség és a szoptatás ideje alatt mobilizálhatók. Ugyanakkor a szoptatás során a Ca-bevitel csökkenti a vér és az anyatej Pb-tartalmát [173,179]. Az idősebb anyák kolosztrumára nagyobb Pb-koncentrációk jellemzőek [173,177]. Továbbá városokban élő anyáktól gyűjtött tejekben a Pb koncentrációja mindig nagyobb [175]. Mivel a Pb-expozíció súlyos egészségi károsodást idéz elő már tetszőlegesen kis Pb-koncentrációnál is, a napi BMDL-értéket, amely gyermekeknél IQ-juk egy pontos csökkenésének 1%-os kockázatát eredményezi (BMDL<sub>01</sub>), 0,5 µg Pb/TT kg értékben állapították meg a 95%-os alsó megbízhatósági határnál [180].

Az anyatej összetétele nemcsak a laktáció ideje alatt változik, hanem az adott emlőmirigyből történő utolsó szoptatástól eltelt idővel is. Ideális esetben az ugyanazon anyától vett 24 órás összesített minták lennének alkalmasak további elemzésekre [181]. Mivel erre nincs reális esély, rendszerint csak abból az emlőből gyűjtenek mintát, amelyből a mintavétel időpontja előtti 2-3 órában nem történt szoptatás [181]. A leggyakoribb mintaelőkészítési eljárás a mikrohullámmal (MW) támogatott savas feltárás. Ehhez általában tömény salétromsav és hidrogén-peroxid keverékét alkalmazzák. A mintákat fagyasztva szárítani is lehet a mérések előtt [175,181,182]. Ez utóbbi esetben a mintaigény kisebb [182]. Végül a feltárt mintákat kiváló kimutatási határ

(LOD) értékei és sokelemes meghatározási lehetősége miatt ICP-MS-sel szokás megelemezni [183-185].

### 2.2.7. ARZÉN ÉS HG KOMPLEMENTER ÉS ALTERNATÍV GYÓGYÁSZATI TERMÉKEKBEN

A hagyományos orvoslás többé-kevésbé változatlan formában nemzedékeken keresztül átadott gyógykezelési rendszer, amelyet a WHO komplementer és alternatív gyógyászatként (CAM) határoz meg. A WHO szerint ebbe a kategóriába tartoznak többek között a kínai hagyományos gyógyászat, az ájurvédikus vagy indiai gyógyászati rendszer, a tamil *siddha*, a perzsa - arab *unani* és a homeopátia is. Ezek közül az Ájurvédát népszerűségben csak a hagyományos kínai gyógyászat 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 i) előállítási eljárásaik; ii) terápiás alkalmazásuk, valamint iii) kisserelési formájuk (tabletta, kapszula, szirup és kenőcs [186]) szerint osztályozhatók. Az analitikusok számára az összetevők szerinti osztályozásuk ad eligazodási támpontot. E besorolás szerint növényi, herbominerális és állati készítmények különböztethetők meg. Az ájurvédikus készítmények előállításához használt fémek közül a Hg bír elsődleges jelentőséggel. Az ásványi anyagok közül az As-tartalmúak mint pl. a realgár ( $\alpha$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) és az auripigment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) számítanak gyakori adalékanyagoknak. A *bhasma* és a *sindoor* két, gyakran alkalmazott fémalapú készítmény. A *bhasma* szublimációval (*shodhana*) előzetesen tisztított fémek (pl. Hg), ásványok (cinóber, galenit és fehér arzén) és növények együttes kalcinálásával előállított készítmény. A *sindoor* főként Hg(II)-szulfid cinóbervörös módosulatát tartalmazó porkészítmény [187].

Noha ezeket a toxikus elemeket szándékosan alkalmazzák terápiás célokra a hagyományos ázsiai gyógynövénykészítményekben, napjaink számos infokommunikációs csatornáin révén ezek a termékek az egész világon elérhetővé váltak és okozhatnak mérgezést. Az utóbbi időben megugrott az ájurvédikus termékek *on-line* eladása [188]. Interneten szűrőpróba-szerűen beszerzett 193 ájurvédikus készítmény elemanalízisével az említett tanulmány szerzői megállapították, hogy a termékek 21%-ában lehetett Pb-t, Hg-t vagy As-t kimutatni. A vizsgált termékekben az említett toxikus elemek kimutatási gyakoriságának sorrendje: Pb > Hg > As. A nehézfém- és As-szennyezés kétszer nagyobb gyakorisággal fordult elő herbominerális (*rasa shastra*) termékekben, mint a többi fajta termékben. Számos *rasa shastra* termék *bhasmát* tartalmaz. A Pb- és/vagy a Hg-bevitel 100-szorosan, de akár 100000-szeresen is meghaladta a napi elfogadható mennyiséget [188]. Mérgezést azonban nemcsak az ájurvédikus termékek ásványi alkotói okoznak, hanem a kínai és a tibeti hagyományos gyógyászatban előszeretettel alkalmazott növényi készítmények is [189]. Hollandiában összesen 292, az Ájurvédában, a hagyományos kínai és tibeti gyógyászatban használt növényi készítmény mintegy 20%-ának címkéje tartalmazott utalást Hg, As vagy Pb jelenlétére. A minták 64%-ában lehetett ezeket az elemeket kimutatni ICP-MS-módszerrel. A vizsgált minták mintegy 20%-ánál (n = 59) ezen elemek mennyisége már egyetlen ajánlott adagban is meghaladta az emberi szervezetbe belőlük bevitelhető maximális mennyiséget. Ezen belül is 50 készítmény esetén az emberi szervezetbe heti 1,4 – 1747 mg Hg-t lehetett bevinni. További 26 terméknel a becsült heti As-bevitel 0,53 és 427 mg-nak adódott, míg nyolc készítménynél hasonló módon 2,6 és 1922 mg Pb volt bevitelhető [189]. Noha az Ájurvédában, a hagyományos kínai és tibeti gyógyászatban használt készítmények szigorú ellenőrzést igényelnének, az Európai Bizottság az ájurvédikus készítményeket a 2002/46/EK irányelve értelmében az étrend-kiegészítők csoportjába sorolja, és következésképp vény nélkül értékesítik őket hazánkban is. Ezen

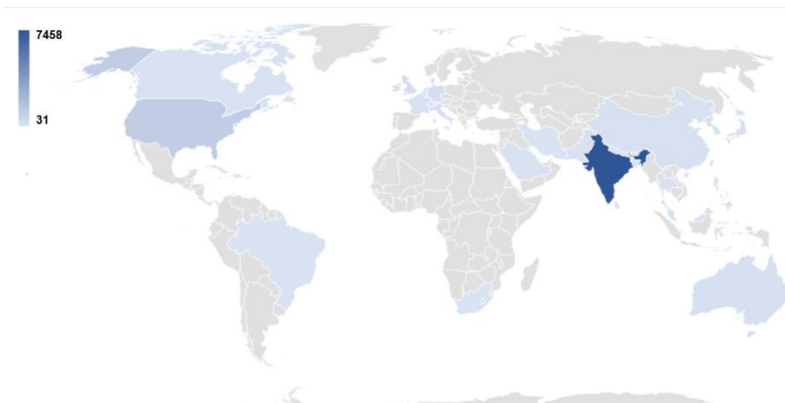
irányelv célja nemcsak az, hogy lehetővé tegye e készítmények szabad mozgását a belső, közös piacon, hanem hogy magas színvonalon biztosítsa a fogyasztók védelmét és megkönnyítse a választásukat [190]. Ezekre az étrend-kiegészítőkre azonban nem vonatkoznak olyan szigorú klinikai bevizsgálási kötelezettségek, mint a gyógyszerkészítményekre, ezért egészségügyi kockázatot jelenthetnek. Az Egyesült Államokban, ahol az ájurvédikus készítményekre az 1994-ben étrend-kiegészítőkre alkotott törvény (DSHEA) előírásai vonatkoznak, nincs szükség e termékek biztonságos használatának vagy a hatékonyságának igazolására [188]. Szigorú jogi szabályozás hiányában az US FDA szervezet honlapján csak figyelmeztetéseket ad ki, melyekben felhívja a lakosság figyelmét e szabadon beszerezhető termékek veszélyeire.

A fejlődő országokban a lakosság 70–95%-a folyamodik ezekhez a termékekhez az egészségügyi alapellátás keretében, mivel előállításukhoz felhasználják a helyi természeti erőforrásokat, így e készítmények olcsóbbak, mint a nyugati orvoslásban felhasznált gyógyszerek [191]. Egy, 20 európai országra kiterjedő 2012-ben készített felmérés során gyűjtött adatok extrapolálásával azt a következtetést vonták le, hogy az európai lakosság 56%-a legalább egyszer már kipróbált valamilyen CAM-készítményt [192]. Ugyancsak extrapolációval a tanulmány szerzői azt is megállapították, hogy a CAM-használat gyakorisága Európában gyermekeknél 52% [192]. E készítmények növekvő népszerűsége több okra vezethető vissza: i) számos, akár elviselhetetlen fájdalommal járó gyógyíthatatlan krónikus betegségben szenvedők előszeretettel próbálnak ki mindenféle gyógyulást ígérő szert; ii) e készítmények mellékhatásai nem ismeretesek; iii) az új gyógyszerek költségesek, és idővel a különböző hatóanyagaik ellen mikrobiális rezisztencia alakulhat ki; valamint iv) az egészségügyi alapellátást igénybe vevők sokszor nem tapasztalnak empátiát az orvosok részéről [193-196].

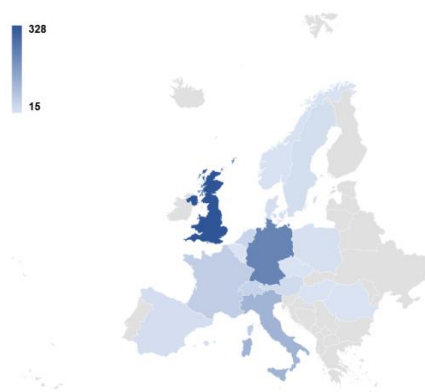
Az ájurvédikus termékek használatának növekvő népszerűségét tükrözi az utóbbi 20 évben megjelentetett ilyen jellegű tudományos munkák nagy száma (mintegy 11000 jelen dolgozat szerkesztésének időpontjában, a 2010-es évek óta éves szinten 500-600), amelyeket elsősorban gyógyászati, farmakológiai és toxikológiai referált folyóiratokban tettek közzé. Ugyanakkor azt is meg kell említeni, hogy a legtöbb publikáció Indiában látott napvilágot (7a. ábra). Magyarországon jelen dolgozat szerkesztésekor 15, nemzetközi referált szakfolyóiratban megjelentetett tudományos közlemény látott napvilágot Ájurvéda témakörben. A referált szakfolyóiratokban közölt nagyszámú tudományos közlemények elemánalitikai szempontból viszonylag kevés releváns információt hordoznak.

A készítményekben meghatározott elemek összmenyiségének csak egy része szívódik fel az emberi szervezetben. Az összkoncentráció ismerete szükséges, de nem elegendő a kedvezőtlen egészségügyi kockázatok becslésére, így fontos, hogy meghatározzuk a bevett dóziséból potenciálisan asszimilálható elem(ek) mennyiségét. Meglehetősen nehéz azonban ezt a paramétert kísérletileg meghatározni, mivel megvalósítása *in vivo* kísérletekkel etikai kérdéseket vet fel, ezért egy adott alkotó biológiai hozzáférhetőségének becslésére *in vitro* kísérletekre kell támaszkodni. A biológiai hozzáférhetőség az emésztőrendszerben a mintamátrixából felszabaduló alkotónak a szervezettel való kölcsönhatási képességét fejezi ki [197]. Számos *in vitro* eljárást dolgoztak ki az emberi emésztési folyamat hatásainak szimulálására. Ezeket a szakirodalomban általában fiziológiai alapú extrakció (PBET) vagy általánosabban szimulált gasztrointesztinális extrakciós eljárások gyűjtőnévvel illetik [198]. Ezek célja az emberi emésztőrendszer különböző területein zajló folyamatok szimulálása és felhasználása az emberi egészség kockázatának becslésére. Ilyen típusú vizsgálatokat alkalmaztak élelmiszerekből, gyógyszerekből, valamint üledékből származó lipofil anyagok, polifenolok és fémek biológiai hasznosulásának tanulmányozására [199-202].

a)



b)



7. ábra: Az Ájurvéda kérdéskörrel foglalkozó tudományos közlemények száma a Világon (a) és külön Európában (b) 1923 és 2020 között

A tíz ország, ahol a legtöbb közlemény jelent meg: India (7458), Egyesült Államok (1158), Egyesült Királyság (328), Németország (225), Japán (183), Ausztrália (175), Malajzia (156), Sri Lanka (143), Kína (141), Olaszország (118)  
Adatok forrása: Scopus®

Az 1796-ban megalkotott homeopátia elve, hogy a kis dózisban adagolt mérge gyógyító hatású. Ezenkívül az a tévhit alakult ki, hogy minél nagyobb mértékben hígítjuk meg az adott mérgező anyagot, annál hatékonyabban veszi fel a harcot az adott betegség tüneteivel szemben. Ebből adódóan a homeopátiás gyakorlat során háromféle hígítást alkalmaznak: tízszereset (jele, D, DH, X), százszorosot (C, CH) és ötvenezereset (LM). A kiválasztott anyagot alkohollal vagy desztillált vízzel sorozatosan hígítják. Minden hígítási lépésnél ütve rázást alkalmaznak. A homeopátia népszerűsége azon a feltételezésen alapul, hogy tökéletes megoldást kínál azokra a krónikus betegségekre, amelyeknél a nyugati orvoslás csődöt mond. A névlegesen As-t tartalmazó homeopátiás termékeket is érdemes megvizsgálni, mivel az analitikus számára igazi szakmai kihívást jelent a toxikus alkotók kis koncentrációjának megbízható meghatározása. Az ájurvédikus készítményekkel ellentétben a homeopátiás szereknél mátrixhatás a híg vizes oldatokban kisebb mértékben fordul elő vagy elenyésző.

## 2.3. FITOREMEDIÁCIÓ NEHÉZFÉMEKKEL SZENNYEZETT TALAJOKBAN

### 2.3.1. A VASELLÁTOTTSÁG FONTOSSÁGA TÁPOLDATBAN VÉGZETT NÖVÉNYNEVELÉSI KÍSÉRLETEKNÉL

A nehézfémek ércből történő kinyerésének és feldolgozásának egyre növekvő mértékével járó talajszennyezés, különösen a bányászati területeken és a közeli meddőhányókban, kedvezőtlenül befolyásolja a környező biótát. Egyre nagyobb igény merül fel a növények számára hozzáférhető kémiai elemek mennyiségének becslésére, mivel a kémiai stabilizáció és a fitostabilizáció együttes alkalmazása toxikus elemekkel diffúz módon szennyezett talajok kármentesítésének hatékony eszköze [203]. Ugyanakkor szükséges biztosítani a növények növekedését nehézfémek jelenlétében. A növényi Fe-hiány elsősorban olyan talajjellemzőktől függ, mint a pH, a mésztartalom, a redoxi potenciál, a kémiai összetétel, illetve kelátképzők jelenléte. Ezek a tényezők szintén befolyásolhatják a nehézfémek növények általi hozzáférhetőségét különböző talajokban. E tekintetben a növények vasellátása kulcsfontosságú kérdés, mivel a vas szinte minden élő szervezet létfenntartásához szükséges. Redoxi tulajdonságai miatt az Fe számos olyan enzim kofaktora, amely kritikus szerepet játszik a légzésben, a DNS-szintézisben és a nitrogén-anyagcserében. Ezenkívül az Fe elengedhetetlen a fotoszintézishez és a klorofill bioszintéziséhez. Másrészt az Fe nagy koncentrációban mérgező, ezért felvétele, tárolása és szállítása szigorúan szabályozott folyamat [204].

A nehézfémek számos növényi fajban klorózist váltanak ki. A nehézfémek által indukált klorózis korrelál a kis Fe-tartalommal, így pl. az uborkanövényekben is, amelyek kiválóan fejlődnek tápoldatokban [205]. A megfelelő Fe-ellátottság nélkül egy növény sem használható fitoremediációs célokra. Az uborka az Fe-felvétel szerinti I. stratégiát követi, amelynek jellegzetessége, hogy az Fe felvételét transzporter fehérjék sora segíti elő. Az Fe hozzáférhetőségét a gyökérsejtekben megtalálható CsHA1 protoneffluxer protein növeli [206,207]. Első lépésben a FRO2 Fe-kelát-reduktáz redukálja az Fe(III)-at Fe(II)-vé [208]. Az így felszabaduló Fe(II)-t pedig az IRT1 nevű kétértékű transzporter veszi fel és szállítja a növényen belül [209,210]. Ugyanakkor az Fe(III)-ionok komplexképződését és szállítását a xilémben az FRD3 citrát-effluxer biztosítja [211]. Az Fe felhalmozódását olyan sejtorganellum szállítórendszerek is befolyásolhatják, mint pl. a PIC1 a kloroplasztiszokban [212] és az NRAMP3 a vakuólumokban [213]. A transzportfehérjék részt vehetnek más nehézfémek, pl. az IRT1 a Zn, Mn, Co és Cd szállításában [214,215], valamint az NRAMP3 a Cd- és Mn-éban [212]. Az Fe-felvétel I. stratégiájának mechanizmusát és a Cd(II)-ionnal való kölcsönhatását uborkanövényekben Mössbauer spektroszkópiai vizsgálatokkal igazolták [216,217].

Az Fe(III) hidrolízise miatt tápoldatokban végzett növénynevelési kísérleteknél Fe(III)-kelátkomplexeket alkalmaznak a növények Fe-ellátására. Uborkanövényeket vizsgálva Lucena és Chaney [218] megállapította, hogy az Fe koncentrációja megnövekedett a xilémedvben kevésbé stabil Fe(III)-kelátorok alkalmazásakor. Ugyanakkor a nagyon stabil Fe(III)-EDTA komplex alkalmazásakor az Fe koncentrációja kisebb volt a xilémedvben. Az Fe-felvétel azonban attól is függ, hogy a felvett Fe(III) redukciójával keletkező Fe(II) komplexálására milyen vegyület áll rendelkezésre. Geebelen és *mtsai*. [219] arról számoltak be, hogy a vas biológiai hozzáférhetőségének, felvételének és transzlokációjának növelésére 200  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  koncentrációban alkalmazott EDTA-tartalmú tápoldatban nevelt babban (*Phaseolus vulgaris* L. cv. *Limburgse vroege*) e kelátképző kétértékű és fiziológiás pH-n redox szempontból inaktív fémionok (pl. Pb, Zn, Cu, Fe és Mn) felvételét csökkentette, így fitotoxicitást sem tapasztaltak. Az Fe(III)-citrát alkalmazása növénynevelési kísérletekben minden esetben



növelte a Pb(II)- és Ni(II)-ionok felvételét uborkanövényekben [220]. Ugyanakkor biomasszát jelentősen termelő békaszittyókkal (*Juncus effusus* L.) végzett fitoextrakció esetén a citromsav a Mn felvételét, míg az EDTA a transzlokációját [221] segítette elő. A Pb-felvétel lucernában (*Medicago sativa* L.) szignifikánsan növekedett EDTA és növényi hormonok (gibberellinsav, indol-ecetsav és kinetin) különböző koncentrációjú elegyében a kontrollnövényekhez képest [222,223]. Ezenkívül csak 2 mmol/dm<sup>3</sup> koncentráció feletti Pb-kezelés okozott szabad szemmel látható fitotoxikus tüneteket cékla (*Beta vulgaris* L.) leveleiben EDTA adagolás hatására. Ugyancsak céklánál figyelték meg, hogy a Pb növeli a gyökér friss (FRW) és DM tömegét, ugyanakkor a hajtását nem [224].

### 2.3.2. FITOTOXICITÁS ÉS FITOEXTRAKCIÓ, TOXIKUS ELEMÉK NÖVÉNYI HOZZÁFÉRHETŐSÉGE

A fitotoxicitás mértéke a fémtől és a növényi fajtól függően változhat, és csak bizonyos küszöbérték felett jelentkezik [225,226]. A nehézfémek közül a Cd és Pb egyértelműen mérgező hatással van a növényekre, az állatokra és az emberekre, míg az Ni kis koncentrációban esszenciális elem. E nehézfémek közül a Cd rendkívül mérgező. A hajtásba szállított Cd erős oxidatív stresszt okoz és gátolja a növényi anyagcserét, beleértve a fotoszintézist [227,228]. Ezenkívül a Cd megzavarja egyéb fémek felvételét és szállítását a növényi hajtásba (pl. Zn, Fe, Mn, Cu és Ca) [229]. A Cd nem kompetitív gátlással csökkenti az Fe felvételét és transzlokációját a nyárfák (*Populus*) hajtásába [230].

A talajt szennyező nehézfémek jelenléte csak kismértékben tulajdonítható természetes folyamatoknak (pl. alapkőzet mállása). A nehézfémek sokkal nagyobb mennyiségben származnak antropogén forrásokból, mint pl. bányászat és kohászat, ásványi műtrágyák és növényvédő szerek alkalmazása, szennyvíziszap talajba történő kijuttatása. Korábban az ólmozott benzin használata is jelentősen hozzájárult talajok ólommal való elszennyezéséhez [231]. Kirkham szennyezett talajokon fejlődött növények Cd-tartalmáról számolt be összefoglaló dolgozatában [232]. A növényekben a Cd általában <0,1 mg/kg koncentrációban fordul elő. Csak a káposztafélék családjába tartozó havasalji tarsóka (*Thlaspi caerulescens* L.) képes Cd-ot dúsítani, ezért ezt a növényt fitoremediációs célból is alkalmazzák. Különösen ügyelni kell a rizs és dohánylevelél Cd-tartalmára. A Cd növényi felvételét a savas talaj növeli, ugyanakkor a talaj foszfát- és Zn-tartalma csökkenti [232]. Mivel a nehézfémek egyike sem biológiailag lebontható, a levegőből, vízből, talajból vagy állati takarmányból történő bioakkumulációja akár évtizedekig is eltart. A hajtások fémtartalma a gyökér felvételi és a szállítószövetek transzlokációs képességétől függ. A fém eloszlása a növényen belül önmagában is jelzi a tolerancia és/vagy felhalmozódási mechanizmusokat. A rövid idő alatt nagy mennyiségű biomasszát termelő, és a felszín feletti részekben nehézfémeket felhalmozó növények ideálisak fitoremediációhoz. Ezért a fajok – azon felül, hogy jelentős biomasszát termelnek – ígéretesek fitoremediációra, mivel a bennük felhalmozódott nehézfém nem diszpergálódik a környezetben. Egy felhagyott uránbányászati terület rekultivált meddőhányóján termesztett hibrid nyárfa leleinek vizsgálatával megállapítottam, hogy e növény jelentős mértékben vett fel és szállított a hajtásba U-t és Th-ot [233]. 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. Wu és *mtsai*. [234] igazolták, hogy egy hibrid nyárfa (*Populus deltoids* × *Populus nigra*) különböző növényi részeiben (hajtás > gyökér > levél) Cd halmozódott fel a Munsell-féle skála szerinti lila talajból, valamint hordaléktalajból. A Cd- és Pb-fitoextrakció mértékét (hibrid)nyárfákban EDTA alkalmazásával lehet növelni [231,235,236]. Hasonló

ionsugara és azonos elektromos töltése miatt a Cd befolyásolja az esszenciális Zn hozzáférhetőségét, ezért tanulmányozták széles körben a Cd-nak Zn és egyéb elemek felvételére és eloszlására gyakorolt hatását nyárfákban [237,238]. A fehér nyárfa (*Populus alba* L.) alkalmazhatóságát is vizsgálták a Cu-, Cd- és Pb-szennyeződés bioindikátoraként városi környezetben [239].

A tápoldatos növénynevelés hasznos eszköz nagyszámú növényi minta esetén. Alkalmazásával nemcsak a növények nevelési és kezelési idejét lehet csökkenteni, hanem a kísérlet végrehajtásához szükséges helyet is könnyedén biztosítani lehet. Általában a tápoldatban végzett kísérletek eredményeit terepi vizsgálatokkal kell alátámasztani, noha Watson és *mtsai* [240] igazolták, hogy e két különböző kísérlet eredményei összhangban voltak nehézfémekkel szennyezett fűzfa esetében. A talajon végzett kísérletek sokkal jobban tükrözik a valós körülményeket. A növények toxikus fémekkel szemben tanúsított toleranciája és fémakkumuláló képessége azonban talajspecifikus lehet, és ezért nehéz a különböző talajokon végzett kísérletek eredményeit összehasonlítani [241], ugyanakkor a tápoldattal végzett kísérletek beállításai is nagyon eltérőek lehetnek. Ilyenek pl. a tápoldat összetétele, a vizsgált nehézfémek koncentrációja, a tápoldat Fe(III)-ellátottsága, a kezelés ideje. E paraméterek nagy változatossága miatt a Cd(II)-, Pb(II)- vagy Zn(II)-tartalmú tápoldatokban nevelt nyárfákra vonatkozó eddig megjelent szakirodalmi adatok eredményeit nem lehet összehasonlítani.

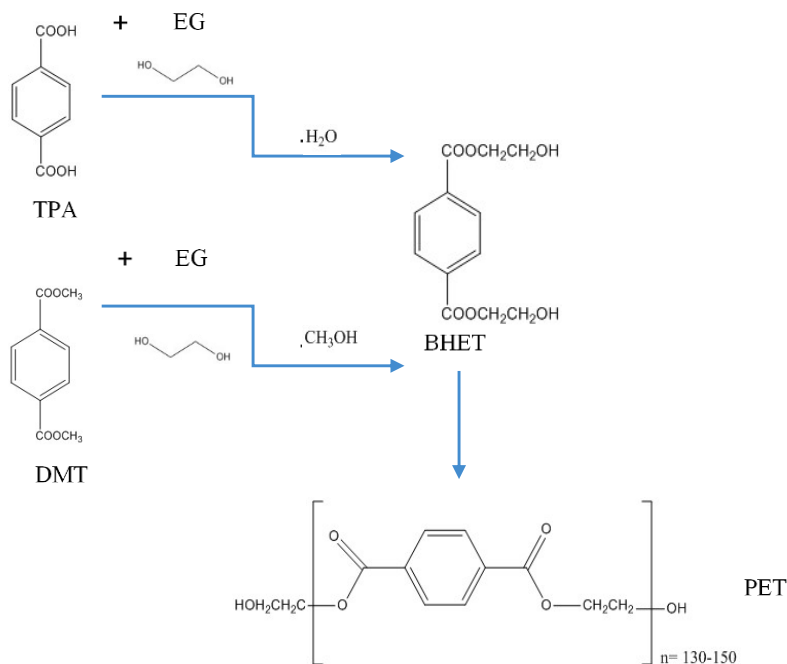
Amennyiben növényekkel nem lehet a fitoremediációt megoldani, a nehézfémek növényi hozzáférhetőségét extrakcióval szimulálják. Lakanen és Erviö [242] acetátot és EDTA-t javasolt extraháló szerként, mert utóbbi számos kationnal stabil kelátkomplexet képez [243]. Eljárásuk nagy előnye, hogy egyetlen extrakciós lépést tartalmaz, ami nemcsak lerövidíti a vizsgálat idejét, de jobb eredményeket is szolgáltat.

## **2.4. KIS VISZKOZITÁSÚ FOLYÉKONY ÉLELMISZEREK POTENCIÁLISAN TOXIKUS ALKOTÓI**

### **2.4.1. ÁSVÁNYVIZEK ELTERJEDŐBEN LÉVŐ SZENNYEZŐ ANYAGAI**

Az italok hagyományos csomagolóanyaga az üvegpalack. A polietilén-tereftaláttól (PET) készült műanyagpalackokat a múlt század végén vezették be. Az üvegpalackokhoz képest a PET-palackok nagy előnye, hogy könnyűek és törhetetlenek. Az utóbbi négy évtizedben a PET fokozatosan felváltotta a polivinil-klorid és az üvegpalackok alkalmazását. A palackozott vízfogyasztás 2021-re várhatóan megközelíti majd a 450 milliárd litert [244]. Az antimon-trioxid előnyös polikondenzációs katalizátor a PET előállításához (8. ábra) megfelelő katalitikus aktivitása, színe és költséghatékonysága miatt. A forgalomba hozott PET-gyanta Sb koncentrációja 190 és 300 mg/kg között ingadozik [245]. 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 szabályozni kell. Az Európai Unióban jelenleg az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő műanyagokra és műanyag tárgyakra vonatkozó 2011/10/EK számú rendelet határoz meg erre vonatkozóan vegyületspecifikus kioldódási határértékeket (4. táblázat). Ezen felül az 2011/10/EK rendelet az élelmiszerekkel érintkező felületekre 10 mg/dm<sup>2</sup> összkiválasztási határértéket állapít meg az élelmiszer-utánzó modellanyagokba kibocsátott, összes nem illékony vegyületre vonatkozóan. Tiszta, átlátszó folyékony élelmiszerek esetén (víz, üdítőitalok, szűrt gyümölcs- és zöldséglevék, tea, kávé) modellanyagként 20 V/V%-os etanolt (más néven „C” modellanyag) és 3 m/V% ecetsavoldatot („B” modellanyag) alkalmaznak. Amennyiben a vizsgált folyékony élelmiszer pH-ja meghaladja a 4,5-es

értéket, az ecetsavas kioldódási kísérletet nem kell elvégezni [246]. Az élelmiszert-utánzó modellanyag és a műanyag kölcsönhatásának időtartamát és hőmérsékletét az említett rendelet V. Függeléke tartalmazza [246].



8. ábra: A PET-előállítás reakciútja ([247] alapján)

Jelölések: BHET = bisz(2-hidroxi-etil)-tereftalát; DMT = dimetil-tereftalát; EG = etilén-glikol; PET = polietilén-tereftalát; TPA = tereftálsav

4. táblázat. A 2011/10/EK rendeletben meghatározott specifikus kioldódási határértékek PET-palackok gyártása során felhasznált vegyületekre, illetve a belőlük kioldódó ftalátokra [246]

Vegyület	PET-gyártásban betöltött szerepe	Specifikus kioldódási határértékek (mg/kg)
mono- és dietilén-glikol, sztearinsav és etilén-glikol észtere	monomer	30
tereftálsav	monomer	7,5
izoftálsav	monomer	5,0
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	katalizátor	0,04 <sup>a</sup>
2-amin-benzamid (antranilamid)	acetaldehid-megkötés <sup>b</sup>	0,05
BBP	-	30
DBP	-	0,3
DEHA	-	18
DEHP	-	1,5

<sup>a</sup> Sb-ra kifejezett érték; <sup>b</sup> Az acetaldehid a fröccsöntéskor PET-ből keletkező degradációs termék. Karcinogén; Rövidítések: BBP = benzil-butil-ftalát; DBP = dibutil-ftalát, DEHA = bisz(2-etil-hexil)-adipát; DEHP = bisz(2-etil-hexil)-ftalát.

Az Sb PET-palackokból ásványvízbe való kioldódása kockázatot jelenthet az emberi egészségre. Így az 83/98/EK irányelve az Sb koncentrációját ivóvizekben legfeljebb 5 µg/dm<sup>3</sup> értékben állapítja meg [1]. Becslések szerint egy felnőtt teljes Sb-bevitelének kb. 38%-a (napi kb. 7,4 µg Sb) ivóvízfogyasztásból származik [248].

Templomi piknik és uzsonna során Sb-vel  $30 \text{ mg/dm}^3$  koncentrációban szennyezett üdítőital elfogyasztása émelygést, erős hányást, alhasi fájdalmat és enyhe hasmenést idézett elő 150 gyermeknél [249]. A bevitt Sb becsült mennyisége  $7,5 \text{ mg}$  volt, a gyerekek által tapasztalt tünetek többsége pár órán belül megszűnt. A kisebb Sb-dózisoknak való krónikus kitettség következtében szívizomsorvadást lehetett megfigyelni, míg a nagyobb dózisok tüdő-, máj- és epedaganatos megbetegedéseket idéztek elő nagyobb arányban [250,251].

A palackok anyagából a vízbe oldódó toxikus anyagok minőségi és mennyiségi meghatározását csak a korszerű műszeres analitikai mérés technikák fejlődésével lehetett elérni. Misund és *mtsai*. [252] 56, európai országokból véletlenszerűen beszerzett palackozott ásványvízben 66 kémiai elemet határoztak meg – köztük az Sb-t is – induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriával (ICP-AES), ICP-MS és ionkromatográfiával (IC). Az elemzések eredményei nagy különbségeket mutattak a vizsgált ásványvizek kémiai összetételét illetően. Az Sb koncentrációja ezekben az ásványvizekben  $0,003$  és  $1,06 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  között változott, a medián értéke  $0,655 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  volt. A legnagyobb Sb-koncentrációt egy francia ásványvízben azonosították [252]. Güler [253] Törökországban palackozott forrásvizet, természetes ásványvizet, ivóvizet, illetve feldolgozott italokat ( $n = 189$ ) vizsgált, majd a kapott eredményeket összehasonlította a török jogszabályok ivóvízre előírt maximális szennyezőanyag koncentrációsztintjeivel. Az eredmények szerint a palackozott forrásvizek  $23,8\%$ -a, a természetes vizek  $28,6\%$ -a és az ivóvíz  $54,5\%$ -a több Sb-t tartalmazott, mint a török jogszabályok által megengedett maximális koncentráció ( $5 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ ). Az Sb-koncentráció monitorozására Shotyk és *mtsai*. [254] több mint 100, Kanadából és különböző európai országból származó palackozott ásványvizet vizsgáltak kettős fókuszálású induktív csatolású plazma tömegspektrometriai (ICP-SF-MS) mérés technikával. A 12, különböző kanadai palackozott ásványvízben az Sb átlagkoncentrációja  $0,156 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  volt, míg ez az érték 35 európai víz esetében  $0,333 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  volt. Az Sb-koncentráció növekedése ezekben a hat hónapig szobahőmérsékleten tárolt vizekben szintén eltérő volt: a kanadai vízminták esetében a növekedés mintegy  $19\%$ -os volt, míg az európai vizekben  $90\%$ -os [255]. A Kanadában és Németországban gyártott és PET-palackban hat hónapig tárolt tiszta talajvíz Sb koncentrációja rendre  $1,7 \text{ ng/dm}^3$ -ről  $0,0266 \text{ ng/dm}^3$ -re, illetve  $0,281 \text{ ng/dm}^3$ -re nőtt. Westerhoff és *mtsai*. [256] az Egyesült Államok délnyugati részéről származó kilenc, különböző palackozott vizet vizsgáltak ICP-MS-módszerrel. A mintákban meghatározott Sb-koncentrációk  $0,095$  és  $0,521 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  tartományban változtak. Szintén megvizsgálták a tárolási hőmérséklet ( $22$ – $85 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), a pH ( $6,3$ – $8,3$ ), a napfénynek való kitettség (legfeljebb 7 nap) hatását a PET-palackokból vízbe történő Sb kioldódására. A három hónapig  $22 \text{ } ^\circ\text{C}$ -on tárolt mintákban az Sb koncentrációja átlagosan  $16\%$ -kal növekedett, míg a két, a legnagyobb kezdeti Sb-koncentrációjú palackozott vízmintában  $25$ – $35\%$ -os statisztikailag szignifikáns növekedést tapasztaltak. Magasabb hőmérsékleten gyors kioldódást figyeltek meg. A PET-palackban  $80 \text{ } ^\circ\text{C}$ -on tárolt minta Sb koncentrációja mindössze 48 óra alatt  $0,7 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ -ről  $7 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ -re nőtt. Az UV-sugárzás szintén fokozta az Sb kioldódását. Két nap alatt az Sb koncentrációja  $2$ – $3 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ -re növekedett. Krachler és Shotyk [257] 28 ország 132 palackozott vízében 23 elem meghatározásáról számolt be. Közleményük szerint a legtöbb palackozott vízben a vizsgált nyomelemek koncentrációsztintje nem haladta meg a vízminőségi jogszabályokban foglalt határértékeket. Az Sb-koncentráció értéke  $0,001$  és  $2,57 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  között változott, az átlag  $0,33 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  volt, ami körülbelül két nagyságrenddel nagyobb, mint az Sb természetes vizekben előforduló koncentrációértékei. A meghatározott koncentrációértékek feltételezhetően az Sb PET-palackokból történő kioldódásának voltak tulajdoníthatók. Hansen és Pergantis [258] kartonban, üvegben, Al-dobozban és PET-palackban forgalomba hozott citromos ízű

üdítőitalok Sb koncentrációját határozta meg. Megállapították, hogy Sb koncentrációja lényegesen nagyobb volt (0,28 - 1,05  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) a PET-be palackozott gyümölcslevegekben, mint a kartondobozokba palackozott mintákban (0,07  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), míg az üvegekbe 0,28–0,30  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) vagy Al-dobozba palackozott gyümölcslevek (0,24–0,56  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) csak mérsékelten voltak Sb-vel elszennyezve.

A PET-palackban és a palackozott vízben kimutatott ftalátok szerkezetileg az ösztrogénre hasonlító mesterséges vegyületek, amelyek így képesek kapcsolódni a humán ösztrogén receptorokhoz gyenge hormonhatást fejtve ki [259-263]. Egyes ftalátok ugyanakkor karcinogén hatásúak is [264,265]. Gyakorlatilag az összes felszíni vízben megtalálhatók, a bisz(2-etil-hexil)-ftalát (DEHP) átlagkoncentrációja felszíni vizekben 1,3  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  [265,266]. Lebomlása lassú folyamat, 20–100 év a felezési ideje természetes körülmények között. A ftalátok nemcsak újrahasznosított palackokból oldódhatnak ki, hanem már a palackozás folyamata során is beoldódhatnak a felhasználni kívánt vízbe [267]. A 2011/10/EK rendelet élelmiszerek csomagoló anyagaiból kioldódó ftalátok maximálisan kioldható koncentrációit is rögzíti (4. táblázat). A ftalátok nem kötődnek kémiaiilag a polimerláncokhoz, ezért könnyen kioldódhatnak, és a környezetbe kerülhetnek [266,268-270]. Továbbá a ftalátok lipofil vegyületek, így feldúsulhatnak a zsírszövetekben [271]. A PET-palackban forgalmazott ásványvizek ftalát koncentrációi függhetnek a víz pH-értékétől [272], a tárolási időtől [273,274] a hőmérséklettől (30 – 60 °C) [275,276], valamint a napfénynek való kitettségétől [275,277]. A ftalátok vizekben bekövetkező bomlása leginkább a fotolízishez köthető [278]. Schmid és *mtsai*. PET-palackokba helyezett víz napsugárzással végzett fertőtlenítése (SODIS) során megállapították, hogy a DEHA és a DEHP maximális koncentrációja (rendre 46 és 710  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) hasonló volt a kereskedelmi forgalomban kapható palackozott vizekben megállapított értékekkel. A meghatározott koncentrációkat leginkább a palackok származási helye befolyásolta, míg a tárolási körülmények (napsütés és hőmérséklet) hatása kisebb volt [275].

Meghatározásukat megelőzően a ftalátokat dúsítani kell (5. táblázat). A ftalátok mennyiségi meghatározását nehezíti a minta-előkészítés, hiszen kerülni kell a műanyagból készített laboratóriumi eszközök használatát. A minta-előkészítéshez az SPE-n túlmenően folyadék-folyadék (LLE), felhősödési pont és keverőmágnese extrakció, valamint szilárd fázisú mikroextrakció (SPME) alkalmazható [271]. Az LLE elvégezhető  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -nal [264,279,280],  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  és pentán elegyével [277], hexánnal [275,281], etil-acetáttal [274], valamint acetonnal [273]. A folyadékfázisú mikroextrakciós (LPME) eljárások közül az üregszálas [282] és a dinamikus változata terjedt el [283]. Vizekből és PET-palackokból kioldódó ftalátok mennyiségi meghatározására az utóbbi 10 évben alkalmazott mintaelőkészítési eljárásokat Salazar-Beltrán és *mtsai*. gyűjtötték össze [284]. A ftalátok mennyiségi meghatározására leggyakrabban valamilyen kapcsolt elválasztástechnikai eljárást alkalmaznak (GC-MS, HPLC-diódasoros-UV, LC-MS) [284]. A nem kromatográfias megoldások közül az elektrokémiai szenzoros és antigén-antitest kölcsönhatáson alapuló eljárások terjedtek el [284].

5. táblázat. Palackozott vizekben lévő ftalátok mennyiségi meghatározására alkalmazott analitikai módszerek és teljesítményjellemzőik

Ftalát	Minta	Extrakciós eljárás	Analitikai mérés technika	LOD ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )	Visszanyerés (%)	Koncentráció-tartomány ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )	Hivatkozás
BBP, DBP, DEHP, DEP, DMP, DOP	víz minta	ME, LLE és SPE	GC-ECD	ME: 0,01 – 0,05; SPE: 0,05 – 0,1	ME: 0-112 LLE: 70-100 SPE: 30-95	<LOQ – 8,00	[281]
DEHP	hó, folyó-, ivó- és ásványvíz (PET-palack)	n.a.	HPLC-UV-Vis	0,1	97-102	csapvíz: 0,5 palackozott víz: <0,3	[285]
BBP, DBP, DEHA, DEHP, DEP, DMP, DOP	ásványvíz (PVC-, PET-, üvegpalack)	SPME	GC-MS	0,006 – 0,17	n.a.	PVC: 0,2 – 1,0 PET: 0,3 – 1,1 üveg: 0,2 – 0,9	[269]
DEHP	ásványvíz PET-palackban	liofilizátum, acetonos extrakció	GC-MS	n.a.	n.a.	390 – 3220	[273]
BBP, DBP, DEHP, DEP, DMP, DOP	csapvíz, PET-be palackozott víz	LPME és SPME	GC-MS	LPME: 0,005 – 0,1 SPME: 0,003 – 0,01	n.a.	csapvíz: <LOQ – 0,93 ásványvíz: <LOQ – 0,65	[282]
DBP	PET-be palackozott ásványvíz	etil-acetátos extrakció	GC-MS	n.a.	n.a.	2,0 – 2,4	[274]
BBP, DBP, DEP, DEHA, DEHP, DMP, DOP	csapvíz, ásványvíz (PET-palack)	SBSE	GC-MS	0,003 – 0,040	5,1 – 99	csapvíz: 0,03 – 0,52 ásványvíz: <LOD – 0,35	[286]
DEHP	palackozott víz	LLE	GC-MS	n.a.	n.a.	10 – 13	[279]

(folytatás az előző oldalról)

Ftalát	Minta	Extrakciós eljárás	Analitikai mérés technika	LOD ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )	Visszanyerés (%)	Koncentráció-tartomány ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )	Hivatkozás
DBP, DEP, DMP	csap-, tó-, palackozott ásványvíz	dinamikus SPME	GC-FID	0,43 – 4,3	84 – 102	csapvíz: <LOQ – 0,9 tóvíz: 10,9 – 41,2 palackozott víz: <LOQ – 4,6	[283]
BBP, DBP, DEHA, DEHP, DEP, DHP, DiBP, DMP, DOP	palackozott víz (üveg, PC, PET)	SPME	GC-MS	0,003 – 0,085	n.a.	PC: 0,067 – 0,223 PET: 0,080 – 0,223 üveg: 0,079 – 0,177	[287]
BBP, DBP, DEHP, DEP, DOP	csapvíz	SPE	GC-MS	0,036 – 0,095	15 – 101	<LOQ – 1,08	[268]
DEHP	PET-be palackozott víz	LLE	GC-MS	0,02	n.a.	<LOQ – 6,8	[277]
DBP, DEHP, DEP, DiBP, DMP,	PET- és üvegpalackban tárolt víz	SPME	GC-MS	0,01 – 0,08	n.a.	PET: <LOQ – 0,52 üveg: <LOQ – 0,09	[272]
DBP, DEP, DMP	tó-, csap- és PET-be palackozott víz	DLLME	HPLC-UV	0,64 – 1,8	84 – 113	csapvíz: n.d. tóvíz: 6,4 – 19,1 palackozott víz: <LOQ – 5,4	[288]
DEHP, DEP	PET-be palackozott víz	LLE	GC-MS	0,002 – 0,03	70 – 94	0,07 – 0,58	[264]
BBP, DBP, DEHP, DEP, DMP	PET-be palackozott víz	SPME	GC-MS	0,502 – 0,856	96 – 114	<LOQ – 9,848	[289]
BBP, DBP, DEHP, DiBP	PET-be palackozott víz	SPE	GC-MS	0,01 – 0,05	n.a.	0,00162 – 32,01	[290]

Rövidítések: BBP = benzil-butil-ftalát; DBP = dibutil-ftalát; DEHA = bisz(2-etil-hexil)-adipát; DEHP = bisz(2-etil-hexil)-ftalát; DEP = dietil-ftalát; DHP = dihexil-ftalát; DiBP = diizobutil-ftalát; DLLME = diszperziós folyadék-folyadék mikroextrakció; DMP = dimetil-ftalát; DMT = dimetil-tereftalát; DOP = dioktil-ftalát; GC-ECD = gázkromatográfia elektronbefogós detektálással; GC-FID = gázkromatográfia lángionizációs detektálással; GC-MS = gázkromatográfia-tömegspektrometria; HPLC = nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia; LLE = folyadék-folyadék extrakció; LOD = kimutatási határ; LOQ = meghatározási határ; LPME = folyadékfázisú mikroextrakció; ME = mikroextrakció; n.a. = nincs adat; n.d. = nem kimutatható; PC = polikarbonát; PET = polietilén-tereftalát; PVC = polivinil-klorid; Py-GC-MS = pirolízis gázkromatográfia - tömegspektrometria; SBSE = keverő mágneses extrakció; SPE = szilárd fázisú extrakció; SPME = szilárd fázisú mikroextrakció; UV-Vis = ultrabolya-látható (spektrofotometria)

#### 2.4.2. RITKAFÖLDFÉMEK MINT BOROK EREDETISÉGÉNEK UJJLENYOMATAI

A bortermelés nagy gazdasági haszonnal jár, ugyanakkor hamisítása (pl. hamis címkézés, tiltott adalékanyagok hozzáadása, borpancsolás) komoly gazdasági károkat okoz. Az élelmiszerekre jelenleg érvényben lévő ide vonatkozó jogszabályok nem írják elő a bor eredetének vizsgálatát, és 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, ugyanakkor a borelőállítás technológiájától vagy a tárolási körülményektől nem. A biológiai, a talaj-ásványtani és az oldatfázisú geokémiai ismeretek mind hozzájárulhatnak az elemek növények általi felvételének szabályozásához [291].

A bor durva zavarosságát okozó anyagok gravitációs ülepitéssel és szeparálással, a kisebb méretű lebegő anyagok derítéssel és szűréssel távolíthatók el, mivel az öntisztulás lassú folyamat. Főleg újborokat szokás derítéssel tisztítani, hogy minél hamarabb kereskedelmi forgalomba hozhatók legyenek. Ezen eljárás abból áll, hogy flokkulációra és leülepedésre képes, finom eloszlású anyagok magukkal ragadják a zavarosságot okozó szuszpendált vagy kolloid részecskéket. A derítés kedvezően hat a bor érzékszervi értékére, elősegíti fejlődését [292]. A borászatban leggyakrabban használt derítőszer összetételében és hatásában különböznek egymástól. A leggyakrabban ásványokat (pl. bentonit), fehérjéket (zselatin, albumin, kazein), hexaciano-ferrát(II) káliumsóját (sárgavérlúgsó) alkalmazzák [292]. A bentonit vulkanikus agyagásvány, kémiai összetételét tekintve kalciumot és magnéziumot is tartalmazó alumínium-hidroszilikát.

A ritkaföldfémek (REE) Y-ból és tizennégy lantanidából állnak, de egyes besorolások szerint a Sc is ide tartozik. A REE változatos formában fordulnak elő ásványi anyagokban (pl. halogenidok, karbonátok, oxidok, foszfátok és szilikátok). Az utóbbi évtizedekben a REE-et egyre növekvő mértékben használják fel számos ipari és orvosi alkalmazáshoz, valamint a mezőgazdaságban. Egyedülálló fizikai és kémiai tulajdonságaiknak köszönhetően nélkülözhetetlenné váltak számos technológiai megoldásokhoz. A leggyakoribb REE-t, a Ce-ot pl. gépkocsikban magas hőmérsékletű katalizátorként alkalmazzák. Az elemi La kamerák és távcsövek részeit képezi. A La-vegyületeket széles körben használják stúdióvilágításhoz és filmvetítőkhez. A Nd hangszórók és számítógépes merevlemezek erős mágneseknek előállításánál játszik szerepet. A Nd-tartalmú mágneseket a zöldtechnológiákban is használják, pl. szélturbinák és hibridautók gyártásához. A Pr-ot repülőgép-hajtóművekben alkalmazzák, illetve hegesztők és üvegtészítők által használt védőszemüveg alkotója is. A Gd röntgendiagnosztikai, illetve mágneses rezonanciájú képalkotó rendszerekben és televízió-képernyőkben való alkalmazása is ismeretes. Az Y, a Tb és az Eu a különböző színeket magukból kibocsátó anyagok gyártásánál játszanak fontos szerepet (pl. televízió, számítógép-képernyő). Az Eu-ot nukleáris reaktorok rúdjaik gyártására is alkalmazzák [293].

Az REE élettani hatásairól eddig viszonylag kevés információval rendelkezünk. Ezek főleg állatokon, növényeken és néhány modellen végzett vizsgálatok eredményeire korlátozódnak. Néhány valós esettanulmányt is feljegyeztek az REE munkahelyi expozíciójára vonatkozóan. Az idevonatkozó szakirodalom elsősorban a Ce és La egészségkárosító vizsgálatára korlátozódik. Az REE egészségügyi hatásaiért felelős működési mechanizmusok, hasonlóan a többi átmeneti fémnél megfigyelt redoxi mechanizmusokhoz, valószínűleg az oxidatív stressz modulálásához kapcsolódnak. Az REE egészségkárosító hatásai között megfigyeltek már növekedésgátlást, citogenetikus hatásokat és szervspecifikus toxicitást. Számos tanulmány kimutatta, hogy az REE számos más xenobiotikumokhoz hasonlóan kis koncentrációban stimuláló vagy védő, nagyobb koncentrációkban káros hatást fejtenek ki. Néhány tanulmány arra is felhívta a figyelmet, hogy a környezeti savasodás fokozza az REE



toxicitását. Ezek a megfigyelések főleg az REE bányászatánál bírnak fontossággal. Az utóbbi időben zöldtechnológiák hatékonyságának növelése érdekében REE-tartalmú nanorészecskéket alkalmaznak, ezért célszerű megbecsülni az általuk képviselt egészségügyi kockázatot is [294].

Az REE hasonló kémiai tulajdonságaiknak köszönhetően ideálisak borok ujjlenyomatok-készítéshez. Az REE és egyéb kémiai elemek pl. a bentonitokkal végzett derítéssel kerülhetnek bele borba [295]. Szakirodalmi adatok alapján eddig főleg illékony szerves vegyületeket, pl. 1-hexanolt és ciklohexánt [296], aminosavakat [297,298] vagy antocianinokat [299] alkalmaztak eredetvizsgálatokhoz. Medina és Van Zeller [300] Franciaország különböző borvidékeinek vörösborait különböztette meg illékony vegyületek, fenolok, fémek, antocianinok és szerves savak felhasználásával. Maarse és *mtsai*. [301], illetve García-Jares és *mtsai* [302] szintén illékony vegyületeket, szerves savakat, aminosavakat, valamint (nyom)elemeket használtak a Rajna-vidék-Pfalz és a Mosel-folyó völgyében, valamint a Rías Baixas (Galicia) vidékén termesztett szőlőből készített borok megkülönböztetésére. A talaj összetételével való közvetlen kapcsolata miatt azonban a fémionok tűnnek a legmegfelelőbbek a földrajzi eredet alapján történő differenciáláshoz. Ezt a megkülönböztetést főbb nyom- és ultranyomelemek felhasználásával lehet elvégezni [303]. A klaszteranalízis alkalmasnak bizonyult borok (nyom)elem koncentrációinak matematikai statisztikai feldolgozására [304-311]. Ennek a peremfeltétele, hogy a változóik által meghatározott objektumok távolsága tükrözze tulajdonságaik hasonlóságát [312]. Cseh borok esetében a differenciálást úgy végezték el, hogy összehasonlították a borok és a megfelelő szőlőskert talajösszetételét 27 fő és nyomelem esetében, az REE-re azonban nem alkalmazták ezt a megközelítést [304]. A szerzők arra a következtetésre jutottak, hogy külön-külön mind a bor-, mind a talajminták eredetük szerint jól csoportosíthatók. A borok klaszterezése azonban nem követte a talajét. Ennek egyik oka, hogy a borok (nyom)elem ujjlenyomatai nemcsak a termőtalaj összetételét, hanem a borok elszennyeződését és az egyéni termelők borkészítési folyamatait is tükrözik.

A különböző mátrixokban meghatározott REE-koncentrációarányok összehasonlításának kiváló módja az, ha az egyes elemek koncentrációját elosztjuk a kondritos meteoritokban meghatározott REE megfelelő értékével, majd ábrázoljuk a számolt arányok logaritmusértékeit az REE atomtömegeinek függvényében [313]. A kondrittartalmú meteoritok elemösszetételét vesszük referenciaként, mert az REE-et ősi (relatív) gyakoriságukban tartalmazzák. A Ce és az Eu kivételével a kondritos normalizálással kapott görbék lefutásának egyenletesnek kell lennie. A Ce okozta kiugró adat az oxidatív közegben keletkező négyértékű Ce-speciesznek tulajdonítható, míg a három vegyértékű Eu kétértékűvé redukálható, és ennek következtében frakcionált megoszlás lép fel a többi REE-hez viszonyítva. Így az egyenletes vonalprofil felhasználható az analitikai pontosság ellenőrzésére [314]. Ennélfogva ez a görbe esetleges antropogén szennyeződéseket tárhat fel [315], továbbá információt nyújt a kis vízdoldhatóságú REE biológiai hozzáférhetőségéről [316,317]. Az ICP-MS többelemes analitikai mérés technikaként alkalmas új vagy óborok, vörös- és fehérborok, asztali, szeszezett és édes borok elemtartalmának vizsgálatára nagy szelektivitásának, érzékenységének és rendkívül kis kimutatási határértékeinek köszönhetően [295,318,319].

## 2.5. BELTÉRI LEVEGŐMINŐSÉG JELLEMZÉSE PM<sub>2.5</sub> 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 (IAQ) vizsgálata ezekben a mikrokörnyezetekben kiemelkedően fontos. Az elmúlt másfél évtizedben a 2,5 µm-nél kisebb aerodinamikai átmérőjű légköri aeroszolrészecskék (PM<sub>2.5</sub>) emberi egészségre gyakorolt káros hatásainak megértését célzó kémiai vizsgálatok száma jelentősen megnőtt [320-334]. Az Európai Bizottság 2008/50/EK irányelve [336] és a WHO [336] 24 órás PM<sub>2.5</sub> tömegkoncentrációjára meghatározott éves, átlagos célértéke 25 µg/m<sup>3</sup>. A WHO [336] ugyanakkor 10 µg/m<sup>3</sup> éves átlagértékét határozza meg. Magyarországon jelenleg csak kültéri PM<sub>10</sub>-re vonatkozó határérték létezik: a 24 órás átlag nem haladhatja meg a 50 µg/m<sup>3</sup>, az éves pedig 40 µg/m<sup>3</sup> tömegkoncentrációt [337]. A levegőterheltségi szint határértékeiről és a helyhez kötött légszennyező pontforrások kibocsátási határértékeiről szóló 4/2011. (I. 14.) jelenlegi jogszabály szerkesztésekor érvényben lévő VM rendelet értelmében pl. az As és vegyületei (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> és sói, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> és sói) légszennyezőként az I. veszélyességi csoportba, a különösen veszélyes anyagok közé tartoznak. A rendelet az As-t a rákkeltő légszennyező anyagok közt tartja számon, mennyiségére éves határérték vonatkozik, melynek értéke 0,01 µg/m<sup>3</sup> [337].

A legtöbb PM<sub>2.5</sub>-re vizsgált mikrokörnyezet lakóhelyek és iskolák [320,322,323,331,332,338-361], egyetemek [334,362,363], múzeumok [330,364,365] és kórházak [326,366]. Jelentősen megnőtt a PM<sub>2.5</sub> expozíciónak a munkahelyi emberi egészségre gyakorolt káros hatásainak megértését célzó tanulmányok száma is [321,325,328,329,333,367-371]. Manapság az IAQ értékelését PM<sub>2.5</sub> komplex analíziseken keresztül végzik (6. táblázat). Azonban ezeknek a kutatásoknak csak kis része foglalkozik gépi szellőztetésű épületekben található irodák beltéri levegőjének minőségével [320,322,323,330-332].

A finom eloszlású részecskék elsősorban primer (pl. biomassza égetésével) és másodlagos eredetű, a PM<sub>2.5</sub>-frakció tömegének akár 50%-át is kitevő hidrofób vagy hidrophil szerves makromolekulákból [372-374], elemi szénből (EC), szulfát-, nitrát- és ammónium-ionokból, valamint fémvegyületekből állnak [375,376]. A PM-alkotók közül a kémiai elemek forrásuk szerint két csoportra oszthatók: természetes (pl. Al, Ca, Si, Fe, Ti) és antropogén eredetű elemekre (pl. V, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb). A nyomelemek hozzájárulása a PM<sub>2.5</sub> tömegkoncentrációhoz 1-3% között ingadozik [377]. A kültéri forrásokból származó PM<sub>2.5</sub> (gépkocsiforgalom, ipari tevékenységek) légcserével behatolhat a beltéri környezetbe. Ugyanakkor beltéri tevékenységek (főzés, dohányzás, leülepedett por újraszuszpendálása) szintén hozzájárulhatnak PM<sub>2.5</sub> keletkezéséhez. A lézernyomtatók, fénymásolók és multifunkciós eszközök az ultrafinom részecskék (d<0,1 µm) ismert forrásai irodai környezetben [378-381].

A részecskék felfogására egyetlen szűrőt (átlagminta gyűjtése esetében), vagy akár több, sorba kapcsolt elemet (pl. kétlépcsős ciklon vagy többfokozatú impaktor) alkalmaznak. Kis szervesanyag-tartalma miatt Teflon- vagy cellulóz-membránszűrőket használnak sokelemes vizsgálatoknál [382-385]. A kvarcszálal szűrők (QFF) a PM EC/szerves szén (OC) tartalmának meghatározására alkalmasak [386].

A légköri aeroszol okozhat akut (szem-, bőr-, torokirritáció) és krónikus (pl. asztma) egészségügyi problémákat [387]. Nem tudni pontosan, hogy a PM<sub>2.5</sub> mely alkotóelemei felelősek elsősorban a káros egészségügyi hatásokért [388,389]. A részecskék toxicitását mind kémiai összetételüknek, mind méretüknek tulajdonítják [390,391]. A PM toxicitása oxidatív stresszben mutatkozik meg. Ez abban az esetben fordul elő, amikor a reaktív oxigénspecieszek (ROS) mennyisége meghaladja a test antioxidáns kapacitását, ami a sejtekben redoxi állapotváltozáshoz vezet. Ennek következményeként akár súlyos gyulladás lép fel a légutakban

vagy a vérkeringési rendszerben, de vezethet DNS, fehérjék és lipidek károsodásához, illetve sejt- és szövetelhaláshoz [392]. Az ROS-ek egy vagy több párosítatlan elektront tartalmazó oxigéntartalmú gyökök, mint pl.  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2\cdot$ ,  $\text{O}_2\cdot^-$ . Párosítatlan elektronjaik következtében nagy a reakcióképességük, és így rövid élettartamúak. Ez utóbbi miatt meghatározásuk bonyolult. Az ROS-ek közvetlenül PM-hez kötve kerülhetnek az emberi szervezetbe, vagy *in vivo* keletkeznek a belélegzett PM alkotói által katalizált, sejtekben lejátszódó redoxi reakciókban [392].

A környezeti PM-ben megtalálható különböző kémiai vegyületek (pl. átmeneti fémek vízoldható specieszei, policiklusos aromás szénhidrogének és kinonok) szabad gyököket és az ehhez köthető reaktív oxigénspecieszeket (ROS) képeznek [394], és az antioxidánsok mennyiségének csökkenését idézik elő a légszűrő felszínét borító folyadékban (RTL) [395,396]. A tiolban gazdag mukopolipeptid glikoproteinek, antioxidáns enzimek és felületaktív komponensek mellett az RTL kis molekulatömegű antioxidánsokat is tartalmaz, mint pl. aszkorbátot (AA), urátot (UA), GSH-t,  $\alpha$ -tokoferolt [397]. A PM-specifikus hatások azonosítását tovább bonyolítják a PM és a gáznemű légszennyező anyagok (pl.  $\text{O}_3$ ) közötti komplex kölcsönhatások [398].

6. táblázat. Beltéri levegőminőség felmérése PM<sub>2.5</sub> minták komplex vizsgálatával

Város, Ország	Mintavételi helyszín	Mérendő	Szűrő	Áramlási sebesség (dm <sup>3</sup> /perc)	Mintavételi idő (óra)	Analitikai mérés technika	Hivatkozás
Hong Kong, Kína	tanterem, lakóhely	OC/EC	kvarcszálás	5	24	TOT	[320]
Oxford, UK	lakóhely	kémiai elemek	Teflon	4 (PEM & telepített)	48	EDXRF	[346]
Mira Loma, US	lakóhely, középiskola	kémiai elemek	Teflon	5	24	EDXRF	[322]
		OC/EC	kvarcszálás			TOT	[323]
Baltimore, US	idősek otthona	kémiai elemek	Teflon	PEM: 2; telepített: 15	naponta	EDXRF, NAA	[343]
		sav/vízoldható elemek				ICP-MS	
Thesszaloniki, Görögország	múzeum	szerves/szervetlen ionok	Teflon	38,3	12	IC	[364]
Fuji & Shimizu, Japan	lakóhely	PAH-ok	Teflon	3	24	HPLC	[259]
Thesszaloniki, Görögország	egyetem	kémiai elemek	Teflon	38,3	7	EDXRF	[324]
		szerves funkciók csoportok	Teflon			FTIR	
Los Angeles, Elisabeth, Houston, US	nemdohányzó lakóhely	kén		PEM: 3,2; telepített: 10	48	EDXRF	[352]
		OC/EC	kvarcszálás			TOT	
Szingapúr város, Szingapúr	egyetem	sav/vízoldható kémiai elemek	Teflon	5	3	ICP-MS	[362]
		ROS				fluoreszcencia	
Antwerpen, Belgium	lakóhely, iskolák	kémiai elemek	polikarbonát/Teflon	30 / 10	12-24	EDXRF	[340,342]
		szervetlen ionok	polikarbonát	10		IC	
Mexikóváros, Puebla, Mexikó	irodák	kémiai elemek	Teflon	4 (PEM)	8	EDXRF	[370]
München, Németország	iskolai tanterem	szervetlen ionok	kvarcszálás	38,3	5	IC	[341]
		OC/EC				égetés O <sub>2</sub> -bel, kalorimetria	
Hangcsou, Kína	üzletközpont, élelmiszerbolt, hotel, szentély	PAH-ok	Teflon	2,5	9-12	HPLC-fluoreszcencia	[369]
Stockholm, Svédország	lakóhely, óvodai tanterem	kémiai elemek	Teflon	10	10-12	EDXRF	[347]
		kémiai elemek	Teflon			EDXRF	
Tampa, US	lakóhely	alkánok, PAH-ok / PAH- ketonok, hopánok		10	24	GC-MS	[353]
		OC/EC	kvarcszálás			TOT	
Boulder, US	lakóhely	vízoldható kémiai elemek				ICP-MS	
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Teflon	3 (PEM)	24	GC-MS	[360]
		szerves nyomjelzők	kvarcszálás			FIA-kolorimetria	

		OC/EC				TOT	
Antwerpen, Belgium	irodák	kémiai elemek (PM)	Teflon	10	12	EDXRF	[329]
		szervetlen anionok				IC	
		savoldható főbb / nyomelemek	Teflon			ICP-AES/ ICP-MS	
Barcelona, Katalónia, Spanyolország	lakóhely	BS		4 (PEM & telepített)	48	reflektancia	[344]
		PAH-ok	kvarcszálás			GC-MS	
		szervetlen ionok				IC	
Milánó, Olaszország	irodák	PAH-ok	Teflon	38,3	24	HPLC-fluoreszcencia	[333]
		BpA				LC-MS/MS	
Kocaeli, Törökország	éttermek	savoldható elemek	Teflon	9	10-12	ICP-MS	[371]
Detroit, USA	lakóhely, iskola	kémiai elemek	n.a.	10	24	EDXRF / ICP-MS	[348]
		BC				OT	
Wroclaw, Lengyelország	iskola	kémiai elemek	Teflon	10	8-24	EDXRF	[349]
Teherán, Irán	bentlakásos iskola, idősek otthona	szervetlen ionok	Teflon	5	24	IC	[361]
Kanton, Kína	lakóhely	savval tudó folyadékot szimuláló szűrőből extrahálható elemek	Teflon	5	24	ICP-MS / Hg: FIA-AAS	[345]
Európai városok	lakóhely	elemek	Teflon	3,5 (PEM & telepített)	96	EDXRF	[350]
Kaunas, Litvánia	iskolák	PAH-ok	kvarcszálás	10	8	GC-MS	[338]
Alexandroupolis, Görögország	autójavító műhely (n=1), edzőterem (n=1), egyetem (n=4), fénymásoló szalon (n=1), fodrászat (n=3), fogászat (n=3), irodaház (n=2), kávéörlő üzem (n=1), lepárló üzem (n=1), nyomda (n=2), számítástechnikai laboratórium (n=1), vendéglő (n= 2)	sav/ vízoldható kémiai elemek	kvarcszálás	38,3	7-16	GFAAS	[393]

Rövidítések: AAS = atomabszorpciós spektrometria; BpA = biszfenol A; BC(S) = elemi szén / korom; EDXRF = energiadisperzív röntgenfluoreszcencia; FIA = reagensáramba injektálós technika; GC-MS = gázkromatográfia – tömegspektrometria; FTIR = Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia; HPLC = nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia; IC = ionkromatográfia; ICP-AES / MS = induktív csatolású plazma atomemissziós / tömegspektrometria; LC-MS/MS = folyadékkromatográfia tandem tömegspektrometria; n.a. = nincs adat / nem alkalmazható; NAA = neutronaktivációs analízis; OC/EC = szerves /elemi szén; PAH = poliaromás szénhidrogén; PEM = személyi kitettség monitorozása; PIXE = részecske(proton) indukált röntgenemisszió; ROS = reaktív oxigénspeciesz; (T)OT = (termikus)-optikai transzmittancia.

A PM oxidációs potenciálja (OP) eltérő érzékenységgel acelluláris és *in vitro* celluláris vizsgálatokkal becsülhető meg. A legelterjedtebb acelluláris eljárások közé tartoznak az i) elektron paramágneses rezonancia (EPR) mérések 5,5-dimetil-pirrolin-N-oxiddal, ami csapdázza a hidrogén-peroxid jelenlétében képződött hidroxilgyököket [399,400], ii) száloptikai spektrometriai mérések a profluoreszcens nitroxidszondára végzett mintavételt követően [401] és iii) antioxidánsok fogyasztásának meghatározása. Az EPR-vizsgálat viszonylag kis mintagénnnyel rendelkezik, költségei viszonylag alacsonyak, és nagymértékű légszennyezettségi vizsgálatok során is alkalmazható [396]. Nagy hátránya, hogy csak az OH-gyökökről nyújt információt. Az antioxidáns fogyasztásának meghatározásán alapuló módszerek nem biológiai közeghez adagolt antioxidánsokat (pl. ditiotreitol [402,403], AA és GSH [404]) alkalmaznak. *In vitro* celluláris vizsgálatok során a PM-mintáknak közvetlenül kitett élő sejtekben (pl. makrofágok) keletkező ROS-et határozzák meg fluoreszcens próbákkal [405,406]. Az oxidatív stressz meghatározására alkalmazott eljárásokat az 7. táblázatban foglaltam össze.

7. táblázat. Léggöri aeroszol által előidézett oxidatív stressz meghatározási lehetőségei

Acelluláris (sejthez nem kötött)	OP-mérések (jele)	Megjegyzés
	Elektronspin rezonancia (OP <sup>ESR</sup> )	csak OH-gyökökre
	Ditiotreitolos vizsgálat (OP <sup>DTT</sup> )	antioxidáns- csökkenés mérése
	Aszkorbinsavas vizsgálat (OP <sup>AA</sup> )	DNS-t véd
	Glutathionos vizsgálat (OP <sup>GSH</sup> )	RTL- alkotók
	ROS-mérések	
	Fluoreszcens alapú méréstechnikák PM felszínén vagy PM-ben	gyökök meghatározására
Celluláris (sejthez kötött)	A549 (humán tüdőcarcinóma- sejtvonal)	[407-409]
	NR8383 (patkány alveoláris makrofág sejt)	[410-412]

Rövidítések: AA = aszkorbinsav; DTT = ditiotreitol; GSH = redukált glutation; OP = oxidatív potenciál; PM = léggöri aeroszol; RTL- = mesterséges tüdőfolyadék.

Számos epidemiológiai tanulmány mutatott arra rá, hogy a PM tömegkoncentrációjának és kémiai összetételének ismerete szükséges, de nem elegendő a PM által okozott egészségkárosító hatások magyarázatára. Szignifikáns kapcsolatot állapítottak meg a léggöri aeroszol OP<sup>DTT</sup> és légúti, illetve szív- és érrendszeri betegségek (markerei) között [392]. Ez a megfigyelés is azt támasztja alá, hogy a PM a toxicitását oxidatív stressz formájában feje ki. A DTT-vel azonban alacsony hőmérsékleten, inert atmoszférában kell dolgozni, továbbá veszít nukleofilicitásából a pH csökkenésével. Így fontos a PM OP-jának kémiai meghatározását is lehetővé tevő eljárások kidolgozása és alkalmazása, és a PM tömegkoncentrációjának és alkotóinak meghatározásával együttesen alkalmazni ezeket a PM-minták jellemzésére.

### 3. 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 specieszeire.

A kitűzött cél eléréséhez a következő megoldandó feladatokat határoztam meg:

1. Arzenát 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. Borteknológiai eljárás befolyása a boreredet megállapítására;
11. Városi aeroszol finom frakcióját jellemző oxidatív potenciál vizsgálata.

## 4. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS ELJÁRÁSOK

### 4.1. AZ ARZENÁT MOBILITÁSÁNAK CSÖKKENTÉSE TALAJOKBAN

#### 4.1.1. TALAJINKUBÁCIÓS VIZSGÁLATOK

A talajinkubációs kísérletek során alkalmazott reagensek és vegyszerek pontos összetételére és tisztaságára vonatkozó adatok az [SK1] közleményben található meg.

Az iAs(V)-speciesszel végzett talajkezeléshez 250 g, Nyírlugosról származó savas (pH = 5) homokos talajt alkalmaztam. A vizsgált talajminta főbb fizikai-kémiai paramétereit az [SK2] közleményben foglaltam össze. A mintákat (n = 3) a fentebb ismertetett módon négy hétig inkubáltam. Felületi töltéspont (PZC) meghatározásokat a pH-eltolódás módszerével határoztam meg [413]. Az AC-eket örölt mogoróhéjból tömény kénsavas szenesítéssel állítottam elő. Az elkészített AC-eket további salétromsavas kezelésnek, illetve szilikátokkal való kompozitképzésnek vettem alá [SK1]. A kompozitképződést, illetve az As AC-hez való kötődését Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektroszkópiával vizsgáltam csillapított totál-reflexiós (ATR) üzemmódban Varian 2000 készüléken [SK1]. Az oldatfázisból végzett adszorpciós vizsgálatokhoz a Langmuir-, illetve a Freundlich-féle modell alkalmazhatóságát vizsgáltam [SK1].

#### 4.1.2. TALAJKIVONÁSI ELJÁRÁSOK

Az As talajból való extrakciójához két lépésből álló módosított BCR talajkioldási eljárást [SK1] alkalmaztam. Röviden, a vízdoldható és karbonátos frakció kivonását 0,11 mol/dm<sup>3</sup>-es ecetsavoldattal végeztem. Ezt a lépést követte az amorf Fe(III)/Mn(IV)-oxidokhoz kötött frakció extrahálása 0,5 mol/dm<sup>3</sup>-es pH=2-es hidroxil-amin-hidroklorid-oldattal. A kiindulási mintákat, valamint az extrakciós maradékokat MW-mal támogatott királyvizes feltárást követően ICP-SF-MS-méréssel analizáltam [SK1]. Az eredmények pontosságának ellenőrzésére totál-reflexiós röntgenfluoreszcens (TXRF)-spektrométert alkalmaztam. E két analitikai mérés technikával kapott eredmények az azonos mintamatrixokban jó egyezést mutattak [SK1]. Visszanyerés számolására a különböző extraktumok As koncentrációját összegeztem és a *pseudo*összértékhez viszonyítottam [SK1]. Néhány kivételtől eltekintve a számolt adatokat illetően nem tapasztaltam 20%-ot meghaladó eltéréseket.

### 4.2. ARZENSPECIÁCIÓS ELJÁRÁSOK KÜLÖNBÖZŐ VÍZMÁTRIXOKBAN

#### 4.2.1. ÉSZAK-ALFÖLDI GEOTERMIKUS VÍZ VIZSGÁLATA

A kísérletek során alkalmazott reagensek és vegyszerek pontos összetételére és tisztaságára vonatkozó adatok az [SK3] közleményben található meg. Az As-specieszek helyszíni elválasztásához a Le és *mtsai*. által leírt SPE-módszert [78] alkalmaztam. Az 1953-ban Köröm településen fűrt termálvíz-kútból közvetlenül a kútfőnél elhelyezkedő elsődleges kifolyónál, illetve a kútféjtől mintegy 5 m-re elhelyezkedő másodlagos kifolyó vezetékéből vettem mintákat [SK3].

A minták aniontartalmának IC-vel történő meghatározását szupresszoregységgel és elektromos vezetőképesség-detektorral felszerelt Thermo ICS 1100 készüléken végeztem el Dionex IonPac AS14 oszlopot alkalmazva.



A minták As-tartalmát keresztirányban fűtött grafitcső atomizálóval (THGA) felszerelt Analytik Jena ContrAA-700 folytonos spektrumú primer sugárforrásként Xe-ívlámpát alkalmazó grafitkemencés atomabszorpció (HR-CS-GFAAS)-spektrométerrel határoztam meg. Az analízishez az As I 193,696 nm (felbontás: 1,22 pm/pixel) spektrális vonalát választottam [SK3]. A mérésekhez PIN-grafit platformokat tartalmazó pirolitikus grafitbevonatú THGA-csőveket alkalmaztam. A grafitkemence felfűtési program lépései az [SK3] közleményben találhatóak meg.

Külső kalibrációval As-re lineáris választ kaptam az 5 - 200  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  koncentrációtartományban. Az egyenes illesztésnél a regressziós együttható,  $r^2 > 0,9937$ . Ezen túlmenően az abszorbanciaértékek 500  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  As-koncentrációig megfelelően illeszthetők voltak másodfokú polinomegyenlettel. A módszer LOD-értéke a vakmintára kapott SD háromszorosának ( $n = 11$ ) és a lineáris kalibrációs egyenlet meredekségének hányadosával számolva 0,6  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -nek adódott. A módszer RSD-vel kifejezett precizitása standardoldatokra az 5 - 500  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  koncentrációtartományban 6,9% és 1,7% között változott. Az egyenként 150  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  iAs(III)- és iAs(V)-standardoldatokra számolt visszanyerés pH = 5,2  $\pm$  0,1 értéknél 101  $\pm$  3%, illetve 93,1  $\pm$  5,8% volt. A 14-30 napig tárolt salétromsavas 150  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  iAs(III)-frakciót HR-CS-GFAAS-méréssel vizsgálva, az As(III)  $\rightarrow$  As(V) oxidáció mértéke 4,9% és 6,7 között változott. Az iAs-speciáció megfelelő precizitással ( $\pm 5\%$ ) pH = 8-ig végezhető el [SK3]. Anyagmérleget állítottam fel az As-specieszekre az SPE-HR-CS-GFAAS-kapcsolással kapott koncentrációértékekre.

A geotermikus minták nyomelemzéséhez (B, V, Fe, Se, Mo, U és W) Thermo Element2 ICP-SF-MS-készüléket használtam közepes felbontású üzemmódban ( $R = 4000$ ) [SK3].

#### 4.2.2. KÖZKUTAKBÓL MINTAVÉTELEZETT VIZEK VIZSGÁLATA

A kísérletek során alkalmazott reagensek és vegyszerek pontos összetételére és tisztaságára vonatkozó adatok az [SK4] közleményben találhatóak meg. Vízmintákat ( $n = 23$ ) 2011 őszén közkutakból Bács-Kiskun, Békés, Csongrád, valamint Pest megye különböző településein vettem [SK4] a Magyar Bányászati és Földtani Szolgálat össz-As-re kifogásolt vízminőségű kutakra vonatkozó nyilvántartása felhasználásával. A Pest megyében található három település közkútjaiból a mintavételezést 2016 júniusában megismételtem. Az ismételt mintavételezéssel kapott vizek elemzését a 4.2.1. alfejezetben részletezett eljárás szerint végeztem el.

Az As-specieszek helyszíni elválasztásához minden esetben a Le és *mtsai*. által leírt SPE-módszert [78] alkalmaztam. A minták elemzéséhez Thermo Element2 ICP-SF-MS-készüléket használtam, amellyel az As LOD-je ( $3\sigma$ ) 0,06  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt. Az eredmények pontosságát NIST 1640 As-re bizonylatolt vízmintaoldattal végeztem. Az As összkoncentrációra kapott visszanyerés 98%-os volt. Az As-specieszek elválasztásának hatékonyságát egyenként 50  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  koncentrációjú iAs(III)-, illetve iAs(V)-standardoldattal vizsgáltam. Az iAs(V) és iAs(III) visszanyerése 90%, illetve 99% volt. Az As összkoncentrációjának meghatározásához az ICP-SF-MS-készüléket közepes felbontású üzemmódban ( $R = 4000$ ) működtettem. Az As-speciációhoz nagy felbontású üzemmódot ( $R = 10000$ ) alkalmaztam. A SPE-frakciók As koncentrációinak összegét a megfelelő eredeti mintákra kapott As-összkoncentráció értékeihez viszonyítottam. Az eltérések 83% és 103% között ingadoztak. A specieszeloszlással minden egyes mintára kapott iAs(V)-koncentrációt elosztottam a két SAX-SPE-frakcióban meghatározott As koncentrációjának összegével és az eredményt százzal

szoroztam be. Szerves As-specieszeket [pl. MMA(V) vagy DMA(V)] nem lehetett kimutatni a mintákban.

#### 4.2.3. DÉL-ALFÖLDI VÍZMŰVEKBŐL MINTAVÉTELEZETT VIZEK VIZSGÁLATA

E kísérletek során alkalmazott reagensek és vegyszerek pontos összetételére és tisztaságára vonatkozó adatok az [SK5] közleményben található meg. A vízmintákat négy dél-alföldi (Bács-Kiskun megyei) településen (8. táblázat), a Kiskunsági Közmű Vízmű Zrt. által üzemeltetett vízművekben vettem. Az adott település vízművében alkalmazott vízkezelési lépéseket a 8. táblázatban foglaltam össze.

Arzénspeciációs eljárásként a Le és *mtsai.* által leírt SPE-módszert [78] alkalmaztam. A mintákat HR-CS-GFAAS- és TXRF-méréstechnikákkal is megelemeztem. A HR-CS-GFAAS-vizsgálatok során a mennyiségi meghatározáshoz a lineáris kalibráció elegendőnek bizonyult [SK5]. A lineáris kalibrációs egyenes  $r^2$  együtthatója  $>0,9935$ . A vakmintára kapott SD háromszorosával számított LOD ( $n = 11$ ) a lineáris kalibrációs görbe meredekségével történő osztást követően  $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt.

Az iAs(V)-tartalmú frakciókra négyszeres dúsítást alkalmaztam. Az SPE-mikrooszlopokat regenerálást követően még legalább 15-ször lehetett újból felhasználni  $150 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  iAs(V)-speciesszel DW vagy  $450 \text{mg}/\text{dm}^3$  sótartalmú szénsavmentes "A" ásványvízminták (4.9.1. alfejezet) ismételt vizsgálatával pH = 6 és 8 között.

8. táblázat. A monitorozott települések vízműveiben alkalmazott ivóvízminőség-javító technológiák lépései

N°	Vízkezelési lépés	Célkomponens	Település/vízmű			
			Tompa	Kisszállás	Kéleshalom	Jánoshalma
1.	Gázeltávolítás levegő áramoltatásával	CH <sub>4</sub>	+	+	-	-
2.	Flokkuláció és oxidáció <sup>a</sup>	iAs(III), Fe(II), Mn(II)	+	+	+	+
3.	Kvarchomokszűrés	2. lépés oxidációs termékei	+	+	+	+
4.	Előklórozás <sup>b</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	+	-	+	-
5.	Aktív szén szűrés granulált szénen	4. lépés melléktermékei	+	+	+	-
6.	Utóklórozás (szer) <sup>c</sup>	-	+ (Cl <sub>2</sub> )	+ (ClO <sub>2</sub> )	+ (NaOCl)	+ (NaOCl)

Megjegyzések: <sup>a</sup> 2-4 m/m% KMnO<sub>4</sub> + 40 m/m% Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; <sup>b</sup> 5 mg/dm<sup>3</sup> Cl<sub>2</sub>; <sup>c</sup> klórozó szer hozzáadását követően a szabad Cl<sub>2</sub> koncentrációja rendre 0,5 mg/dm<sup>3</sup>, 0,4 mg/dm<sup>3</sup>, 0,3 mg/dm<sup>3</sup> és 0,5 mg/dm<sup>3</sup> Tompa, Kisszállás, Kéleshalom és Jánoshalma esetén.

Az As összkoncentráció-értékek igazolására összehasonlítottam a HR-CS-GFAAS-módszerrel kapott eredményeket a TXRF által kapottakkal, valamint azokkal, amelyeket egyidejűleg Thermo Solaar M6 GFAAS-berendezéssel a 1484-3:2006 sz. MSZ módszerrel lettek elvégezve a NAH-1-1129/2015 akkreditációval rendelkező kiskunhalasi vízminőségi laboratóriumban. A két GFAAS-készülékkel kapott eredmények mintegy  $\pm 10\%$ -ban tértek el egymástól [SK5]. Az egyes mérések RSD-vel kifejezett precizitása kb. 5-10% volt a kvarchomokon történő szűrési lépés előtt vett mintákban. Az ezt követő technológiai lépésekben vett mintáknál, amelyekben az As koncentrációja  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  alá csökkent, az As-meghatározások RSD-értékei megnövekedtek. A kút- és nyersvizek As összkoncentrációiban tapasztalt eltérések -10% és + 6% között ingadoztak, amennyiben az adott kútvíz As összkoncentrációját vettem referenciaértéknek.

A TXRF-spektrométer alkalmazása esetén minden egyes mintamátrixra külön-külön számolt LOQ-értékek ( $10\sigma$ ) 1,9 és 9,9  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  között változtak. A két analitikai mérés technika alkalmazásával a 10  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  koncentrációértéket meghaladó mintákra kapott eredmények jó egyezést mutattak. Ezeknél a mintáknál az RSD-értékek 12% körül ingadoztak mindkét analitikai mérés technikával végzett mérések esetén.

Anyagmérleget állítottam fel az As-specieszekre az SPE-HR-CS-GFAAS-kapcsolással kapott koncentrációértékek felhasználásával. Az iAs(III)- és iAs(V)-tartalmú frakciók As koncentrációjának összegében tapasztalt eltérések a kvarchomokszűrést megelőző vízkezelési lépésekben meghatározott As összkoncentrációhoz képest -12% és +7% között változtak.

### 4.3. UBORKANÖVÉNYEKEL VÉGZETT AS-SPECIÁCIÓS VIZSGÁLATOK

A kísérletek során alkalmazott reagensek és vegyszerek pontos összetételére és tisztaságára vonatkozó adatok az [SK6] közleményekben található meg. A módosított összetételű Hoagland-tápanyagban nevelt uborkanövények (*Cucumis sativus* L.) ( $n = 10$ ) kétleveles állapotuktól számítva két hétig 150  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  iAs(III)- vagy iAs(V)-speciest tartalmazó tápanyagos kezelést kaptak [SK6,SK7]. A tápanyagokat 48 óránként újítottam meg. A könnyezési nedvet egy órán át gyűjtöttem. A tápanyagokból az As mennyiségi meghatározását és speciációját 1  $\text{cm}^3$ -es oldatrészletekből végeztem el. Egy-egy mintával három párhuzamos mérést végeztem. Az As összkoncentrációjának meghatározásához Thermo Element2 ICP-SF-MS-készüléket használtam reagensáramban végzett injektálási technikát (FIA) alkalmazva [149]. Az uborkanövények xilémnedvének As-speciációjához HPLC-ICP-MS-módszert alkalmaztam [SK6]. Az anioncserélő oszlopon elválasztott iAs(III), DMA(V), MMA(V) és iAs(V)  $3\sigma$ -val számolt LOD-értékei rendre 0,20  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , 0,14  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , 0,30  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  és 0,34  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  voltak. Az As FIA-technikával meghatározott LOD-értéke 0,1  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt. Az As kalibrációs görbéi lineárisak voltak a vizsgált koncentrációtartományban ( $r^2 > 0,999$  minden egyes specieszre is). Az As összkoncentrációjának meghatározását külső kalibrációval végeztem közepes felbontást alkalmazva ( $R = 4000$ ). Ekkor a kontrollnedv kloridion koncentrációjának mintegy 0,3%-a képezett zavaró molekulaiont.

Az As K-héj abszorpciós él közelében fluoreszcens és sűrűlódó beesés elrendezésben az As-tartalmú tápanyagokon és xilémnedvekkel végzett XANES-mérések a hamburgi szinkrotronsugárzási laboratórium DESY elnevezésű L-nyalábcatornájánál történtek [SK7,414,415]. A mérések során a gerjesztési energia változó lépésközzel (5–0,5 eV) 11862 eV értéknél lett hangolva. Mennyiségi meghatározáshoz a 12200 eV-nál felvett fluoreszcens spektrumok QXAS szoftvercsomaggal lettek kiértékelve [416]. Az abszorpciós spektrumok kiértékelése az ATHENA-rendszerrel történt [417,418].

A gyökerek speciációs vizsgálatánál a kísérlethez 2  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  koncentrációjú iAs(III)-tartalmú módosított Hoagland-tápanyagban nevelt uborkanövényeket (*Cucumis sativus* L.) használtam [SK8]. A fagyasztva szárított növényeket  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -oldattal (pH=5,6) extraháltam. A kromatográfiás elválasztást 50 BS OPLC-műszer [419] alkalmazásával végeztem poliéter-imidbevonatú vékonyrétegkromatográfiás (VRK)-lemezeken. A különböző specieszek azonos mennyiségét 4  $\mu\text{l}$  térfogatú oldatból vittem fel, a TXRF-spektrumok felvételéhez az integrálási idő 1000 s volt. A megjelölt VRK-négyzetek rétegeit 175  $\mu\text{l}$  tömény  $\text{HNO}_3$ -oldatban 80 °C-on tártam fel. Az optimális futtató elegy acetonsav : ecetsav : víz = 2 : 1 : 1 (V/V/V) összetételű volt.

Az *off-line* VRK – lézer-elpárologtatású induktív csatolású plazma ütközési cellás tömegspektrometriai (LA-ICP-DRC-MS) As-speciációs vizsgálatok PerkinElmer Sciex DRCplus ICP-MS-berendezéshez kapcsolt GeoLas 193 nm-es ArF excimer-alapú

MicroLas LA-rendszer segítségével történtek [SK9]. A kivágott VRK-darabok metakrilátból készített hordozóra lettek rögzítve [SK9]. Az elpárologtatási energia 1,5 mJ volt. A frekvenciaérték 20 Hz és kráterátmérő 120 mm volt. A 1,1 dm<sup>3</sup>/perc Ar + 0,4 dm<sup>3</sup>/perc He biztosította a legjobb jel-zaj arányt. A <sup>13</sup>C, a <sup>121</sup>Sb és a <sup>75</sup>As nuklidok jeleit regisztráltam. A pásztázási sebesség 0,7 mm/s volt. A >99,9997% tisztaságú ütközési gázként alkalmazott H<sub>2</sub> áramlási sebessége 0,4 cm<sup>3</sup>/perc volt. Ilyen körülmények között a kromatográfiás csúcsterületek RSD értékében kifejezett precizitása átlagosan mintegy 8%-nak adódott.

Az enzimatikusan extrahált [SK10] NIST 1568a rizsliszt bizonylatolt anyagminta (SRM) felülúszójából 10 µl térfogattal végeztem el VRK-eltávolítást.

#### 4.4. RIZSVIZSGÁLATOK

##### 4.4.1. ELJÁRÁSOK TOXIKUS ÉS POTENCIÁLISAN TOXIKUS ELEMELTÁVOLÍTÁSÁRA RIZSBŐL SZOBAHŐMÉRSÉKLETŰ ÉS FORRÁSBAN LÉVŐ IONCSERÉLT VÍZZEL VÉGZETT EXTRAKCIÓVAL

A kísérletek során alkalmazott reagensek és vegyszerek pontos összetételére és tisztaságára vonatkozó adatok az [SK11] közleményben találhatóak meg. Két fehér és egy barna rizsmintát vizsgáltam ICP-MS-módszerrel. Az egyik fehér rizsminta (*Oryza sativa* L. ssp. *indica* Zhenshan97) Kínából, egy helyi piacról származott, a másikat (*Oryza sativa japonica* Risabell) pedig Szarvason, a SZIE Agrár- és Gazdaságtudományi Karának munkatársai termesztették. A barna rizsmintát (*Oryza sativa* L. ssp. *japonica* Köröstáj 333) is Szarvasról szereztem be.

Az örölt minták egy részét MW-mal támogatott HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> keverékében végzett feltárásnak vettem alá az elem-összkoncentrációk meghatározásához [100]. A minta egy másik részletéhez hatszoros térfogatban adtam DW-t, és 3 × 2 percig mostam. A dekantált vizet fagyasztva szárítottam. A keletkezett szilárd mintát a fentebb ismertett módon feltártam. A mosott rizst háromszoros térfogatban vett DW-ben puhára főztem. A dekantált főtt vizet is ugyanúgy dolgoztam fel, mint a mosás után keletkező vizet. Az eljárás részletes diagramja a [SK11] közleményben tekinthető meg. A vizsgált elemek LOD-értéke (3σ) Ti, V, Mn, Cu, Zn, As, Cd, és Pb esetén rendre 0,08 µg/kg, 0,02 µg/kg, 0,03 µg/kg, 0,05 µg/kg, 0,10 µg/kg, 0,1 µg/kg, 0,01 µg/kg és 0,05 µg/kg volt a vizsgált oldatokban. Az ICP-SF-MS-mérések RSD értékei a rizsminták elemeire nézve 0,5% és 7,2% között ingadoztak.

A mosással és főzéssel eltávolított, valamint a főtt rizsben visszamaradt kémiai elemek koncentrációértékeit összeadtam, és elosztottam az adott elem koncentrációjával a nyersrizsben. Az így kapott visszanyerések 83% és 110% között változtak.

A konfokális mikroröntgenfluoreszcens (µ-XRF)-elemzéshez nyers és főtt Zhenshan97, valamint Köröstáj 333 egyéni rizsszemeit használtam. Az ICP-SF-MS és a konfokális µ-XRF eredmények pontosságának igazolásához NIST 1568a rizsliszt és 1577b szarvasmarhamáj SRM-et alkalmaztam. A kapott koncentrációk összhangban álltak a zárójelben megadott bizonylatolt értékekkel: V 0,0069 (0,007) mg/kg; Mn 20,7 (20) mg/kg; Fe 7,95 (7,4) mg/kg; Cu 2,7 (2,4) mg/kg; Zn 2,2 (1,9) mg/kg; As 0,34 (0,29) mg/kg; Cd 0,026 (0,022) mg/kg; Pb 0,008 (<10) mg/kg. A P-től Rb-ig vizsgált elemek LOD-je (3σ) 200 mg/kg-ról 0,06 mg/kg-ra csökkent.

#### 4.4.2. RIZSBÓL EGYSZERŰ KONYHATECHNOLÓGIAI ELJÁRÁSSAL ÉS ENZIMATIKUS EXTRAKCIÓVAL VÉGZETT AS-SPECIÁCIÓ KÖRÜLMÉNYEI

A kísérletek során alkalmazott reagensek, vegyszerek pontos összetételére és tisztaságára vonatkozó adatok, valamint az alkalmazott eljárás lépései az [SK10] közleményben található meg. A HPLC-elemzést megelőzően enzimatikus extrakciónak alávetett rizsminták mikropróbas fókuszált ultrahangos kezelését Ti-szonotródával felszerelt Hielscher UP50H ultrahangos processzorral végeztem el [149]. Az extrakcióhoz a *Bacillus subtilis*-ből kivont  $\alpha$ -amilázt és a *Streptomyces griseus*-ból izolált proteáz XIV-et alkalmaztam. Az As összkoncentrációjának meghatározásához Thermo Element2 ICP-SF-MS-készüléket használtam nagy felbontást ( $R = 10000$ ) alkalmazva. A kromatográfias elválasztásokhoz a HPLC-rendszert *on-line* csatoltam a kis felbontású üzemmódban ( $R = 300$ ) működtetett ICP-SF-MS-rendszerhez, anioncserélő oszlopot alkalmazva a kromatográfias elválasztáshoz [SK6,420]. A visszanyerési értékek, amelyeket úgy számoltam, hogy a különböző frakciókban meghatározott As-specieszek koncentrációértékeit összegeztem, majd a nyersminták As összkoncentrációjával elosztottam, és végül százalékos arányt számoltam, 73% és 109% között változtak.

Az eredmények pontosságát a NIST 1568 As-re bizonylatolt rizliszt mikropróbas fókuszált ultrahanggal támogatott enzimatikus extrakciójával ellenőriztem. A visszanyerés számolásához a meghatározott As-specieszek koncentrációinak összegét elosztottam a nyersminta As összkoncentrációjával, majd százalékos arányt képeztem. A visszanyerés 91%-nak adódott. A NIST SRM 1568a rizlisztben azonosított specieszek és százalékos arányuknak megfelelő sorrendjük: DMA(V) (42%) > iAs(V) (28%) > iAs(III) (20%) > MMA(V) (5%) > AsC (5%). Ezek az eredmények összhangban vannak a NIST SRM 1568a mintára már korábban közölt értékekkel [100,149,150,152] a DMA(V)-, iAs(III)- és MMA(V)-specieszekre vonatkozóan. Az iAs(V)-specieszre egyéb szakirodalmi adatoktól való eltérés 7-18%-os volt [100,149].

#### 4.5. ÉLELMISZEREK ÉS FELDOLGOZÁSUKHOZ HASZNÁLT VIZEK AS-TARTALMÁNAK VIZSGÁLATA

A kísérletek során alkalmazott reagensek és vegyszerek pontos összetételére és tisztaságára vonatkozó adatok az [SK12] közleményben található meg. A NÉBIH jogelődjének munkatársai 2010 februárja és márciusa között különböző élelmiszereket és italokat [SK12] mintavételeztek összesen 49, természetes eredetű As-nel szennyezett rétegvízű magyarországi településen működő kis- és középvállalkozástól (KKV) ( $n = 43$ ), valamint élelmiszeripari és vendéglátói tevékenységet folytató nagyvállalattól (NV) ( $n = 14$ ) [SK12]. A vízminták kb. 10%-át fűrt kutakból vették, a többi vezetékes hálózathoz származott. A készletek vendéglátó-vállalkozásoktól származtak, közülük négy (óvodai és iskolai) közétkeztetési tevékenységet látott el.

A szilárd halmazállapotú, előzetesen homogenizált élelmiszerminták (kenyér, kifli, felvágott, füstölt karaj, sonka, tyúktojás, pizzasonka, maláta, savanyú cékla/káposzta/uborka, pörkölt és virsli) roncsolása az MSZ EN 14546: 2005 magyar szabvány szerint száraz hamvasztással történt. A hamvasztással feldolgozott minták As koncentrációi VP90 hidridgenerátorral felszerelt UNICAM Solaar M 6 FAAS-készülékkel lettek meghatározva.

A nagy víztartalmú homogenizált élelmiszereket MW-mal támogatott savas feltárásnak vettem alá nagynyomású rotorszegmessel (HPR-1000/10S modell) ellátott Milestone Ethos Plus-készüléket alkalmazva. A folyékony mintákat (sör, szoda, üdítő, vezetékes és kútvíz, valamint itatóvíz) roncsolás nélkül vizsgáltam. A víz- és vizes alapú

minták vizsgálatához CETAC ASX-510 Thermo Element X-series kvadrupol induktív csatolású plazma tömegspektrométert (Q-ICP-MS) használtam. Az As mennyiségi meghatározásakor az  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  zavaróhatás a *PlasmaLab* szoftverbe épített matematikai korrekció alkalmazásával lett kiküszöbölve.

Élelmiszertípusonként iAs(V)-oldattal végzett standard addíciót követően a hamvasztással keletkezett mintákból az As visszanyerése 96% és 116% között változott. A szilárd mintákból számolt eredmények pontosságának igazolására az Európai Bizottság közös kutatóintézeteiben előállított IMEP 107-es jelzésű rizsmintát használtam. Az As visszanyerése 85% és 103% között változott. A csapvíz kezdeti As koncentrációjának kétszeres növelésével végzett standard addíció 113% -os visszanyerést eredményezett.

Figyelembe véve, hogy a WHO/FAO szerint egy 70 kg testtömegű, átlagos fizikai aktivitást végző személynek naponta 2000 kcal energiatartalmú táplálékot ajánlott fogyasztania [421], két, a hazai étkezési szokásoknak megfelelő, mintegy 2000 kcal energiatartalmú teljes napi étrendet állítottam össze a vizsgált élelmiszerekből és italokból [SK12]. Az „A” menü nagyjából kétszer annyi fehérjét tartalmazott, mint a „B” menü.

#### 4.6. ANYATEJVIZSGÁLATOK

A kísérletek során alkalmazott reagensek és vegyszerek pontos összetételére és tisztaságára vonatkozó adatok a [SK13] közleményben találhatóak meg. Az anyatejmintákat 2017. szeptember 1. és 2018. január 1. között Budapesten és vonzaskörzetéből ( $n = 27$ ) vettem az Egészségügyi Tudományos Tanács Tudományos és Kutatásetikai Bizottságának 45773-2/2017 sz./EKU engedélyével. A tejmintákat a laktáció különböző szakaszaiban gyűjtöttem az 5. naptól a 2. hónapig. Ezen túlmenően, egy 31 éves anya hetente nyolc hétig egy-egy mintát szolgáltatott. Az önkénteseknek a kutatás szempontjából releváns táplálkozási szokásait is felmértem.

A nyomelemvizsgálatokat megelőzően a mintákat MW-mal támogatott savas feltárásnak vettem alá Milestone Ethos Plus 1 berendezésben [SK13]. A feltárt minták teljes széntartalmát (TOC) Multi N/C 2100 készülékkel határoztam meg. A minta : cc.  $\text{HNO}_3$  : cc.  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2 : 1$  térfogatarány eredményezte a legnagyobb, de még elfogadható TOC-értéket ( $< 2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). A nyomelemanalízist Thermo Element2 ICP-SF-MS-készülékkel végeztem el [SK13]. Az As, Cd, Hg és Pb a humán anyatejre vonatkozó LOQ ( $10\sigma$ ) értékei az optimalizált MW-feltárási eljárás paramétereinek alkalmazásával rendre  $0,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $0,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  és  $0,02 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . A vizsgált elemek mennyiségi meghatározásához külső kalibrációt alkalmaztam. A vizsgált elemek esetében a 10% V/V%-os  $\text{HNO}_3$ -tartalmú kalibráló oldatokra illesztett egyeneseknél az  $r^2$  értékek minden esetben  $> 0,999$ . A mérési adatok pontosságát As esetén 1568a jelzésű SRM NIST rizsliszttel, Cd és Pb esetén pedig soványtejporból készített NIST 150 SRM-mintával ellenőriztem. Ily módon ezen SRM-eknek az alkalmazott analitikai módszerrel elvégzett elemzésével az As, Cd és Pb esetében kapott visszanyerési értékek rendre  $98,8 \pm 7,4\%$ ,  $92,4 \pm 10,7\%$  és  $107 \pm 8\%$ -nak adódtak.

A többnyire kéthetes laktációs időszakok szerint csoportosított elemkoncentráció adatokra leíró statisztikai adatfeldolgozást alkalmaztam. Az anyák életkor szerinti toxikus elem-koncentrációértékek statisztikai értékelését páros  $t$ -próbával végeztem. Az adatok normalitását hisztogrambrázolással vizsgáltam. A kiugró értékeket dobozdiagram segítségével ellenőriztem. Minden adatállomány normális eloszlást mutatott [SK13].

#### 4.7. ELJÁRÁSOK TOXIKUS ÉS POTENCIÁLISAN TOXIKUS ELEMÉK, ILLETVE AS-SPECIESZEK MEGHATÁROZÁSÁRA ALTERNATÍV GYÓGYÁSZATI KÉSZÍTMÉNYEKBEN ÉS A BIOLÓGIAI HOZZÁFÉRHETŐSÉGI VIZSGÁLATOK KIVITELEZÉSE

A kísérletek során alkalmazott reagensek és vegyszerek pontos összetételére és tisztaságára vonatkozó adatok az [SK14] közleményben található meg. Hét különböző, Indiából származó ájurvédikus készítményt vásároltam internetes aukciós honlapról: két előtejport (*Colostrovita* és *Kudos Colostrum*), *Malla Sindoor* elnevezésű  $As_2O_3$ - és cinóbervöröstartalmú port, *Pama Malam* elnevezésű realgártartalmú kenőcsöt, *Qurs Kushta Kalai* tablettát, *Divya Swasari Ras* porkészítményt, *Zandu Kuthar Rasa* tablettát. A *Swasari Ras* növényi alapú készítmény két különböző gyártási árutételből származott. Egy másik, ázsiai gázlót (*Centella asiatica*) tartalmazó kapszulás kiszerezésű ájurvédikus növényi készítményt Budapesten CAM-készítményeket forgalmazó üzletből vásároltam [422]. A 9 CH hígítású *Acidum arsenicosum anhydricum* (Boiron) homeopátiás készítményt egy budapesti gyógyszertárból szereztem be. A vizsgálatba bevont termékek pontos összetételét, származási helyét az [SK14] közlemény függelékében részleteztem. A (nyom)elemanalízist Thermo Element2 ICP-SF-MS-készüléken végeztem el [SK14] As-re nagy felbontást ( $R = 10000$ ) alkalmazva. A (nyom)elemanalízist megelőzően a mintákat MW-mal támogatott savas feltárásnak vettem alá az [SK13] közleményben közöltek szerint. A szilárd feltárási maradékok vizsgálatát Rh-anóddal és Si-PIN nagy felbontású diódadetektorral felszerelt MiniPal 2 asztali energiadiszperzív röntgenfluoreszcens (EDXRF) készülékkel végeztem el. A feltárási maradékokban As nem volt mennyiségileg meghatározható. A mennyiségi meghatározáshoz külső kalibrációt alkalmaztam. A vizsgált elemek LOQ értékei ( $10\sigma$ ) 0,0004 és 0,053 mg/kg között változtak [SK14].

A biológiai hozzáférhetőség vizsgálatát a Giacomino és *mtsai.* által leírt módszerrel végeztem el [423]. Röviden, gyomornedv szimulálásához 37 m/m% -os sósavoldatot, nátrium-kloridot és pepszint tartalmazó keveréket alkalmaztam. A nyombél nedvének szimulálásához pankreatint,  $KH_2PO_4$ -t és NaOH-oldatot használtam. Néhány ájurvédikus készítmény nyombélnedvet szimuláló szuszpenziójában történő inkubálását követően, a centrifugálással kapott felülúszót SAX-SPE-vizsgálatnak vettem alá. Az SPE-frakciókat MW-mal támogatott savas eljárással tártam fel. Az SPE-t megismételtem a 75 és 150  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  iAs(V)-speciesszel adalékolt mintákkal is. Ezt az As-speciációs eljárást 1  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  és 10  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  koncentrációjú iAs(V)-speciesszel adalékolt homeopátiás mintákra is kiterjesztettem.

#### 4.8. NÖVÉNYI HOZZÁFÉRHETŐSÉGI VIZSGÁLATOK KÖRÜLMÉNYEI, ALKALMAZOTT MÉRÉSTECHNIKÁK ÉS ELJÁRÁSOK

A kísérletek során alkalmazott reagensek és vegyszerek pontos összetételére és tisztaságára vonatkozó adatok az [SK15,SK16] közleményekben található meg. A fitostabilizációs kísérleteket tápoldatokban nevelt uborkanövényekkel (*Cucumis sativus* L. cv. *Joker*) és nyárfával [*Populus jacquemontiana* var. *glauca* (Haines) Kimura, 1982, cv. *Kopeczkii*] végeztem [SK15,SK16]. A növényeket négyfelé osztottam: kontroll; Pb(II)-, Ni(II)- és Cd(II)-szennyezett csoportok, amelyeket az Fe-ellátottságtól függően [Fe(III)-citrát vagy Fe(III)-EDTA] további két alcsoportra bontottam. Uborkanövények esetén hármas csoportokat alkottam. Nyárfák esetén a negyedik normálméretű levél megjelenésekor a növényeket megjelöltem. Ezután öt növényből álló csoportokat alkottam, amelyeket a továbbiakban az eredeti összetételű, de 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  $\text{Fe}(\text{III})$ -citrátot vagy  $\text{Fe}(\text{III})$ -EDTA-t tartalmazó tápoldatban neveltem további két hétig. A jelölés alatti leveleket negatív, a jelölés felettieket pedig pozitív arab számokkal láttam el. Amennyiben a különféle levélemeletekre vonatkozó adatokat tárgyaláskor nem adom meg külön, akkor a mínusszal jelölt adatok a kezelés megkezdése előtti, a plusz jelölésűek pedig a nehézfémkezelésnek kitett növények leveleire vonatkozó átlagát értem. A növénynevelési kísérleteket még kétszer megismételtem. A szárított növények leveleit és gyökereit MW-mal támogatott savas feltárással tártam fel (MDS-2100 CEM Corporation, USA) [SK15,SK16]. A feltárt oldatokat TXRF-módszerrel elemeztem meg [SK15,SK16]. Az analitikai módszer pontosságának ellenőrzésére BCR 414 jelzésű plankton bizonylatolt anyagmintát alkalmaztam.

A fém – komplexképző ligandum specieszek szimulálásához Hyperquad szoftvert használtam Alderighi és *mtsai*. által leírt algoritmus szerint [424]. A fémkomplexek stabilitási és a savi protonálódási állandókat Martell és Smith táblázataiból vettem [425,426]. A párosítatlan *t*-próbákat és az ANOVA-t a Microsoft Office Excel 2007 és az InStat v.3.00 (GraphPad Software Inc.) segítségével végeztem el. Az *ns* kifejezés nem szignifikáns eltérést jelöl  $p < 0,05$  szinten.

## 4.9. ÁSVÁNYVÍZVIZSGÁLATOK

### 4.9.1. PET-PALACKBAN TÁROLT ÁSVÁNYVIZEK SB-TARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA

A kísérletek során alkalmazott reagensek és vegyszerek pontos összetételére és tisztaságára vonatkozó adatok az [SK17] közleményben található meg. Hazai élelmiszerüzletekben tíz különböző márkájú  $0,33\text{--}2,0\text{ dm}^3$ -es ürtartalmú PET-be palackozott szénsavas és szénsavmentes ásványvizet szereztem be. Ugyanazon árutételből származó vízből 3-3 palackot elemeztem meg. A tudományos együttműködéshez beleegyezését adó ásványvízgyártó cégek palackozó üzemének kútjaiból is vettem vízmintát. Az ásványvízgyártók titoktartási kérésének megfelelően a három, szisztematikusan vizsgált vízfajtát a továbbiakban "A", "B" és "C" betűvel jelöltem. A vakmintákat ugyanolyan mintaelőkészítési lépéseknek vettem alá, mint a palackozott ásványvizeket. A vizek Sb-tartalmát ICP-MS-módszerrel határoztam meg. A kidolgozott analitikai módszer pontosságát SLRS-4 vízstandard elemzésével ellenőriztem.

A PET-palackok nyakából kivágott  $100\text{--}200\text{ mg}$ -nyi pontosan lemért mintákat MW-mal támogatott savas feltárásnak vettem alá Anton Paar MW-feltáró berendezésben [SK17] forráspont alatti desztillációval tisztított  $65\text{ m/m}\%$   $\text{HNO}_3$  és  $37\text{ m/m}\%$   $\text{HCl}$   $1 : 1\text{ V/V}$  arányú elegyében. Az első feltárási ciklus végén a minták TOC-tartalma  $2\text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$  érték alá csökkent.

A megvilágítási kísérlethez  $6500\text{ K}$  színhőmérsékletű és  $1500$  kezdeti lumenértékkel rendelkező  $23\text{ W}$ -os FLE23QBX/A/865/E27 kompakt fénycsövet (General Electric) használtam. A hőmérsékletnek az Sb kioldódásra gyakorolt hatásának vizsgálatához  $5$ , egyenként  $0,5\text{ dm}^3$  térfogatú palackot egyidejűleg termosztáltam légkondicionált helyiségben elhelyezett VEB MLW U-10 termosztátokban.

### 4.9.2. PET-PALACKBAN TÁROLT ÁSVÁNYVIZEK FTALÁTTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA

A kísérletek során alkalmazott reagensek és vegyszerek pontos összetételére és tisztaságára vonatkozó adatok az [SK18] közleményben található meg. Az ásványvízminták ftaláttartalmának kinyerésére mintaelőkészítési eljárásaként  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -os



LLE-t alkalmaztam. Az ásványvizek ftaláttartalmának meghatározását Varian GC-MS/MS-készüléken végeztem. A teljes ionáramot 76 – 400 m/z tartományban regisztráltam. Az MS-t a 149-es jellemző fragmension szűrésére állítottam be. Az alkalmazott GC-MS-módszerrel a ftalátokra vonatkozó elúciós sorrend DMP, DEP, DiBP, DBP, BBP és DEHP volt. A mintákból azonban csak a DiBP, DBP, BBP és DEHP volt mennyiségileg meghatározható. Az LOQ ( $10\sigma$ ) a DEP-, DMP-, DiBP-, DBP-, BBP- és DEHP-re rendre 22,2, 6,8, 3,0, 6,6, 6,0 és 16,0 ng/dm<sup>3</sup> voltak. A palackozás előtt vett vízmintákat használtam vakmintaként. A módszerre jellemző RSD értékeit a vakminták DiBP, DBP, BBP és DEHP csúcsterületei alapján számoltam, ezek rendre reprodukálhatóan 5,6%, 4,9%, 2,7% és 8,0% voltak. A vizsgált vízminták ftalát-koncentrációinak számításánál a vakértékeket minden esetben kivontam. A ftalátok visszanyerési vizsgálatait standard addíciós módszerrel végeztem. Így DiBP-t, DBP-t, BBP-t és DEHP-t megfelelő koncentrációjú törzsoldatából egy-, két-, öt- és tízszeres koncentrációban adtam hozzá csapvízhez. A ftalátok meghatározásához használt GC-MS/MS-módszerrel a visszanyerés aránya 80% körül változott a vizsgált ftalátokra, de minden esetben nagyobb volt 67%-nál [SK18].

Ftalátok azonosítása PET-palackokban Agilent 6890 GC – 5973 tömegszelektív detektorhoz *on-line* kapcsolt Pyroprobe 2000 pirolizátorral lett elvégezve 350 °C-on m/z = 149-értéknél. A pirolízishez a palack nyakából pontosan lemért kb. de pontosan bemért 6 mg-nyi mintát használtam.

A hőmérséklet hatását a minták ftaláttartalmára a 4.9.1. alfejezetben részletezett eljárás szerint végeztem el.

#### 4.10. BOROK RITKAFÖLDFÉM VIZSGÁLATAINAK KÖRÜLMÉNYEI

A kísérletek során alkalmazott reagensek és vegyszerek pontos összetételére és tisztaságára vonatkozó adatok az [SK19,SK20] közleményekben található meg. A romániai borokkal végzett vizsgálatokhoz 12 fehér és 7 vörös, újbort választottam a Dealurile Moldovei borvidékről (9. táblázat).

9. táblázat. A vizsgált moldovai borok fajtái és származási helyei

Azonosító	Fehérbor (származási hely)	Azonosító	Vörösbor (származási hely)
1.	Fetească Albă (Cotnari)	8.	Fetească Neagră (Bujoru)
2.	Fetească Albă (Cotești)	9.	Fetească Neagră (Bujoru)
3.	Fetească Albă (Bucium)	10.	Fetească Neagră (Stațiunea Didactică, Jászvásár)
4.	Fetească Regală (Bucium)	11.	Fetească Neagră (Uricani)
5.	Fetească Regală (Cotești)	17.	Cabernet Sauvignon (Bujoru)
6.	Fetească Regală (Copou)	18.	Cabernet Sauvignon (Uricani)
7.	Fetească Regală (Huși)	19.	Băbească Neagră (Bujoru)
12.	Tămâioasă Românească (Cotnari)		
13.	Muscat Ottonel (Bucium)		
14.	Grasă (Cotnari)		
15.	Aligoté (Bucium)		
16.	Sauvignon (Bucium)		

A derítési kísérlethez kereskedelmi forgalomban kapható Gelbenton, Evergel, BW200 és Tükrös bentonitot használtam. A bentonitok ömlesztéses feltárására KMM6/1200 Kalória GMK szabályozható fűtésű kemencét és Pt-tégelyeket használtam.

A feltárás körülményeit szakirodalmi adatok alapján választottam meg [427]. Derítéskor a borászatban szokásos gyakorlat szerint öt napig hagytam ülepedni a mintákat.

A magyar borokkal végzett vizsgálatokhoz az egri Korona Borház Királyleányka (fehérbor), Merlot (vörösbor) és Kékoportó (vörösbor) újborait választottam. A minták REE mennyiségi meghatározását ICP-MS-módszerrel végeztem el korábbi szakirodalmi adatok alapján [295]. Az REE-re számolt LOD-értékek ( $3\sigma$ ) a vizsgált elemtől függően 0,004 és 0,36 ng/dm<sup>3</sup> között változtak [SK19].

A borderítéshez az eredeti fehér, illetve vörösborok 2-2 cm<sup>3</sup>-es részleteinek összeöntésével átlagmintákat készítettem, melyeket MW-mal támogatott savas feltárással tártam fel az ICP-SF-MS-mérést megelőzően [SK19,SK20]. A fehérbor átlagmintában a Ba : Eu jelaránya kb. 180 : 1, míg a vörösben 170 : 1 volt, így Eu nem volt meghatározható. Az összes többi REE koncentrációját azonban a bormintákban kis felbontású üzemmódban (R = 300) meg lehetett határozni külső kalibrációval ( $r^2 > 0,9990$ ). A mérések RSD-vel kifejezett precizitása <5%.

A hierarchikus klaszteranalízist az Excel program alatt futó XLMiner szoftverrel végeztem. A dendrogramokat Ward-módszerével készítettem, euklideszi távolságot állítottam be és normalizálást szintén alkalmaztam.

#### 4.11. ANALITIKAI INTEGRÁLT ELJÁRÁSOK PM<sub>2.5</sub>-VIZSGÁLATOKHOZ

A kísérletek során alkalmazott reagensek és vegyszerek pontos összetételére és tisztaságára vonatkozó adatok az [SK21,SK22] közleményekben található meg. A PM<sub>2.5</sub> mintavételéhez Whatman QFF-ket alkalmaztam. A vizsgálatokat 2012 nyarán, 2012 telén és 2013 tavaszán Görögország (n = 5), Magyarország (n = 5), Olaszország (n = 4) és Hollandia (n = 3) gépi szellőztetésű irodaházaiban öt napig folyamatosan gyűjtött PM<sub>2.5</sub>-mintákon végeztem. A PM<sub>2.5</sub> mintavételéhez kis térfogatú szivattyúk SKC PEM Monitor (2,5 µm) vagy 0,6 m<sup>3</sup>/h áramlási sebességgel üzemeltetett Harvard-ütközőkkel felszerelt SP280 mintavételi szivattyúk lettek alkalmazva. Ezzel egyidejűleg kültéri PM<sub>2.5</sub>-frakciót is gyűjtve lettek. Öt, 37 mm Ø és nyolc, 47 mm Ø Whatman QM-A műveleti vakminta lett elkészítve az ICP-MS-elemzéshez.

Az öt budapesti irodaházban (HU01-HU05) Teflonmembrán- és QFF-szűrőre napi nyolc órában gyűjtött PM<sub>2.5</sub>-minták elemeinek koncentrációi PIXE-berendezéssel lettek meghatározva [428,429]. A QFF-szűrőkre vett minták vizsgálatához a Zitnik és *mtsai* által kidolgozott módszert alkalmaztam [430]. A QFF-szűrőkre vett minták rétegvastagsága pásztázó µ-PIXE-módszerrel lettek meghatározva [431]. Energiadiszerzív röntgendetektorral felszerelt FEI Quanta 3D pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam a minták, illetve néhány papírlap felszínét [SK21]. Az LOD-értékek ( $3\sigma$ ) a vizsgált elemektől függően 2,4 és 29 ng/m<sup>3</sup> között változtak Teflonmembrán-szűrőre gyűjtött minták esetén. A QFF-szűrők elemeire számolt LOD-értékek a Teflonmembrán-szűrőkre számoltakhoz képest 1,5 - 3,0-szor nagyobbak voltak. Ez alól csak a nagyobb rendszámú elemek (Cu, Zn, Sr és Pb) képeztek kivételt. A Teflonmembrán-szűrőkre gyűjtött mintákban a fő összetevőkre (Al, Si, S, K, Ca, Fe, Zn) PIXE-mérésekkel kapott koncentrációértékek RSD-jével kifejezett precizitása általában 1-15%, míg a többi elemre (Ti, V, Cr) 20 és 55% között változtak. A QFF-szűrőkre gyűjtött minták esetében a K-ot, Fe-t és Zn-et 20 és 50% közötti RSD-vel lehetett meghatározni, a többi elemre (Ca, Ti, V, Cr, Mn) ezek az értékek 35 és 75% között változtak.

Az aeroszolminták nedves analitikai vizsgálatához valamennyi QFF-szűrő egyharmad részét MW-mal támogatott királyvizes feltárásnak vettem alá Teflonedényzettel ellátott Milestone Ethos One berendezésben. A szűrők további

egyharmad részét ultrahanggal támogatott vizes extrakciónak [SK22] vettem alá korábbi munkám alapján [377]. A fenti két minta-előkészítéssel és szűrés után nyert oldatok elemanalitikai vizsgálatát Thermo Element2 ICP-SF-MS-készülékkel valósítottam meg. A királyvizes és ultrahangos kezeléssel kapott mintákból ICP-MS-módszerrel meghatározott elemekre kidolgozott eljárás minőségbiztosítását (QA) a NIST 1648a és 2786 SRM-ek elemzésével végeztem el. A Cr és az Sb kivételével minden egyes bizonylatolt koncentrációjú elemnél elfogadható visszanyeréseket kaptam a vizsgált SRM 1648a mintában [SK22]. A Cr-ra számolt kis visszanyerés összhangban van szakirodalmi adatokkal [431,432], amelyek szerint e SRM-ben savas körülmények között oldhatatlan Cr-oxidok fordulnak elő. Az Al-ra az SRM2786 mintában számolt kissé rosszabb visszanyerés a vizsgált referenciaanyag oldhatatlan szilikáttartalmával magyarázható. A minták bepárlása során Sb-veszteség lépett fel, mivel a savas feltárás közben keletkező  $SbCl_5$  forráspontja  $79\text{ }^\circ\text{C}$  [434].

A vizes extrakcióval keletkezett mintákat 881 Compact IC Pro készüléken is vizsgáltam kation- és anioncserélő oszlopot is alkalmazva. A hatpontos egyenesillesztések  $r^2$  értéke mindegyik ion esetében mintegy 0,999 volt. Az IC-mérések pontosságát szintén az SRM 1648a elemzésével ( $n = 5$ ) ellenőriztem. Így a  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  és  $Mg^{2+}$  visszanyerésének mértéke rendre 102%, 99%, 30%, 87% és 38% volt. A kisebb visszanyerési arány a mintákban előforduló oldhatatlan szilikátok és a biomassza kemény textúrájának tulajdonítható. Az  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  és az  $NH_4^+$  koncentrációját szintén 5%-nál kisebb RSD-értékekkel lehetett meghatározni. Mivel az SRM 1648a kevés információt nyújt a főbb ionok tartalmáról, a 47 mm Ø QFF-ket két koncentrációsinten adalékoltam. A visszanyerési értékek minden egyes ion esetén meghaladták a 80%-ot függetlenül az alkalmazott adalékolási koncentrációtól.

A minták megfelelő részleteinek OC és EC meghatározása Sunset termooptikai transzmittancia analizátorral az EUSAAR-2 eljárásnak megfelelően lettek elvégezve a szűrő fennmaradó harmadából [435]. Az OC műveleti vakértékei  $<2\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$  voltak. A vakmintákban EC nem volt kimutatható. A vakminták OC értékei a meghatározott értékeknek csupán néhány százalékát tették ki. Az EC és OC LOD-je  $0,2\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , a pontosság  $\pm 5\%$  és a reprodukálhatóság 4% volt.

A  $PM_{2.5}$  oxidatív potenciáljának meghatározását antioxidánsok mennyiségének csökkenésével becsültem meg [SK21,SK22]. Az LOD-értékek ( $3\sigma$ ) AA, UA és GSH esetén rendre  $1,01\text{ }\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ,  $0,57\text{ }\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  és  $0,30\text{ }\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  voltak. A házi és a NIST1648a kontrollokon alapuló OP-mérések közötti variabilitás (CV, variancia-együttható)  $<9\%$  AA, illetve  $<5\%$  GSH esetén. A NIST-kontroll a kiindulási  $200\text{ }\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  UA-koncentráció  $<5\%$ -át fogyasztotta, az M120 negatív kontrollra pedig elhanyagolható volt. Az OP-adatok szórása három párhuzamos mérést végezve a házi és a NIST SRM 1648a kontrollban  $<5\%$ -nak adódott mindegyik antioxidánsra.

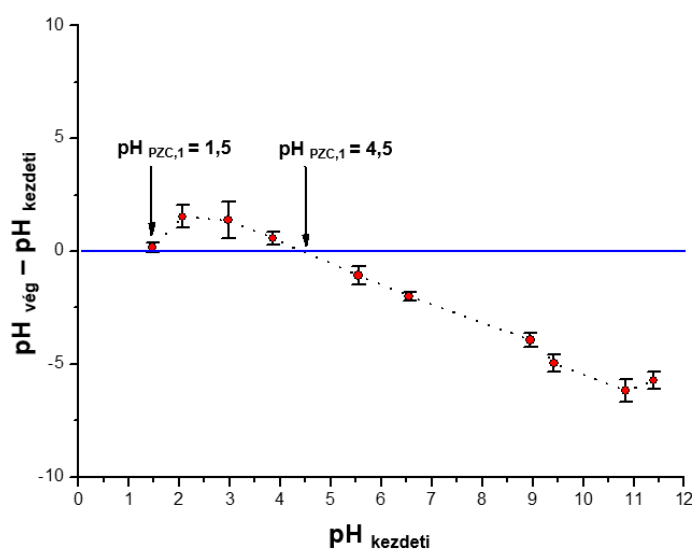
## 5. EREDMÉNYEK ÉS TÁRGYALÁSUK

### 5.1. AZ AS KÖRNYEZETI RENDSZEREKBE, ÉLELMISZEREKBE ÉS ALTERNATÍV GYÓGYÁSZATI KÉSZÍTMÉNYEKBE

#### 5.1.1. AZ ARZENÁT MOBILITÁSÁNAK CSÖKKENTÉSE TALAJBAN MEZŐGAZDASÁGI HULLADÉK HASZNOSÍTÁSÁVAL

Tekintettel arra, hogy a talaj felső rétegeiben az  $iAs(V)$  az egyeduralgó speciesz, dihidrogén-arsenát-ionokat választottam a savas, homokos talajminták mesterséges elszennyezésére. Első közelítésben a Magyarországon talajokban maximálisan megengedett  $15 \text{ mg/kg } iAs(V)$ -dózist [18] alkalmaztam a talajinkubációs kezeléseknél. Az  $iAs(V)$  mobilitásának tanulmányozására a BCR-féle szekvenciális extrakciós eljárásnak csak a vízben oldódó és karbonáttartalmú frakciókhoz kötött As mennyiségének meghatározásához ecetsavval, valamint az As-nek az amorf  $Fe(III)$ - és az  $Mn(IV)$ -oxidokból álló könnyen redukálható frakcióhoz való kötődésének becslésére hidroxil-amin-hidrokloriddal végzett extrakciós lépéseket választottam.

Uzinger és *mtsai.* korábban igazolták, hogy a lignit kationcserélő kötőhelyeinek köszönhetően képes immobilizálni nehézfémionokat, pl. a Cr-ot [436]. Beszámoltak arról is, hogy az elemek felhalmozódása a talajban függhet a lignit szemcseméretétől [437]. Szervetlen  $Cr(III)$ -mal végzett korábbi talajinkubációs vizsgálataimnál [SK2], amelynek során lignitet három részecskeméret-tartományban ( $<0,5 \text{ mm}$ ,  $0,5 - 1,0 \text{ mm}$ , illetve  $1,0 - 2,0 \text{ mm}$ ) adagoltam  $5 \text{ m/m\%}$ -ban kis szerves anyag, nagy iszap- és agyagtartalmú talajokhoz, azt tapasztaltam, hogy a talaj pH-ja döntő szerepet játszik a szervetlen  $Cr(III)$  [ $iCr(III)$ ] (im) mobilizációjában. Az 5 és 9 közötti pH-tartományra jellemző  $CrOH^{2+}$ - és  $Cr(OH)_2^+$ -specieszek adszorbeálódhatnak a lignit felületére (9. ábra). A vizsgált lignitre megállapított PZC-értékek közel azonosak voltak a  $<0,5-2,0 \text{ mm}$  részecskeméret-tartományban. Ugyanakkor a fentebb említett pH-tartományban képződő  $CrOH^{2+}$ - és  $Cr(OH)_2^+$ -specieszek vízoldhatósága csekély [438]. A lignit a savas talajban képes az  $iCr(III)$  mobilitásának csökkentésére. A  $<0,5-2,0 \text{ mm}$  részecskeméret-tartományban alkalmazott lignit azonban nem eredményezett további számottevő javulást az  $iCr(III)$  stabilizációjában [SK2].



9. ábra: A vizsgált lignitek nulla felületi töltéspontja (PZC  $\pm$  szórás) a  $0,5-1,0 \text{ mm}$  részecskeméret-tartományban ( $n = 3$ )

A növényi eredetű ioncserélők a bennük található karboxil- és hidroxilcsoportoknak köszönhetően kationcserélők, a talaj pH-ján negatív töltésű iAs(V) megkötésére nem alkalmasak. Így iAs(V) talajbéli mobilitásának csökkentésére alternatív megoldást kell találni. Alapanyagként a nagy mennyiségben hozzáférhető biomassza eredetű hulladékok közül a földimogyoróhéjat választottam. Az AC előállítását költséghatékonysági megfontolásból tömény kénsavval végeztem. Tömény salétromsavval kísértem meg tovább növeli a karboxilcsoportok számát az elsődlegesen előállított AC felületén, és azokat protonálni. Az előállított AC-szemcsék mechanikai stabilitásának növelését szilikáttartalmú vegyületekkel végzett kompozitképzéssel értem el. Ehhez Celite®-et és Florisil®-t választottam. A Celite® főleg amorf SiO<sub>2</sub>-ből álló inert és nem aktivált diatómaföld, kevés felületi Si-OH-csoporttal [439], ezért kevésbé várható, hogy szilanol csoportjaival hidrogénkötéseket képezzen. A Florisil® diszkrét MgSiO<sub>3</sub>-egységekből felépülő anyag, azonban már nagyobb mértékben képes hidrogénkötéseket képezni [440]. Noha a földimogyoróhéj gyakori és olcsó háztartási hulladék, első közelítésben az AC-kezelést a lehető legkisebb dózisban adagoltam a talajhoz, mivel ellentmondásos eredményekről számoltak be alkalmazásakor az As mobilizálási képességére vonatkozóan. Azonban ez utóbbi függ a talaj különböző oldott szerves és foszfát-tartalmától, illetve pH- és CEC-értékétől is [441]. A szántóföldeken a bioszén optimális alkalmazási dózisa 1-5 m/m% [442]. Így az 5 m/m%-os AC dózist és 30 mg/kg iAs(V)-kezelést is figyelembe vettem. Az ATR-FTIR-mérésekkel mindhárom AC-módosításnál igazoltam az aromás gyűrűhöz (10. táblázat) kapcsolódó karboxilcsoportok jelenlétét.

Az immobilizált As aránya az alkalmazott AC-módosulattól függően kb. 30-40% volt, amiből a talaj önmagában mintegy 15-20%-nyi As-t immobilizált. A legjobb eredményeket a Florisil®-módosított AC-féleséggel értem el. Az immobilizálható As-mennyisége közel arányosan nőtt az AC alkalmazási dózis növelésével és az iAs(V) kezelési koncentrációjának megkétszerezésével.

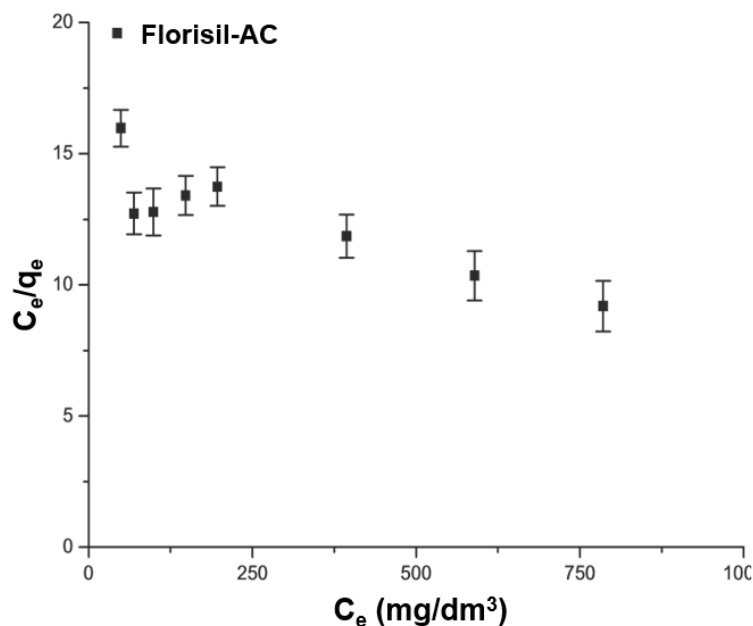
A magasabb rendű növények gyökérfelszín-savanyítással képesek tápanyagfelvételre, amit gyakran H<sup>+</sup>-ionok által közvetített redukció kísér. Ily módon a kis vízoldhatósági szorzattal rendelkező Fe(III)-vegyületek a nagyobb vízoldhatósággal rendelkező és savoldható Fe(II)-vegyületekké redukálódnak [443]. Ugyanakkor az iAs(V) → iAs(III) redukciója erős és tömény savak jelenlétében megy végbe [444]. A keletkező iAs(III) gyenge sav, pK<sub>s1</sub> értéke 9,2. Ezért az iAs(III) az inkubálások pH-tartományában disszociálatlan formában lenne jelen. Az elektromosan semleges iAs(III)-speciest a jelen kísérlet során alkalmazott AC-k nagyobb mértékben stabilizálhatták volna pl. H-kötések kialakításával. Noha az oxálsav önmagában nem a Szentgyörgyi-Krebs-ciklus része, az e ciklusból származó oxaloacetát hidrolizálódik oxaláttá és acetáttá pl. gombákban, és így kiválasztódik a talajba [445]. Az oxálsav előfordulása a talajban gyakori lehet. Ugyanakkor az oxálsav a legnagyobb savi disszociációs állandóval rendelkezik a Szentgyörgyi-Krebs-ciklus többi savaihoz (pl. citromsav, almasav, fumársav) képest, de az első savi disszociációs állandóját figyelembe véve, még így is közepes erősségű sav. Alozie és *mtsai* [74] bioszén felszínét protonálták citromsav, oxálsav vagy almasav egyenként 0,01 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú oldatával, ami által iAs(V) megköthetővé vált. Ugyanakkor ez az eljárás a szerves savak hatására felszabaduló nehézfémionok adszorpcióját kedvezőtlenül befolyásolta. Eredményeim szerint az oxálsav jelenlétében Florisil®-AC-vel végzett kezelés nem eredményezett további jelentős növekedést az As immobilizálását tekintve.

10. táblázat. Az előállított aktív szenek infravörös abszorpciós sávjai (cm<sup>-1</sup>) és a megfelelő funkció csoportokkal való hozzárendelések

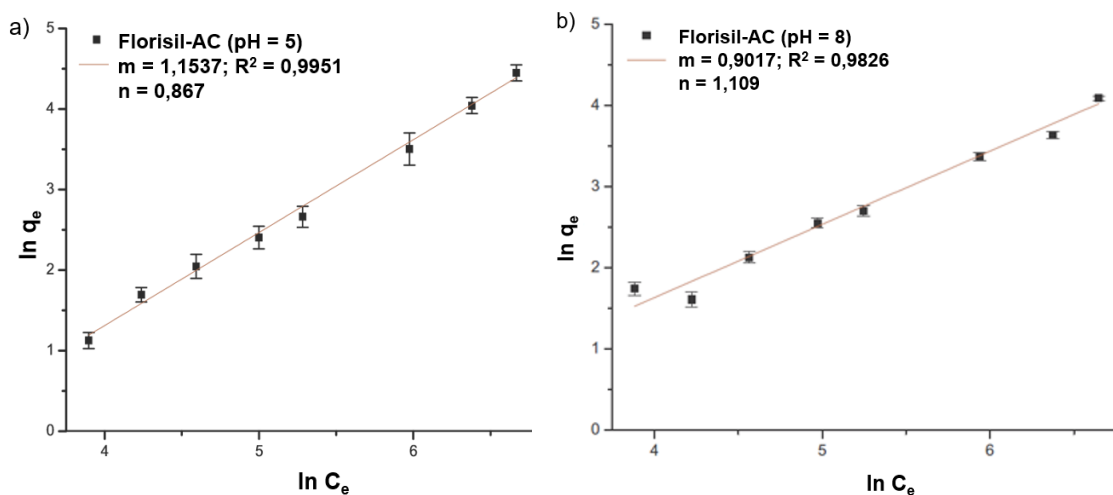
Aktív szén			Hozzárendelés
+HNO <sub>3</sub>	+Celite®	+Florisil®	
Abszorpciós sáv (cm <sup>-1</sup> )			
<b>3347</b>	<b>3360</b>	<b>3360</b>	<b>v(-OH), H-kötésű</b>
<b>3196</b>	<b>3224</b>	<b>3224</b>	
3074	3074	3074	v(C-H), aromás
2951	2951	2951	v(C-H), alifás
2918	2918	2918	
2876	2876	2876	
<b>1769/1175</b>	<b>1769/1775</b>	<b>1769/1767</b>	<b>vC=O, nem konjugált aldehidek és ketonok</b>
-	-	<b>1730</b>	<b>vC=O, benzoát észterek</b>
<b>1709</b>	<b>1709</b>	<b>1709</b>	<b>vC=O, karboxilcsoport</b>
<b>1634</b>	<b>1634</b>	-	víz deformációs rezgése
-	<b>1610</b>	<b>1610</b>	<b>v<sub>as</sub>COO<sup>-</sup></b>
-	-	<b>1554</b>	<b>v<sub>as</sub>HCO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>
<b>1508</b>	<b>1508</b>	-	<b>v<sub>as</sub>COO<sup>-</sup></b>
<b>1575</b>	<b>1575</b>	<b>1575</b>	<b>v<sub>as</sub>COO<sup>-</sup> + vC=C, aromás gyűrű</b>
<b>1559</b>	<b>1559</b>	<b>1559</b>	<b>v<sub>as</sub>COO<sup>-</sup></b>
<b>1471</b>	<b>1471</b>	<b>1471</b>	<b>v<sub>s</sub>COO<sup>-</sup></b>
<b>1423</b>	<b>1423</b>	<b>1456</b>	<b>v<sub>s</sub>COO<sup>-</sup></b>
<b>1223</b>	-	-	<b>vC-O, észter/fenol/alkohol</b>
<b>1177</b>	-	-	
-	<b>1060</b>	<b>1060</b>	<b>vSi-O-Si</b>
-	<b>1036</b>	<b>1036</b>	
<b>1031</b>	-	-	<b>vC-OH</b>
-	<b>788</b>	-	<b>vSi-OH</b>

## 5.1.2. AZ ARZENÁT ADSZORPCIÓJÁNAK MECHANIZMUSA

A salétromsavas és Florisil®-es AC-módosulatokkal, valamint a referencia AC-vel az alkalmazott talaj oldatának pH-értékére beállított 50-400 mg/kg iAs(V)-oldatokkal adszorpciós kísérleteket végeztem. Az oldatfázisban (C<sub>e</sub>) és az adszorbens felületén megkötött (q<sub>e</sub>) iAs(V)-koncentráció-adatpárok ábrázolásával közel lineáris összefüggést kaptam mindegyik AC-módosulatra (10-11. ábrák). Az iAs(V)-speciessznek az előállított AC-ken történő adszorpció mechanizmusának feltárására a Langmuir- és Freundlich-izoterma modelleket vettem figyelembe. Az As adszorpcióját minden esetben a Freundlich-izotermával tudtam megfelelően modellezni. A Freundlich-izoterma alkalmazhatósági feltételei közé tartoznak a kötőhelyek heterogén eloszlása, különböző funkcionális csoportok egyidejű jelenléte az adszorpciós felületen, többszörös rétegek keletkezése és az adszorbenshez való kovalens kötődés [446]. Az általam előállított AC-k megfelelnek ezeknek a feltételeknek. Azonban az adszorpció mértékében kisebb különbségeket figyeltem meg, amelyeket az illesztett egyenesek meredekségének és annak reciprokával kifejezett Freundlich-egyenlet kitevői igazoltak. A legnagyobb adszorpciós arányt pH=5-nél a Florisil®-módosított AC esetén tapasztaltam (11a. ábra). Az adszorpcióra illesztett egyenes meredeksége mintegy 30%-ban nagyobb volt pH = 5, mint pH = 8 értéken a Florisil®-AC esetében. Ugyanakkor pH = 8 értéken, az As-adszorpció mértéke csökkent a Florisil®-módosított AC esetén (11b. ábra), ami ily módon a salétromsavval kezelt AC-módosulatra számolt értékkel mutatott hasonlóságot.

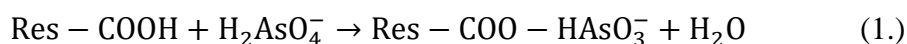


10. ábra: Florisil®-módosított aktív szén (AC) Langmuir-izotermája pH=5 értéken  
A szórásértékeket három párhuzamos mérés ( $n = 3$ ) átlagából számoltam;  
 $C_e$  és  $q_e$  = oldatfázisban, illetve az adszorbens felületén megkötött iAs(V)-koncentráció

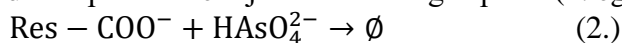


11. ábra: Florisil®-módosított aktív szén (AC) linearizált Freundlich-izotermái  
pH=5 (a) és pH=8 értéken (b)  
A szórásértékeket három párhuzamos mérés ( $n = 3$ ) átlagából számoltam;  
 $C_e$  és  $q_e$  = oldatfázisban, illetve az adszorbens felületén megkötött iAs(V)-koncentráció;  $m$  = meredekség,  
 $n$  = Freundlich-egyenlet kitevője

Ez arra enged következtetni, hogy az iAs(V) adszorpciója az AC karboxilcsoport és az iAs(V) egyik O atomja közötti kovalens kötés kialakulásának köszönhető, miközben egy vízmolekula egyidejűleg távozik (1. egyenlet):

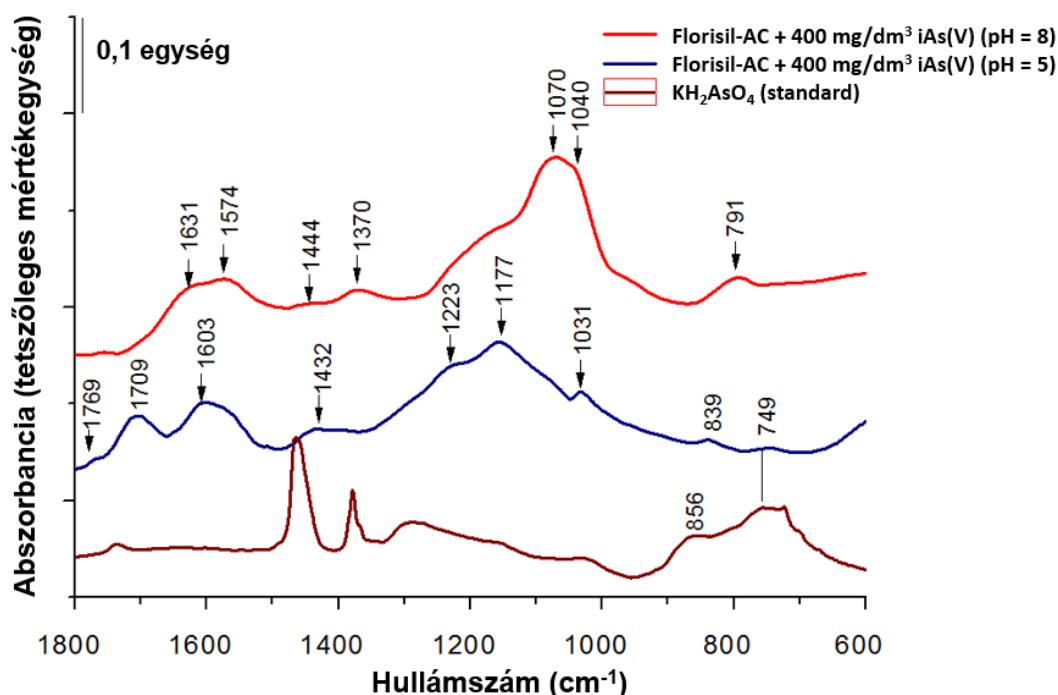


Ez a vegyes savanhidridképződés nem játszódik le lúgos pH-n (2. egyenlet):



A  $400 \text{ mg/dm}^3$   $\text{iAs(V)}$ -oldattal  $\text{pH}=5$  értéken Florisil®-AC-val végzett adszorpciós kísérlet után kiszűrt és megszáritott AC ATR-FTIR spektrumában a referenciaspektrum levonását követően a  $\text{C}=\text{O}$ - ( $1769, 1709 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{COO}^-$  ( $1603, 1432 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CO}$ - ( $1223, 1177 \text{ cm}^{-1}$ ) és  $\text{C-OH}$  ( $1031 \text{ cm}^{-1}$ ) kötések nyújtási rezgéseikhez tartozó sávok intenzitása megnövekedett (12. ábra). Továbbá a  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ , illetve  $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$   $1603$ , illetve  $1432 \text{ cm}^{-1}$ -nél tapasztalt enyhe hullámszám-eltolódás megerősíti azt a feltételezést, hogy az As kölcsönhatásba lép a  $\text{COO}^-$  csoportokkal (12. ábra). A  $\text{C}=\text{O}$  és  $\text{C-O}$  kötések intenzitásának növekedése egyfogú koordináció  $[\text{C}(=\text{O})-\text{O}-]$  létrejöttét támasztja alá. Továbbá  $839$  és  $743 \text{ cm}^{-1}$ -nél új, As-O (gyenge) rezgési sávok is megjelennek a spektrumban (12. ábra). Az As-O-sávok  $856$  és  $749 \text{ cm}^{-1}$ -nél jelennek meg. Az  $\text{iAs(V)}$ -speciesszel kezelt Florisil®-módosulatnál regisztrált kismértékű eltolódás is megerősíti az As koordinációját a  $\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ -csoporthoz.

A  $400 \text{ mg/dm}^3$   $\text{iAs(V)}$ -oldattal  $\text{pH}=8$  értéken Florisil®-AC-vel végzett adszorpciós kísérlet után kiszűrt és megszáritott AC ATR-FTIR-spektrumában a megfelelő spektrális kivonást követően azonban drasztikus spektrális változások voltak megfigyelhetők (12. ábra). A  $1709 \text{ cm}^{-1}$ -nél a karboxilcsoporton belüli  $\text{C}=\text{O}$ -kötés nyújtási sávjának ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ) eltűnése az egyfogú koordináció megszűnését igazolta. A  $1070$  és  $1040 \text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál jelentkező erős rezgési sávok  $\text{C-OH}$ -csoportokhoz rendelhetők hozzá, míg a  $791 \text{ cm}^{-1}$  sáv a  $\text{Si-OH}$ -kötés rezgéséhez tartozik. Ez utóbbi eredmény is azt sugallja, hogy a Florisil® hidroxilcsoportjai hatékonyabban kötődnek az AC karboxilcsoportjaihoz, így ebben az esetben mechanikailag stabil, diffúzióra, diszpergálódásra kevésbé hajlamos szemcséket sikerült előállítani.



12. ábra:  $400 \text{ mg/dm}^3$   $\text{iAs(V)}$ -oldattal  $\text{pH} = 5$  (kék vonal) és  $\text{pH} = 8$  (piros vonal) értéken kezelt Florisil®-módosított szemcsés aktív szén (AC) ATR-FTIR-spektruma a referenciaként alkalmazott AC-mátrix spektrumának kivonását követően  
Összehasonlításképpen a  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  spektrumát is feltüntettem az ábrán.

Az  $\text{iAs(V)}$  adszorpciójának mértéke  $50$  és  $800 \text{ mg/dm}^3$  koncentrációjú modelloldatokból a legígéretesebb AC-módosulat esetén kb.  $20\%$  volt. Ily módon az As adszorpciója az előállított AC-mintákon különböző koncentrációjú  $\text{iAs(V)}$ -modelloldatokból összhangban van a talajjal végzett immobilizálás eredményeivel.



## 5.1.2. ARZÉNSPECIÁCIÓ FORRÁS- ÉS KÚTVIZEKBEN

## 5.1.2.1. Észak-alföldi As-tartalmú geotermikus víz felhasználhatóságának vizsgálata

Köröm település egyik geotermikus forrásából vett közel semleges pH-jú, és nagy elektromos vezetőképességű víz vizsgálatának első lépéseként az As összkoncentrációját határoztam meg HR-CS-GFAAS-módszerrel (11. táblázat). Az As-összkoncentráció mintegy  $400 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -nek adódott (11. táblázat). Természetes vizekben előforduló klorid-, illetve szulfátionok  $100$ , illetve  $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$  koncentráció felett okoztak interferenciahatásokat As többelemes vonalforrásos GFAAS-módszerrel történő meghatározásánál [447]. A vulkanikus eredetű víz szulfát- és kloridiont nagy koncentrációban tartalmaz prekursor magmatikus gázok ( $\text{SO}_2$  és  $\text{HCl}$ ) oldódása következtében [448]. Ionkromatográfias mérésekkel igazoltam a klorid- és a szulfátion jelenlétét  $\text{mg}/\text{dm}^3$  koncentrációsinten a mintákban (12. táblázat). Ezt a zavaróhatást a minták HR-CS-GFAAS-mérését megelőző kétszeres hígításával küszöböltem ki.

11. táblázat. Arzén összkoncentrációja és As-speciációs eredmények az Észak-Alföldön, geotermikus forrásból vett vízmintában

pH	$\kappa$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Kiértékelt képpont:	
		frakció	CP $\pm$ 1 As-koncentráció ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )
6,7 $\pm$ 0,1	1590 $\pm$ 14	iAs(V)	177 $\pm$ 10
		iAs(III)	209 $\pm$ 13
		[iAs(III)+iAs(V)]	386
		össz-As*	392 $\pm$ 9

Rövidítések: CP = központi pixel (képpont); iAs(III) = arzenit; iAs(V) = arzenát;  $\kappa$  = elektromos vezetőképesség; SD = szórás (n = 3). \* A mérést megelőző kétszeres hígítással

További vizsgálataim szerint a SAX-gyanta gyakorlatilag a teljes szulfáttartalmat ( $27,3 \pm 0,7 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) megkötötte, míg a kloridion koncentrációja az iAs(III)-frakciókban nőtt meg jelentősen ( $61 \pm 2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ -ről  $494 \pm 7 \text{ mg}/\text{dm}^3$ -re), ami annak tulajdonítható, hogy  $0,5 \text{ mol}/\text{dm}^3$ -es sósavat használtam az SPE-gyanta kondicionálásához. A kloridionok által jelentett zavaróhatást az As mennyiségi meghatározására az SPE-vel gyűjtött frakciókban a minták szintén kétszeres hígításával küszöböltem ki. Ugyanakkor beszámoltak arról, hogy kloridionok  $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3$ -ig nem zavarták a kloridformára hozott trimetil-amino-propil-csoportokkal funkcionizált szilikagél alapú SAX-gyantán megkötött  $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  koncentrációjú As HGAAS-méréstechnikával történő meghatározását [99]. A vizsgált geotermikus vízben az iAs(III) részaránya mintegy 55%-nak adódott. Geotermikus vizekben az iAs(III) aránya több mint 70% is lehet [449]. Az alkalmazott SAX gyártójának útmutatását követve, a mintegy  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ -os geotermikus vizet  $66 \text{ }^\circ\text{C}$  alá hűtöttem annak érdekében, hogy a gyantával el tudjam végezni az As-specieszek helyszíni elválasztását. Vizsgálataimmal igazoltam, a víz lassú hűtése nem változtatta meg az As-specieszek részarányát a mintákban.

A vizsgált geotermikus víz B-t viszonylag nagy koncentrációban tartalmazott (kb.  $4,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) (12. táblázat), míg az Fe-koncentráció több mint egy nagyságrenddel kisebb volt (kb.  $0,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ). Az oxoanionképző nyomelemek koncentrációsintje  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  vagy még ennél is kisebbnek adódott (12. táblázat). A vasvezetéken keresztül áramló és a levegővel érintkező szekunder kifolyóból vett víz elemzésénél megfigyeltem, hogy az Fe-koncentráció mintegy 30%-kal növekedett ebben a mintában. Ugyanakkor kb. 5%-os csökkenést figyeltem meg a szekunder kifolyóból vett mintában nagyobb koncentrációban meghatározható elemeknél (B és As), és jelentősen nagyobb (akár

80%-osat) az oxoanionképző nyomelemeknél. A vízminta csekély Fe-tartalmának köszönhetően a savval nem tartósított, de 4 °C-on, sötétben tárolt geotermikus víz As koncentrációja több mint egy hónapig nem változott.

12. táblázat. A vizsgált geotermikus vízminta néhány fiziko-kémiai paramétere

Komponens/paraméter	Mintavételi pont	
	primer kifolyó	szekunder kifolyó
pH	6,8 ± 0,1	6,7 ± 0,1
κ (μS/cm)	1620 ± 20	1590 ± 14
Koncentráció (μg/dm <sup>3</sup> )		
B	4700 ± 19	4505 ± 44
össz-As	424 ± 11	403 ± 10
As(III) (%)	75%	55%
Fe	107 ± 2	131 ± 2
Oxoanionképző nyomelemek (ICP-SF-MS)		
V	0,06 ± 0,01	n.d.
Se	5,9 ± 1,4	3,3 ± 0,5
Mo	1,4 ± 0,1	0,6 ± 0,2
W	9,3 ± 0,1	7,5 ± 0,1
U	0,04 ± 0,02	n.d.
Főbb szervetlen ionok (IC)		
F <sup>-</sup>	2,7 ± 0,1	2,77 ± 0,06
Cl <sup>-</sup>	61,4 ± 1,2	60,7 ± 1,5
Br <sup>-</sup>	0,67 ± 0,04	0,56 ± 0,06
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	26,1 ± 0,9	27,3 ± 0,7

IC = ionkromatográfia; ICP-SF-MS = kettős fókuszálású induktív csatolású plazma tömegspektrométer; n.d. = nem kimutatható; SD = szórás (n = 3).

A szekunder kifolyóból vett mintában az iAs(III) koncentrációja mintegy 1,2-szeresen haladta meg az iAs(V) koncentrációját. Az As(III) → As(V) oxidáció mértéke a mintavételt követő 3 órán belül 50%-ot is elérhet [450], amit a nitrát nitrátté történő fotolitikus redukciója is elősegít. A vizsgált mintában azonban a nitrátionok koncentrációja csekély volt (12. táblázat). Az iAs(III) kismértékű oxidációját tapasztaltam a vizsgált kút szekunder kifolyójából vett mintákban. A kút kifolyói rozsdamentes acélcsővezetékkel voltak összekötve. Ily módon a feltörő víz oxigénnel érintkezik, ami mintegy 20%-ban (75%-ról 55%-ra) csökkentette a másodlagos kifolyónál vett mintánál az iAs(III) részarányát az elsődleges kifolyónál vett vízhez képest. Ugyanakkor a geotermikus víz csővezetékben való áramlása és a levegővel való érintkezése nem befolyásolta a víz aniontartalmát (12. táblázat).

A SAX-SPE hatékonynak bizonyult As-speciációjára a mintegy 85 °C-os hőmérsékletű, jelentős sótartalmú víz esetén. A vízminta mintegy 400 μg/dm<sup>3</sup> As összkoncentrációja következtében, amelynek ráadásul közel felét iAs(III) teszi ki, rekreációs és akvakultúrás célra nem használható.

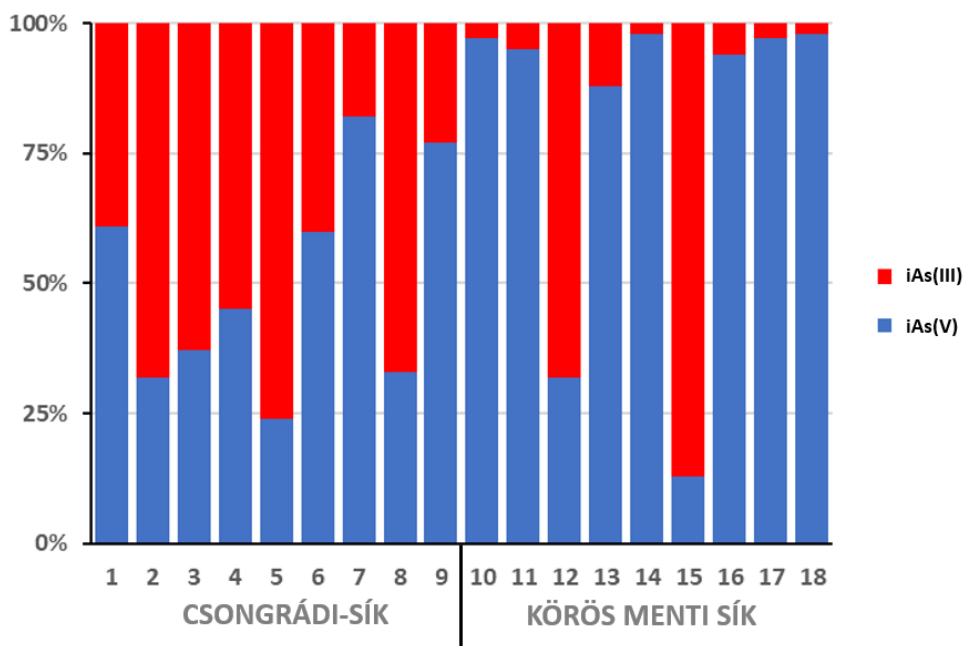
#### 5.1.2.2. Arzénspeciáció közutakban

Természetes As-szennyezéssel sújtott 23 település egy-egy kútjából 2011 őszén vett vízmintákban az As koncentrációja – egy kivétellel – meghaladta a jelenlegi jogszabályok szerint ivóvizek As-re maximálisan megengedett 10 μg/dm<sup>3</sup>-es egészségügyi

határértékét. A vizsgált vizek As összkoncentrációja 7,2 és 210  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  között változott. A vizek mintaszámuk szerint három nagy csoportba tartoznak. Csoportonként kilenc mintát vettem a Csongrádi- és a Körös menti sík különböző településeinek As-re kifogásolt vízminőségű kútjaiból. Geokémiai szempontból a Körös menti síkon létesült településeken vett minták a 4. geokémiai nagytájhoz tartoznak, mely az Erdélyből érkező folyók ártereit fogja össze. A 4. geokémiai nagytájon belül az As a legnagyobb mennyiségben ezen a területen fordul elő, és az az erdélyi bányavidék felől érkező folyók árterein a színesfémek kísérő elemeként ülepedett ki [19].

A Duna-Tisza közti területet reprezentáló csoportban öt mintát vettem, ezek közül hármat a ráckevei Duna-ág árterén létesült települések kútjaiból. A Magyarország geokémiai térképe szerint az 1., kémiai elemek talajban való dúsulása tekintetében aspecifikus nagytájhoz tartozó ráckevei Duna-ág árterén létesült három település egy-egy közkútjából vett ivóvízmintákban az As összkoncentrációja 15 és 49  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  között változott. A Tiszától keletre elhelyezkedő és az 1. geokémiai nagytájhoz tartozó Csongrádi-sík kilenc településének közkútjaiból vett mintákban az As összkoncentrációja 41 és 210  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  között ingadozott. Ettől a térségtől közvetlenül keletre elhelyezkedő Körös menti sík szintén kilenc településének közkútjaiból vett mintákban az As összkoncentrációja 37 és 56  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  között változott. E csoport vízmintáit az As-nel legszennyezettebb talajú, ún. 4. geokémiai égtáj területéről vettem.

A Csongrádi-sík településein vett vízmintákban az iAs(III) részaránya a minták kétharmadában meghaladta a 60%-ot. A Körös menti sík csoportjáról megállapítottam, hogy a vizsgált vizekben az iAs(V) az egyeduralgó speciesz (13. ábra). E csoport mintáinak közel 80%-ban az iAs(V) részaránya meghaladta a 90%-ot. A folyók hordalékából sík területeken lerakódott As mobilitása iAs(V)-speciesznek tulajdonítható. Az anaerob közeg kedvez az iAs(III), illetve az Fe(II) képződésének a föld mélyebb rétegeiben. Az iAs(III) mobilitása a keletkezett Fe(II)-vegyületek megnövekedett vízdoldhatóságának köszönhető, illetve annak, hogy ez a speciesz széles pH-tartományban elektromosan semleges. Aerob közegben azonban az iAs(III) újból iAs(V)-speciesszé alakul.



13. ábra: Természetes As-szennyezéssel sújtott települések közkútjaiból vett vízminták As megoszlása (%) arzenit [iAs(V)] (kék) és arzenit iAs(III) (piros) között. Az adatok csoportosítása egy-egy csoporton belül a települések egymáshoz viszonyított távolsága szerint.

A Duna Ráckevei-ág ártéri talaján létesült települések ivóvizében is az iAs(V) részaránya meghaladta a 60%-ot. Ezen alcsoport három településének ugyanazon közútjából mintegy öt év elteltével megismételt mintavétellel kapott minták As-speciációs eredményeit a 13. táblázatban foglaltam össze.

13. táblázat. Arzén-specieszek a Duna Ráckevei-ág ártéri talaján létesült települések közútjaiból 2011-ben és 2016-ban vett ivóvizekben

Minta száma GPS koordináták	pH	$\kappa$ ( $\mu\text{S/cm}$ )	Frakció	c ( $\mu\text{g/dm}^3$ )	iAs(V)- arány (%)	Év
1. minta N47° 11' 11.69" E18° 57' 28.64"	8,2 ± 0,1	608 ± 2	iAs(V)	40,3 ± 0,2	> 99,8	2011
			iAs(III)	< 0,1		
			össz-As	42,8 ± 0,8		
	7,6 ± 0,1	616 ± 5	iAs(V)	3,5 ± 0,2	> 99,9	2016
			iAs(III)	< 0,6		
			össz-As	3,0 ± 0,4		
2. minta N47° 16' 37.53" E19° 03' 56.89"	8,1 ± 0,2	922 ± 4	iAs(V)	13,9 ± 0,8	97	2011
			iAs(III)	0,4 ± 0,1		
			össz-As	15,2 ± 1,2		
	7,6 ± 0,1	1235 ± 8	iAs(V)	6,1 ± 0,8	94	2016
			iAs(III)	< 0,6		
			össz-As	6,5 ± 0,9		
3. minta N47° 24' 04.68" E19° 04' 00.01"	7,7 ± 0,2	1737 ± 30	iAs(V)	30,5 ± 2,7	66	2011
			iAs(III)	15,9 ± 0,2		
			össz-As	48,7 ± 1,2		
	7,5 ± 0,1	2575 ± 25	iAs(V)	7,7 ± 0,9	63	2016
			iAs(III)	4,5 ± 1,6		
			össz-As	11,7 ± 0,2		

Rövidítés: iAs(III) = arzenit; iAs(V) = arzenát,  $\kappa$  = elektromos vezetőképesség; SD = szórás (n = 3)

Az ismételt mintavételezéssel vett ivóvizek mindegyikében az As összkoncentrációja egy minta kivételével 10  $\mu\text{g/dm}^3$  alatt volt. Az As-specieszek aránya azonban szinte megegyezett a 2011 őszen vett mintákban megállapított értékekkel (13. táblázat). Ez az eredmény azt jelenti, hogy As-koncentráció csökkenését megfelelő vízminőségű vízzel végzett hígítással érték el. Az ivóvíz As-szennyezettségének csökkentése megfelelő minőségű vízzel történő hígítással megengedett gyakorlat hazánkban az EU által finanszírozott ivóvízjavító As-program keretében.

A kapott eredmények összhangban vannak az As talajban való mobilitására vonatkozó geokémiai elméletekkel.

### 5.1.2.3. Arzén-speciáció kifogásolt minőségű dél-alföldi települések ivóvizében vízkezelések alkalmazásakor

Az As összkoncentrációja a Duna-Tisza közének déli részének négy településén - Tompa, Kisszállási, Kéleshalmi és Jánoshalma – üzemelő vízművek kútjaiból vett nyersvízmintákban rendre 118 ± 3  $\mu\text{g/dm}^3$ , 42,9 ± 2,1  $\mu\text{g/dm}^3$ , 52,5 ± 2,5  $\mu\text{g/dm}^3$  és 49,6 ± 1,3  $\mu\text{g/dm}^3$  volt. A vízkezelés során az As-specieszeket először SAX-SPE-vel a

helyszínen elválasztottam. Ezt követően kétféle atomspektrometriai módszerrel határoztam meg minden egyes vízkezelési lépésnél elválasztott és tartósított mintafrakciók As koncentrációját. Az alkalmazott vízkezelések hasonlósága miatt az egyes technológiai lépésekre külön kapott eredményeket csak a legösszetettebb technológiát alkalmazó tompai vízmű esetén mutatom be (14. ábra).

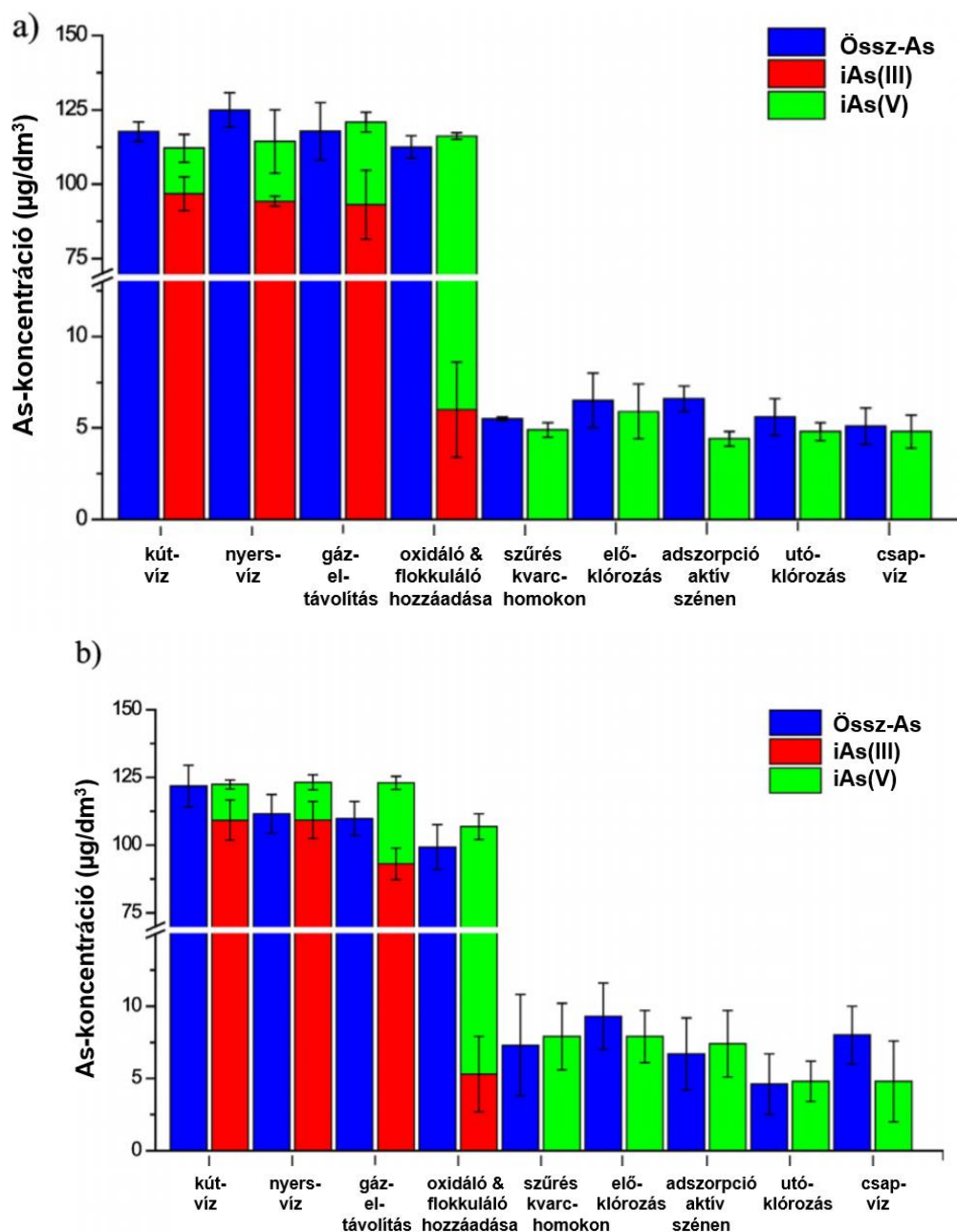
A kútvizekben az iAs(III) (az össz-As>80%-a) volt az uralkodó speciesz minden egyes településen, és ez a tendencia az oxidálószer hozzáadása előtti összes mintában megfigyelhető volt (14. ábra). A Tompán, illetve a Kisszálláson üzemelő vízműnél vett mintáknál az As-eloszlás mintegy 10%-, illetve 4%-kal tolódott el az iAs(V) irányába, mivel e két vízműben a metánt levegőztetéssel távolítják el. Az oxidáló- és a flokkulálószer hozzáadását, majd a kvarchomokon történő szűrést követően az As összkoncentrációja  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  alá csökkent minden egyes településnél alkalmazott vízkezelési technológia során. Ez az érték jellemzően körülbelül  $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt. A specieszek arányát illetően az iAs(V) volt az uralkodó speciesz. Arzenit nem volt kimutatható a vízkezelést követően vett mintákban.

Az As-en túlmenően meghatároztam a Ca, Fe, Mn, Sr, Br és S koncentrációját is a nyersvizekben. A Ca, Fe, Mn, Sr, Br és S koncentrációja rendre  $65\text{--}95 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ,  $6,3\text{--}4666 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $46\text{--}130 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $194\text{--}393 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $6,0\text{--}115 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , illetve  $0,7\text{--}1,9 \text{ mg}/\text{dm}^3$  között változott. A Sr a Ca természetes kísérő eleme, a talaj és a kőzet kimosódásának fontos indikátora.

A vízmintákban a 98/83/EK irányelve szempontjából érdekes elemek koncentrációjának változása a vízminőség javításához jelen esetben felhasznált oxidáló- ( $\text{KMnO}_4$ ) és flokkulálószer [Fe(III)-szulfát] hozzáadása után nyomon követhető. Az Mn koncentrációja 5-13,5-szeresére nőtt a kezdeti (nyersvíz) koncentrációjához képest a  $\text{KMnO}_4$  adagolását követően, de koncentrációja a 98/83/EK irányelvben megállapított  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  indikatív érték alá csökkent a kvarchomokkal végzett szűrés után, sőt sok esetben akár a LOQ alá is. Az As-szennyezés csökkentését célzó vízkezelési lépések után vett mintákban az Mn-koncentráció középértéke  $11,9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt ( $n = 9$ ). Ugyanazon minták esetében az Fe koncentrációja 2,6-5,4-szeresére növekedett, míg az Fe koncentrációja messze a 98/83/EK irányelvben meghatározott  $200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  indikatív érték alá csökkent a kvarchomokon való szűrést követően, és egyes esetekben még a LOQ alá is. Az As-szennyezés csökkentését célzó vízkezelési lépések után gyűjtött mintákban az Fe-koncentráció középértéke  $11,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt ( $n = 14$ ). A Ca, K és Sr koncentrációit az As-szennyezés csökkentését célzó technológiák nem befolyásolták. Az Fe(III)-szulfát alkalmazásával a minták kénterhelése 1,3–5,9-szeres lett SPE alkalmazása nélkül. A kvarchomokszűrés nem változtatta meg a továbbiakban az S koncentrációját, középértéke  $3,4 \text{ mg}/\text{dm}^3$  volt. Ez az érték messze elmarad az ivóvízre az 98/83/EK irányelvben szulfátra megállapított indikatív értéktől ( $250 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ).

Aggodalomra adhat okot az As-en túlmenően egyéb nyomelemek oxidációja. Így pl. az esszenciális Cr(III)-ból toxikus Cr(VI) keletkezhet erős oxidálószer alkalmazása esetén. Ez azonban valószínűtlen, mivel az  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn(II)}$ , valamint a Cr(VI)/Cr(III) redoxi párok standard potenciálja nagyon közel áll egymáshoz. A Cr-koncentráció azonban a jelen mintákban mindig a LOQ alatt volt ( $<30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), és ennél fogva a 98/83/EK irányelve által ivóvízre megállapított  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  Cr egészségügyi határérték alatt maradt függetlenül az alkalmazott vízkezelési technológiától. Az oxidálószer és a flokkulálószer hozzáadását követően az Fe, Mn és S alkotókat az SPE-mikrokolonna visszatartotta, de a patronokat  $\text{HNO}_3$ -oldattal regenerálni tudtam, ami jól igazolja a házilag töltött SPE-mikrokolonnák újbóli felhasználhatóságát. Az Fe és Mn visszatartása kis vízoldhatóságú oxidált forma jelenlétére utal, míg a S megkötése a flokkulálószerből származó szulfátionok mennyiségének növekedését jelzi.

A Duna–Tisza közének déli részén a jégkorszakban a vasoxi-hidroxidokon megkötött As mobilizációja csak úgy valósulhatott meg, ha az anaerob körülményeknek köszönhetően  $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$  redukció játszódott le. Mivel a nyersvizeket az EU által finanszírozott ivóvízjavító program keretében közvetlenül az újonnan létesült vízművek víznyerő kútjaiból vettem, nem meglepő, hogy e vizek túlnyomórésben  $\text{iAs(III)}$ -speciest tartalmaztak, hiszen a vizsgált vizek a jégkorszakban az Fe-oxi-hidroxidokon megkötött kiugróan nagy As-koncentrációértékekkel jellemzett Duna–Tisza közének déli részéről származnak. Ez az anaerob közegből feltörő As-szennyezés napjainkban mobilizálódik [19,20].



14. ábra: SPE-HR-CS-GFAAS (a) és SPE-TXRF (b) *off-line* kapcsolásokkal meghatározott As-összkoncentráció és As-speciációs eredmények kútvízben, valamint a tompai vízműben alkalmazott As-eltávolítási technológiával előállított ivóvízben HR-CS-GFAAS = nagy felbontású folytonos spektrumú primer sugárforrást alkalmazó grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria;  $\text{iAs(III)}$  = arsenit;  $\text{iAs(V)}$  = arsenát; SPE = szilárdfázisú extrakció; TXRF = totál-reflexiós röntgenfluoreszcens spektrometria

### 5.1.3. UBORKANÖVÉNYEKKEL VÉGZETT AS-SPECIÁCIÓS VIZSGÁLATOK

#### 5.1.3.1. Arzénspeciáció uborkanövények xilémnedvében és a növénynevelési tápoldatokban

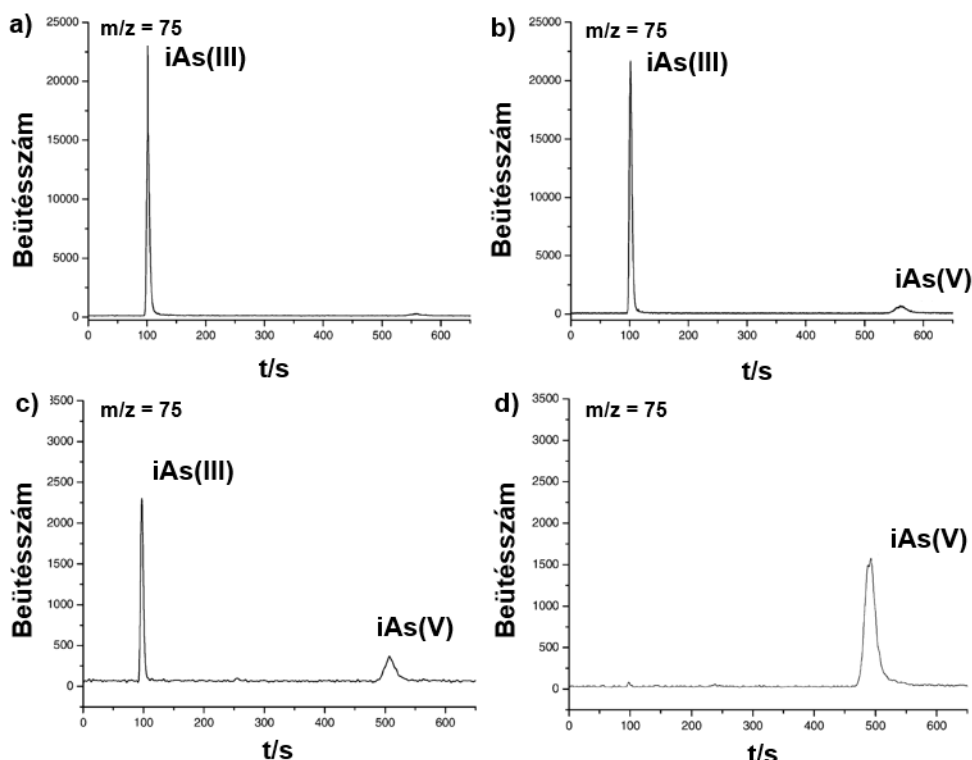
A növényi As-kezelésekhez iAs(III)- és iAs(V)-speciesszemet választottam, mivel ez a két speciesz fordul elő leginkább Magyarországon As-nel szennyezett kútvizekben. Elemi As-ben kifejezett koncentrációjukat  $2 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ -ben ( $150 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) határoztam meg, mivel ez a dél-alföldi régió víztartó rétegeiben jellemzően előforduló érték [451]. Az előzetes növénynevelési kísérletek azt mutatták, hogy az As(V) koncentrációja ( $2\text{--}10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) és a tápanyagoldatok iAs(V)/foszfátion koncentrációaránya (1 : 100, 1 : 1, valamint 100 : 1) fontos szerepet játszanak a növények fejlődésében. Ez a jelenség annak tulajdonítható, hogy hidrogén-arsenát- és a hidrogén-foszfátion hasonló szerkezetéből adódóan ugyanazon mechanizmussal kerül be és szállítódik a növényben. Az iAs(V) és a foszfát közötti versengés kiküszöbölésére koncentrációarányukat a tápoldatban 1 : 1-re állítottam be. A palánták azonban  $2 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  foszfátion-koncentráció esetén súlyos foszfáthiányt mutattak, amelyet csak  $250 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  koncentrációnál lehetett megszüntetni. Ezért a további növénynevelési kísérleteknél a foszfát koncentrációját ezen az értéken tartottam, és csak az As-kezelés megkezdésekor csökkentettem  $2 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ -re.

Az iAs(III) és iAs(V) átalakulását a növényeket nem tartalmazó tápoldatokban az oldatok cseréje előtt és közvetlenül utána vett alikvot részleteiből ellenőriztem. Az iAs(III) és az iAs(V) koncentrációja a frissen készített tápoldatokban 0,8 és 10%-ban tért el a névleges értéktől. Az iAs(V)  $\rightarrow$  iAs(III) redukciót nem figyeltem meg a tápoldatokban. A tápoldatok As-speciációs vizsgálata szerint az iAs(III) 4,5–8,2%-a oxidálódott iAs(V)-speciesszé 48 h alatt (15. ábra).

A tápoldatok speciációs elemzésével azt is megállapítottam, hogy az iAs(III)-kezelés során az iAs(V) koncentrációja a tápoldatban mintegy háromszorosára nőtt a kísérlet végére (14 nap), összehasonlítva a növények 48 órás expozíciójával kapott értékéhez képest (15c-d. ábra). Ugyanakkor az iAs(III) koncentrációja a kimutatási határ alá csökkent a növénynevelési kísérlet végére. Ez a megfigyelés nemcsak arra utal, hogy az iAs(III) egy része az oldatban iAs(V)-speciesszé oxidálódik, hanem rámutat a kétféle speciesz – fiziológiai pH-n elektromosan semleges iAs(III) és az ionos iAs(V) – növény általi eltérő felvételi mechanizmusára. Mivel a  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , illetve  $\text{H}_3\text{AsO}_4$   $pK_{s1}$  értékei jelentősen eltérnek, - ezek rendre 9,3, illetve 2,3 [109], valamint figyelembe véve a tápoldat pH-ját (pH = 4,7–5,9), a két speciesz elektromos töltése jelentősen eltér. Az As(V)-felvétel a foszfátionéhoz hasonló módon megy végbe, az elektromosan semleges iAs(III) felvétele akvaporinon keresztül történik (1. ábra).

A növények a mintavételi időre és a FRW-re vonatkoztatott könnyezési sebessége nagyon hasonlóan adódott mindkét As-kezelésnél:  $12,4 \mu\text{l}/\text{h}/\text{FRW}$  iAs(V)-, illetve  $11,2 \mu\text{l}/\text{h}/\text{FRW}$  iAs(III)-kezelés esetén. Három As-speciessz - iAs(III), DMA(V) és iAs(V) - azonosítottam a xilémnedvben (16b-c. ábra). Az As-kezeléstől függetlenül a következő koncentráció-sorrendet állapítottam meg: iAs(III) > iAs(V) > DMA(V). A DMA(V) aránya a xilémnedvben nem érte el az 5%-ot. Az AsB és az AsC nem volt kimutatható a mintákban kationcserélő HPLC-oszlopon történő elválasztást alkalmazva. Az hogy az iAs(III) dominál a xilémnedvben, összhangban van szakirodalmi adatokkal [108]. Kutatómunkám jelen eredményeire is hivatkozva, Zabłudowska és *mtsai*. [452] megállapították, hogy az aerob talajokban iAs(V)-speciesszént jelen lévő As-t a szalagpáfrányok foszfát-szállítórendszere veszi fel. Ezt követően az iAs(V) egy részét az

arzenátreduktáz a gyökérzetben iAs(III)-speciesszé redukálja [453,454], majd a xilémen keresztül tovább transzlokálja a hajtásba [455,456]. A redukció fontos folyamat az As-toleranciában, mivel az iAs(III) a nagyon reakcióképes –SH csoportokat tartalmazó vegyületekkel [457], így tiolvegyületekkel – pl. fitokelatinok vagy GSH - reagál, és így komplexképződéssel immobilizálódik. Eredményeimmel összhangban megállapították, hogy az iAs(III)-arány szintén meghaladja a 60%-ot rizs, paradicsom, búza, káposzta és árpa xilémnedvében, ugyanakkor metilezett As-specieszek ritkán mutathatók ki [118,456,458,459]. Az iAs(V) jelenléte az iAs(III)-speciesszel kezelt növények xilémnedvében a tápoldatbeli iAs(III) → iAs(V) részleges oxidációnak tulajdonítható. A xilémnedvek össz-As és speciesszeinek koncentrációit a 14. táblázat tartalmazza.



15. ábra: Frissen készített 150 µg/dm<sup>3</sup> iAs(III)-koncentrációjú tápoldat HPLC-ICP-SF-MS-kromatogramja (a), 48 órás fitotronban történt tárolást követően (b), valamint 48 órával a növénynevelési kísérlet megkezdését követően (c), és a növénynevelési kísérlet végén növényeket is tartalmazó edényekben

Ábrajelölések: iAs(III) = arzenit és iAs(V) = arzenát. Kromatográfiai mérési körülmények: 10 µm 250 × 4,1 mm Hamilton PRP X-100 oszlop; mozgófázis: 20 mmol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH = 5,6; NH<sub>3</sub>); áramlási sebesség: 1,5 cm<sup>3</sup>/perc; t = 22 °C; injektált térfogat: 20 µl. Arzén detektálása m/z = 75-nél (R = 4000)

14. táblázat. Uborkanövények xilémnedvében meghatározott As-specieszek koncentrációi

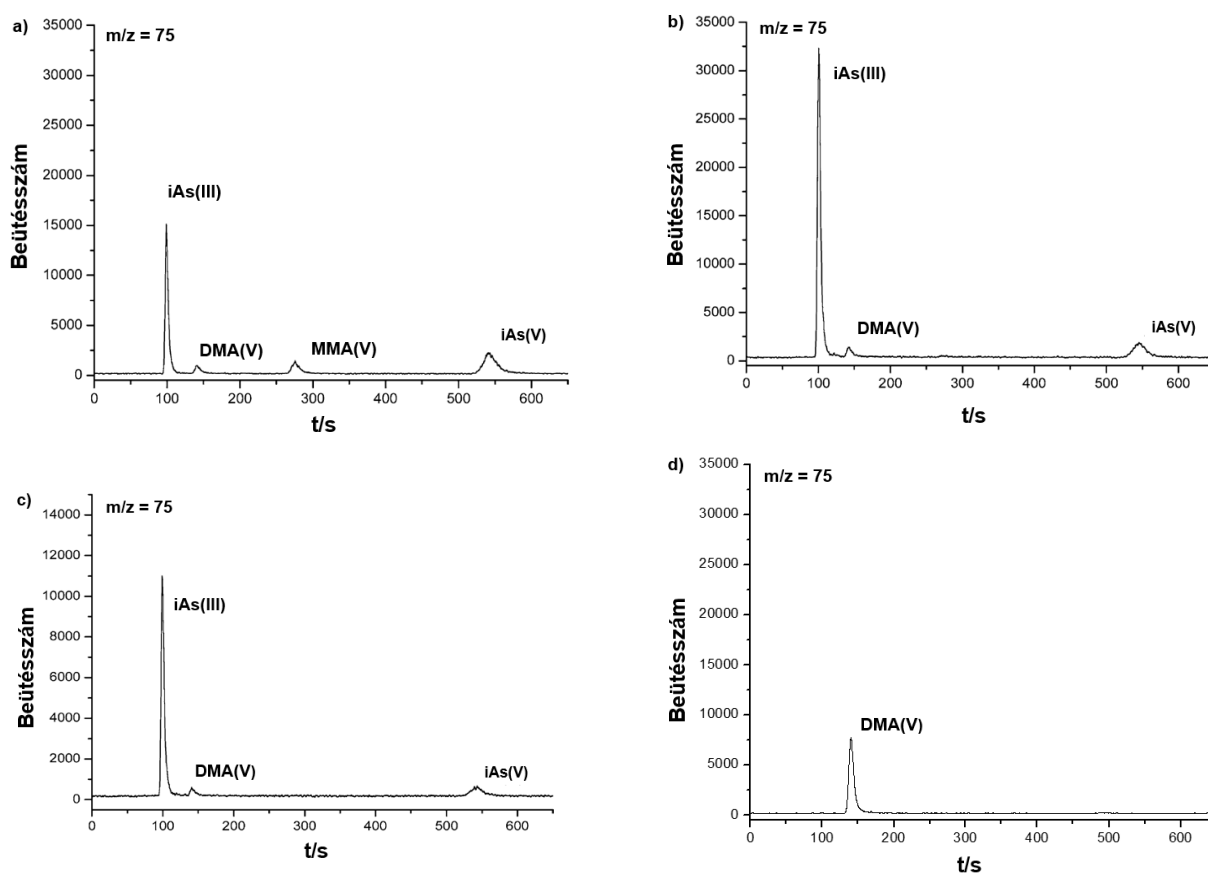
	c <sub>As</sub> (µg/dm <sup>3</sup> ± SD)	
	150 µg/dm <sup>3</sup> iAs(V)	150 µg/dm <sup>3</sup> iAs(III)
iAs(III)	22,8 ± 1,1	38,5 ± 1,5
DMA(V)	1,0 ± 0,1	1,5 ± 0,2
iAs(V)	2,5 ± 0,2	4,6 ± 0,4
Összeg	26,3	44,6
Össz-As (FIA)	29,5 ± 1,0	45,7 ± 2,6

DMA(V) = dimetil-arzinsav; iAs(III) = arzenit; iAs(V) = arzenát; SD=szórás, (n=3)



Az As-specieszek tömege az egy óra alatt gyűjtött xilémnedvben figyelembe véve a könnyezési sebességet nagyon hasonlóan adódott: 16,55 ng/h az iAs(III)- és 17,65 ng/h az iAs(V)-kezelések esetén.

A DMA(V) nem volt kimutatható a tápoldatban. Külön DMA(V)-speciesszel végzett kezeléssel igazoltam, hogy az uborkanövények is változatlan formában veszik fel az iAs(V) e metilezett származékát (16d. ábra). Kutatómunkám jelen eredményeire is hivatkozva, Zhao és *mtsai*. [460] megállapították, hogy nemcsak uborkanövények esetén, hanem iAs-tartalmú tápoldatokban nevelt pelyhes selyemperje (*Holcus lanatus*) [461], illetve napraforgó (*Helianthus annuus*) [462] különböző szöveteiben vagy xilémnedvében metilezett As-specieszek csak kis mennyiségben mutathatók ki. Ezzel közvetett bizonyítékot szolgáltatott arra nézve, hogy a növények biometilezési képessége csekély. Hasonló következtetésre jutottak eredményeim közzését követően egyéb tudományos munkák szerzői is [456,458,459].



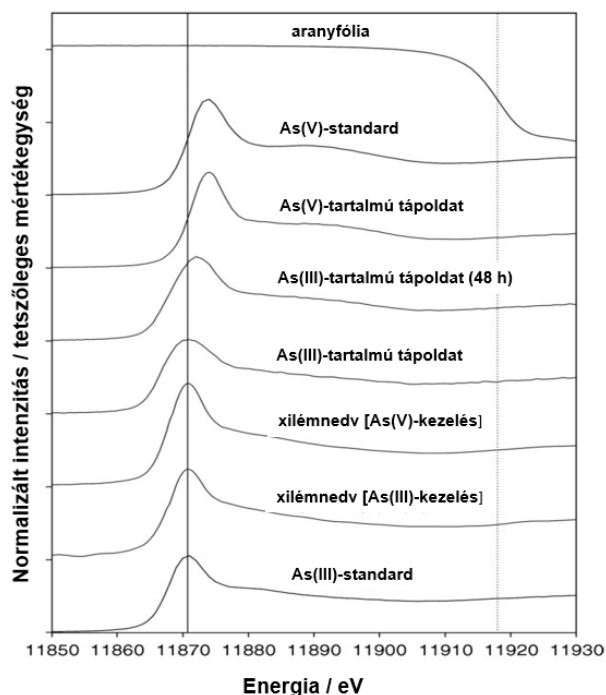
16. ábra: Anioncserélő oszlopon elválasztott iAs(III), MMA(V), DMA(V) és iAs(V) specieszeket rendre  $12 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  és  $7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  koncentrációban tartalmazó többkomponensű standardoldat (a), valamint egyenként  $150 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  iAs(III)- (b), iAs(V)- (c) és DMA(V)-koncentrációjú tápoldatban (d) nevelt uborkanövény xilémnedvének HPLC-ICP-SF-MS-kromatogramja

Kromatográfiai mérési körülmények:  $10 \mu\text{m}$   $250 \times 4,1 \text{ mm}$  Hamilton PRP X-100 oszlop; mozgófázis:  $20 \text{ mmol}/\text{dm}^3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $\text{pH} = 5,6; \text{NH}_3$ ); áramlási sebesség:  $1,5 \text{ cm}^3/\text{perc}$ ;  $t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ; injektált térfogat:  $20 \mu\text{l}$ . Arzén detektálása  $m/z = 75$ -nél ( $R = 4000$ )

Az As-nel kezelt xilémnedveket élközeli röntgenabszorpciós spektrometriai módszerrel is vizsgáltam. Az As K-héj abszorpciós élének normalizált profilja xilémnedv, tápoldat és standardoldat esetén a 17. ábrán látható. A függőleges pontozott vonal az

energiakalibrálásához felhasznált Au L3 abszorpciós él energiáját jelzi. A függőleges folytonos vonal jelzi az iAs(III)-standard spektrumának legintenzívebb abszorpciós csúcsát, az ún. fehérvonalat, amellyel az éleltolódások jól szemléltethetők. A grafikonon jól látni, hogy e két különböző xilémnedv spektrumainak éle egybeesik, továbbá megegyezik az iAs(III)-standard élével is.

Ezek az eredmények is azt igazolták, hogy az iAs(III) az uralkodó speciesz a xilémnedvben függetlenül a növényneveléshez alkalmazott As kémiai formájától (16a-c. ábrák). Az As-kezelés megkezdését követő 48 órával az iAs(III)-tartalmú tápoldatból vett minta XANES-spektruma energiaeltolódást mutatott az iAs(V)-él irányába. Ez az iAs(III)-nek 48 óra alatt iAs(V)-speciesszé való részleges oxidációját igazolja.



17. ábra: Xilémnedv, tápoldat és As-standardok élközeli röntgenabszorpciós spektroszkópiával regisztrált spektrumai  
Ábrajelölések: iAs(III) = arzenit; iAs(V) = arzenát

A tápoldatok és a xilémnedvek XANES-spektrumait az iAs(III)- és iAs(V)-standardokra felvett XANES-spektrumok lineáris kombinációival (LC) szimuláltam (15. táblázat). Így ezek az eredmények mennyiségi információkkal egészítik ki a 17. ábrán bemutatott kvalitatív eredményeket. Az LC-vizsgálatokkal igazoltam, hogy a xilémnedvben kimutatott As >80%-a iAs(III)-speciessznek felel meg függetlenül az As-kezelés típusától. Ez összhangban van a HPLC-ICP-MS-módszerrel kapott eredményekkel, mivel az iAs(III) aránya azokban a hasonló mintákban 86% volt. A tápoldatban 48 óra elteltével végbement oxidáció mértéke jelen műszeres megközelítéssel végzett becslésem szerint <30%.

15. táblázat. Szervetlen As-standardokra felvett XANES-spektrumok lineáris kombinációjának eredményei xilémnedv- és tápoldatminták XANES-spektrumainak illesztésére

Minta		% iAs(III) <sup>a</sup>	% iAs(V) <sup>a</sup>	Redukált khí-négyzet	khí- négyzet
iAs(III)-kezelt xilémnedve	uborka	88	12	0,0115	1,09
iAs(V)-kezelt xilémnedve	uborka	83	17	0,0112	1,06
iAs(III)-tartalmú tápoldat		100	0	0,0072	0,68
iAs(III)-tartalmú tápoldat (48 h)		71	29	0,0063	0,60
iAs(V)-tartalmú tápoldat		2	98	0,0066	0,63

<sup>a</sup> A megadott eredmények az egyes minták egyéni elemzéséből származnak, ezért szórást nem lehetett számolni. iAs(III) = arzenit; iAs(V) = arzenát

### 5.1.3.2. Arzénspeciáció vékonyrétegekromatográfiás megközelítéssel

Az uborkanövényekkel végzett As speciációs vizsgálatokat kiegészítettem általam kifejlesztett szakaszos VRK–TXRF-módszerrel acetonsav : ecetsav : víz futtatóelegyet alkalmazva. A különböző As-speciációk elúciójára a következő sorrendet állapítottam meg: iAs(V) ( $R_f = 0,06$ ) < iAs(III) ( $R_f = 0,38$ ) < MMA(V) ( $R_f = 0,59$ ) < DMA(V) ( $R_f = 0,91$ ). Az OPLC-méréstechnika reprodukálható működési körülményeinek (szabályozott áramlási sebesség, nyomás alkalmazása külsőleg és pontos öblítési térfogat) köszönhetően, illetve azáltal, hogy a futtatási távolságot megkétszereztem, az elválasztás gyorsabb és a felbontás is megfelelő lett (18. ábra). Elemi As-ban kifejezett mintegy 25 ng-nyi iAs(III), iAs(V), MMA(V) és DMA(V) speciációkat tartalmazó többkomponensű standardoldatra számolt visszanyeréseket a 16. táblázatban foglaltam össze.

16. táblázat. Visszanyerési vizsgálat eredményei poliéter-imid-cellulózából készített vékonyrétegekromatográfiás (VRK) lapokra felvitt különböző As-standardokkal acetonsav : ecetsav : víz = 2 : 1 : 1 (V/V/V) összetételű futtatóelegyet alkalmazva (A VRK-lapokra felvitt As névleges mennyisége egyenként 25 ng, felvitt mintatérfogat: 4 µl)

Speciesz	hagyományos VRK		OPLC	
	m (ng) ± SD (ng)	visszanyerés (%)	m (ng) ± SD (ng)	visszanyerés (%)
iAs(V)	19,4 ± 0,7	88	23,4 ± 2,1	112
iAs(III)	19,7 ± 2,4	109	24,8 ± 2,2	106
MMA(III)	25,2 ± 0,7	108	26,6 ± 1,9	97
DMA(V)	24,3 ± 1,9	110	21,4 ± 0,6	82

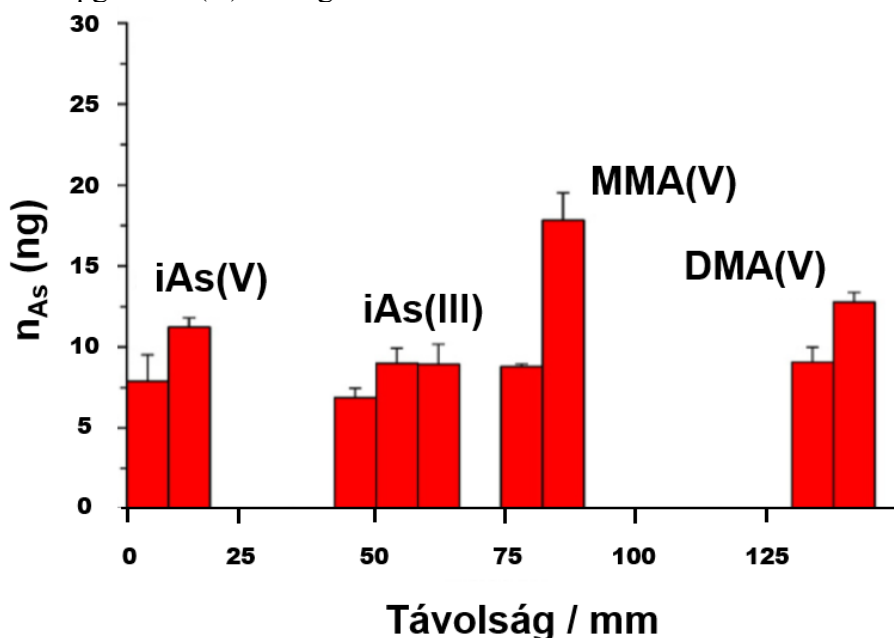
DMA(V) = dimetil-arzinsav; iAs(III) = arzenit; iAs(V) = arzenát; MMA(V) = monometil-arzonsav; OPLC = túlnyomásos vékonyrétegekromatográfia; SD = szórás (n = 3)

A kidolgozott szakaszos OPLC – TXRF-módszerrel megállapítottam, hogy az As extrakciójának hatékonysága iAs(III)-speciációval kezelt uborkanövény gyökeréből 92%-os volt. Ebből az eredményből kiindulva kiszámítottam, hogy az As kvantitatív meghatározására az extraktumot háromszoros térfogatban kellett volna felvinnem a PEI-cellulózlemezre. Azonban a gyökérmintákban lévő tápanyagkationok nagy koncentrációja és a pozitív töltésű PEI-cellulóz közötti elektrosztatikus taszítás miatt ezt nem tudtam megvalósítani. A gyökérvizsgálatból 4 µl felvitelével csak iAs(V) és iAs(III) speciációkat tudtam kimutatni. Az iAs(V) jelenléte a mintákban annak tulajdonítható,

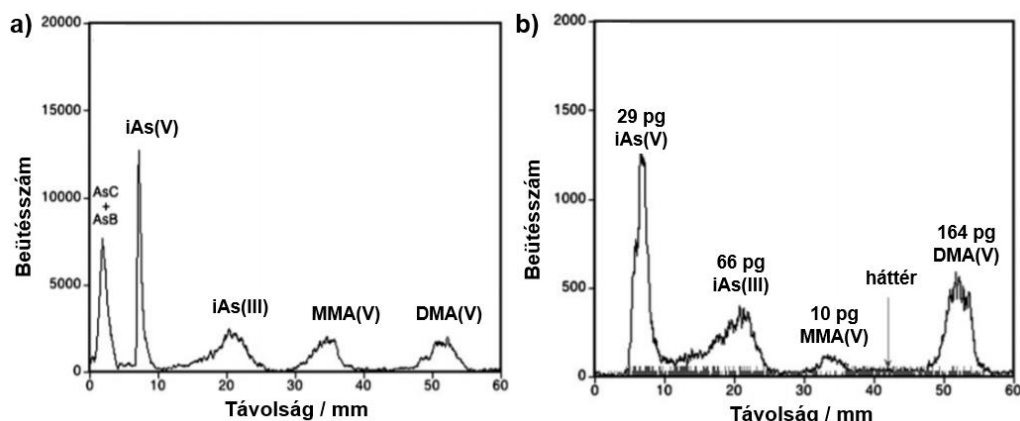
hogy az iAs(III) iAs(V)-speciesszé oxidálódik a tápanyagoldatban a kezelés során. Ezenkívül az időigényes extrakciós eljárást nem tudtam inert gázatmoszférában kivitelezni.

Viszonylag kevés szakirodalmi adat áll rendelkezésre a VRK-val végzett As-speciációs vizsgálatokra vonatkozóan, így az általam kidolgozott megközelítést elsőként alkalmaztam. Stýblo és *mtsai*. [463] As-metabolitokat azonosítottak patkánymáj citoszoljában és vizeletében  $\gamma$ -számlálóval/folyadékszcintillációs detektorral As-specieszek VRK-elválasztását követően  $^{73}\text{As}$  és  $^{14}\text{C}$  jelzett izotópok monitorozásával. Delnomdedieu és *mtsai*. [464] a fent említett módszerrel patkányból vett eritrocitákban végeztek As-speciációt. Földgilisztából (*Lumbricus terrestris*) izolált és  $^{14}\text{C}$ -izotóppal jelzett S-adenozil-metioninnel adalékolt citoszol iAs(III)-speciesszel végzett inkubálását követő VRK-vizsgálattal igazolták, hogy radioaktívan jelzett C-izotóp épül be a biometilézéssel keletkező DMA(V)-specieszbe [465]. A VRK-t szintén sikeresen alkalmazták As-speciáció különböző As(III/V)-vegyületek összehasonlító *in vitro* metilezésére patkánymájából izolált citoszolban [466].

A VRK-régeen elválasztott különböző As-specieszek kimutatására gyorsabb eljárást ICP-MS-be lézeres elpárologtatással (LA) végzett mintabevitellel értem el. Megállapítottam, hogy sokkal kisebb As-mennyiségeket is ki lehet kimutatni ezzel a kapcsolt mérés technikával, mint a VRK/OPLC-TXRF-módszerrel. Az egyenként 3 ng As-t tartalmazó különböző As-specieszek elválasztásával és LA-ICP-DRC-MS-mérés technikával felvett kromatogram a 19a. ábrán látható. Az elválasztott specieszre számolt  $R_f$ -értékek is jó egyezést mutattak a VRK-TXRF-módszerrel nyert adatokkal. Az AsB és AsC együtt a mintafelviteli pontban voltak kimutathatók. Egy-egy szomszédos csúcsra számolt felbontás 1,5 és 2,5 között változott, és OPLC alkalmazására sincs szükség. A módszer jelentős potenciállal rendelkezik As-nel szennyezett minták gyors azonosítására, amit enzimatikusan extrahált NIST SRM 1568a rizsliszten igazoltam (19b. ábra). Az ábrán az egyes specieszre közölt szakirodalmi átlagértékeket is feltüntettem. Így akár 10 pg MMA(V) is megkülönböztethető a háttérértéktől.



18. ábra: Egyenként 25 ng tömegű As-t tartalmazó arzenit [iAs(III)], arzenát [iAs(V)], monometil-arzonsav [MMA(V)] és dimetil-arzinsav [DMA(V)] többkomponensű standardoldat szakaszos VRK–OPLC–TXRF-módszerrel felvett kromatogramja. Kromatográfiai mérési körülmények: Aceton : ecetsav : víz = 2 : 1 : 1 (V/V/V) futtatóelegy; külső nyomás: 0,5 MPa; öblítési térfogat startkor: 100  $\mu\text{l}$ ; áramlási sebesség: 110  $\mu\text{l}/\text{perc}$



19. ábra: Egyenként 3 ng arsenit [iAs(III)], arsenát [iAs(V)], dimetil-arzinsav [DMA(V)], monometil-arzonsav [MMA(V)], arsenobetain (AsB) és arsenokolin (AsC) többkomponensű standardoldat kromatogramja (a), illetve 10 cm<sup>3</sup> NIST 1568a rizs extraktumának VRK-LA-ICP-MS-módszerrel felvett kromatogramja (b) aceton : ecetsav : víz = 2 : 1 : 1 (V/V/V) futatóelegyet alkalmazva

Az általam javasolt VRK-LA-ICP-MS-módszert 2009-ben módosították szilikagél alapú nagyhatékonyságú VRK-lemezekre [467] Cr-speciációs elemzés céljából. A közelmúltban továbbfejlesztették iAs(V)-lennyomatú polimer alkalmazásával iAs(III)-speciesszek elválasztására. A kidolgozott  $\mu$ -VRK-LA-ICP-MS-módszert sikeresen alkalmazták iAs(III)- és iAs(V)-speciesszekkel adalékolt bányavízre. Az optimális körülmények alkalmazásával az As kimutatási határa 0,3  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -nek adódott [468].

#### 5.1.4. RIZSVIZSGÁLATOK KONYHATECHNOLÓGIAI ELJÁRÁSOK EGYSZERŰ MODELLEZÉSÉVEL

##### 5.1.4.1. Arzén és potenciálisan toxikus elemek eltávolítása szobahőmérsékletű és forrásban lévő ioncserélt vízzel végzett extrakcióval

Rizsszemek szobahőmérsékletű és forrásban lévő DW-vel végzett extrakciója értékes információt szolgáltat a bennük lévő (nyom)elemek eltávolítására vonatkozóan. Elképzelésem az volt, hogy a rizs egyik lehetséges elkészítési módjának megfelelő két, egyszerű konyhatechnológiai eljárás (mosás és főzés) szimulálásával meg tudom határozni, milyen mértékben távolítható el a rizsszemek As-tartalma. A rizsben előforduló As és egyéb elemek kimerítő extrakcióját ezáltal nem céloztam meg. A főzési időt úgy választottam meg, hogy a rizsszemek megpuhuljanak. Lassú tűzön ez 15 percrek adódott, és ez összhangban áll az instant és a hosszú szemű rizs főzésére vonatkozó ajánlásokkal. Mind a nyersrizsben, mind a szobahőmérsékletű és a forrásban lévő DW-extraktumokban, valamint a főtt rizsben Ti, Mn Ni, Cu, Zn, As és Cd volt mennyiségileg meghatározható. A Cu, Mn és Zn koncentrációja mindegyik nyers rizsmintában 2 és 25 mg/kg között változott. Ezt követte az Ni 165 és 250  $\mu\text{g}/\text{kg}$  koncentrációtartományban, majd az As és a Ti. A Ti koncentrációja 101 és 185  $\mu\text{g}/\text{kg}$  között változott. A Zhenshan 97, Risabell és Kőröstáj 333 minták As összkoncentrációja rendre  $171,3 \pm 7,1$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $116,0 \pm 3,7$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  és  $139,0 \pm 6,1$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  volt. A vizsgált minták As összkoncentrációja összhangban van korábbi szakirodalmi adatokkal is [100]. Tíz ország különböző földrajzi területeiről vett fényezett rizsminták As-tartalmának meghatározásánál a medián értékre nézve hétszeres mértékű eltéréseket tapasztaltak. Az Egyiptomból (0,04 mg/kg) és

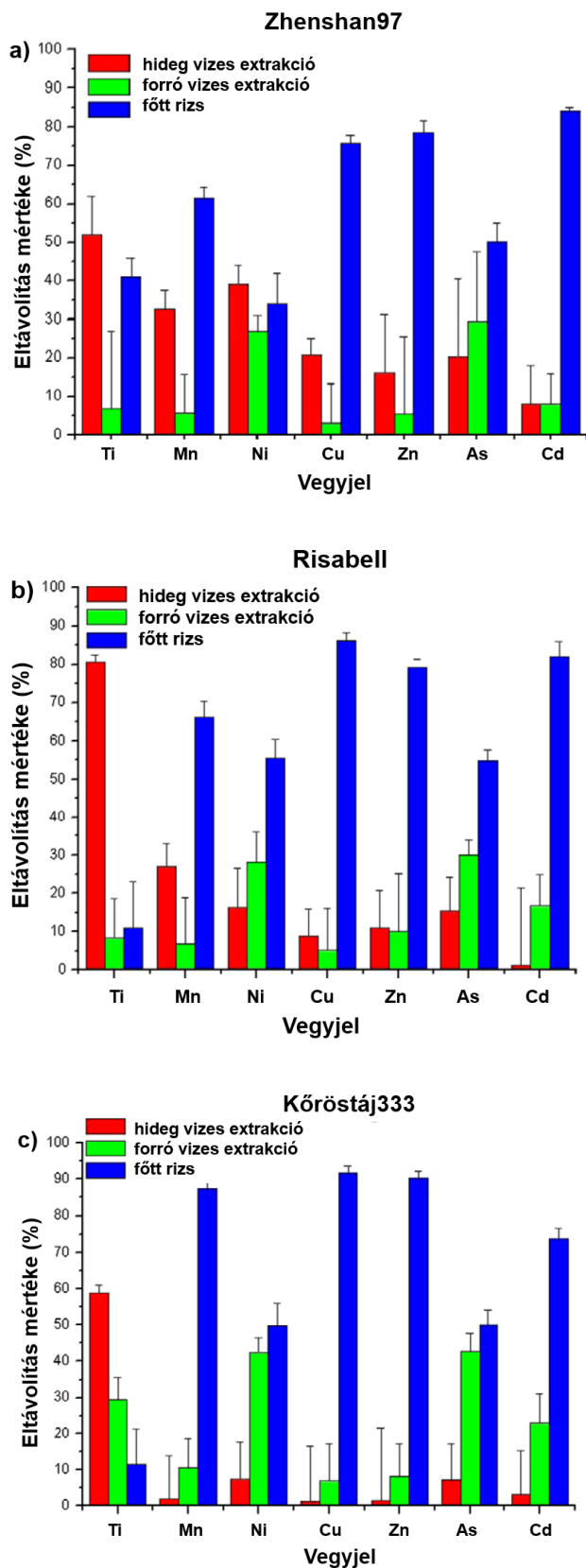
Indiából (0,07 mg/kg) vett minták rendelkeztek a legkisebb As-tartalommal, míg az Egyesült Államokból (0,25 mg/kg) és a Franciaországból (0,28 mg/kg) származó mintákban a legnagyobbal [469]. A Cd koncentrációja az általam vizsgált nyersrizsszemekben 11 és 33 µg/kg között volt. Az As és a Cd koncentrációja kisebb volt, mint a WHO/FAO által ezen elemekre megállapított egészségügyi határértékek. Ez 2014 óta fényezett rizs iAs koncentrációjára vonatkozóan 0,2 mg/kg, Cd esetén ez az érték országoként és rizsfajtaként 0,2 és 0,4 mg/kg között változhat [470]. A minták csak nyomokban tartalmaztak Pb-t (<4 µg/kg) és V-ot (<10 µg/kg). Számottevő különbséget a vizsgált rizsmintákban meghatározott többi elem koncentrációjára a minták eredete (Kína vs. Magyarország) vagy a fajtája (fehér és barna) tekintetében nem figyeltem meg.

Megállapítottam, hogy a minta eredetétől vagy fajtájától függetlenül a Ti távolítható el a legnagyobb mértékben (60-90%) szobahőmérsékletű és forrásban lévő DW-extrakcióval.

A különböző frakciók As-koncentrációinak összege a nyers őrölt rizsminták esetében 96% és 102% között volt. A vízkivonási eredmények szerint az As 8–17%-a távolítható el a vizsgált rizsszemekből szobahőmérsékletű DW-mosással, illetve 29–42%-a pedig főzéssel (20 ábra & 17. táblázat). Ezek az eredmények szintén összhangban vannak szakirodalmi adatokkal, pl. Bae és *mtsai*. által közölt eredményekkel [160], amelyek szerint az As 57–81%-a maradt vissza bangladesi háztartásokban főzött rizsfajtákban.

Ugyanilyen körülmények között az Ni 40-60%-a volt extrahálható szobahőmérsékletű, illetve forrásban lévő DW-extrakcióval (20. ábra). A mintában nagyobb koncentrációban jelen lévő Cu, Mn és Zn kisebb mértékben voltak extrahálhatók (10%-33%) (20. ábra). Ez a jelenség annak tulajdonítható, hogy a fitinsav gátolja az eltávolításukat. Az extrakció hatékonysága a vizsgált elemekre általában nagyobb volt a fehér rizsminták szobahőmérsékletű DW-extraktumaiban, míg a barna rizs esetében a forrásban lévő DW extrahálta nagyobb mértékben a vizsgált elemeket.

Macedote Oliveira és *mtsai* szerint [471] a fém – fitát kötéseket azonban a főzési folyamat felszakítja, így egyes fémek kivonhatók. A Mn nyersrizsből történő eltávolítására vonatkozó megfigyeléseim jól egyeznek későbbi tanulmányok eredményeivel [472,473]. Ugyanakkor a Zn eltávolítás mértéke az említett tanulmányban nem volt ennyire markáns, és csak DW-vel végzett ismételt extrakcióval értek el az eredményeimmel összhangban lévő 25% körüli eltávolítási hatásfokot [471].



20. ábra: Arzén, Cd, Cu, Mn, Ni, Zn és Ti eltávolíthatóságának mértéke szobahőmérsékletű és forrásban lévő ioncserélt vízzel végzett extrakcióval, valamint főtt rizsben: a) kínai fehér rizs (Zhenshan97); b) magyar fehér rizs (Risabell); c) magyar barna rizs (Kőröstáj 333) esetén

17. táblázat. Arzén százalékos eloszlása vizes extraktumokban, illetve főtt és nyers kínai és magyar rizsszemekben a minták szárazanyag-tömegéhez viszonyítva

Minta	$C_{As} \pm SD$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	%
<i>Zhenshan 97 (Oryza sativa L. var. indica)</i>		
Szobahőmérsékletű ioncserélt vizes extraktum <sup>a</sup>	12,6 $\pm$ 0,6	8 <sup>c</sup>
Forrásban lévő ioncserélt vizes extraktum <sup>b</sup>	48,1 $\pm$ 1,2	29 <sup>c</sup>
Főtt rizs	103,7 $\pm$ 4,7	63 <sup>c</sup>
$\Sigma$ As	164,4	96 <sup>d</sup>
Nyersrizs	171,3 $\pm$ 7,1	
<i>Risabell (Oryza sativa L. var. indica)</i>		
Szobahőmérsékletű ioncserélt vizes extraktum <sup>a</sup>	17,2 $\pm$ 0,4	15 <sup>c</sup>
Forrásban lévő ioncserélt vizes extraktum <sup>b</sup>	31,3 $\pm$ 0,8	26 <sup>c</sup>
Főtt rizs	70,0 $\pm$ 2,6	59 <sup>c</sup>
$\Sigma$ As	118,4	102 <sup>d</sup>
Nyersrizs	116,0 $\pm$ 3,7	
<i>Kőröstáj 333 (Oryza sativa L. var. japonica)</i>		
Szobahőmérsékletű ioncserélt vizes extraktum <sup>a</sup>	23,0 $\pm$ 1,5	17 <sup>c</sup>
Forrásban lévő ioncserélt vizes extraktum <sup>b</sup>	57,8 $\pm$ 4,1	41 <sup>c</sup>
Főtt rizs	58,9 $\pm$ 4,7	42 <sup>c</sup>
$\Sigma$ As	139,7	101 <sup>d</sup>
Nyersrizs	139,0 $\pm$ 6,1	
NIST 1568a ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		
meghatározott	0,294 $\pm$ 0,01	
bizonylatolt	0,290 $\pm$ 0,03	

<sup>a</sup> víz : rizs = 6 : 1 ( $\text{cm}^3$  : g); <sup>b</sup> víz : rizs = 6 : 1 ( $\text{cm}^3$  : g), forralás 15 percig; <sup>c</sup> A megfelelő érték és a koncentrációk összegének hányadosával kifejezett százalékos érték; <sup>d</sup> Az összeg ( $\Sigma$ ) és a feltárással kapott As-összkoncentráció hányadosával kifejezett százalékos érték; SD = szórás (n = 3);  $\Sigma$  = összeg.

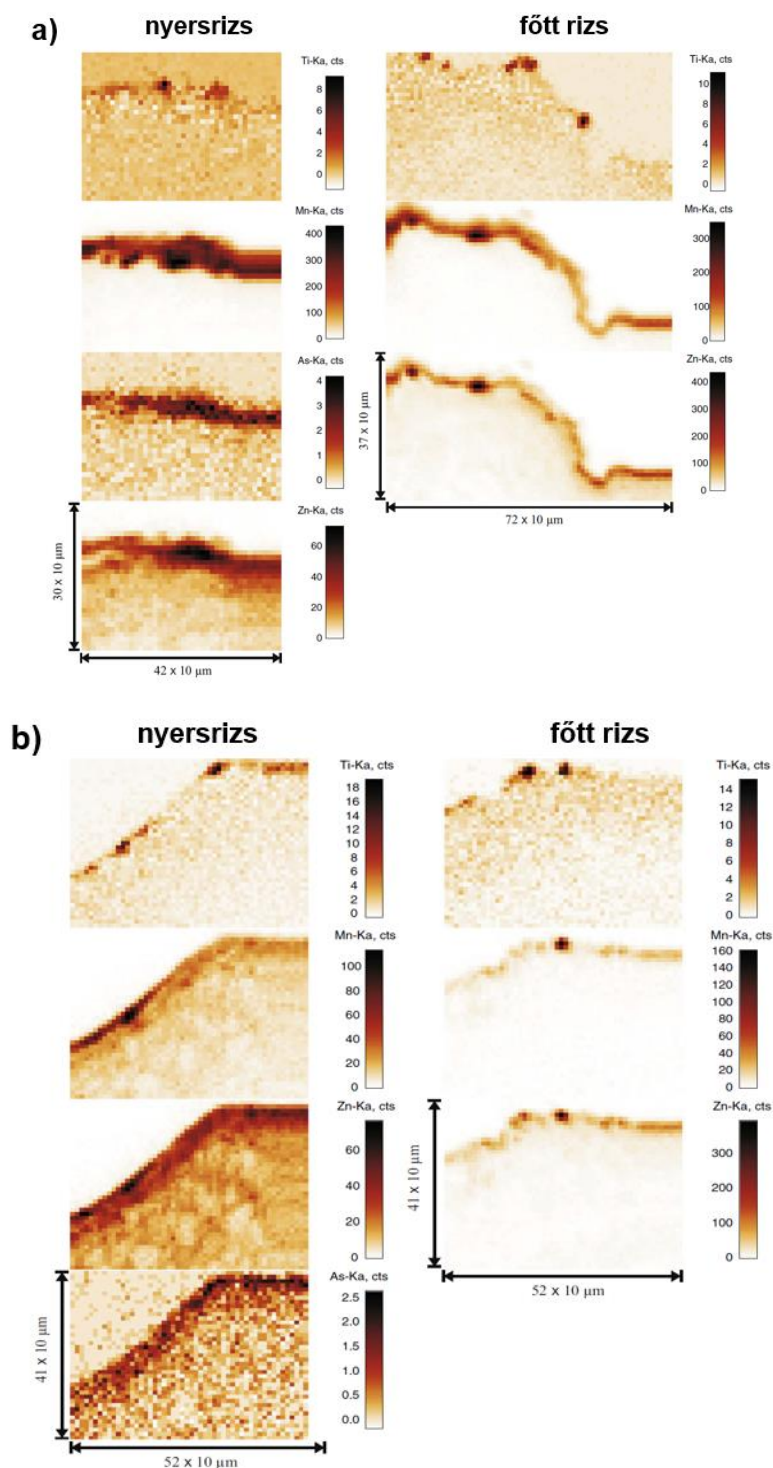
A forrásban lévő DW a Risabell és a barna rizs esetében mintegy 20%-ban extrahálta a Cd-t, mint a szobahőmérsékletű víz (kb. 3%), ami jól szemlélteti, hogy a magasabb hőmérséklet kedvez a Cd extrakciójának. Sharafi és *mtsai*. szerint a vizsgált fémionok eltérő mértékű kioldódása a rizsszemek felületi rétegei által gátolt vízdifúzióknak, a rizsszemekben lévő szerves vegyületek és a fémionokkal komplex vegyületeket képező fehérjék változó mennyiségének tulajdonítható [474]. Szerepet játszik továbbá az is, hogy a fémszennyeződés a rizsszemek felületét vagy annak mélyebb rétegeit érinti [474]. A Cd és As rizsből főzéssel végzett eltávolítására hasonló eredményeket kaptak Sharafi és *mtsai* [474]. Ugyanakkor Morekian és *mtsai*. [475] azt is hangsúlyozták közleményükben, hogy a hőmérséklet emelése a főzési folyamat során növeli a fémionok vegyületeinek vízdoldhatóságát, illetve növeli ezen ionok diffúziós sebességét.

A konfokális  $\mu$ -XRF-analízis lehetőséget ad az elemek extrakciójának követésére ICP-SF-MS-mérésekkel nyert eredmények értelmezéséhez. A konfokális  $\mu$ -XRF-elemzésnél az intenzitás normalizálásával igazoltam, hogy a legtöbb elem röntgenfluoreszcens jelének intenzitása nagyobb a vizsgált szemek felszínéhez közeli részében (21. ábra). A vizsgált elemek a rizsszem felszínétől mintegy 80  $\mu\text{m}$ -es mélységig dúsulnak. Az eredmények tárgyalásánál ezt a részt héjrésznek nevezem, hogy megkülönböztessem az úgynevezett magbelsőitől. A minta mozgatása az átfedő fókuszokon keresztül mélységi profilozását tesz lehetővé. Malzer és Kanngießler [476], valamint Li és *mtsai*. [477] megállapították, hogy a regisztrált 3D-pixelek, az úgynevezett *voxel*ek spektrumainak összegzése minőségi meghatározást tesz lehetővé. A nyers és főtt



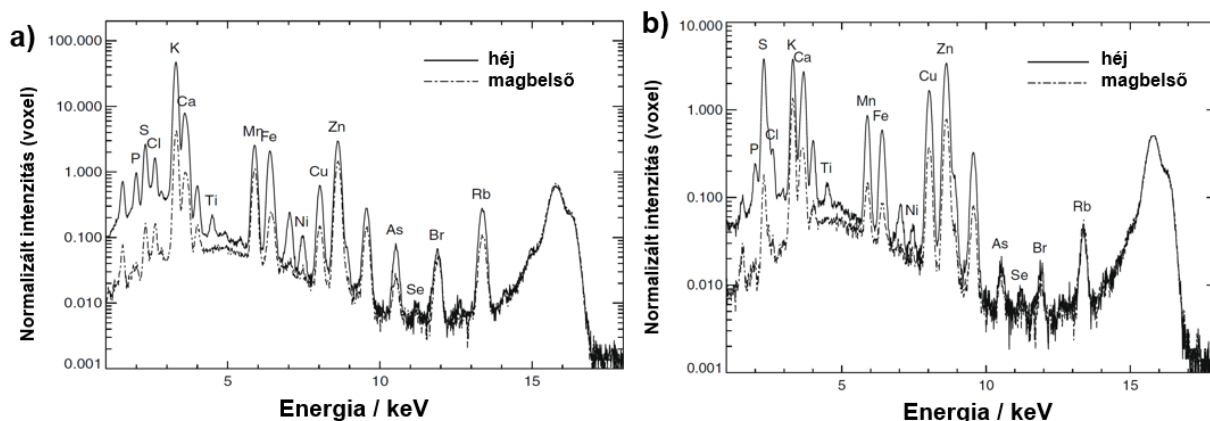
rizs héjrészének és magbelsőjének reprezentatív normalizált *voxel*-XRF-spektruma a 22. ábrán látható.

A nyers és főtt rizsszemekben vizsgált elemekre vonatkozó mennyiségi meghatározás eredményeit a 18. táblázatban foglaltam össze.



21. ábra: Nyers és főtt magyar barna (a) és kínai (b) fehér rizs konfokális mikro-röntgenfluoreszcens 2D-mélységi eredményei Ti, Mn, Zn és As esetén

A méretarányok az adott elem normalizált XRF intenzitására vonatkoznak. Pásztázási körülmények: magyar nyers rizs esetében 30 × 10 μm vízszintesen és 42 × 10 μm függőlegesen; magyar főtt rizs esetében 37 × 10 μm vízszintesen és 72 × 10 μm függőlegesen; kínai nyers és főtt rizs esetében 41 × 10 vízszintesen és 52 × 10 μm függőlegesen



22. ábra: Nyers (a) és főtt (b) kínai fehér rizs (*Oryza sativa* L. ssp *indica* Zhenshan97) konfokális mikro-röntgenfluoreszcens analízissel regisztrált reprezentatív normalizált voxel-XRF-spektruma

18. táblázat. Nyomelemek fg-ban (95%-os konfidencia-intervallumnál) megadott átlagtömege nyers és főtt magyar barna és kínai fehér rizsszemek héjrész és magbelső átlagolt voxelében konfokális mikro-röntgenfluoreszcens analízissel

	Kőröstáj 333				Zhenshan97			
	Héjrész		Magbelső		Héjrész		Magbelső	
	Nyers	Főtt	Nyers	Főtt	Nyers	Főtt	Nyers	Főtt
P	1495 ± 188	991 ± 114	60 ± 19	74 ± 17	1662 ± 197	323 ± 58	32 ± 15	11 ± 1
S	423 ± 36	227 ± 18	24 ± 5	19 ± 4	1107 ± 73	1763 ± 111	53 ± 7	71 ± 8
Cl	2,6 ± 1,9	<LOD	22 ± 2	<LOD	180 ± 16	34 ± 4	16 ± 2	<LOD
K	5210 ± 262	1671 ± 85	276 ± 15	209 ± 11	1207 ± 63	92 ± 6	106 ± 6	33 ± 2
Ca	125 ± 8	113 ± 7	8,5 ± 0,7	11 ± 1	53 ± 3	38 ± 3	8,2 ± 0,7	3,5 ± 0,4
Ti	0,4 ± 0,1	0,21 ± 0,03	<LOD	<LOD	0,8 ± 0,1	0,4 ± 0,1	<LOD	<LOD
Mn	86 ± 8	28 ± 3	4,7 ± 0,5	3,0 ± 0,3	13 ± 1	4,0 ± 0,5	5,6 ± 0,6	0,5 ± 0,1
Fe	49 ± 5	13 ± 1	1,0 ± 0,1	1,5 ± 0,2	9,9 ± 1,1	2,4 ± 0,3	0,7 ± 0,1	0,26 ± 0,06
Ni	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,37 ± 0,07	0,12 ± 0,04	<LOD	<LOD
Cu	2,3 ± 0,3	2,4 ± 0,3	0,9 ± 0,1	1,7 ± 0,2	2,9 ± 0,3	8,1 ± 0,9	0,7 ± 0,1	1,8 ± 0,2
Zn	12 ± 1	28 ± 2	4,7 ± 0,5	8,9 ± 0,8	16 ± 1	18 ± 2	7,3 ± 0,7	4,1 ± 0,4
As	0,54 ± 0,07	0,08 ± 0,02	0,09 ± 0,02	<LOD	0,35 ± 0,05	<LOD	0,11 ± 0,03	0,08 ± 0,03
Se	0,07 ± 0,02	0,06 ± 0,01	<LOD	0,03 ± 0,01	0,06 ± 0,02	<LOD	<LOD	<LOD
Br	0,9 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,07 ± 0,02	0,6 ± 0,1	0,11 ± 0,04	0,5 ± 0,1	<LOD
Rb	1,0 ± 0,2	0,5 ± 0,1	<LOD	0,15 ± 0,06	6,4 ± 1,0	0,8 ± 0,2	2,3 ± 0,4	1,0 ± 0,2

LOD = kimutatási határ; SD = szórás (n = 3)

A konfokális  $\mu$ -XRF-analízis alátámasztotta az ICP-SF-MS-mérésekkel kapott eredményeket (20. ábra), különösen Ti esetében, amelyet DW-vel szimulált egyszerű mosási és főzési eljárással lehetett a leginkább eltávolítani. Így a konfokális  $\mu$ -XRF-elemzés rámutatott arra, hogy a Ti főleg a szemek héjrészében van jelen, így könnyebb eltávolítani már enyhe extrakciós körülményeket alkalmazva (21&22. ábra, 18. táblázat). Hasonlóképpen e képalkotó mérés technika az As jó eltávolíthatóságát is megerősítette (21&22. ábra, 18. táblázat). Az Mn, konfokális  $\mu$ -XRF-spektroszkópiával vizsgált eltávolítás mértéke összhangban volt az ICP-SF-MS-mérések eredményeivel (20-22. ábra, 18. táblázat), kisebb mértékben pedig a Zn-re és Ni-re kapott eredményekkel is.

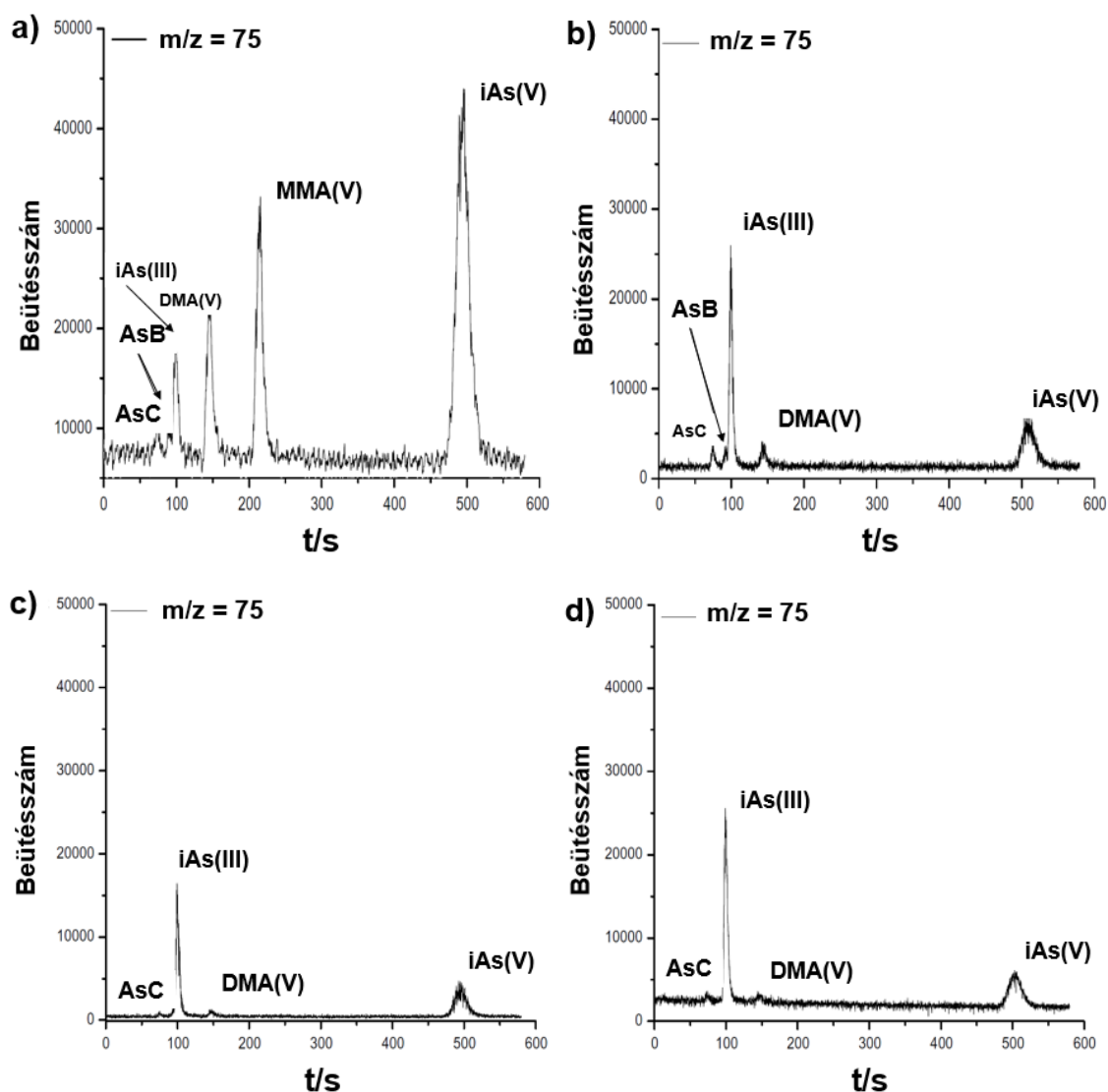
Gabonafélék esetén Liang és *mtsai*. [142] XRF-mikroszkópos technikát alkalmaztak Mg, Ca, P, K és S eloszlásának feltérképezésére quinoa magokban.

#### 5.1.4.2. Arzénspeciáció rizsszemekben szobahőmérsékletű és forrásban lévő ioncserélt vízzel végzett extrakcióval

A nyers rizsszemekben az iAs(III) az uralkodó speciesz (23. ábra & 24. ábra D oszlop), amelynek aránya a mintában körülbelül 50%-ot tett ki függetlenül a rizs típusától (fehér vagy barna) vagy származási helyétől (kínai vagy magyar). A mintákban előforduló másik fő As-speciesz az iAs(V), amelynek százalékos aránya a mintákban 25% és 33% között változott.

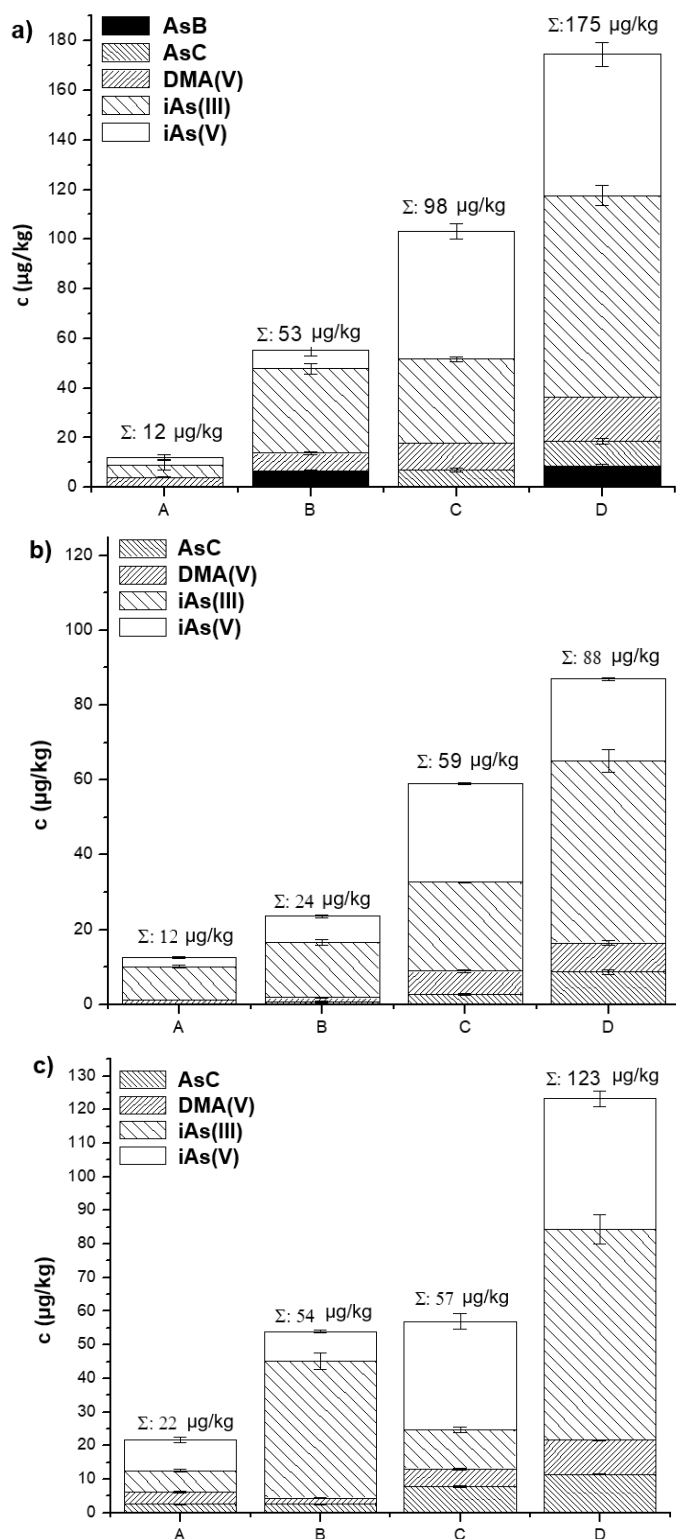
A DMA(V) százalékos aránya 8–10%, az AsC esetében ez az érték 6–10% között változott. Az Európai Bizottság 2015-ben felülvizsgálta az élelmiszerekben előforduló iAs mennyiségének felső határértékeire vonatkozó 2006/1881/EK irányelvét. Így az EK 2015/1006 rendelet értelmében csecsemők és kisgyermek számára készített ételek előállításához használt rizs iAs(III) és iAs(V) koncentrációjának összege nem haladhatja meg a 0,1 mg/kg értéket [478]. Az általam vizsgált minták iAs koncentrációja nem haladta meg az említett módosított rendeletben megállapított toxikus határértékeket a minták DMA(V) és AsC tartalmának köszönhetően (24. ábra, D oszlop). A vizsgált minták közül a kínai fehér rizs valamivel több DMA(V)-t tartalmazott. Zavala és *mtsai*. az Egyesült Állomokban termesztett 24, nagy As-tartalmú rizsminta vizsgálatával megállapították, hogy azok főleg iAs(III)- és DMA(V)-speciéseket tartalmaznak. A DMA(V)-tartalom egyenes arányban nőtt az As-össztartalommal, míg az iAs(III) koncentrációja (kb. 0,1 mg/kg) nem változott jelentős mértékben. A szerzők ebből azt a következtetést vonták le, hogy rizst az As-tartalmának megfelelően két csoportra lehet osztani: DMA(V)- és iAs típusúra. Az előző csoportba az USA-ban, míg a másikba az Európában és Ázsiában termesztett fajták tartoznak. Eredményeik azt sugallták, hogy ez a különbség növénygenetikai okokra vezethető vissza. Noha ez az elmélet nem zárható ki teljesen, a nagy DMA(V)-tartalomért inkább a talajösszetétel és az öntözés típusa felelős. Továbbá az is szerepet játszhat, hogy az USA középső-déli részén még a közelmúltban is jelentős mértékben használtak DMA(V)- és MMA(V)-tartalmú növényvédő szereket [479,480]. Saját mérésekkel igazoltam, hogy uborkanövények DMA(V)-t közvetlen veszik fel (16d. ábra). Az AsB csak a kínai rizsminta esetében volt meghatározható, aránya a mintában mintegy 5%.

Az As fő extrahálható kémiai formája szintén iAs(III), aránya mintegy 40% és 70% között változott a fehér rizsszemek szobahőmérsékletű, illetve 60% és 75% között a forrásban lévő DW-extraktumokban. Ezekben a mintákban AsC, DMA(V) és iAs(V) is meghatározható volt. Ezenkívül a kínai rizsminta esetében az AsB-t csak főzéssel lehetett kivonni (24. ábra). Ellenben a főtt mintákban általában iAs(V) jelenléte dominál, ami arra utal, hogy az iAs(III) részlegesen oxidálódik a főzés során (24. ábra). Kutatómunkám eredményeit idézve, ugyanerre a következtetésre jutottak Pal és *mtsai*. Nyugat-Bengália As-nel szennyezett területein termesztett rizs desztillált vízben való főzését követő As-speciációs elemzést végezve [481].



23. ábra: Arzenokolin (AsC), arzenobetain (AsB), arzenit [iAs(III)], monometil-arzonsav [MMA(V)], dimetil-arzinsav [DMA(V)] és arzenát [iAs(V)] rendre, 1, 1, 1, 3, 7 és 15  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  koncentrációjú többkomponensű standardoldat HPLC-ICP-SF-MS-kromatogramja (a), illetve e specicszek a Zhenshan97 (b), Risabell (c), Köröstáj 333 (d) rizsszemekben

Kromatográfias mérési körülmények: 10  $\mu\text{m}$  250  $\times$  4,1 mm Hamilton PRP X-100 oszlop; mozgófázis: 20  $\text{mmol}/\text{dm}^3$   $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (pH = 5,6;  $\text{NH}_3$ ); áramlási sebesség: 1,5  $\text{cm}^3/\text{perc}$ ;  $t = 22$  °C; injektált térfogat: 20  $\mu\text{l}$ . As:  $m/z = 75$ -nél ( $R = 300$ ). Az As-t a rizsmintákból mikropróbas fókuszált ultrahanggal támogatott *Bacillus subtilis*ből kivont  $\alpha$ -amiláz és *Streptomyces griseus*ból izolált proteáz XIV enzimekkel végzett extrakcióval nyertem ki.



24. ábra: Arzénspeciezek koncentráció megoszlása Zhenshan 97 (a), Risabell (b) és Kőröstáj 333 szobahőmérsékletű (A), forrásban lévő ioncserélt vizes extraktumaiban (B), valamint a főtt (C) és nyers (D) rizsben

Ábrajelölések: Σ = összeg; iAs(III) = arsenit; iAs(V) = arsenát; MMA(V) = monometil-arzonsav; DMA(V) = dimetil-arzinsav

## 5.1.5. ÉLELMISZEREK ÉS FELDOLGOZÁSUKHOZ HASZNÁLT VIZEK AS-TARTALMA KÖZÖTTI KAPCSOLAT VIZSGÁLATA

### 5.1.5.1. Élelmiszerek és feldolgozásukhoz használt víz As-tartalma

A 2010-ben élelmiszeripari KKV-kból és NV-ktől gyűjtött vízminták 74%-ában az As koncentrációja meghaladta az Európai Unió által ivóvízre előírt  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -es egészségügyi határértéket. A  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -es határértéket meghaladó ivóvízmintákban az As-koncentráció  $11,0$  és  $97,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  között változott. A vízmintákban az As átlagkoncentrációja  $17,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , a medián értéke pedig  $13,7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt. Nem volt számottevő különbség a fúrt kutak és a vezetékes vízminták As koncentrációja között, de az egyik vezetékes vízmintában az As koncentrációja  $88,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt.

A vizsgált élelmiszermintákat három különálló kategóriába soroltam: sütőipari termékek, tej és tejtermékek, tojás és felvágottak, melyek As koncentrációit a 19–21. táblázatban foglaltam össze. Az egyéb, önálló kategóriába nem sorolható termékek As koncentrációját a 22. táblázat tartalmazza. Az As szinte minden élelmiszermintában (kb. 95%-ban) meghatározható volt. Az élelmiszerminták As koncentrációja  $1,2$  és  $31 \mu\text{g}/\text{kg}$  között változott. Az As a bébiételek esetében is meghatározható volt annak ellenére, hogy az előállításukhoz használt víz minősége megfelelt az idevonatkozó EU-irányelvnek. A kenyér As koncentrációja  $7 - 24 \mu\text{g}/\text{kg}$ , a tejé  $<1,8 - 30 \mu\text{g}/\text{kg}$ , a sajté  $9 - 31 \mu\text{g}/\text{kg}$ , a tojásé  $1,2 - 20 \mu\text{g}/\text{kg}$  és a felvágotté  $2 - 12 \mu\text{g}/\text{kg}$  között változott. Az As átlagkoncentrációit alapul véve, a tejek és a felvágottak rendelkeztek a legkisebb ( $7,0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , illetve  $7,6 \mu\text{g}/\text{kg}$ ), míg a pékáruk és a sajtminták a legnagyobb As-koncentrációval ( $15,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ , illetve  $17,0 \mu\text{g}/\text{kg}$ ). Azokban az élelmiszerekben, amelyek As-tartalmát a 17/1999 EüM rendelet szabályozza, az As koncentrációja egyik esetben sem haladta meg az egészségügyi határértéket (20-22. táblázat), azonban az As koncentrációja az MV-ktől és a KKV-ktől gyűjtött élelmiszerekben és italokban volt a legnagyobb.

A különböző vizsgált kenyérfélék 40%-ában az As koncentrációja  $1,5 - 14$  –szeresen haladta meg a felhasznált vízében meghatározott értékeket (19. táblázat). A tej és tejtermékek, illetve az előállításukhoz felhasznált víz As koncentrációjának aránya csak egy tej- és egy sajtmintában haladta meg az 1,58-as és az 1,96-os faktort (20. táblázat). Az As koncentrációja az összes tojásmintában 55–94%-kal kisebb volt, mint a tenyésztés során használt itatóvízben (21. táblázat). A felvágottak esetében 40–64%-os csökkenését figyeltem meg az As-koncentrációt illetően az előállításukhoz használt vízmintákban meghatározott értékekhez képest (21. táblázat). A levesek és a paradicsomos káposzta alkotta csoport mintáinak felében az As koncentrációja 25–100%-ban haladta meg a felhasznált vizekben meghatározott As-koncentrációt. Azonkívül, hogy a feldolgozás során néhány összetevő As koncentrációja is hozzájárult az As-össztartalomhoz, meg kell jegyezni azt is, hogy az élelmiszerek As-tartalma nemcsak a felhasznált víz mennyiségétől, hanem a mintamátrix tulajdonságaitól is függ, ami befolyásolja az As visszatartását is. Del Razo és *mtsai*. [482] kimutatták, hogy azoknak az élelmiszereknek (pl. tarkabab és tésztaleves), amelyek nagyobb mennyiségben vesznek fel vizet, jelentősebb az As-tartalmuk is, míg a kisebb víztartalmúak (pl. tortilla) kevesebb As-t tartalmaznak. Ez arra utal, hogy az élelmiszerek As-tartalmát befolyásolja a felhasznált víz mennyisége és a főzési idő is. Azt a korábbi megállapítást, miszerint a forró italok (tea, kávé) As koncentrációja nagyobb, mint az elkészítésükhöz használt vízé, igazolja az a tény is, hogy a vizsgált levesek As-tartalma is nagyobb, mint az elkészítésükhöz használt vízé [481]. Édesvízi halak és szilárd élelmiszerek (úgy mint darált hús, baromfi, tengeri hal és egyéb tengeri ételek)

elkészítésénél kimutatták, hogy az As koncentrációja a főtt élelmiszerekben nagyobb, valószínűleg azért, mert a víz egy része elpárolog [483,484].

19. táblázat. Egyes sütőipari termékek, valamint az előállításukhoz felhasznált víz As koncentrációja

Minta	As-koncentráció ± SD <sup>b</sup>	
	Víz <sup>a</sup> (µg/dm <sup>3</sup> )	Minta (µg/kg)
félbarna kenyér	6,9 ± 0,3	10,0 ± 1,0
fehér kenyér	16,2 ± 0,4	24,0 ± 1,4
fehér kenyér	24,4 ± 0,3	11,0 ± 1,0
fehér kenyér	46,7 ± 0,8	17,0 ± 1,3
házi jellegű kenyér	20,0 ± 0,1	20,2 ± 1,4
fehér kenyér	1,5 ± 0,1	21,0 ± 1,4
házi jellegű kenyér	10,0 ± 0,4	9,0 ± 0,1
fehér kenyér	8,1 ± 0,5	12,0 ± 1,1
fehér kenyér	12,4 ± 0,3	7,0 ± 0,1
fehér kenyér	31,3 ± 0,1	20,0 ± 1,1
kifli	8,1 ± 0,5	17,0 ± 1,4
zsömle	12,4 ± 0,3	18,0 ± 1,4

<sup>a</sup> Az élelmiszer előállításához felhasznált víz; <sup>b</sup> SD = szórás (n = 3);

A sütőipari termékek As-tartalmára vonatkozóan jelenleg nincs előírt határérték.

20. táblázat. Egyes tejtermékek, valamint az előállításukhoz felhasznált víz As koncentrációja

Minta	As-koncentráció ± SD <sup>b</sup>		Határérték (µg/kg) <sup>c</sup>
	Víz <sup>a</sup> (µg/dm <sup>3</sup> )	Minta (µg/kg)	
félzsíros tehéntúró	15,8 ± 0,1	31,0 ± 1,2	300
mozzarella sajt	13,0 ± 1,0	8,0 ± 0,1	300
félzsíros tehéntúró	20,0 ± 0,1	20,0 ± 0,1	300
kőrösi krém sós lében	14,0 ± 0,2	9,0 ± 0,8	300
tejföl	6,9 ± 0,1	3,0 ± 1,0	100
nyers tej	8,2 ± 0,2	<1,8	n.a. <sup>d</sup>
nyers tej	25,3 ± 0,2	8,0 ± 0,6	n.a.
nyers tej	19,0 ± 0,1	30,0 ± 2,0	n.a.
nyers tej	30,0 ± 1,0	2,0 ± 0,1	n.a.
pasztőrözött tej	8,9 ± 0,3	5,0 ± 0,3	n.a.
pasztőrözött tej	14,0 ± 0,2	3,0 ± 0,2	n.a.
nyers tej	5,4 ± 0,2	4,0 ± 0,1	n.a.
reggeli tejtital	6,9 ± 0,1	<1,8	n.a.

<sup>a</sup> Az élelmiszer előállításához felhasznált víz; <sup>b</sup> SD = szórás (n = 3); <sup>d</sup> 17/1999 (VI.16.) EüM rendelet alapján; <sup>d</sup> n.a. = nincs adat.

Két vizsgált bébiétel viszonylag nagy mennyiségben tartalmazott As-t (22. táblázat), de egyik sem haladta meg a Magyarországon előírt hatályos egészségügyi határértéket. A bébiételeket általában rizsliszttel sűrítik, ami a nagy As-tartalmú élelmiszerek közé tartozik. Ugyanakkor a vizsgált minták As koncentrációja kisebb volt, mint az EK 2015/1006 rendelet értelmében csecsemők és kisgyermek számára készített

ételek előállításához használt rizs iAs összkoncentrációjára vonatkozó 0,1 mg/kg-os egészségügyi határértéke. A vizsgált söröknél a gyártáshoz felhasznált maláta As koncentrációja <LOQ. A három sörminta közül az As-koncentráció csak egyben haladta meg (4%-kal) az előállításához felhasznált vízben meghatározott értéket. Az eredmények összhangban vannak azzal az EFSA-tanulmánnyal, amely szerint az As átviteli hatása gabonafélékben igen csekély. Hasonlóképpen az állati szervezeteknél sem figyelték meg az As átvitelét [485], így a tej és a tejtermékekben, valamint a húskészítményekben az As előfordulása elsősorban As-nel szennyezett víz használatából ered. A pasztörözés sem befolyásolja a tejminták As-tartalmát [485].

21. táblázat. Tojás és húsipari termékek, valamint a hozzátartozó vizek As koncentrációja

Minta	As-koncentráció ± SD <sup>b</sup>		Határérték (µg/kg) <sup>c</sup>
	Víz <sup>a</sup> (µg/dm <sup>3</sup> )	Minta (µg/kg)	
tyúktojás	88,8 ± 2,2	17,0 ± 0,9	100
tyúktojás	51,9 ± 1,4	3,0 ± 0,8	100
tyúktojás	44,0 ± 1,5	20 ± 1	100
tyúktojás	18,0 ± 0,7	2,0 ± 0,2	100
tyúktojás	8,8 ± 0,3	1,2 ± 0,1	100
pizza sonka	13,6 ± 0,5	12,0 ± 0,5	200
juhbeles virsli	17,2 ± 0,5	11,0 ± 0,5	200
pácolt karaj	97,8 ± 2,8	3,0 ± 0,2	200
sertés párizsi	20,7 ± 0,8	10,0 ± 0,6	200
füstölt comb	5,5 ± 0,2	2,0 ± 0,1	200

<sup>a</sup> Az élelmiszer előállításához felhasznált víz; <sup>b</sup> SD = (n = 3); <sup>c</sup> 17/1999 (VI.16.) EüM rendelet alapján.

22. táblázat. Különböző élelmiszerek, valamint az elkészítésükhöz felhasznált víz As koncentrációja

Minta	As-koncentráció ± SD <sup>b</sup>		Határérték (µg/kg) <sup>c</sup>
	Víz <sup>a</sup> (µg/dm <sup>3</sup> )	Minta (µg/kg)	
zöldborsófőzelék csirkehússal <sup>e</sup>	<0,4	25,2 ± 1,2	100
sárgarépa főzelék csirkehússal <sup>e</sup>	<0,4	28,1 ± 1,1	100
zöldborsó pörkölt	8,3 ± 0,3	22,0 ± 1,3	
magozatlan meggybefőtt	29,3 ± 1,7	12,0 ± 1,1	200
csemegeuborka	24,0 ± 1,8	30,0 ± 2,0	200
apró csemegeuborka	11,0 ± 0,6	10,0 ± 1,0	200
savanyú káposzta	10,4 ± 0,3	4,0 ± 0,3	n.a. <sup>d</sup>
szikvíz	n.a.	18,8 ± 1,1	50
maláta	29,7 ± 2,0	<12	n.a. <sup>d</sup>
kútvíz	28,7 ± 1,1		10

<sup>a</sup> Az élelmiszer előállításához felhasznált víz; <sup>b</sup> SD = szórás (n = 3); <sup>d</sup> 17/1999 (VI.16.) EüM rendelet alapján; <sup>d</sup> n.a. = nincs adat; <sup>e</sup> bébiétel.

Nem tapasztaltam jelentős különbséget a különböző kenyérfélék As koncentrációja között sem. A sütőipari termékek esetében a liszt As koncentrációjának határértéke Magyarországon 100 µg/kg. Mivel a sütőipari termékeknek a liszt a fő



alkotóeleme, a liszt As koncentrációja jelentős mértékben járul hozzá a termék As-tartalmához.

A vizsgált élelmiszeripari termékeket As-tartalmuk alapján a következő sorrendbe állítottam a hozzájuk tartozó vízminták As koncentrációjának normalizálásával:

**tyúktojás < felvágott < tej < kenyér.**

Nehéz összevetni szakirodalmi adatokkal a hasonló nyers és feldolgozott élelmiszerek As koncentrációját, mivel ez jelentősen függ a felszíni, illetve a felszín alatti vizek As-szennyezettségétől [131].

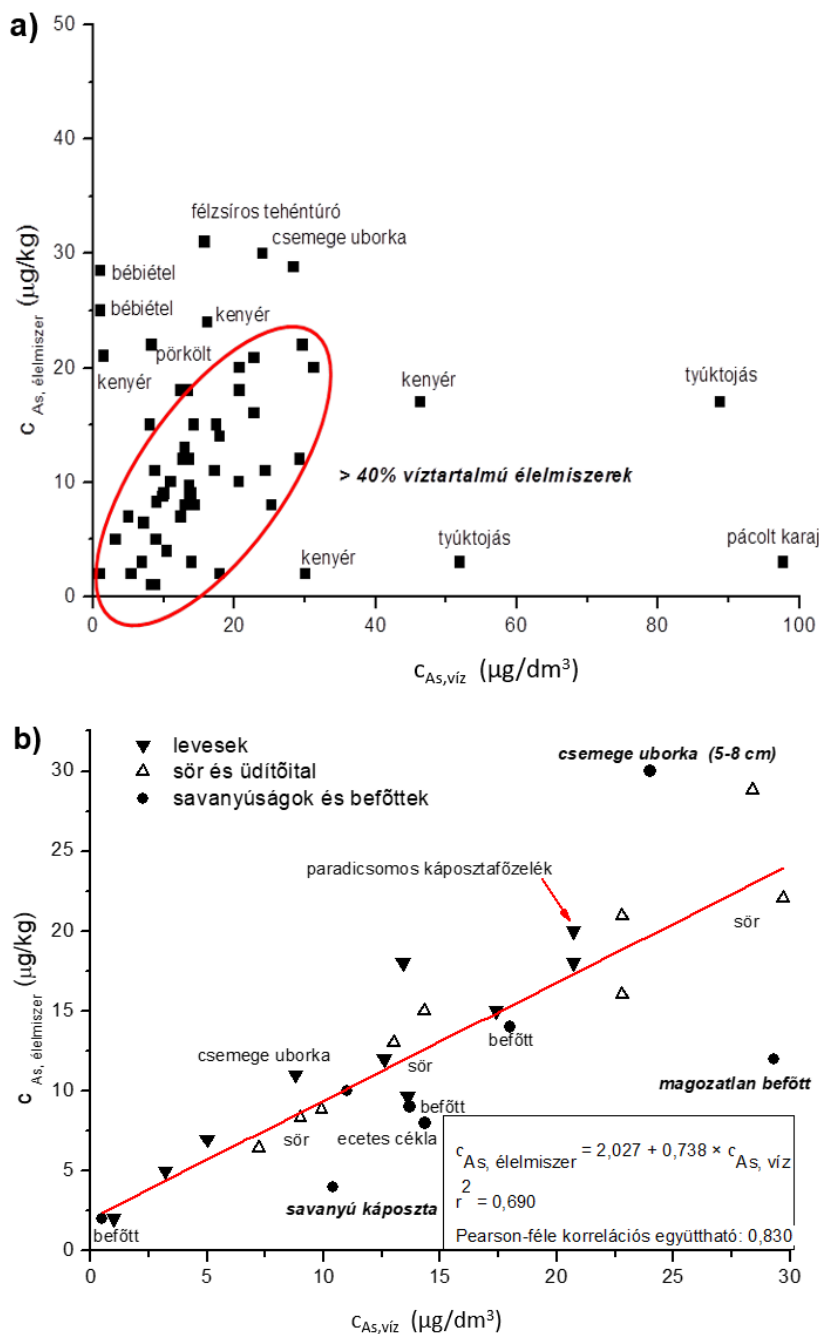
#### 5.1.5.2. Nagy víztartalmú élelmiszerek és a feldolgozásukhoz használt víz As-tartalmának kapcsolata

A vizsgált élelmiszerek és az előállításukhoz felhasznált víz As koncentrációjának ábrázolásával azt tapasztaltam, hogy a vizet 40%-nál nagyobb koncentrációban tartalmazó élelmiszerek (levesek, magozott meggy- és cseresznyebefőttek, üdítőitalok, szódavíz, sör, 5 cm-nél kisebb csemegeuborka, ecetes cékla, savanyú káposzta, paradicsomos káposztafőzelék) As-koncentrációja és az a vizsgált élelmiszerek előállításához felhasznált víz As koncentrációjának értékei jó közelítéssel egy egyenes mentén helyezkedtek el (25a. ábra).

Így a levesek, magozott meggy- és cseresznyebefőttek, üdítőitalok, szódavíz, sör, 5 cm-nél kisebb csemegeuborka, ecetes cékla, savanyú káposzta, paradicsomos káposztafőzelék As koncentrációját a felhasznált víz As koncentrációjának függvényében külön is ábrázoltam (27b. ábra), illetve egyenest is illesztettem az adatpárokra.

A nagy víztartalmú minták As koncentrációja pozitívan korrelált a felhasznált víz As koncentrációjával. Az összes adatpárra illesztett egyenes lineáris együttható értéke 0,690 (Pearson-féle korrelációs együttható értéke 0,830). A kiugró adatok elhagyásával, lineáris egyenesillesztést alkalmazva az  $r^2 = 0,852$ , Pearson-féle lineáris korrelációs együttható értéke 0,923. Így a készételek (levesek és a paradicsomos káposztafőzelék), és a Pearson-féle korrelációs együtthatója 0,927, a sör és az üdítőitaloké 0,936, valamint a tartósítóiipari termékeké (befőttek és savanyúságok) 0,921 volt.

A Pearson-féle korrelációs együttható sütőipari termékekre 0,189, tejre 0,273, sajtra 0,521, tojásra 0,667, és felvágottakra -0,438 volt. A negatív korreláció azzal magyarázható, hogy az állati szervezetekben az As főleg a szaruképletekben akkumulálódik. A szaporodásban fontos szerepet betöltő tojás vagy tej, genetikailag még inkább védett az As-nel szemben.



25. ábra: Magyarország dél-keleti régiójából származó élelmiszerek és az előállításukhoz felhasznált víz As koncentrációjának adatpárjai (a), illetve a 40%-nál nagyobb víztartalmú élelmiszerek és az előállításukhoz felhasznált vizek As-koncentráció adatpárookra végzett egyenesillesztés (a kiugró adatok vastag és dőlt betűvel kiemelve)

### 5.1.5.3. Az As-bevitel becslése

Figyelembe véve a vizsgált ételek és italok As koncentrációját, megállapítottam, hogy a nagy víztartalmú élelmiszerek (levesek, kompót, paradicsomos káposztafőzelék) és italok járulnak hozzá a legnagyobb mértékben (kb.  $1,9\text{--}7,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) a napi As-bevitelhez. Ezenfelül a pékáruk jelentettek még jelentős As-bevitelt, mivel az egyszeri elfogyasztott adagokkal az As-bevitel  $2,1\text{--}2,5 \mu\text{g}$  körüli értékre becsülhető. A vizsgált élelmiszerekből összeállított egy napi étrendből számolt teljes As-bevitel, eltekintve az ételek

zsírtartalmától és az élelmiszerekben előforduló As-specieszektől, 20 – 30 µg/nap között becsültem meg (23. táblázat). Ha beleszámolom a naponta elfogyasztott 2,5 dm<sup>3</sup> As-re nézve 17,4 µg/dm<sup>3</sup>-es átlagkoncentrációjú ivóvizet is, a szervezetbe bevitt As mennyisége elérheti akár a napi 80 µg-ot is, amely 1,14 µg/testtömeg kg/nap értéknek felel meg. Ez egy 70 kg-os személy BMDL<sub>0,5</sub>-értéke által megengedett As-bevitel kb. 40%-ának felel meg.

23. táblázat. Hazai étkezési szokásoknak megfelelő, mintegy 2000 kcal energiatartalmú teljes napi étrend a vizsgált élelmiszerekből és italokból As-bevitel becslésére

Élelmiszer	Adag (g)	Energia <sup>a</sup> (kcal)	As <sup>b</sup> (µg)	Élelmiszer	Adag (g)	Energia <sup>a</sup> (kcal)	As <sup>b</sup> (µg)
„A” menü				„B” menü			
<b>Reggeli</b>							
Tej	300	186	2,6	Túró	50	40	1,3
Kifli (2db)	140	270	2,5	Kenyér	140	378	2,1
Párizsi	50	130	0,5	Üdítő	300	35	4,0
Sajt	50	150	0,5	Kompót	200	180	1,9
<b>Ebéd</b>							
Zöldségleves	250	120	4,5	Húsleves	250	190	3,0
Pörkölt	150	200	3,3	Paradicsomos káposztafőzelék	250	140	5,0
Savanyúság	100	35	0,9	Karaj	250	235	0,8
<b>Vacsora</b>							
Tojás (3db)	150	265	1,3	Virslis (1 pár)	100	200	1,1
Kenyér	140	378	2,1	Kenyér	140	378	2,1
Üdítő	300	126	4,0	Sör	500	220	7,5
<b>Összesen:</b>		<b>1860</b>	<b>22,2</b>			<b>1996</b>	<b>28,8</b>

a = [421]; b = saját becslés az adott élelmiszerekre és ételekre meghatározott As-koncentrációértékekből.

Számításaim szerint a vizsgált települések közül kettőben már a napi 2,5 dm<sup>3</sup> víz elfogyasztásával is el lehetett érni a WHO által megállapított 3 µg iAs/TT kg/nap BMDL<sub>0,5</sub> küszöbértéket. Ilyen esetben egy, 70 kg testtömegű személy esetén a napi teljes As-bevitel elérheti a 3,5 µg/testtömeg kg értéket. További három, egymástól 55 km távolságra eső csongrádi településen becslések szerint napi 3,8 µg/testtömeg kg As-bevitel érhető el.

#### 5.1.6. ANYATEJ SZERVETLEN SZENNYEZŐI

##### 5.1.6.1. Az önkéntesek életvitelének és táplálkozási szokásainak felmérése

Kizárólag a szoptatás 1. és 8. hete fázisában 25 és 41 év közötti életkorú nem dohányzó, átlagos testtömeg-indexszel rendelkező, gyógykezelés alatt nem álló önkéntesek (n = 27) vettek részt a vizsgálatban Budapestről és vonzáskörzetéből, akik terhességük 38. és 41. hete között komplikációk nélkül adtak életet újszülöttjeiknek (24. táblázat). A vizsgálatba bevont összes csecsemő egészséges volt, átlagos testsúllyal született (24. táblázat). Az önkéntesek életvitelét és táplálkozási szokásait kérdőívvel mértem fel vizsgálva az As-, Cd-, Hg- és Pb-kitettségüket. Ennek eredményeit foglaltam össze a 24. táblázatban. Egyik önkéntesnek sem volt tudomása As-, Cd-, Pb- és Hg-expozícióról a munkahelyén vagy otthonában.

24. táblázat. A vizsgálatban résztvevő önkéntesek és újszülöttjeinek életvitelére és táplálkozási szokásaira vonatkozó adatok

<b>Önkéntesek (száma)</b>	<b>27</b>
életkor (év $\pm$ SD)	<b>32,9 <math>\pm</math> 4,4</b>
paritás (n $\pm$ SD)	<b>2,3 <math>\pm</math> 1,3</b>
<i>primipara</i> (%)	<b>40,7</b>
<b>Iskolázottság</b>	
(szak)középfiskolai végzettség (%)	<b>33,3</b>
főiskolai végzettség (%)	<b>33,3</b>
mester vagy magasabb iskolai végzettség (%)	<b>33,3</b>
<b>Otthona 1970 után épült (%)</b>	<b>40,7</b>
<b>Kitettség passzív dohányzásnak (%)</b>	<b>18,5</b>
<b>Amalgámfogtömés (%)</b>	<b>11,1</b>
<b>Önkéntesek étkezési szokásai</b>	
<b>Vízfogyasztás</b>	
kizárólag csapvizet fogyaszt (%)	<b>44,4</b>
kizárólag palackozott vizet fogyaszt (%)	<b>22,2</b>
kútvizet fogyaszt (%)	<b>11,1</b>
<b>Tejfogyasztás</b>	
egyáltalán nem (%)	<b>14,8</b>
kizárólag UHT-tejet fogyaszt (%)	<b>14,8</b>
kizárólag dobozos tejet fogyaszt (%)	<b>44,4</b>
tehéntejet fogyaszt (%)	<b>14,8</b>
<b>Tengeri-halfogyasztás</b>	
havonta (150 - 200 g-os adagok száma $\pm$ SD)	<b>1,0 <math>\pm</math> 1,0</b>
<b>Hibrid csirkehús fogyasztás</b>	
havonta (160 - 180 g-os adagok száma $\pm$ SD)	<b>7,6 <math>\pm</math> 6,1</b>
<b>Rizsfogyasztás</b>	
havonta (120 - 150 g-os adagok száma $\pm$ SD)	<b>6,6 <math>\pm</math> 3,7</b>
<b>Gombafogyasztás</b>	
havonta (100 - 120 g-os adagok száma $\pm$ SD)	<b>1,6 <math>\pm</math> 1,3</b>
<b>Ásványi étrend-kiegészítő anyagok szedése (%)</b>	<b>70,4</b>
<b>Újszülöttek (száma)</b>	<b>27</b>
lány / fiú	<b>14 / 13</b>
Terhesség időtartama (hét $\pm$ SD)	<b>39,3 <math>\pm</math> 1,1</b>
TT születéskor (g $\pm$ SD)	<b>3395 <math>\pm</math> 426</b>
TT 30 nappal a szülést követően (g $\pm$ SD)	<b>4360 <math>\pm</math> 586</b>
TT 60 nappal a szülést követően (g $\pm$ SD)	<b>5476 <math>\pm</math> 821</b>

Rövidítések: n = mintaszám; TT = testtömeg

#### 5.1.6.2. Anyatej As, Cd és Pb átlagkoncentrációja és bevitelük becslése

Megállapítottam, hogy a Hg nem volt mennyiségileg meghatározható egyik vizsgált mintában sem, koncentrációja nem érte el a 0,4  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  értéket. Ez az eredmény nem meglepő figyelembe véve, hogy az önkéntesek Hg-kitettsége minimális (24. táblázat). Olaszországból [486], Szlovéniából [487] és Horvátországból [182] jelentettek anyatej Hg koncentrációjára kis medián értékeket (kb. 0,2  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), míg ennél nagyobb átlagértékeket (kb. 0,5  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) Spanyolországból [171], Japánból [488] és Görögországból [163]. Egy, nemrégiben Braziliában végzett vizsgálat során emberi

anyatejben az átlagos Hg-koncentráció  $2,56 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt, míg Pakisztánban rendkívül nagy értékről ( $614 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) számoltak be [489].

Az As, Cd és Pb viszont mennyiségileg meghatározható volt minden mintában. Koncentráció szerinti előfordulásukra a következő sorrendet állítottam fel:  $\text{Cd} < \text{As} < \text{Pb}$ . A Cd, As és Pb átlagkoncentrációja a vizsgálatba bevont önkéntesek mintáiban rendre  $0,188 \pm 0,071 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $0,41 \pm 0,20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  és  $1,74 \pm 0,77 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt. Az önkéntesek mintegy 40%-a élt a szülés előtt tartósan 1970 után épült lakásban (24. táblázat). Magyarországon 1970-ben tiltották be a Pb-vízvezetékek alkalmazását. Ugyanakkor az összes mintára meghatározott Cd-, As- és Pb-koncentrációk medián értékei rendre  $0,19 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $0,35 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  és  $1,61 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  voltak, ami ezen elemek koncentráció-adatsorának szinte szimmetrikus eloszlásáról árulkodik.

Magyarországon előzőleg csak Parr és *mtsai*. 1991-ben közzétett tanulmánya szolgáltatáspontként anyatejminták elemtartalmára vonatkozóan [490]. Azokat a mintákat azonban három hónapos laktációs időszakot követően vették, azaz azok az eredmények érett tejjel vonatkoztak. Ezenkívül a fent említett munkában az As, Cd és Hg koncentrációját neutronaktivációs analízissel, míg a Pb-ét atomabszorpciós spektrometriával határozták meg [490]. Mivel jelen vizsgálatot a kitűnő LOD-értékekkel rendelkező ICP-SF-MS-készülékkel határoztam meg, a Cd nem volt kimutatható az 1990-es évek elején különböző társadalmi helyzetű városban élő magyar anyáktól származó mintákban ( $n = 24/33$  és 25 jómódú/kis bevétellel rendelkező, városban és vidéken élő anyák). Az As, Hg és Pb medián értéke a magyar anyatejmintákban 1991-ben rendre  $0,24 \pm 0,02 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  ( $n = 11$ ),  $1,43 \pm 0,16 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  ( $n = 71$ ),  $14,9 \pm 0,9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  ( $n = 68$ ) volt [490].

A jelen vizsgálatban az As-koncentráció medián értéke kb. 45%-kal nagyobb volt, mint az 1991-ben vett magyar érett tej mintákban. A jelen és az 1991-ben közzétett eredmények között a legjelentősebb különbség az, hogy az As az összes mintában meghatározható volt. Ez nemcsak a műszeres elemzés terén végzett fejlesztéseknek, hanem az elmúlt 30 év étkezési szokásaiban hazánkban bekövetkezett változásoknak is köszönhető. Manapság sokkal több baromfihúst fogyasztunk, mert egészségesebbnek tekintjük, illetve a tenger gyümölcseinek és tengeri halaknak nagyobb választéka jellemzi a mai Magyarországot. Lovreglio és *mtsai*. [491] megállapították, hogy még a baromfi húzában is a kevésbé mérgező AsB és AsC fordul elő. Tajvanban vett anyatejminták As koncentrációértékei szintén hasonlóak voltak a jelen vizsgálatban kapottakhoz. Így az említett tanulmányban átmeneti tej, korai érett tej és érett tej As átlagkoncentrációjára vonatkozóan rendre  $0,68 \pm 1,09 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $0,27 \pm 1,26 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  és  $0,16 \pm 0,24 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  értékekről számoltak be [173]. Portugáliában vett érett tejmintákban az As-koncentráció körülbelül tízszer nagyobb volt ( $5,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), mint a jelen vizsgálatban, feltételezhetően halak és tenger gyümölcseinek rendszeres fogyasztásának köszönhetően, míg a Pb-koncentráció kisebb volt [492]. Ugyanakkor a jelen vizsgálatban kapott As koncentrációértékek jó egyezést mutatnak a Svédországból vett hasonló minták átlagértékeivel ( $0,55 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) [493], de kisebbek számos, Olaszországban, Horvátországban és Szlovéniában vett mintákéhoz képest. Görögországból számoltak be a jelen vizsgálat során kapott értékekhez képest nagyobb As-koncentrációkról [163]. Így Görögországban, Olaszországban, Horvátországban és Szlovéniában gyűjtött minták As-átlagkoncentráció-értékei ( $n =$  mintaszám) rendre  $0,8 \mu\text{g}/\text{kg}$  ( $n = 39$ ),  $0,3 \mu\text{g}/\text{kg}$  ( $n = 602$ ),  $0,2 \mu\text{g}/\text{kg}$  ( $n = 123$ ) és  $0,04 \mu\text{g}/\text{kg}$  ( $n = 287$ ) [163]. Európán kívül e dolgozat As-átlagkoncentrációihoz képest nagyobb értékeket Pakisztánban ( $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) [489], Iránban ( $0,85 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) [494], Bangladesben ( $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) [495], Japánban ( $1,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) [488] és Libanonban ( $2,3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) regisztráltak [496]. A környezeti tényezők szerepének tisztázására az anyatejben lévő As-koncentrációértékének meghatározásához 187 mintára

kiterjedő felmérést végeztek Németország három ipari térségében (Soltau, Münster és Hamburg). A kapott adatok összehasonlításával a három régióra számolt As-koncentráció geometriai átlaga jó egyezést mutatott ( $0,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). A  $2,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -es maximális értéket vegyi fegyverek gyártása miatt As-nel szennyezett térségben regisztrálták [497].

Ugyanakkor a Pb medián értéke a jelenlegi vizsgálatban drasztikusan kisebb (kb. 90% -kal), mint 1991-ben. Ez várható volt, mert az utóbbi 30 évben hazánkban jelentősen csökkent a munkahelyi Pb-kitettség. Továbbá 1999-ben lépett életbe az ólmozott benzín eladását tiltó rendelet, a Pb-ból készített ivóvízcsőveket és szerelvényeket pedig 1970 óta fokozatosan cserélik le. Az anyatejminták Pb koncentrációjának csökkenésére hasonló tendenciákat regisztráltak Svédországban 2012-ben [493]. Ugyanakkor néhány európai országban még mindig nagyobb Pb-koncentrációértékeket regisztrálnak. A BioMadrid elnevezésű pályázat keretében összefüggést kerestek a Madridban élő anyák életmódja, táplálkozási szokásaik, a környezeti zavaróhatások és az anyatejük elemkoncentrációja között [171]. Említett pályázat keretében gyűjtött anyatejekben a Pb-koncentráció geometriai átlaga  $15,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , a Pb-t pedig a minták 93%-ában lehetett kimutatni. A forgalmas utakhoz közeli lakásokban élő nők klinikai mintáiban a Pb-koncentráció még mindig jelentős [498]. Így  $15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  Pb-koncentrációt regisztráltak Spanyolországban [171], amit elsősorban a nagy járműforgalomnak tulajdonítottak. Ugyanakkor Lengyelországban [499], Olaszországban [486] és Horvátországban [182] jellemzően  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  alatti értékeket regisztráltak hasonló mintákban. Anyatejben szokatlanul kis Pb-koncentrációról ( $<0,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) számoltak be Szlovéniában [487] és Japánban [489]. Ugyanakkor Ázsiában az emberi anyatejben a Pb-koncentráció még mindig viszonylag nagy. Így kb.  $40 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  átlagértékeket regisztráltak Kínában [501], Pakisztánban [489] és Iránban [494], míg a  $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  értékű értékek jellemzőek a Törökországból származó emberi anyatejmintákra [183], továbbá Tajvanon [173] és Libanonban [496]. A környezeti tényezők szerepét a Pb előfordulására az anyatejben egyértelműen igazolták a fent említett, Ankarában végzett tanulmányban [183]. Ez utóbbi kutatás szerint 144 minta 95%-ában lehetett Pb-t kimutatni ( $\text{LOD} = 0,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). A Pb koncentrációja a minták 85%-ában haladta meg az  $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -es egészségügyi határértéket [490], a medián értéke  $20,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt, illetve az egyik mintában  $1515 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -es kiugróan nagy koncentrációértéket regisztráltak.

Görögországban gyűjtött érett anyatejminták elemkoncentráció-értékei sok hasonlóságot mutattak a jelen vizsgálat eredményeivel különösen Cd esetében, melynek átlagértéke az említett tanulmány szerint  $0,142 \pm 0,120 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt [175]. Hasonló tajvani mintákban a Cd és Pb koncentrációja azonban körülbelül háromszor - négyszer is nagyobb volt, mint a jelen vizsgálatban [173]. Mérési adatok szerint a dohányzás 2,5-szeresére növelte a Cd koncentrációját az anyatejben a nem dohányzó önkéntesektől vett minták értékeihez képest [174]. A BioMadrid-pályázat [171] keretében az anyatejben mért Cd-koncentráció geometriai átlaga  $1,31 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt, a koncentrációtartomány pedig  $0,25$ - $2,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -nek adódott. A Cd-ot a vizsgált minták 96%-ában lehetett kimutatni. Az újszülöttjüket kizárólag szoptatással tápláló anyáktól vett tejmintákban a Cd geometriai átlagkoncentrációja 51%-kal volt kisebb, mint az etetésnél tápszert is alkalmazó nők mintáiban. A dohányzók anyatejében a Cd-koncentráció 37%-kal volt nagyobb, mint a nem dohányzókéban [171]. A terhesség alatt naponta elszívott cigarettaszálak száma azonban nem növelte jelentősen a minták Cd-tartalmát [171]. Figyelembe véve, hogy főleg a dohányzás felelős az emberi anyatejben a Cd előfordulásáért [171,183,496], és hogy a jelen dolgozatba bevont összes önkéntes nem dohányzó volt, akik ráadásul kevesebb mint 20%-ban voltak kitéve passzív dohányzásnak, érthető, hogy a jelen munkában vizsgált mintákban a Cd koncentrációja csekély volt. Európában vizsgált anyatejmintákban a Cd-koncentrációra vonatkozó friss szakirodalmi adatok szerint a

jelen dolgozatban regisztrált Cd-koncentrációkhoz képest kisebb értékekről (0,086  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) csak Svédországban számoltak be [493]. Anyatejben Cd-re 0,13  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , illetve 0,14  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  medián értékekről számoltak be Bangladesben [495], illetve Japánban [488]. Európában, Lengyelországban (2,11  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) [499] és Spanyolországban (1,31  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) [171] regisztráltak nagyobb Cd-koncentrációkat a jelen tanulmány eredményeihez képest. Kiugróan nagy koncentrációértékeket jelentettek Pakisztánból (52  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) [489], míg 1  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -hez közeli vagy annál kisebb értékekről számoltak be Törökországból [183], Kínából [501], Tajvanból [173] és Libanonból [496] származó mintákban.

Figyelembe véve a jelen vizsgálatban meghatározott toxikus elem átlagkoncentráció-értékeket, és feltételezve, hogy egy kb. 4,5 kg-os TT-ű egyhónapos csecsemőt mintegy 100  $\text{cm}^3$  anyatejjel táplálnak 3 óránként, megbecsültem a kizárólag szoptatással szervezetbe bevihető As, Cd és Pb mennyiségét (25. táblázat). Ezen túlmenően, az anyatejjel bevitt As, Pb és Cd által csecsemőkre gyakorolt kockázatbecslést is elvégeztem Rebelo és Caldas módszerével [177]. Így pl. As és Pb esetén a megfelelő BMDL-érték és a toxikus elemekre becsült átlagbevitel arányával kifejezett expozíciós küszöbérték (MOE) számítható. Becsült értéke fordítottan arányos a toxikus elem által jelentett közegészségügyi kockázattal [500]. Az As esetén az összes MOE-érték meghaladta az egységet. Az USA-ban azonban ez az érték jellemzően 50 feletti [502]. A jelen vizsgálatban az As-re számolt MOE-érték valamivel kisebb volt mint 50 (25. táblázat), de szakirodalmi adatok alapján ez az Európára jellemző érték [177].

Az EFSA becslései alapján a három hónapos szoptatással táplált csecsemők Pb-kitettsége jelentős lehet, ha az MOE értéke egynél kisebb; ez a kockázat valószínűleg kicsi, ha a MOE 1 és 10 között változik; és 10 vagy ennél nagyobb MOE-érték nem jelent jelentős kockázatot vagy nem fejt ki szignifikáns klinikai hatást az IQ-ra [503]. A jelen kutatásban a Pb-ra számított MOE-érték 1,7 volt, ami potenciális kockázatot jelent a csecsemőkre. Amikor azonban a számítást a maximális Pb-koncentrációval végeztem el, az MOE becsült értéke 0,7.

25. táblázat. Arzén, Pb és Cd anyatejjel való bevitelének kockázatbecslése a jelen kutatásban kapott eredmények alapján

Elem	Becsült bevitel			Referenciaérték	Becsült kockázat
	$\mu\text{g}/\text{kg TT}/\text{nap}$				MOE
As	minimum	medián	maximum	BMDL <sub>0.5</sub> : 3,0	48
	0,023	0,062	0,16		
	<hr/>				
Pb	minimum	medián	maximum	BMDL <sub>1</sub> : 0,5	1,7
	0,092	0,29	0,75		
	<hr/>				
Cd	$\mu\text{g}/\text{kg TT}/\text{hét}$			TWI: 2,5	HI
	minimum	medián	maximum		0,05
	0,054	0,23	0,40		
	<hr/>				
Cd	$\mu\text{g}/\text{kg TT}/\text{hónap}$			PTMI: 25	HI
	minimum	medián	maximum		0,04
	0,23	1,00	1,71		

Rövidítések: BMDL = (alsó konfidenciahatárnál számolt) küszöbértékdózis; HI = becsült átlagos bevitel és a megfelelő (P)TI-érték arányával kifejezett kockázati index; MOE = a megfelelő BMDL-érték és becsült átlagos bevitel hányadosával képzett expozíciós küszöbérték; PTMI = ideiglenes tolerálható havi bevitel; TT = testtömeg; TWI = tolerálható heti bevitel

A Cd esetében a becsült átlagbevitel és a megfelelő (ideiglenes) tolerálható beviteli értékek (az EFSA, illetve az JECFA által 2012-, illetve 2011-ben javasolt heti,

illetve havi ajánlása szerint) arányából számítottam az ún. kockázati indexet. Kockázat akkor áll fenn, ha a számított index egynél nagyobb. Számításaimmal igazoltam, hogy az anyatej Cd-tartalma gyakorlatilag nem jelentett kockázatot csecsemők szoptatásakor (25. táblázat).

### 5.1.6.3. Anyatej As, Cd és Pb koncentrációjának alakulása a laktációs idő függvényében

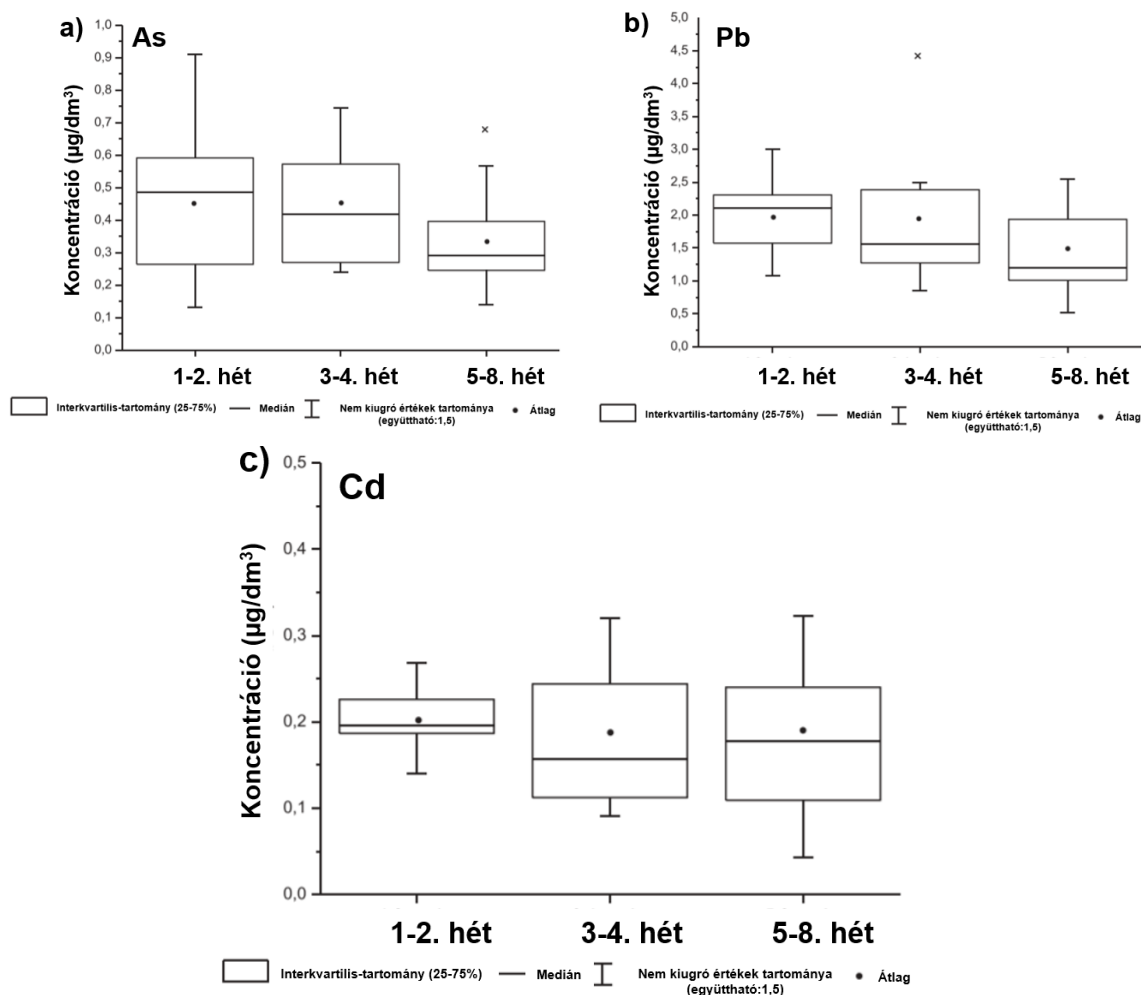
Szülés után a toxikus elemek koncentrációja az anyatejben általában csökken. A vizsgált anyatejek As, Cd és Pb koncentrációit kéthetes felbontásban dobozdiagrammal ábrázoltam (kivéve az 5. és 8. hét közötti adatokat), jelölve az ábrán a minimumnak, a maximumnak, az átlagnak, a mediánnak és a 25 és 75%-nak megfelelő értékeket (26. ábra).

A Pb átlagkoncentrációja nagyon hasonló volt a laktáció első 4 hetében ( $1,94 \pm 0,6$  vs.  $1,91 \pm 0,91 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), majd két hónap után mintegy 25%-kal csökkent a kiindulási értékekhez képest (26b. ábra). Az első két hétre és az 5-8. hét közötti időszakra a medián esetében regisztrált csökkenés még hangsúlyosabb volt:  $2,11 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $1,57 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , illetve  $1,20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (26b. ábra). Ugyanakkor hasonlóan a Pb-hoz az As-koncentráció is monotonon csökkent a 8. hétre (26a. ábra). Így a jelen vizsgálatban a laktáció első két hete és 5.-8. hetében az As esetében az átlag (medián) rendre  $0,46 \pm 0,26$  ( $0,49$ )  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $0,45 \pm 0,19$  ( $0,42$ )  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  és  $0,34 \pm 0,17$  ( $0,29$ )  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt (26a. ábra). Így az As-re regisztrált átlag-, illetve a mediánértékek csökkenése a laktációs időszak két hónapjának végére körülbelül 25%, illetve 35% volt. Ez utóbbi jelenséget a Portugáliában gyűjtött anyatejmintákban is megfigyelték [491], bár az As-koncentráció sokkal nagyobb volt az említett vizsgálatban (vö. 5.1.6.2. alfejezettel). Ugyancsak az említett vizsgálatban a Zn és a Se koncentrációja csökkent a legnagyobb mértékben (rendre 23%, illetve 44%-kal) [491].

Jelen vizsgálatban a Cd koncentrációja szinte állandó volt a két hónapos laktációs időszakban vett mintákban (26c. ábra). Így a gyűjtött mintákban a Cd átlagkoncentrációja a két, egyenként kéthetes periódusban és az 5-8. hétben rendre  $0,206 \pm 0,041 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $0,180 \pm 0,075 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  és  $0,182 \pm 0,085 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt, míg a megfelelő medián értékek szintén rendre  $0,195 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $0,157 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  és  $0,178 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  voltak. Tajvan egyik iparilag erősen fejlett városi területéről vett 180 anyatejminta vizsgálatával a Pb, Cd, Al és As koncentrációja érett tejben két hónapos laktációs időszakot követően rendre kb. 80%, 75%, 76% és 90%-kal csökkent [173]. Ezenkívül nem tudtak szignifikáns összefüggést megállapítani a konzervtermékek fogyasztása és a kolosztrum Cd-tartalma között [173]. A Cd-koncentráció csaknem négyszer nagyobb volt, mint a nem dohányzóktól származó mintákban. Egy másik, Görögországban végzett vizsgálatban fiatal tejben a Pb koncentrációja is gyorsan csökkent (mintegy 70%-kal) a kolosztruméhoz képest, míg a Cd-é csak 25%-kal [175]. E tanulmány szerzői arra a következtetésre jutottak, hogy a kolosztrum nagy toxikus elemkoncentrációja a minták jelentős fehérjetartalmának köszönhető [175].

Az anyatej Pb koncentrációja Iránban [494], Lengyelországban [499] és Tajvanban [173] 12 hónap alatt folyamatos csökkenést mutatott. A Pb-koncentráció csökkenését más kalkofil elemek, pl. Cu, Zn és Hg koncentrációjában regisztrált hasonló változásai kísérték [499]. Hasonló eredményeket kaptak Letinic és *mtsai*. [182] kolosztrum (n = 20), átmeneti (n = 33) és érett tej (n = 51) vizsgálatokor. A Tajvanon regisztrált adatokon kívül [173] hasonló tendenciákat nem lehetett regisztrálni sem Cd [499], sem As [494] esetében.



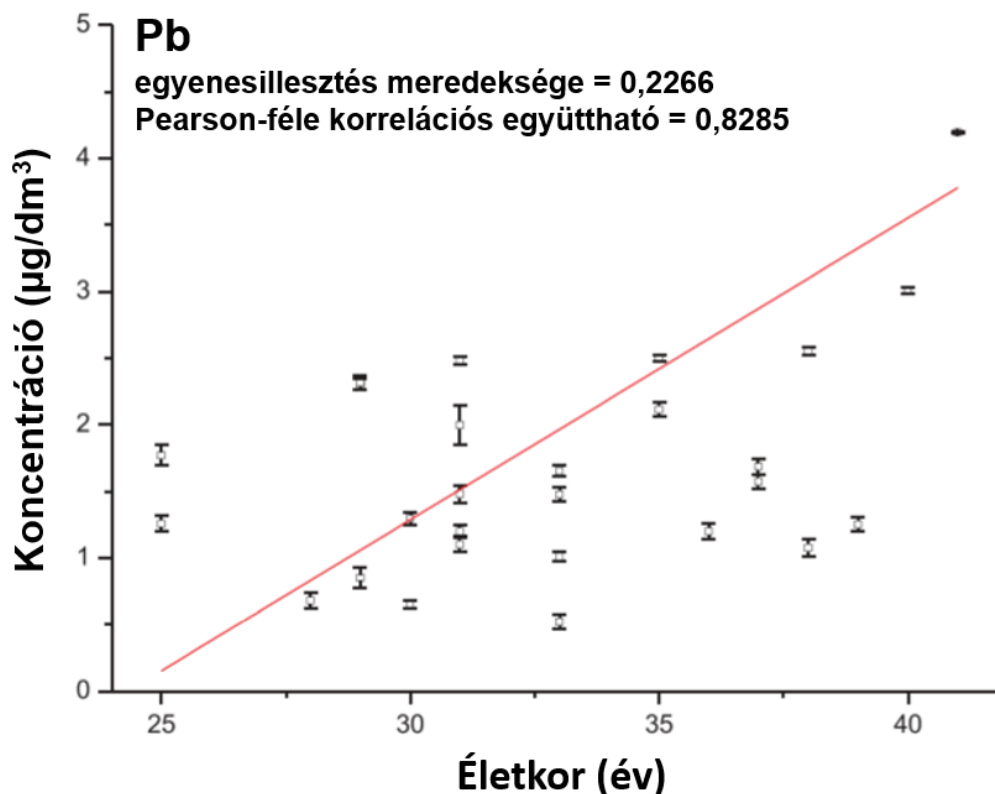


26. ábra: Arzén (a), ólom (b) és kadmium (c) három laktációs szakaszra felosztott (1-2.; 3-4. és 5-8. hét) koncentrációi anyatejben ( $n = 34^*$ )

\*A 27 önkéntes egyike 8 héten keresztül hetente egy-egy mintát szolgáltatott.

#### 5.1.6.4. Anyatej As, Cd és Pb koncentrációjának változása az önkéntesek korának függvényében

A vizsgált anyatejek As, Cd és Pb koncentrációjának alakulását az önkéntesek életkorának függvényében is ábrázoltam. Az As- és Cd-koncentráció – önkéntesek életkora adatpárookra a Pearson-féle korrelációs együttható értéke rendre 0,0860-nak és 0,1741-nek adódott. Pozitív korrelációt csak a minták Pb koncentrációja és az önkéntesek életkora között tudtam megállapítani (27. ábra), amelyet páros  $t$ -próbával is megerősítettem (26. táblázat). Figyelembe véve, hogy az Európai Bizottság 2000. január 1-jétől a 98/70/EK irányelvnek megfelelően betiltotta az ólmozott benzin forgalmazását a tagállamok területén [504], amely tilalom ugyanazon a napon lépett hatályba Magyarországon is, a Pb-koncentráció jelentős növekedése a jelen vizsgálatba bevontak korával ezen elem az önkéntesek csoportjaiból való mobilizálódására utal.



27. ábra: Anyatej Pb koncentrációjának alakulása az önkéntesek ( $n = 27$  \*) életkorának függvényében

\*A 27 önkéntes egyike 8 héten keresztül hetente egy-egy mintát szolgáltatott. Ebben az esetben csak a minták átlag Pb-koncentrációértékével számoltam.

26. táblázat. A páros  $t$ -próba eredményei anyatejminták As, Cd és Pb koncentrációjának változására ( $n = 27$ ) az önkéntesek életkorának függvényében  $n-2$  szabadságfok és  $p < 0,05$  szignifikanciaszintnél

Paraméter	Elem		
	As	Pb	Cd
$R^2$	0,0074	0,6864	0,0303
$t$	0,4316	7,3975	0,8840
$n-2$	25		
$t_p$	2,06		
$ t  < t_p$	igen	nem	igen
Korreláció	nem	igen	nem

Számítás a  $t = \sqrt{n-2} \frac{r}{\sqrt{1-R^2}}$  egyenlet alapján. Rövidítések:  $r$  = Pearson-féle korrelációs együttható (vö. 27. ábra);  $R^2$  = meghatározási együttható;  $t$  = teszt statisztika,  $t_p$  =  $t$ -eloszlás kritikus értéke.

Ezen önkéntesek körülbelül 20 évesek lehettek, amikor hatályba lépett a kopogásgátló-tartalmú üzemanyagok betiltása. Ily módon ezek az önkéntesek jobban ki voltak téve ólmozott benzinnek a városi területeken, mint a sokkal fiatalabb társaik. Ezen túlmenően a Pb-tartalmú aeroszolrészecskék, valamint a Pb-vízvezetékéből származó csapvíznek való kitettség fokozatos csökkenést mutat az 1970-es évek óta Budapesten [479,505].

A Nemzeti Népegészségügyi Központ által végzett felmérés szerint az 1945 előtt épített budapesti épületekben található háztartásokból vett ivóvizek Pb koncentrációja meghaladhatja a  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -es egészségügyi határértéket [506]. A jelen dolgozatba

bevont önkéntesek közel kétharmada viszonylag korszerű épületben élt a szülést megelőzően és a vizsgálat ideje alatt. Szignifikáns kapcsolatot nem lehetett megállapítani az önkéntesek kora és a megfelelő minták As és Cd koncentrációi között. Lengyelországban az anyatej Pb koncentrációja szignifikánsan korrelált az édesanyák életkorával [499]. Ily módon a minták Pb átlagkoncentrációja az önkéntesek életkorával általában a következőképpen alakult: a 20-25 éves korcsoportnál ( $n = 35$ ),  $4,76 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , a 26-30 éveseknél ( $n = 158$ )  $6,93 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , a 31-35 éveseknél ( $n = 70$ )  $6,22 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  és a 36-40 éveseknél ( $n = 60$ )  $7,41 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Ugyanakkor Cd-hoz köthető hasonló növekedést a fiatalabb anyáknál tapasztaltak, nevezetesen a 20-25 éves korosztálynál [499]. A Pb-összkoncentráció-értékekre általam elvégzett páros  $t$ -próba eredménye összhangban van az előbb említett Pb-vizsgálat eredményeivel.

#### 5.1.7. AZ AS BIOLÓGIAI HOZZÁFÉRHETŐSÉGE KOMPLEMENTER ÉS ALTERNATÍV GYÓGYÁSZATI TERMÉKEKBEN

##### 5.1.7.1. Toxikus és potenciálisan toxikus elemek ájurvédikus készítményekben

Hat különböző, Indiából internetes rendeléssel és egy, Magyarországon vásárolt ájurvédikus termékből Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sn, Ba, Hg és Pb mennyiségi meghatározását végeztem el. E 12 elem közül nyolc, vagyis a Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ba, Hg és Pb mindegyik ájurvédikus készítményben mennyiségileg meghatározható volt. Az elemek koncentrációja széles tartományban ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  -  $\text{mg}/\text{kg}$ ) változott (27. táblázat).

27. táblázat. Toxikus és potenciálisan toxikus elemek koncentrációtartománya a vizsgált ájurvédikus készítményekben

Vizsgált elem	Koncentrációtartomány (mg/kg)	
	minimum	maximum
Cr	0,122	267
Mn	0,086	363
Fe	5,84	4960
Ni	0,034	118
Cu	0,800	39,7
Zn	3,56	224
As	0,081	106000
Cd	0,006	0,71
Sn	0,071	197
Ba	0,154	83,2
Hg	0,004	6330
Pb	1,20	60,9

A két szarvasmarha eredetű kolosztrum elemösszetétele hasonlóan bizonyult. Ezekben a mintákban Cd-ot nem lehetett kimutatni. Mindkét mintában a Zn volt jelen a legnagyobb koncentrációban:  $50,4 \pm 0,3 \text{ mg}/\text{kg}$  a *Colostrovitában* és  $53,5 \pm 0,5 \text{ mg}/\text{kg}$  a *Kudos* kolosztrumban. Az ázsiai gázló és a *Swasari Ras* herbominerális termékekben is a Zn nagyobb koncentrációban fordult elő. A két kolosztrum minta között a legnagyobb különbség, hogy As-t csak nyomokban ( $0,081 \pm 0,029 \text{ mg}/\text{kg}$ ) lehetett a *Kudos* kolosztrumban kimutatni, míg a másik hasonló mintában az As koncentrációja a meghatározási határ alatt volt (28. ábra). A Pb kivételével ( $5,35 \pm 0,08 \text{ mg}/\text{kg}$  a *Kudos* kolosztrumban, illetve  $1,26 \pm 0,02 \text{ mg}/\text{kg}$  a *Colostrovita* termékben), a kolosztrumokra

kapott elemkoncentráció-értékek megnyugtatóak, mivel ezeket a termékeket az immunrendszer erősítésére ajánlják.

Az összes vizsgált elem meghatározható volt az ázsiai gázlóban és a herbominerális készítményekben is. Az ázsiai gázlóban a Mn ( $364 \pm 15$  mg/kg), Fe ( $4,96 \pm 0,18$  g/kg), Cd ( $0,71 \pm 0,02$  mg/kg) és Ba ( $83,2 \pm 1,1$  mg/kg) érte el a legnagyobb koncentrációértéket a vizsgált termékekben. Azonban az As ( $0,41 \pm 0,05$  mg/kg) (28. ábra) és a Hg ( $0,010 \pm 0,001$  mg/kg) koncentrációja ebben a mintában viszonylag kicsi volt. Az As koncentrációja egy másik bemérésből készített mintában körülbelül a kétszerese volt az előző mintához képest ( $0,99$  µg/kg vs.  $0,41$  µg/kg). A többi vizsgált elem koncentrációja ezekben a mintákban viszonylag csekélynek adódott, ami az előállításuk során alkalmazott fázisátalakulással járó (pl. szublimáció) tisztításnak köszönhető.

A Cu, Cd, Sn, Hg és Pb kivételével a két különböző árutételből származó herbominerális termék elemösszetétele meglehetősen hasonlóan mutatkozott. A fent említett elemeknél megfigyelt nagyobb eltéréseket a kisebb koncentrációértékek okozták. A Cu, Cd, Sn, Hg és Pb elemkoncentrációi között rendre 17%, 19%, 59%, 34% és 24%-os különbségeket tapasztaltam. A többi elem esetén ez a különbség <10%.

Az As koncentrációja ( $106 \pm 13$  g/kg) az As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tartalmú készítményben volt a legnagyobb, míg a vizsgált termékek közül Hg-re a cinóbervöröst tartalmazó *sindoorban* a második legnagyobb értéket kaptam ( $1,97 \pm 0,01$  g/kg).

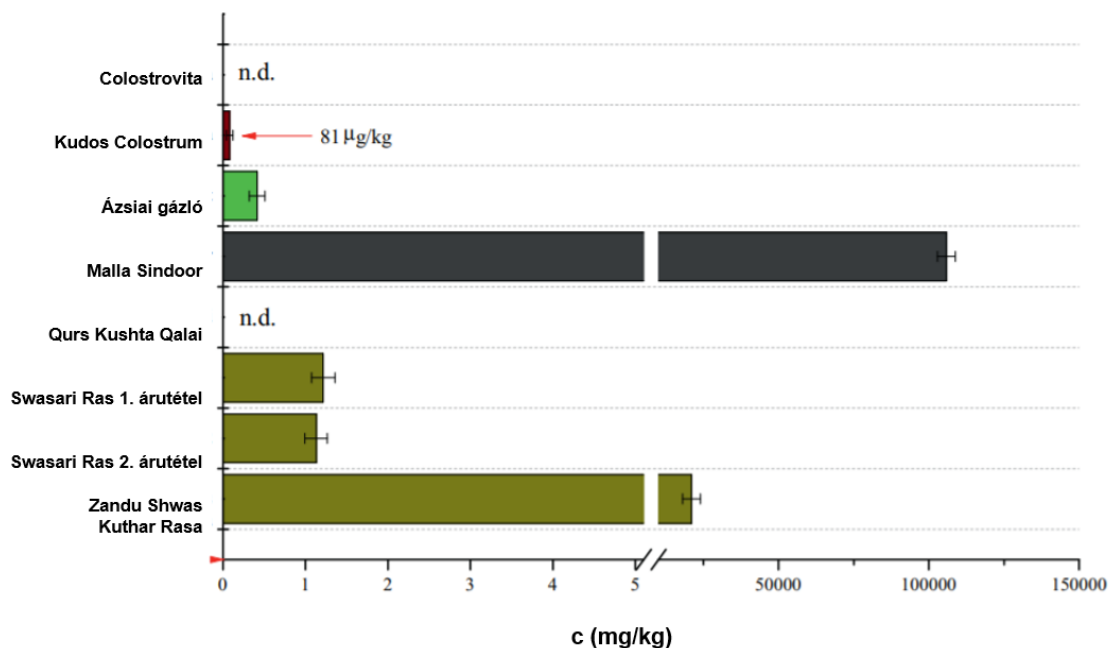
A *Pama Malam* kenőcsöt jelentős As-tartalma miatt, csak EDXRF-méréstechnikával elemeztem. A kenőcs EDXRF-készülékkel felvett spektrumával igazoltam, hogy az As a minta fő komponense (29. ábra).

A *kushta* készítmény fő alkotója az Sn ( $197 \pm 2$  mg/kg). A Cu ( $39,8 \pm 0,8$  mg/kg) és a Pb ( $60,9 \pm 0,7$  mg/kg) kivételével a többi vizsgált elem koncentrációja csekély volt. Arzént nem lehet kimutatni e mintában.

Jelen eredményeket nehéz összehasonlítani szakirodalmi adatokkal az ájurvédikus közlemények széles spektruma miatt. Khandpur és *mtsai*. [507] nyolc, különböző ájurvédikus készítményt vizsgáltak, az As koncentrációjuk 5 és 248 mg/kg között változott (pl. egy olyan termékben is, melyet tizenegy éves lány részére írtak fel napi egyszeri bevittelt javasolva). Az As koncentrációja ájurvédikus kezelés alatt álló betegből vett vérmintában  $0,202$  mg/dm<sup>3</sup>-nek adódott, holott a normál érték általában < $0,06$  µg/dm<sup>3</sup>. Az észlelt akut As mérgezési tünetek a kezelés megszüntetésével enyhültek.

Saper és *mtsai*. 70, bostoni boltokban (USA) [508], illetve 193 interneten beszerezhető [188] ájurvédikus készítményt vizsgáltak röntgenfluoreszcens spektrometriával. A vizsgált 70 mintából Pb, Hg és As 14-ben volt mennyiségileg meghatározható. Ezenkívül a Pb koncentrációja 5 mg/kg és 37 g/kg között változott 13 mintában, míg a Hg-é 28 mg/kg és 10,4 g/kg, az As-é pedig 37 mg/kg és 8,13 g/kg között mindegyik mintában [508].

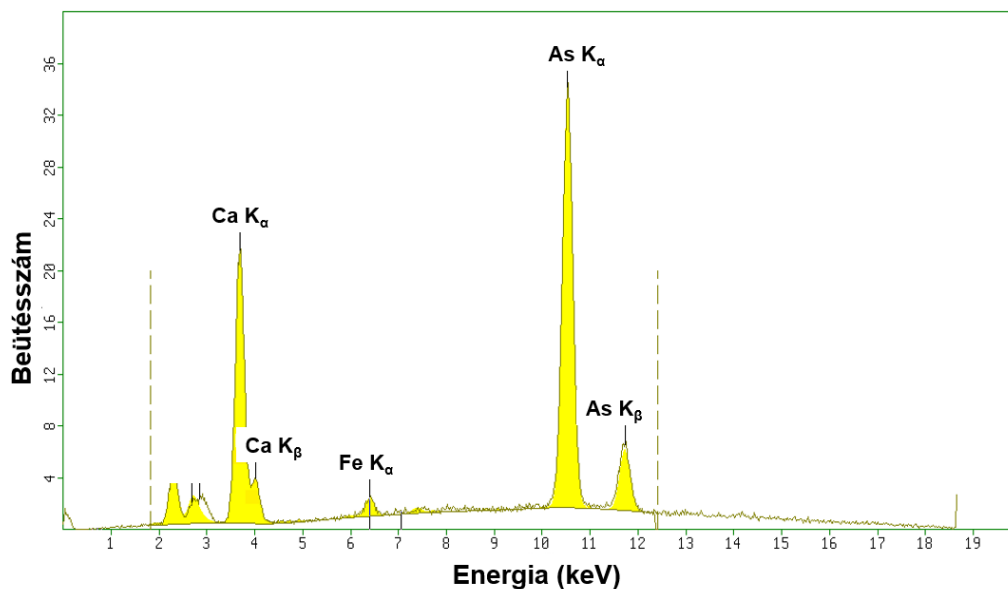
Giacomino és *mtsai*. [509] esszenciális és toxikus elemek koncentrációját határozták meg öt, nagy Hg-tartalmú ájurvédikus készítményben ICP-AES-, illetve Cd-ot és Pb-ot GFAAS-módszerrel MW-mal támogatott savas feltárást követően [509]. Az As, illetve a Hg koncentrációja a mintákban 0,04 és 771 mg/kg, illetve 13,27–28,26 mg/kg között változott. Ájurvédikus termékeket vizsgáltak már egyéb analitikai műszeres méréstechnikákkal is, mint pl. neutronaktivációs analízis [510], voltammetria [511], XRF-spektroszkópia [189,512] vagy ICP-MS [189]. Az XRF előnye, hogy nem destruktív analitikai méréstechnika, noha nem alkalmas nyomelemek meghatározására, míg az ICP-MS rendkívül kis kimutatási határokkal rendelkezik, ugyanakkor beszerzési ára és fenntartási költsége jóval nagyobb, és a minta-előkészítés is lényegesen időigényesebb folyamat.



28. ábra: Az As összkoncentrációja néhány ájurvédikus készítményben

Az adatok szórását három párhuzamos mérésből számoltam (n = 3).

Színkódok: fekete = ásványi; barna = állati; sötét sárga = herbominerális; zöld = növényi készítmény

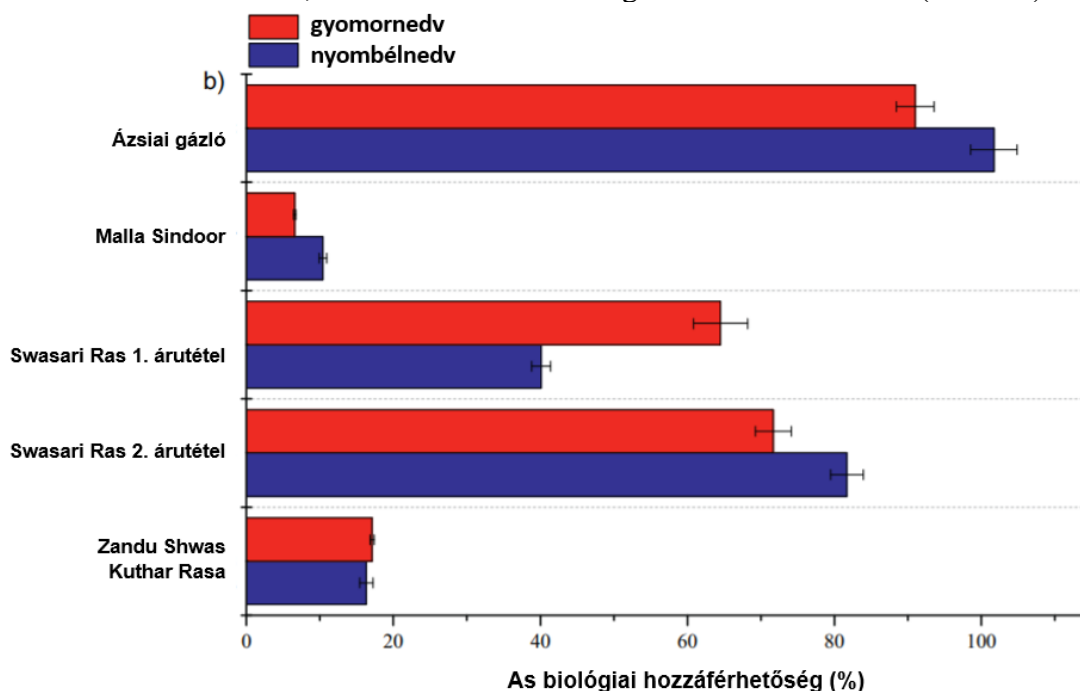


29. ábra: Realgártartalmú ájurvédikus kenőcs röntgenfluoreszcens spektruma

#### 5.1.7.2. Az As biológiai hozzáférhetősége ájurvédikus készítményekben

A beszerzett mintákban megvizsgáltam az As biológiai hozzáférhetőségét is gyomornedvet pepszintartalmú sósavval, valamint nyombélét pH = 6,8 foszfátpuffer-tartalmú pankreatin szuszpenzióval modellezve. E modellfolyadékok összetétele és pH-ja nem befolyásolta jelentősen az extrakciós hatékonyságot (30. ábra). Az ázsiai gázló As-össztartalmát ki lehetett vonni mindkét extraháló szerrel. Az As extrakciós hatékonysága a két különböző árutételből származó termék esetén szintén rendkívül nagy

volt és az eredményekben tapasztalt eltérések  $\pm 5$ –20% között ingadoztak (30. ábra). Arzént az ásványi készítményekből körülbelül 10–20%-os határfokkal lehetett kivonni az  $\text{As}_2\text{O}_3$ -/cinóbervörös-, valamint az  $\alpha$ - $\text{As}_4\text{S}_4$ -/HgS-tartalmú mintákból (30. ábra).



30. ábra: Szintetikus gyomor- és nyombélnedvvel szimulált biológiai hozzáférhetőségi vizsgálattal kapott frakciók As koncentrációja néhány ájurvédikus készítményben  
Az adatok szórását három párhuzamos mérésből számoltam (n = 3).

Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy az  $\text{As}_2\text{O}_3$  és az As-szulfidok (tio)savanhidrid tulajdonságuk következtében nehezen oldódnak sósavban, így oldódásuk csak lúgos közegben várható. Ugyanakkor a nagy As koncentrációjuk miatt az emberi szervezetbe való bevitelük mégis jelentős lehet. Az  $\text{As}_2\text{O}_3$ -/cinóbervörös, valamint az  $\alpha$ - $\text{As}_4\text{S}_4$ -/HgS-tartalmú minták esetében a becsült napi bevitel 11,1–21,4, valamint 6,5–26,2-es faktoriallépéte túl a WHO által javasolt 3,0  $\mu\text{g}$  iAs/TT kg/nap dózist [513] (28. táblázat). Bár ezek a termékek vény nélkül megvásárolhatók, alkalmazásuk rövid időre (1-2 hónap) és szigorú orvosi felügyeletre korlátozódik olyan drasztikus betegségek esetén, mint pl. szifilisz, malária, kolera, asztma és anorexia.

Csak néhány komplex analitikai vizsgálat adatai állnak rendelkezésre ájurvédikus készítményekben előforduló toxikus elemek biológiailag hozzáférhető koncentrációira vonatkozóan [514-516]. Tizenhét, olaszországi gyógyszertárakban és indiai helyi piacokon beszerzett ájurvédikus készítmény gyomor- és nyombélnedvet szimuláló szuszpenziókban végzett inkubálást követően figyelemre méltó oldódást észleltek a vizsgált toxikus elemekre. Így pl. e kétlépcsős vizsgálattal a potenciálisan felszívódó As koncentrációja meghaladta a 24 óra alatt maximálisan megengedett értéket [423,509].

Koch és *mtsai*. [514] CAM-ok elemtartalmát XANES-méréstechnikával jellemezték, fókuszálva az As és Pb biológiai hozzáférhetőségére hasnyálmirigy-, illetve epe kivonatot tartalmazó modellszuszpenziókban végzett inkubálással. Az As meghatározására azonban az ICP-MS-méréstechnika bizonyult alkalmasnak. Érdekes módon az As(III) és a S-atomok közötti erős kovalens kötéssel jellemzett *bhasmak* készítmények megnövelték az As biológiai hozzáférhetőségét. A szerzők ezt a jelenséget az As(III) oxidációjával magyarázták. A keletkezett As(V)-speciészben az S-atomok helyett O-atomok kapcsolódnak az As atomhoz, amit XANES-mérésekkel

igazoltak. Ezenfelül a táplálkozással becsült As-bevitel a biológiailag hozzáférhető As-koncentrációértékek felhasználásával több esetben nagyobb volt, mint a *California Proposition 65* által meghatározott napi tolerálható határérték [517]. Ugyanakkor a biológiai hozzáférhetőség modellezésével meghatározott extrakciós hatékonyság nagy különbségeket eredményezett. Ez rámutat a megfelelő extrakciós módszer megválasztásának fontosságára, ugyanis nem rendelkezünk *in vivo* adatokkal, melyek igazolhatnák a toxikus elemek biológiai hozzáférhetőség értékelésére alkalmazott eljárásokat [515].

28. táblázat. Becsült napi As-bevitel a vizsgált komplementer és alternatív gyógyszerekkel figyelembe véve a napi ajánlott dóziszokat 70 kg-os testtömeggel (TT) számolva

Minta	Extrakciós közeg	napi dózis (g)		becsült napi As-bevitel µg/TT	
		minimum	maximum	minimum	maximum
Ázsiai gázló ( <i>Centella asiatica</i> )	gyomor nyombél	1,00	2,00	0,0135	0,027
				0,0150	0,030
		Összeg:		<b>0,0285</b>	<b>0,057</b>
<i>Malla Sindoor</i>	gyomor nyombél	0,13	0,25	20,4	39,3
				13,0	25,0
		Összeg:		<b>33,4</b>	<b>64,3</b>
<i>Swasari Ras 1.</i> árutétel	gyomor nyombél	1,00	3,00	0,0113	0,0338
				0,0070	0,0209
		Összeg:		<b>0,0183</b>	<b>0,0547</b>
<i>Swasari Ras 2.</i> árutétel	gyomor nyombél	1,00	3,00	0,0131	0,0394
				0,0116	0,0347
		Összeg:		<b>0,0247</b>	<b>0,0641</b>
<i>Zandu Shwas Kuthar Rasa</i>	gyomor nyombél	0,20	0,78	9,6	38,3
				10,0	40,2
		Összeg:		<b>19,6</b>	<b>78,5</b>

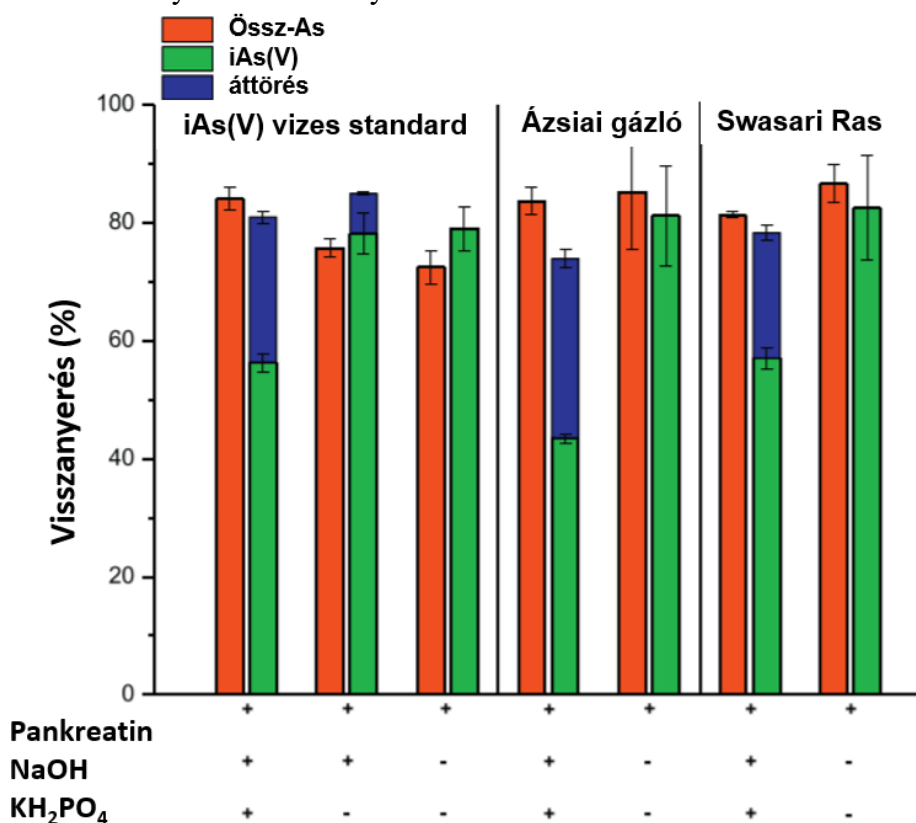
<sup>a</sup> a vizes oldat As-koncentrációján alapuló becslés

Bolan és *mtsai*. [516] As-tartalmú rizs és számos CAM-készítmény, köztük növényi eredetű ájurvédikus termék biológiai hozzáférhetőségét vizsgálták a Tessier és *mtsai*. [518] által talajokra kidolgozott kimerítő, szekvenciális extrakciós módszer, illetve szimulált gyomor- és nyombélnedv alkalmazásával. A biológiailag hozzáférhető As koncentrációja erősen függött az alkalmazott eljárástól. A szerzők rámutattak a megfelelő, univerzális biológiai hozzáférhetőségről információt adó eljárás hiányára is. Ennek ellenére a pankreatin az egyik legkedveltebb vegyület a nyombél nedvének szimulálására [514,519-523]. Így az As összkoncentrációjának kb. 19%-a volt meghatározható a vízdoldható frakcióban, amely a karbonátos frakció eredményével együtt összhangban volt a biológiai hozzáférhetőség százalékos értékével. Azonban azt is megállapították, hogy a táplálékkal naponta bevihető As becsült mennyisége nem jelent egészségügyi kockázatot.

### 5.1.7.3. Arzénspecieszek megkülönböztetése ájurvédikus készítmények nagy foszfáttartalmú biológiailag hozzáférhető frakcióiban

Az As-speciációt a nyombélnedvet szimuláló rendszerben végeztem el két, mérsékelt As-tartalmú ájurvédikus készítmény 150 µg/kg iAs(V)-standardoldattal végzett adalékolásával és a nyombélnedvet szimuláló pH = 6,8 szuszpenzióban végzett inkubálást követően. A legnagyobb mértékű, mintegy 80%-os visszanyerést az iAs(V)-specieszre akkor kaptam, amikor a modelloldat nem tartalmazott foszfátionokat (31. ábra). A NaOH jelenléte sem befolyásolta az iAs(V) visszanyerését. Az As-speciáció biológiailag hozzáférhető frakcióiban nem tartozik a rutin eljárások közé. Eddig elemspeciációt közvetlenül a szilárd halmazállapotú ájurvédikus minták vizsgálatával végeztek el röntgenalapú mérés technikákat alkalmazva (főként XANES, kiterjesztett röntgensugár-abszorpció finomszerkezet, EXAFS) a készítmények nagy toxikus elem koncentrációja miatt [514-516]. Így pl. egy másik vizsgálatban EXAFS-t alkalmaztak szilárd halmazállapotú CAM-okhoz [516]. Gyógynövénykészítményekben az uralkodó As-specieszek szerves jellegűek voltak, míg ásványi anyag tartalmú ájurvédikus termékekben az As szerves formában fordul elő.

Az iAs(III) oxidációját figyeltem meg az optimális SPE-körülményeket alkalmazva a két, nagy As-tartalommal rendelkező ájurvédikus (herbo)minerális készítmény vizsgálata során. Így a biológiai hozzáférhető frakciókban az iAs(III) 6,3%-a oxidálódott az As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- és cinóbervörös-tartalmú mintában, míg a realgárt és HgS-ot tartalmazó készítményben ez az arány 33% volt.



31. ábra: Össz-As és arzenát [iAs(V)] visszanyerési határfoka ioncserés szilárd fázisú patronokon a 150 µg/dm<sup>3</sup> iAs(V)-standardoldat, 150 µg/dm<sup>3</sup> iAs(V)-standardoldattal adalékolott két, ájurvédikus készítmény vizsgálatával, nyombélnedvet szimuláló közegben inkubálva

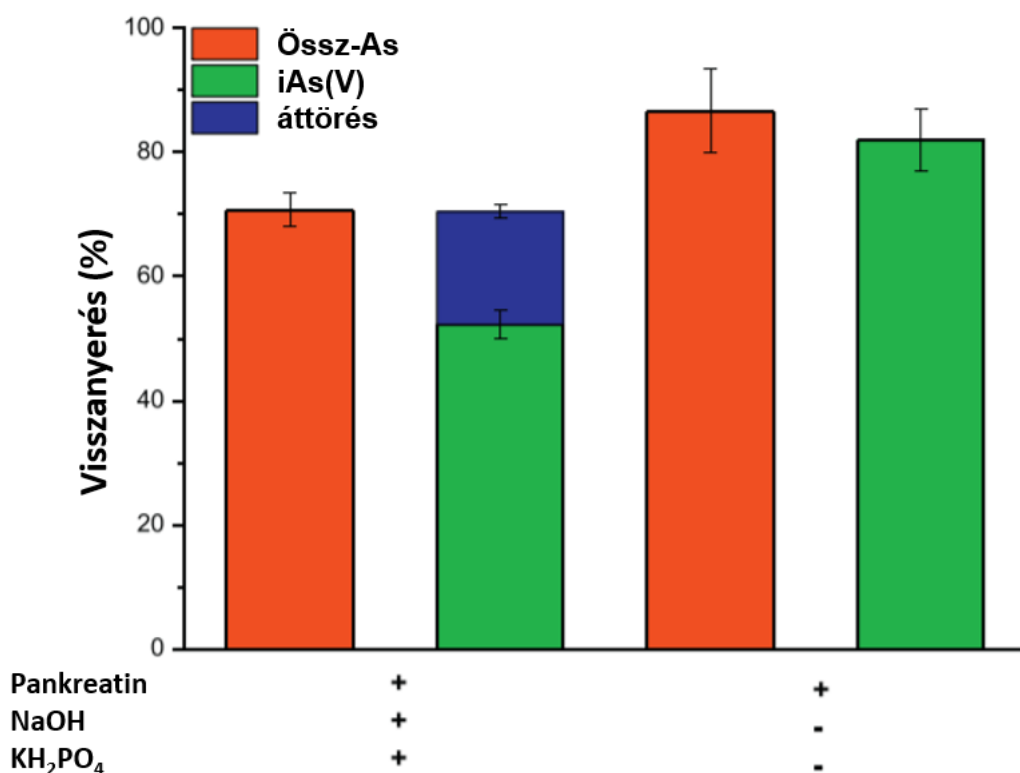
Az adatok szórását három párhuzamos mérésből számoltam (n = 3). A plusz- és mínuszjelekkel a szimulált nyombélrendszer egyes összetevőinek jelenlétét és/vagy hiányát jelöltem.



5.1.7.4. *Acidum arsenicosum anhydricum* homeopátiás szer vizsgálata

Összehasonlítás céljából egy, fehér As-ből kilenc lépésben  $10^{18}$ -szorosára hígított főként szacharózt és laktózt tartalmazó homeopátiás gyógyszert is vizsgáltam. A homeopátiás termék As koncentrációja a minta-előkészítés során bevitt As-szennyeződést tükrözi, ezért a termék vizes oldatát vizsgáltam, kihasználva a termék jó vízdoldhatóságát. Kimutattam, hogy az As összkoncentrációja a különböző árutételekben  $83,4 \mu\text{g/kg}$  -  $147 \mu\text{g/kg}$  tartományban volt. Így az öt különböző árutételből származott termék As átlagkoncentrációja  $106 \pm 33 \mu\text{g/kg}$  értékkel jellemezhető.

Az  $\text{iAs(V)}$  koncentrációja a vizsgált homeopátiás szerben  $16,3$  és  $28,1 \mu\text{g/kg}$ , míg az  $\text{iAs(III)}$ -speciesszé  $58,8$  és  $119 \mu\text{g/kg}$  közötti tartományban változott. Az  $1 \mu\text{g/dm}^3$   $\text{iAs(V)}$ -standardoldattal adalékolt, majd SAX-SPE-nak alávetett minták össz-As, illetve  $\text{iAs(V)}$  visszanyerése  $97,0\% \pm 7,8\%$ , illetve  $95,2\% \pm 3,1\%$ -nak adódott. A  $10 \mu\text{g/dm}^3$   $\text{iAs(V)}$ -speciesszel adalékolt homeopátiás terméket a nyombelet modellező szuszpenzióban inkubálva foszfátionok hozzáadása nélkül, az össz-As és  $\text{iAs(V)}$  visszanyerése rendre mintegy  $90\%$ , illetve  $80\%$  volt (32. ábra).



32. ábra: Össz-As és  $\text{iAs(V)}$  visszanyerési hatásfoka ioncserés szilárd fázisú patronokon  $10 \mu\text{g/dm}^3$  arzenát [ $\text{iAs(V)}$ ]-standardoldattal adalékolt homeopátiás szerre nyombélrendszer szimuláló közegben inkubálva

Az adatok szórását három párhuzamos mérésből számoltam ( $n = 3$ ). A plusz- és mínuszjelekkel a szimulált nyombélrendszer egyik összetevőjének jelenlétét és/vagy hiányát jelöltem.

## 5.1.8. KÖVETKEZTETÉSEK

A növényi eredetű ioncserélők a bennük található karboxil- és hidroxilcsoportoknak köszönhetően kationcserélők, ezért arzenátionok megkötésére nem alkalmasak, ezért kulcsfontosságú az emberi egészségre kockázatot nem jelentő olcsó nyersanyagokat alkalmazó As-t immobilizáló alternatív technológiák kidolgozása. Ebből a szempontból

a biohulladékok közül a földimogyoróhéj ígéretesnek bizonyult tömény kénsavval AC-vé történő átalakítás után. A mechanikai stabilitás és az adszorpció növelése szempontjából célszerű szilikáttartalmú anyagot az elszenesítés után alkalmazni az As *in vitro* stabilizálására kis szerves anyagtartalmú és iAs(V)-speciesszel kis mértékben szennyezett savas homokos, talajok esetén. Bár a Florisil® általános kromatográfiás adszorbens, az alkalmazott AC-k előállítási költségeit alacsonyan tartottam, mivel az energiaigényes pirolízist az elszenesítési eljárás során nem alkalmaztam.

Az As ivóvízből történő eltávolítását célzó végleges megoldás hiányában fontos megbecsülni a lakosság kitettségét a kiterjedt természetes As-szennyezéssel rendelkező területeken. Vizekben előforduló As-specieszek helyszíni elválasztása erős anioncserélő SPE-vel könnyedén megoldható pH<9-ig magasabb hőmérsékletű vagy nagyobb sótartalmú mátrixokból megfelelő dúsítás és/vagy hígítást alkalmazva, amelyet a savval tartósított minták laboratóriumban történő elemzése követ. A GFAAS-alapú mérés technikák ajánlhatók rutinszerű mérésekhez. A TXRF-spektrometria számos egyéb nyomelem egyidejű meghatározását teszi egyszerűen lehetővé ivóvizekben. Hazánkban az As-re nézve kifogásolható vízminőségű településeken európai uniós forrásokból új kutak fúrásával és új vízművek létesítésével 2017 óta sikerült jelentősen visszaszorítani a lakosság As-nek való kitettségét.

Az SR-TXRF megfelelő érzékenységet biztosít a kis térfogatú mintákban nyomnyi As XANES-mérés technikával végzett speciációjára 30  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  koncentrációsztig. A vékonyrétegen végzett vizsgálatok esetén az OPLC – TXRF-módszer reprodukálható működési feltételeket biztosít, aminek következtében gyorsabb az elválasztás, de jobb csúcsefelbontás érhető el. A kidolgozott lézeralblációs vékonyrétegekromatográfiás eljárás alkalmas biológiai minták szűrővizsgálatára. A rizsvizsgálatoknál célszerű ügyelni a rizsétel elkészítését szimuláló konyhatechnológiai folyamatokra. Ilyen pl. a rizs bő vízben való mosása és főzése. Eredményeim szerint ilyen módon jelentős mennyiségű toxikus elem (pl. As és Cd) távolítható el. Így a változatos étrend mellett, nehézfémekkel és más toxikus elemekkel szennyezett térségekben azokat a rizségeket lenne célszerű előnyben részesíteni, amelyek elkészítéséhez nagy mennyiségű víz szükséges, a használt vizet pedig el kellene önteni. Egy friss tanulmány szerint a Világ egyéb részein (pl. Nyugat-Bengália) még mindig jelentős erőfeszítéseket fejtenek ki vizek As szennyezésének csökkentését célzó intervenciók eljárásainak kidolgozására [524]. Napjainkban is sok összefoglaló tanulmány foglalkozik a táplálékkal bevitt As által okozott egészségügyi kockázatok becslésével [525,526], illetve As-speciációs módszerek kidolgozásával [527]. Vizeink As szennyezésének csökkentését illetően a jövőben is sok kérdés marad még megválaszolatlanul.

Referált folyóiratban 30 évvel ezelőtt számoltak utoljára be hazánkban anyatejekre vonatkozó toxikus elemvizsgálatok eredményeiről. Az idősebb anyák újszülöttjei az anyatejben meghatározott nagyobb Pb-koncentráció miatt sebezhetőbbnek bizonyulnak, annak ellenére, hogy az EU-ban az ólmozott benzint mintegy 20 éve vonták ki a forgalomból és a Pb-vízvezetékek és szerelvények alkalmazása is fokozatosan megszűnt, de ezen felül jelenleg az újszülöttek kizárólagos szoptatással történő táplálása nem utal semmilyen egyéb egészségügyi kockázatra hazánkban.

Ájurvédikus készítmények biológiailag hozzáférhető frakcióiból becsült As-bevitel egészségi kockázatot jelent. Ha a közegészségügyben dolgozók a betegekkel való viszonyukban empatikusabbak lennének, illetve, ha a mai társadalom egy jelentős része nem utasítaná el a természettudományos kutatások eredményeit, nem merülne fel igény ilyen kétes minőségű szerekre. Egy, nemrég napvilágot látott összefoglaló dolgozatban [528] rávilágítottak arra, hogy szükséges lenne i) a toxikus elemek CAM-készítményekbe

történő beviteli mechanizmusok felderítésére, ii) ezen elemek és különösképpen metabolitjaik biogeokémiai ciklusainak ismeretére; iii) megfelelő speciációs módszerek kidolgozására toxikus elemek *in vitro* biológiai hozzáférhetőségének tanulmányozására; és iv) klinikai vizsgálatok végrehajtására és szigorúbb jogszabályok kidolgozására. Az eddigi gyakorlatnak megfelelően a toxikus elemeket nagy koncentrációban tartalmazó ájurvédikus készítmények speciációját közvetlenül szilárd halmazállapotban röntgenalapú analitikai mérés technikákkal (XANES, EXAFS) végzik el. Noha a röntgenalapú mérés technikák sikere vitathatatlan, pontosabb információt lehetne kapni megfelelő *in vitro* eljárások alkalmazásával biológiai hozzáférhetőség vizsgálatára, azonban az extrém pH és a bonyolult minta/extraháló mátrix továbbra is kihívásokat jelentenek.

## 5.2. TOXIKUS ÉS POTENCIÁLISAN TOXIKUS ELEMÉK NÖVÉNYI HOZZÁFÉRHETŐSÉG VIZSGÁLATA

### 5.2.1. NÖVÉNYI HOZZÁFÉRHETŐSÉG MODELLEZÉSE TOXIKUS FÉMEKKEL SZENNYEZETT TALAJOKBAN

A talajokban előforduló toxikus elemek növényi hozzáférhetőségének szimulálására egyetlen kivonószer alkalmazása lenne ideális. Lakanen és Erviö az  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  EDTA és  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  ammónium-acetát (pH = 4,65) elegy alkalmazását javasolta [242]. Mindkét anion komplexképző ligandum, de főleg az EDTA számos kationnal nagy stabilitású kelátkomplexet képez [243]. Ugyanakkor pl. a Cr(III)-EDTA vagy Al(III)-EDTA képződése kinetikailag gátolt. Ezenfelül a Cr(VI) oxoanion [243]. Az EDTA más fémionok komplexálásával közvetett módon felszabadíthatja az inert elemet. Az EDTA nem képes koordinációs vegyületet képezni az iAs specieszeivel – pl. iAs(III) és iAs(V) – sem, viszont stabil komplexet képez Fe(III)-ionnal, amely szabályozza az As hozzáférhetőségét a talajban [12]. Így az EDTA-t alkalmazó Lakanen – Erviö-féle kioldási vizsgálat közvetett információt adhat bizonyos specieszek – pl. iCr(III) és iAs(V) – növények általi hozzáférhetőségét illetően. Mivel a magasabb rendű növények a gyökér felületének savanyítását követő  $\text{H}^+$  által közvetített redukcióval képesek tápanyagfelvételre (pl. Fe), észszerűnek tűnik a hidroxil-aminos extrakciót is növényi hozzáférhetőség becslésére alkalmazni. E redukálószer pl. felszabadítja az Fe(III)/Mn(IV)-tartalmú amorf ásványokhoz kötődő iCr(III)- és iAs(V)-specieszeket. Növényi adalékanyagok (lignit, földimogyoróhéjból készített AC) jelenlétében iCr(III)- vagy iAs(V)-speciesszel szennyezett talajjal végzett inkubációs kísérletekkel igazoltam, hogy a Cr és As százalékos eloszlása az EDTA- és hidroxil-amin extraktumokban hasonlóan adódott, egyes esetben az EDTA-frakciókban az As részaránya mintegy 30%-kal nagyobb lett, mint a megfelelő hidroxil-aminos frakciókban [SK1,SK2]. Mivel a hidroxil-aminos redukció a BCR-féle szekvenciális extrakciós eljárás második lépése, a vízoldható és karbonátos frakcióhoz kötött elemek mennyiségének kivonása miatt fennáll a lehetőség, hogy nem szolgáltat pontos információval a fémion növényi hozzáférhetőségét illetően. Így a toxikus alkotók növényi hozzáférhetőségét célszerűbb növényekkel végezni, ami egyúttal lehetőséget ad a vizsgálatokhoz kiválasztott növény fitoremediációs potenciáljának becslésére is. A Kínában őshonos As-hiperakkumuláló (>20 g As/kg DM) páfrány (*Pteris Vittata* L.) [109,110] alkalmas As-nel szennyezett talajok kármentesítésére. A növényekkel különböző talajokon végzett fitoremediációs kísérletek eredményeit azonban nehéz összehasonlítani főleg a mátrix komplex összetétele miatt. A tápoldatos növénynevelés alkalmazásával nemcsak a növények nevelési és kezelési idejét lehet csökkenteni, hanem a kísérlet végrehajtásához szükséges

kontrollált körülményeket is könnyedén biztosítani lehet. Felmerül például a növény fejlődéséhez elengedhetetlen Fe-ellátottság kérdésköre a toxikus elemek (pl. nehézfémek) jelenlétében, amit sokszor figyelmen kívül hagynak, ezért célszerű ezt a kérdéskört behatóan vizsgálni.

## 5.2.2. NEHÉZFÉMFELVÉTEL, -SZÁLLÍTÁS ÉS A NÖVÉNYI VASELLÁTOTTSAG KÉRDÉSKÖRE

### 5.2.2.1. Vasellátottság uborkanövényekben és nyárfákban

Első lépésben a biomassa tömegének alakulását vizsgáltam. A  $10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  koncentrációjú Pb(II)- vagy Ni(II)-ion tartalmú tápoldatokban nevelt uborkanövények leveleinek száma és a gyökereinek tömege a kontrollnövényekéhez hasonló volt függetlenül az alkalmazott Fe-(III)-vegyülettől (29. táblázat). A Cd(II)-ionokkal kezelt növények esetében a tápoldatokhoz alkalmazott Fe(III)-formától függetlenül mintegy 80%-os szárazanyag-csökkenést állapítottam meg, ami a Cd jelentős növekedésgátló hatását igazolja. A növényi részek tömegcsökkenéséhez súlyos levélklorózis is társult, továbbá a levél szélein nekrozis lépett fel. A Cd(II)-ionokkal kezelt növényeknél a teljes kísérlet alatt csak 5–6 levél fejlődött ki. Amikor Fe(III)-citrát formában biztosítottam az Fe-t, Pb(II)- és Ni(II)-ionokkal kezelt növények szárazanyag tömege körülbelül 12%-kal csökkent a kontrollnövényekéhez képest. Az Ni(II)-ion + Fe(III)-EDTA-kezelés esetén a növények össztömege körülbelül 23%-kal csökkent a kontrollcsoportéhoz képest. Amikor az Fe(III)-EDTA-hoz Pb(II)-iont adtam, a növények össztömege gyakorlatilag megegyezett a kontrollnövények tömegével.

29. táblázat. Egyenként  $10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , Cd(II)-, Ni(II)-, Pb(II)-ionokat és a nehézfémionokkal azonos koncentrációban Fe(III)-citrátot tartalmazó tápoldatokban nevelt uborkanövények szárazanyag tömege (DM)

Szárazanyag-tömeg, DM (g $\pm$ SD)					
+Fe(III)-citrát			+Fe(III)-EDTA		
Kezelés	Uborka	Nyárfa	Kezelés	Uborka	Nyárfa
kontroll	2,5 $\pm$ 0,2 <sup>a</sup>	7,0 $\pm$ 1,2 <sup>a</sup>	kontroll	2,7 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>	6,3 $\pm$ 0,7 <sup>b</sup>
+Cd(II)	0,4 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>	5,0 $\pm$ 1,0 <sup>a</sup>	+Cd(II)	0,6 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>	4,2 $\pm$ 0,9 <sup>a</sup>
+Ni(II)	2,25 $\pm$ 0,01 <sup>c</sup>	6,6 $\pm$ 0,9 <sup>a</sup>	+Ni(II)	2,1 $\pm$ 0,2 <sup>c</sup>	5,3 $\pm$ 0,4 <sup>a</sup>
+Pb(II)	2,2 $\pm$ 0,1 <sup>c</sup>	6,5 $\pm$ 1,1 <sup>a</sup>	+Pb(II)	2,8 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>	5,0 $\pm$ 0,5 <sup>a</sup>

A betűkkel ellátott adatok szignifikánsan eltérnek egymástól  $p < 0,05$  szignifikancia szintnél az ANOVA Tukey- Kramer *post-hoc* elemzés szerint; SD = szórás (n = 3)

Függetlenül az Fe(III)-ellátástól a 4 vagy 5 leveles mikropropagált nyárfa körülbelül még hat új levelet hajtott a nevelési időszak alatt, miközben Cd(II)-, Pb(II)- vagy Ni(II)-ionnal és két különböző Fe(III)-kelátkompleksszel kezelttem 1 : 1 mólarányban. Az Fe(III)-EDTA-kezelés esetén a kontroll és a Pb(II)-iont tartalmazó tápoldatban nevelt nyárfák hét levelet hajtottak, ugyanakkor a biomasszatermelés jelentős stimulációját vagy csökkenését a nehézfémkezelésekkor nem figyeltem meg. A levelek alakja egyik kezelés során nem változott, míg a felső levelek klorofilltartalma szemmel láthatólag csak a kombinált Fe(III)-citrát és Cd(II)-ion kezelés során csökkent. Az Fe(III)-citrátban nevelt növények teljes DM-e 10–30%-kal nagyobb volt, mint az Fe(III)-EDTA-t tartalmazó tápoldatban nevelt növényekénél (29. táblázat). A kontrollnövények DM-éhez viszonyítva 6–30%-os csökkenést állapítottam meg az Ni(II)- és a Pb(II)-ionnak kitett növények teljes tömegére függetlenül az Fe(III)-ellátás típusától. A Cd(II)-kezelés mindkét Fe(III)-vegyületnél mintegy 30%-kal csökkentette a növény teljes DM-ét.

Nagyobb mértékű Fe-felhalmozódást tapasztaltam uborkanövényekben, amikor Fe(III)-citrátot alkalmaztam, mint amikor a nagyon stabil Fe(III)-EDTA-t mind a nehézfémionokkal kezelt, mind a kontrollnövények esetében (30. táblázat). Amikor az EDTA-val szintén stabil komplexeket képző Ni(II)- és Pb(II)-ionokat adagoltam az Fe(III)-EDTA-t tartalmazó tápoldatokhoz azonos koncentrációban, az Fe-felhalmozódás nagyjából megkétszereződött a kontrollnövényekhez képest. A fokozott Fe-felvétel ellenére a vas a gyökerekben maradt (33. ábra). A Cd-kezelés kivételével azonban a szállított Fe mennyisége hasonló volt függetlenül a tápoldatos kísérletekhez használt Fe(III)-kelátor minőségétől (30. táblázat). Az Fe-eloszlás a nevelt nyárfákban a tápoldatban alkalmazott Fe(III)-kelát függvényében a 34. ábrán látható. Általában az Fe(III)-EDTA csökkentette a gyökérben felhalmozódott Fe mennyiségét, miközben megnövelte az Fe felhalmozódását a levelekben. A kontrollnövényekben az Fe az új levelekbe szállítódott, mennyisége a hajtások felé fokozatosan növekedett függetlenül az alkalmazott Fe(III)-keláttól. Az Ni és a Pb okozta a legnagyobb Fe-felhalmozódást a szár közepén növekvő levelekben. A Cd esetében az Fe eloszlása mindkét Fe(III)-kelát esetén meglehetősen egyenletesnek mutatkozott, kivéve a kezelés megkezdése utáni +2 levelekben, ahol az Fe-felhalmozódás több mint kétszerese volt a szomszédos levelekhez képest, de csak az Fe(III)-EDTA esetén.

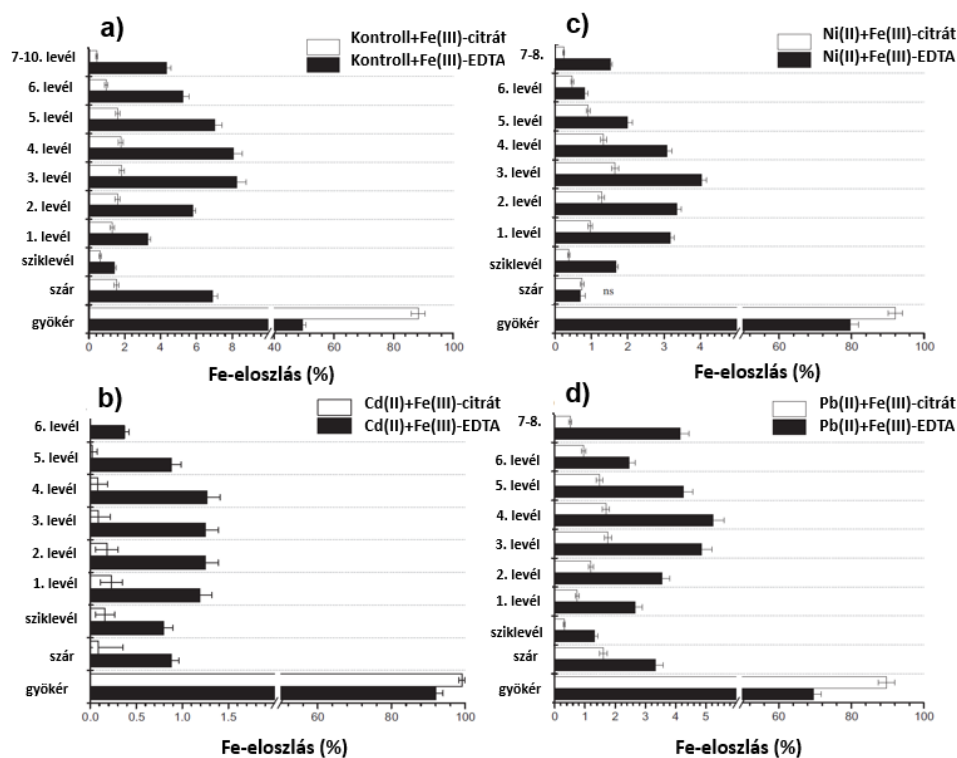
A nehézfémkezelések nem gátolták a nyárfák Fe felvételét. A kombinált Fe(III)-citrát és Ni(II)-kezelést kivéve a többi nehézfémrel kezelt nyárfákban az összes Fe-felvétel növekedett a kontrollnövényekhez képest (30. táblázat). Ezen túlmenően az összes kezelést figyelembe véve, az Fe-felvétel az Fe(III)-citrát esetén 2–7-szer nagyobbak adódott, mint az Fe(III)-EDTA-kezeléseknél. Az Fe-koncentráció a hajtásban minden esetben jóval kisebb volt, mint a gyökérben. A Cd 50%-kal csökkentette az Fe transzlokációját Fe(III)-EDTA, illetve 43%-kal Fe(III)-citrát esetén a kontrollnövényekhez képest. Ugyanakkor az Ni jelentősen, 90%-kal növelte az Fe-szállítást Fe(III)-EDTA jelenlétében, és 257%-kal, amikor a tápoldat Fe(III)-citrátot tartalmazott. A Pb 71%-kal növelte az Fe transzportját, amikor a növények Fe ellátását Fe(III)-citráttal biztosítottam, és nem befolyásolta az Fe-szállítást az Fe(III)-EDTA kezelésnél (34. ábra).

30. táblázat. Egyenként 10  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  Cd(II)-, Ni(II)- vagy Pb(II)-ionokat és a nehézfémionokkal azonos koncentrációban Fe(III)-citrátot vagy Fe(III)-EDTA-t tartalmazó tápoldatokban nevelt uborkanövények és nyárfák által akkumulált Fe mennyisége

	Fe ( $\mu\text{mol}/\text{g DM} \pm \text{SD}$ )			
	Összesen		Hajtás	
	Uborka	Nyárfa	Uborka	Nyárfa
	+Fe(III)-citrát			
kontroll	12,0 $\pm$ 0,7 <sup>a</sup>	12,4 $\pm$ 1,2 <sup>a</sup>	1,5 $\pm$ 0,2 <sup>a</sup>	0,7 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>
+Cd(II)	61,5 $\pm$ 4,1 <sup>b</sup>	30,4 $\pm$ 6,2 <sup>c</sup>	0,5 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>	0,4 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>
+Ni(II)	12,1 $\pm$ 0,6 <sup>a</sup>	11,9 $\pm$ 1,1 <sup>a</sup>	0,9 $\pm$ 0,1 <sup>c</sup>	2,5 $\pm$ 0,2 <sup>d</sup>
+Pb(II)	12,6 $\pm$ 0,5 <sup>a</sup>	18,6 $\pm$ 1,7 <sup>b</sup>	1,3 $\pm$ 0,1 <sup>d</sup>	1,2 $\pm$ 0,1 <sup>c</sup>
	+Fe(III)-EDTA			
kontroll	2,5 $\pm$ 0,2 <sup>a</sup>	2,7 $\pm$ 0,2 <sup>a</sup>	1,4 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>	1,0 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>
+Cd(II)	4,1 $\pm$ 0,6 <sup>b</sup>	9,3 $\pm$ 1,2 <sup>d</sup>	0,7 $\pm$ 0,2 <sup>b</sup>	0,5 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>
+Ni(II)	5,2 $\pm$ 0,4 <sup>c</sup>	7,0 $\pm$ 0,8 <sup>c</sup>	1,4 $\pm$ 0,1 <sup>c</sup>	1,9 $\pm$ 0,2 <sup>c</sup>
+Pb(II)	4,3 $\pm$ 0,5 <sup>b</sup>	4,6 $\pm$ 0,3 <sup>b</sup>	1,1 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>	1,2 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>

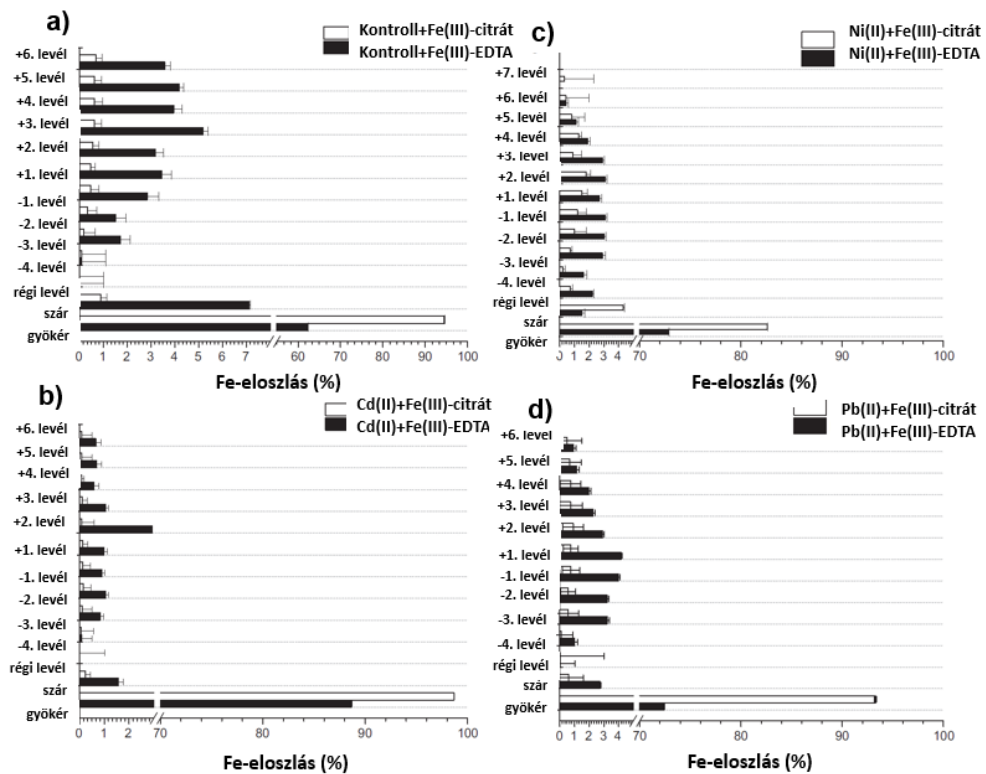
A betűkkel ellátott adatok szignifikánsan eltérnek egymástól  $p < 0,05$  szignifikancia szintnél az ANOVA Tukey-Kramer *post-hoc* elemzés szerint; DM= szárazanyag-tömeg; SD=szórás (n=3)

Mindkét növény az I. stratégiájú növények csoportjába tartozik, ami azt jelenti, hogy az Fe(III) Fe(II)-vé redukálódik még a felvétele előtt [529]. Megállapítottam azonban, hogy a Cd(II)- és Pb(II)-kezelések kivételével az Fe összmenyisége mindkét növényben nagyon hasonló volt, amikor az Fe-ellátást Fe(III)-citráttal biztosítottam (30. táblázat). A Cd(II)-kezelés esetében megfigyelt rendellenesség magyarázata az, hogy ez az elem jelentősen zavarja az egyéb fémionok felvételét, és akadályozza a fémek szállítását a hajtásba [530]. A kontroll uborkanövényekben és nyárfákban az Fe(III)-citrátból vagy az Fe(III)-EDTA-ból történő Fe-felvétel nagyon hasonló volt. Az Fe a nyárfákban hasonló eloszlást mutatott mindkét növény esetén. Az Fe(III)-citráttal ellátott növények Fe-össztartalma ( $\mu\text{mol}/\text{növény}$ ) hasonló volt a kontroll és a nehézfémekkel szennyezett növényekben még a Cd(II)-ionokkal kezelt növényekben is. Tudomásom szerint erről az eredményről eddig egyetlen kutatócsoport sem számolt be. Hasonló mennyiségű Fe szállítódott a gyökérből a hajtás felé [kivéve a Cd(II)-ionnal szennyezett növények esetében] igazolva, hogy az Fe felvétele, tárolása és szállítása az uborkanövényekben szigorúan szabályozott folyamatok.



33. ábra: A vas növényen belüli eloszlása kontroll (a), valamint egyenként  $10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  Cd(II)- (b), Ni(II)- (c), Pb(II)-ionokat (d) és a nehézfémionokkal azonos koncentrációban Fe(III)-citrátot vagy Fe(III)-EDTA-t tartalmazó tápoldatokban nevelt uborkanövényekben

SD = szórás ( $n = 3$ ). Az Fe(III)-EDTA-s és Fe(III)-citrátos kezelés különbségeit  $t$ -próbával határoztam meg. Mindegyik, nem *ns* jelöléssel ellátott adatpár szignifikánsan különbözött  $p < 0,05$  szignifikancia szintnél.



34. ábra: Vaseloszlás kontroll (a), valamint egyenként  $10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  Cd(II)- (b), Ni(II)- (c) és Pb(II)-ionnal (d) és a nehézfémionokkal azonos koncentrációban Fe(III)-citrátot vagy Fe(III)-EDTA-t tartalmazó tápoldatban nevelt nyárfanövényekben  
RSD = százalékos szórás (n = 3)

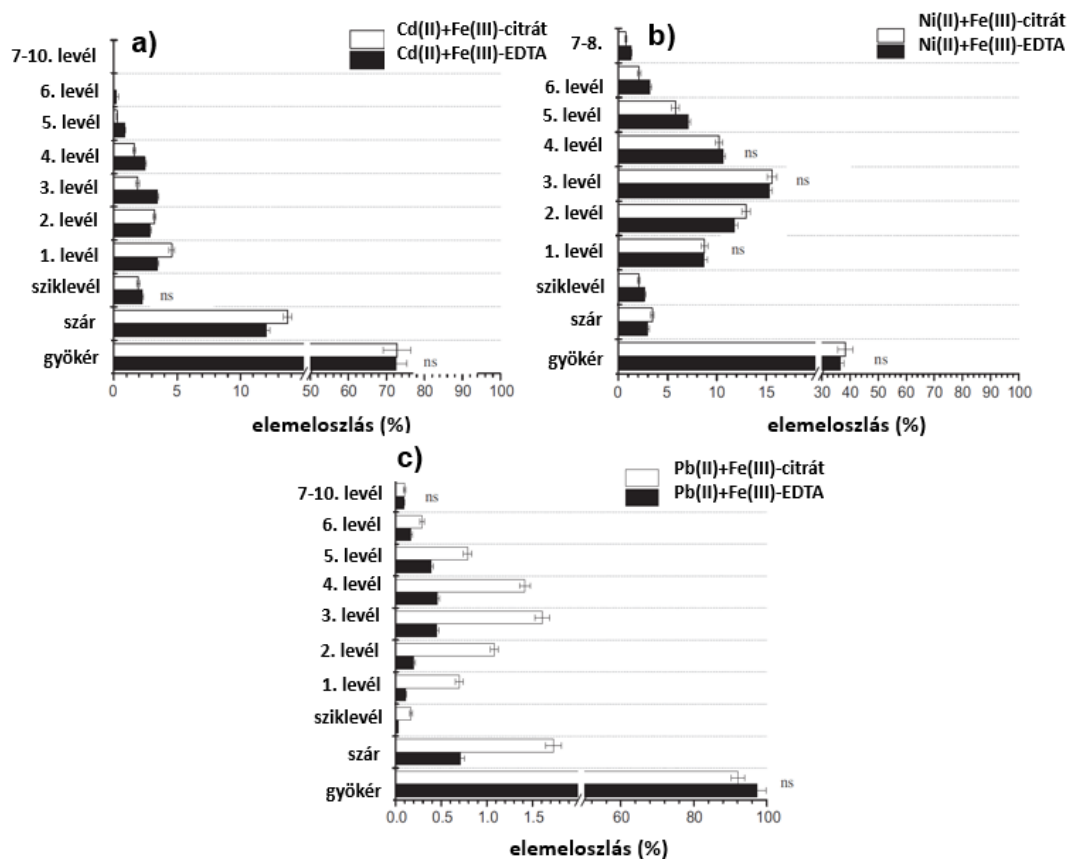
Az Fe eloszlása azonban növényfiziológiai tényezőktől is függ, amelyeket az alkalmazott nehézfémek befolyásolhatják. Ismeretes, hogy az általam vizsgált nehézfémionok egyike sem befolyásolja a gyökér vaskelát-reduktázát megfelelő Fe-ellátottságnál. Ezekben a növényekben az Fe(II)-felvételért felelős transzporterfehérjék tartalmazhatnak Cd-t [215], de Pb-t és Ni-t nem. Az Fe(III)-citrát esetén a ligandum rosszabb Fe-megkötő képessége miatt, a sok Fe elfedheti az eloszlásban jelentkező különbségeket. Miután az Fe(II)-ion felszabadul a FRO2 enzimből, Cd(II)-ionnal versenyezhet a transzporterekért, ami magyarázza ezekben a növényekben az Fe kisebb felhalmozódási szintjét (30. táblázat). Az Ni mikrotápanyag, amelynek transzportrendszere eltér az Fe-től, bár a pontos felvételi mechanizmusa máig ismeretlen [530]. A Pb toxikus elem, és ionjának méretéből kifolyólag transzporterekért nem versenyez. Ugyanakkor a Pb és az Ni egyaránt stabilabb komplexet képez az EDTA-val, mint az Fe(II), ami fokozza az Fe(II) felvételét vagy immobilizálását az apoplasztban, és Fe-lerakódás képződéséhez vezethet oxidációja után. Az Fe(III) fémhidroxidként történő kiválása a gyökér apoplasztjában előnyös lehet a jelentős Fe redukációs képességgel rendelkező Fe-hiányos növényekben, ami az Fe(II) felhalmozódásához és oxidációjához vezet növekvő pH-értékeken. Az Fe transzlokációja során a Cd gátolja az FRD3 citrateffluxert [530].

#### 5.2.2.2. Nehézfémfelvétel és -szállítás uborkanövényekben és nyárfában

A vizsgált nehézfémek koncentrációjának eloszlása az uborkanövények különböző részeiben (gyökér, szár, sziklevelel és levelek) Fe(III)-citrát és Fe(III)-EDTA alkalmazása esetén nagyon hasonló volt (35. ábra). Függetlenül az alkalmazott Fe(III)-ellátottságtól a

vizsgált nehézfémek felhalmozódásának mértéke ( $\mu\text{mol}/\text{növény}$ ) a következőképpen alakult:  $\text{Cd} < \text{Ni} < \text{Pb}$ . A vizsgált nehézfémek mobilitása a növényekben a gyökértől a hajtás felé a következő sorrend szerint alakult:  $\text{Pb} < \text{Cd} < \text{Ni}$  (35. ábra). Mindkét  $\text{Fe(III)}$ -ellátottságnál a  $\text{Pb}$  nagy része a gyökérzetben halmozódott fel (35. ábra). A  $\text{Cd}$  esetében mérsékelt felhalmozódását figyeltem meg a növények szárában, míg az  $\text{Ni}$  jelentős mennyiségben volt meghatározható a levelekben (35. ábra).

A vizsgált nehézfémek felhalmozódása nyárfában az  $\text{Ni} < \text{Cd} < \text{Pb}$  sorrendnek felelt meg az  $\text{Fe(III)}$ -citrátos kezelésnél és  $\text{Ni} < \text{Pb} < \text{Cd}$  sorrend szerint alakult, amikor  $\text{Fe(III)}$ -EDTA-t alkalmaztam a növények neveléséhez (31. táblázat). A nehézfémkezelés típusától függően az  $\text{Fe(III)}$ -citrát esetében a nehézfémek felhalmozódása 1,6–3,3-szorosa volt az  $\text{Fe(III)}$ -EDTA-kezelésekhez képest (31. táblázat). A  $\text{Pb}$  gyakorlatilag a gyökérben halmozódott fel függetlenül az  $\text{Fe(III)}$ -ellátás típusától. Az  $\text{Fe(III)}$ -EDTA esetén az  $\text{Ni}$  mintegy 50%-ban szállítódott a hajtás felé. A  $\text{Cd}$  mennyiségének körülbelül 55%-a volt meghatározható a hajtásban függetlenül a tápoldat  $\text{Fe(III)}$ -ellátásától (31. táblázat).



35. ábra: Kadmium, Ni és Pb növényen belüli eloszlása 32 napos egyenként  $10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ,  $\text{Cd(II)}$ - (a),  $\text{Ni(II)}$ - (b),  $\text{Pb(II)}$ -ionokat (c) és a nehézfémionokkal azonos koncentrációban  $\text{Fe(III)}$ -citrátot vagy  $\text{Fe(III)}$ -EDTA-t tartalmazó tápoldatokban nevelt uborkanövényekben

SD = szórás ( $n = 3$ ). Az  $\text{Fe(III)}$ -EDTA-s és  $\text{Fe(III)}$ -citrátos kezelés különbségeit  $t$ -próbaival határoztam meg. Mindegyik, nem *ns* jelöléssel ellátott adatpár szignifikánsan különbözött  $p < 0,05$  szignifikancia szintnél.



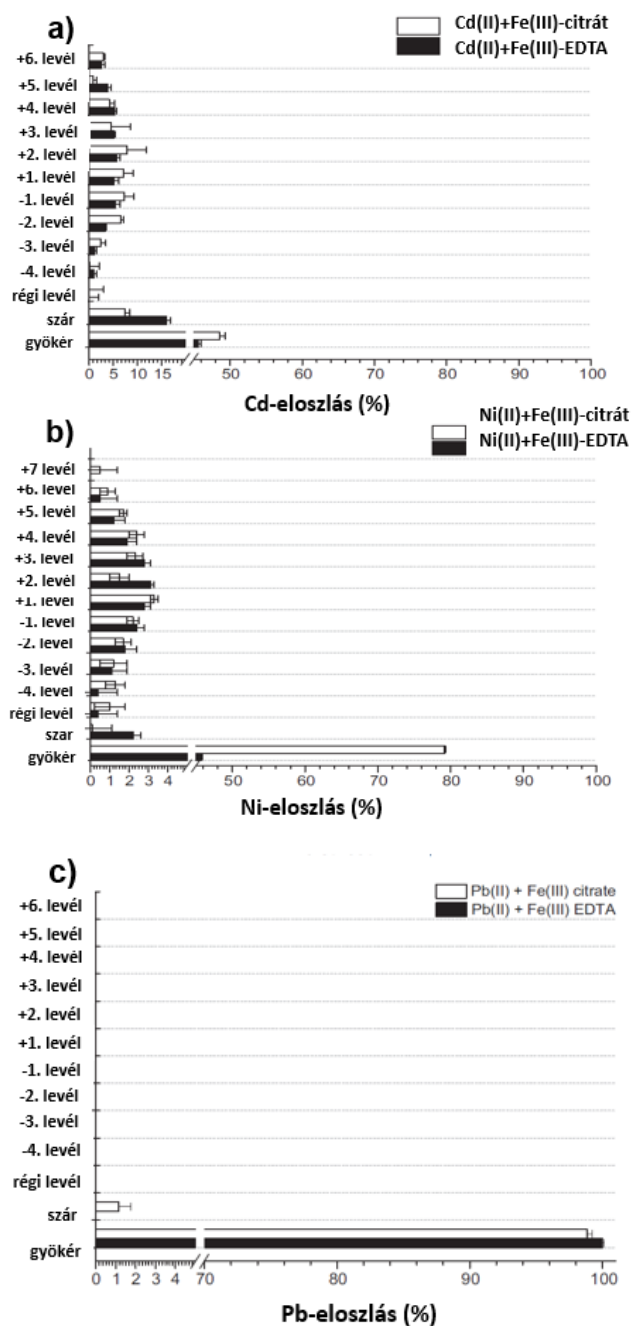
31. táblázat. Egyenként  $10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  Cd(II)-, Ni(II)- vagy Pb(II)-ionokat és a nehézfémionokkal azonos koncentrációban Fe(III)-citrátot vagy Fe(III)-EDTA-t tartalmazó tápoldatokban nevelt uborkanövényekben és nyárfákban meghatározott nehézfémek szárazanyag-tömegre (DM) viszonyított koncentrációi

		Nehézfém ( $\mu\text{mol}/\text{g DM} \pm \text{SD}$ )		
		Uborka	Összes Nyárfa	Hajtás Nyárfa
		+Fe(III)-citrát		
kontroll		n.d.	n.d.	n.d.
+Cd(II)	Cd	$12,4 \pm 0,7$	$10,9 \pm 1,1$	$5,9 \pm 0,5$
+Ni(II)	Ni	$7,7 \pm 0,5$	$6,9 \pm 0,8$	$1,8 \pm 0,2$
+Pb(II)	Pb	$17,4 \pm 1,5$	$15,7 \pm 1,3$	$0,22 \pm 0,04$
		+Fe(III)-EDTA		
kontroll				
+Cd(II)	Cd	$10,9 \pm 0,9$	$6,8 \pm 0,8$	$3,5 \pm 0,3$
+Ni(II)	Ni	$6,8 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$
+Pb(II)	Pb	$6,7 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,5$	$0,05 \pm 0,01$

SD=szórás (n=3); n.d. = nem kimutatható

A vizsgált nehézfémek eloszlása a különféle növényi részekben (gyökér, szár, régi levelek, alsó levelek, felső levelek és rügy) Fe(III)-citrát és Fe(III)-EDTA esetén a 36. ábrán látható. A Cd és az Ni halmozódott fel a nagyobb méretű levelekben, és koncentrációjuk csökkent a legöregebb és a legfiatalabb levelekben mindkét Fe(III)-kelát alkalmazásakor. E két nehézfém esetén ugyanez a tendencia volt megfigyelhető a gyökérben történő felhalmozódást illetően kivéve a kombinált Ni(II) és Fe(III)-citrátos kezeléskor. Ez utóbbi esetben sokkal nagyobb az Ni felhalmozódása a gyökérzetben.

Az uborkanövények és a nyárfák nehézfém-felvételére Fe(III)-EDTA jelenlétében nagyobb eltéréseket tapasztaltam. Az EDTA erős kelátképző és jelentősen befolyásolja a nehézfémek felvételét, különösen a gyökérfelszín savasodással járó Fe(III)  $\rightarrow$  Fe(II) redukcióját követően, ami Fe(II)-EDTA komplexstabilitását tekintve egyben 10 nagyságrend csökkenéssel is jár. Következésképpen a Cd(II), az Ni(II) és a Pb(II) komplexképződése EDTA-val még a tápoldatban is kifejezettebbé válik, így a nehézfémek felvétele kiszámíthatatlan. Noha az uborka és a nyárfa ugyanabba az Fe-felvételi stratégiai csoportba tartozik, meglepő, hogy ez az Fe-felvételi mechanizmus hasonló Fe-, Cd-, Ni- és Pb-felvételt eredményez egy kultúr- és egy fás szárú növénynél, amikor a növénynevelési körülmények azonosak voltak.



36. ábra: Kadmium- (a), Ni- (b) és Pb-eloszlás (c) egyenként  $10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  koncentrációban Cd(II)-, Ni(II)- és Pb(II)-iont, valamint azonos koncentrációban Fe(III)-citrátot vagy Fe(III)-EDTA-t tartalmazó tápoldatban nevelt nyárfákban  
RSD = százalékos szórás (n = 3)

Ugyanakkor a nyárfán belül a nehézfémek eloszlása jelentősen eltért az uborkanövényeknél tapasztaltakhoz képest. Például a Pb(II)-kezelés esetén az összes Pb 96–98%-a a gyökérben maradt. Így a Pb gyakorlatilag immobilis volt az Fe(III)-EDTA-kezelés esetén, a rügyben alig volt kimutatható. A kombinált Fe(III)-citrát- és Pb(II)-kezelést kismértékű Pb-mobilitás jellemezte, e nehézfém a növények szárában is csak kis mértékben volt meghatározható. Ez utóbbi megállapítás ellentmond Komárek és *mtsai*. [236] eredményeinek, akik Pb-vel szennyezett bányászati területen nevelt hibrid nyárfák esetében nagymértékű Pb-transzlokációt (a Pb-összkoncentráció mintegy 60%-a) állapítottak meg a hajtás felé 1 kg talajra 3–6 mmol EDTA-t alkalmazva

talajmódosítóként. E komplexképző szer nagy koncentrációban való alkalmazásakor a Pb szállítása kelátkomplex formájában várható, és az EDTA nagy koncentrációja a membránokat is károsíthatja. Az Ni eloszlási profilja nagyon hasonló volt a nyárfa és az uborkanövényekben (35. és 36. ábra), sőt az Fe(III)-citrátos kezelés esetén szinte azonosnak adódott. Ez utóbbi tény összefügg azzal, hogy az Ni esszenciális elem, amennyiben mikromennyiségben alkalmazzák növényeknél.

A vizsgált nehézfémek felhalmozódására megállapított sorrend összhangban áll korábbi eredményeinkkel [532]. Noha Pb esetén nem zárható ki, hogy Fe-tartalmú csapadékban immobilizálódik, a Pb piro- vagy ortofoszfát formájában halmozódik fel a gyökérsejtfalakban [533], valamint kationcserélő képességétől függően helyettesíthet más kétértékű fémeket, karboxilátokat képezve az Fe(III)-citráttal történő Fe-ellátás esetén [532]. Az Ni-mobilitásra vonatkozó eredményeim szintén összhangban vannak korábbi megfigyeléseimmel, amikor a citromsav Ni-szállító potenciálját az Ni(II)-ionokkal kezelt uborkanövények xilémnedvében két független kapcsolt elemspeciációs mérés technikával igazoltam [113,114].

### 5.2.2.3. Nehézfémfelvétel modellezése komplex-specieszgörbékkel

A citrátionok kevésbé befolyásolták az Ni(II)- és a Pb(II)-ionok felvételét, ami összhangban áll azzal a ténnyel, hogy az EDTA stabilabb komplexet képez ezekkel az ionokkal, míg a citrátionok nem. Célszerű azonban közelebbről is megvizsgálni a komplexképződés hatását nehézfémek felvételére specieszgörbe-eloszlásokkal.

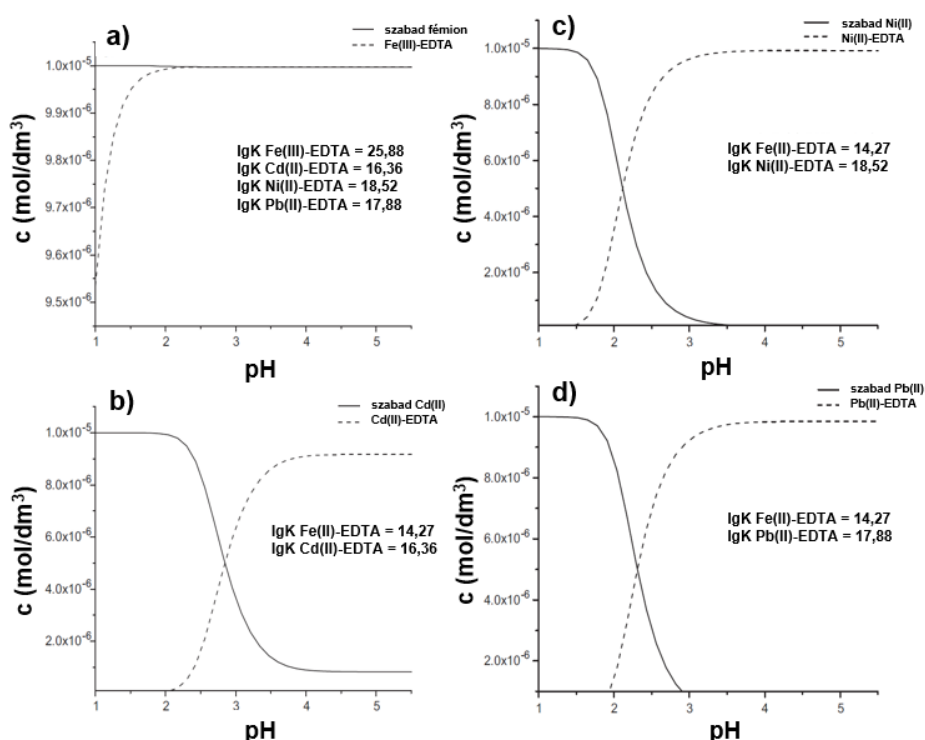
A  $10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  Cd(II)-, Ni(II) és Pb(II)-ion versengését a  $10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  Fe(II)-vagy Fe(III)-ionokkal a komplexképző ligandumokért szoftveresen szimuláltam (37. ábra). Ehhez figyelembe vettem a tápoldatok pH-ját (4,7 – 5,1) és kémiai összetételét, valamint az Fe(III)-(oxo)hidroxó-komplexek kialakulását. A kétféle Fe(III)-komplexvegyület alkalmazásával igazoltam, hogy a vizsgált növényekben az Fe felhalmozódását komplexei stabilitása határozza meg. Ez az eredmény összhangban van Lucena és Chaney [218] Fe kelát-reduktázaktivitás és Fe-koncentráció mérési eredményeivel, melyekkel igazolták, hogy az Fe(III) redukciójának mértéke és az Fe-koncentráció az uborkanövények xilémnedvében nagyobb volt a kevésbé stabil Fe-kelátorok alkalmazásakor. A komplexspeciációs vizsgálatok szerint a tápoldatok pH-ján az Fe(III)-EDTA komplex egyeduralgkodik, és egyéb fém-EDTA komplex képződése valószínűtlen (37. ábra).

Mivel az Fe(III) Fe(II)-vé redukálódik a növények gyökérsejtplazmamembránjain, amelyet egyidejű gyökérfelszín savasodás kísér, az Fe(II) és a vizsgált kétértékű nehézfémionok közötti versengést az EDTA-ért szintén megvizsgáltam. E redukciónak a mértékét a tápoldat 48 óránként elvégzett cseréjéig nem lehetett megbecsülni, ezért azt a szélsőséges esetet vettem a szimulációkhoz, amikor a tápoldatban lévő összes Fe(III)-ion Fe(II)-vé redukálódik. Ilyen körülmények között, Cd(II)-EDTA, Ni-(II)-EDTA és Pb(II)-EDTA képződése valószínűsíthető, mivel az Fe(II)-ion EDTA-val képzett komplexének stabilitási állandója körülbelül 10 nagyságrenddel kisebb az Fe(III)-EDTA-éhoz képest. Korábbi kutatómunkám során szabad EDTA-t nem tudtam kimutatni HPLC-méréssel [534]  $10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  Pb(II)-ionokkal kezelt uborkanövények xilémnedvében.

E szimulációk eredményei alátámasztják azt, hogy a növények kisebb mennyiségben vettek fel Pb-ot és Ni-t Fe(III)-EDTA alkalmazásakor összehasonlítva az Fe(III)-citrátos kezeléssel. Az Fe(III)-citrát kiugróan nagy stabilitásától eltekintve, nem volt jelentős különbség a citrát (L) és a vizsgált nehézfémionok (M) komplex stabilitási értékei között a ML, MHL,  $\text{ML}_2$ , MLOH vagy  $\text{M}_2\text{L}_2(\text{OH})_2^{2-}$  specieszek tekintetében. Így

a tápoldat pH-értékén a vizsgált nehézfémionok a citrátionokkal stabil komplexet nem tudnak képezni. Ez a megállapítás támasztja alá a megnövekedett Ni- és Pb-felvételt Fe(III)-citrát esetén.

A nehézfémionok növényi felvételének magyarázata komplexvegyületeik kritikus stabilitási állandói alapján Cd esetén nem alkalmazható, mivel ismeretes, hogy a Cd-tartalmú szubsztrátumokon nevelt magasabb rendű növények vízháztartása felborul a Cd-szennyezés miatt. A Cd kedvezőtlen hatásait a sztóma funkciójára, a vízszállításra és a sejtfal rugalmasságára többek között Poschenrieder és *mtsai*. írták le [535]. Eredményeim arra is rámutatnak, hogy az Fe(III)-ion redukciója nem egyenletes minden vizsgált nehézfém-szennyező esetében. A citrátionok nem zavarják az esszenciális vagy toxikus elemek felvételét ellentétben az EDTA-val, amely nagyon stabil komplexeket képez az Fe(II)- és Fe(III)-ionnal, valamint a vizsgált nehézfémionokkal is.



37. ábra: Vas(III)-EDTA specieszgörbe Cd(II), Ni(II) vagy Pb(II) jelenlétében (a), valamint a Cd(II) (b), Ni(II) (c) és Pb(II) (d) EDTA-val képzett komplexspeciesszék görbéi Fe(II)-EDTA jelenlétében a tápoldat pH-tartományában és Fe : kétértékű nehézfém = 1 : 1 mólarányánál

#### 5.2.2.4. A nyárfa fitoremediációs potenciálja

Ha egy növény fitoremediációs potenciálját az adott nehézfémnek a gyökérből szárba történő transzlokációs képességeként értelmezzük, a nyárfák alkalmasak Cd kivonására e fémrel szennyezett talajokból. A nyárfa esetében a talajfelszín feletti növényi részek és a gyökérben lévő Cd-koncentráció hányadosaként kifejezett transzlokációs együttható értéke sokkal nagyobb volt, mint a Zacchini és Pietrini [536] által számolt értékek. Idézett tanulmányban a transzlokációs együttható 10% körül ingadozott  $50 \mu\text{mol/dm}^3$ -es Cd(II) és  $10 \mu\text{mol/dm}^3$ -es Fe(II)-EDTA-t tartalmazó tápoldaton három hétig nevelt nyárfadugványok esetében. Ugyanakkor a kísérleteimhez a Cd(II)-ot csak  $10 \mu\text{mol/dm}^3$  koncentrációban alkalmaztam. Az általam kapott eredmények sokkal közelebb állnak Dos Santos Utmazian és *mtsai*. [241] *Populus nigra* L. klónokon végzett Cd és Zn

egykomponensű, illetve Cu, Cd, Pb és Zn többkomponensű tápoldatos kísérletek eredményeihez. Említett szerzők  $4,45 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  koncentrációjú Cd(II)-kezeléssel arra a következtetésre jutottak, hogy a nyárfa inkább fitostabilizációs, mint fitoremediációs célokra alkalmas, mivel a vizsgált növények nagy toleranciát mutattak a Cd-vel szemben, ugyanakkor a föld feletti szövetekben a fémfelhalmozódás kismértékű volt. Ezt a megállapítást Lettens és *mtsai.* nyárfával hat éven át végzett terepi kísérletekkel is megerősítették [537]. A levél Cd-koncentrációja általában nem csökkent a vizsgált időszakban. Négy év elteltével azonban a Cd koncentrációja a lombzatban egy helyszínen hirtelen csökkent, amelyet részben azzal magyaráztak, hogy a növények növekedése lelassult. Komárek és *mtsai.* [231] két éven keresztül folytatott terepi kísérletekkel igazolták, hogy a  $\text{NH}_4\text{Cl}$  elősegítette a Cd és Pb extrakcióját szennyezett talajból, míg az EDTA csak a Pb-ét. Ugyanakkor a biomasszatermelés jelentősen csökkent a vizsgálat ideje alatt. Említett szerzők azt is megfigyelték, hogy a savas talaj viszonylag nagy nehézfém-koncentrációja (4,86 mg/kg Cd) a növények elhalását okozta és az újonnan ültetett dugványok még 9 mmol/kg talaj EDTA-adagolással sem növekedtek tovább. Stobrawa és Lorenc-Plucińska [538] szerint 30–70 mg/kg Pb-kezelés esetén *Populus nigra* L. gyökérdugványok Pb tűrőképességét figyelték meg talajban. A fitoremediáció/fitoextrakció sikeressége tehát nagy mértékben függ a talaj fiziko-kémiai paramétereitől és a toxikus nehézfém-koncentrációtól is.

Számításaim szerint a nyárfa sokkal ígéretesebb az Ni-vel szennyezett talajok fitoremediációjára nézve, mivel az Ni figyelemre méltó mobilitást mutatott a növényen belül függetlenül a tápoldatban alkalmazott Fe(III)-kelátkomplextől. Ez összefüggésben áll azzal, hogy az Ni kis koncentrációban növényi mikrotápanyag. A talaj feletti növényi részek és a növénynevelési kísérlet alatt felvett Ni-anyagmennyiségének hányadosával kifejezett fitoextrakciós képesség [539] nyárfa esetében 6–8%-nak adódott, ami összemérhető a Cd-ra hasonló módon számolt mintegy 10%-os értékkel. A Chen és *mtsai.* által 2014-ben közölt tanulmányban a Kínában honos *Populus cathayana* gyökerében az Ni-koncentráció meghaladta az 1500 mg/kg értéket, ami a nyárfákban valaha mért legmagasabb koncentráció [540]. Ugyanakkor említett tanulmány eredményei szerint is az Ni <10%-ban szállítódott a hajtásba [540]. Egy másik tanulmány szerzői is hasonló következtetésre jutottak nehézfémekkel mesterségesen szennyezett folyóüledékben kontrollált körülmények között nevelt nyárfák és szomorú füzek vizsgálatával. Megállapításuk szerint a Zn és Cd főleg a levelekben akkumulálódott, míg a Cr, Cu, Pb és Ni a gyökerekben [541]. Tekintettel arra, hogy a nyárfa esetén az Ni(II)-kezelés kevésbé befolyásolta kedvezőtlenül a növényi biomassza termelését, a nyárfák alkalmasak fitoremediációs célokra.

### 5.2.3. KÖVETKEZTETÉSEK

A nagyobb mértékű Fe-ellátást komplexképző ligandumok gondos kiválasztásával lehet biztosítani - főleg, de nem kizárólag az Fe-felvétel során képződött komplexek stabilitása alapján - ha növénynevelési körülmények (pl. nehézfémekkel való szennyezés) korlátozzák az Fe felvételét. Kultúr- és fás szárú növény megfelelő Fe-ellátását a nehézfémionokkal azonos koncentrációjú közepes stabilitású Fe(III) szerves komplexével biztosítottam. Az Fe-felvételt a gyökérfelszín - tápoldat határfelületén végbemenő kelátkomplex-képződés, míg eloszlását a nehézfémekkel a transzporterekért folytatott verseny befolyásolta. Az Fe-kelátorok és a növényi Fe-felvételi stratégiák befolyásolják a tápoldatban nevelt és a nehézfémstressznek kitett növények nehézfémfelvételét.

### 5.3. KIS VISZKOZITÁSÚ FOLYÉKONY ÉLELMISZEREK POTENCIÁLISAN TOXIKUS ALKOTÓINAK VIZSGÁLATA

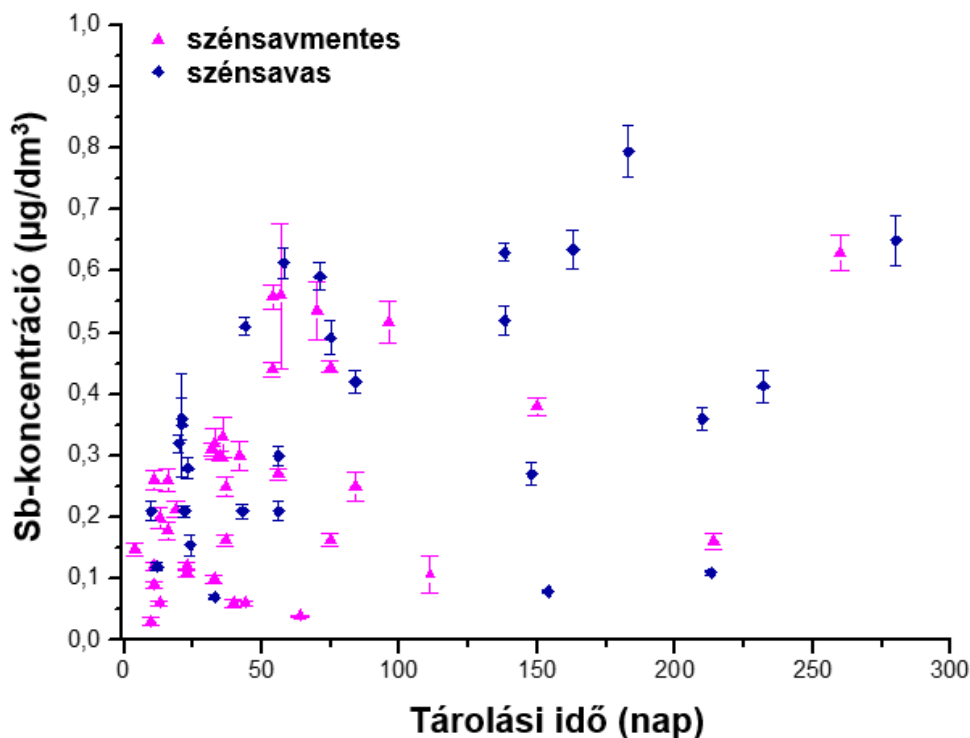
#### 5.3.1. ÁSVÁNYVIZEK PET-CSOMAGOLÓANYAGÁBÓL KIOLDÓDÓ SZENNYEZŐ ANYAGOK

##### 5.3.1.1. Az Sb előfordulása PET-palackokban forgalmazott hazai ásványvizekben

A vizsgálatokhoz a Magyarországon különböző úrtartalomban kapható legkedveltebb szénsavas és szénsavmentes ásványvíz márkákat szereztem be. A kiválasztott 10 féle PET-palackban forgalmazott hazai szénsavmentes és szénsavas ásványvíz Sb-koncentrációit az élelmiszerüzletekben tárolt idő függvényében határoztam meg (38. ábra). Az Sb koncentrációja a szénsavas ásványvizekben nagyobb volt, mint a szénsavmentesekben. Mivel a szénsavas ásványvizek kisebb pH-értékekkel (kb. 5 vs. 6,3 – 8,1) jellemezhetőek, az Sb hidrolízise is valamelyest visszaszorul bennük. Az Sb átlagkoncentrációjának értéke az egy évnél rövidebb tárolási idejű vizsgált szénsavmentes ásványvizekben  $0,26 \pm 0,16 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  ( $n = 37$ ), míg a szénsavas ásványvizekben  $0,40 \pm 0,22 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  ( $n = 29$ ) volt. Még az egy éven túl tárolt mintában is a legnagyobb Sb-koncentráció  $0,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -nek adódott (38. ábra), ami jóval kisebb érték, mint az EU által ivóvizek Sb koncentrációjára előírt  $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -es egészségügyi határérték. Egy ásványvízfajta esetében különféle palackozási időtartamú mintákban az Sb koncentrációja a tárolási idő első időszakában exponenciálisan növekedett, de később az Sb kioldódásának mértéke csökkent. Az  $1,5 \text{ dm}^3$ -es kiserelésű PET-be palackozott szénsavmentes ásványvíz Sb koncentrációja azonban még három év után sem érte el az  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -es koncentrációt (39. ábra). Ugyanakkor Kaliforniában az ivóvíz Sb koncentrációjának közegészségügyi célértékét 2016-ban  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -ben állapították meg [542].

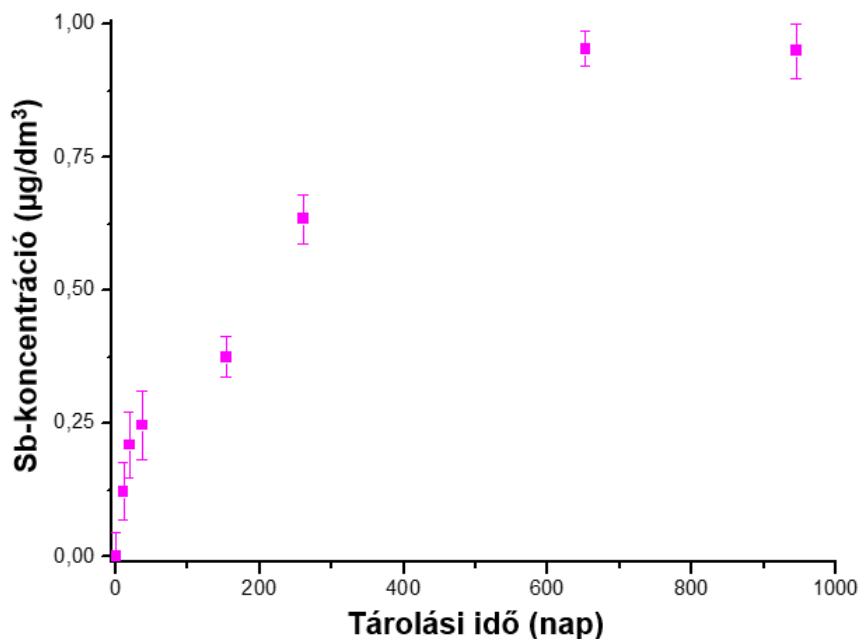
Az Sb PET-palackokból ivóvizekbe történő kioldódásának szakirodalmi eredményeit feldolgozva, amibe kutatómunkám eredményeit is figyelembe vette, Filella [543] 2020-ban megállapította, hogy a vizekbe kioldódott Sb koncentrációja az eltérő Sb-források, palackúrtartalom, tárolási idő, valamint tárolási körülmények ellenére viszonylag szűk tartományba esik. A medián értékek  $300\text{--}400 \text{ ng}/\text{dm}^3$ -nek felelnek meg, ami viszonylag gyors kezdeti kioldódásra utal. Az Sb kioldódása a PET-ből a vízbe a tárolás kezdeti időszakában alatt gyorsan növekszik, majd a kioldódás telítési görbével írható le. Shotyk és Krachler [255] megállapította, hogy az Sb koncentrációja palackozott ivóvizekben átlagosan 90%-ban növekszik hat hónapon át tartó tárolást követően.

A kezdeti tíz fajta ásványvíz vizsgálatát három, "A", "B" és "C" betűjellel ellátott, hasonló kémiai összetételűre szűkítettem le, és e mintákon végeztem az Sb- és ftalátok meghatározását szakszerűtlen tárolást célzó vizsgálatok során. Az "A"-ásványvíz esetén a PET-palack csak új granulátumból készült, míg a "B"- és a "C"-vízfajták PET-palackjai újrahasznosított alapanyagot is tartalmaztak. A "C"-ásványvízgyártó szerint a palack 30%-ban tartalmazott újrahasznosított PET-et. Az "A"-ásványvíz Sb koncentrációja  $0,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt, míg a másik két víz esetében az Sb-koncentráció  $0,1$  és  $0,65 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  között változott.



38. ábra: Különböző úrtartalmú PET-palackokba töltött és élelmiszerüzletekben különböző ideig tárolt szénsavas és szénsavmentes magyar ásványvizek Sb-koncentrációi

Az adatok szórását három párhuzamos mérésből számoltam (n = 3).

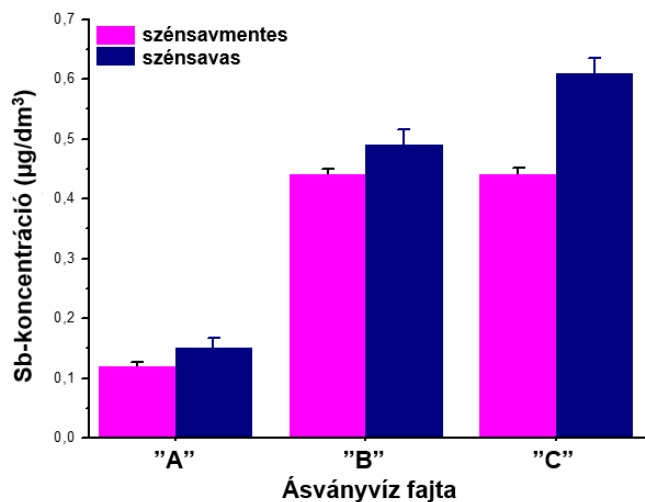


39. ábra: Az Sb-koncentráció változása 1,5 dm<sup>3</sup>-es PET-palackban forgalmazott magyar szénsavmentes ásványvízben 10 és 950 nap közötti tárolási idő során

Az adatok szórását három párhuzamos mérésből számoltam (n = 3).

Az Sb nem volt kimutatható sem a palackozócégek kútjaiból közvetlenül vett vízmintákban, sem az üvegekbe frissen palackozott vízben. A PET-palackokba töltött ásványvíz Sb koncentrációja kéthetes tárolási idő alatt kevesebbnek adódott mint 0,1 µg/dm<sup>3</sup> (átlag: 0,075 ± 0,040 mg/dm<sup>3</sup>) az "A"-ásványvíz, és 0,1 és 0,3 µg/dm<sup>3</sup> között

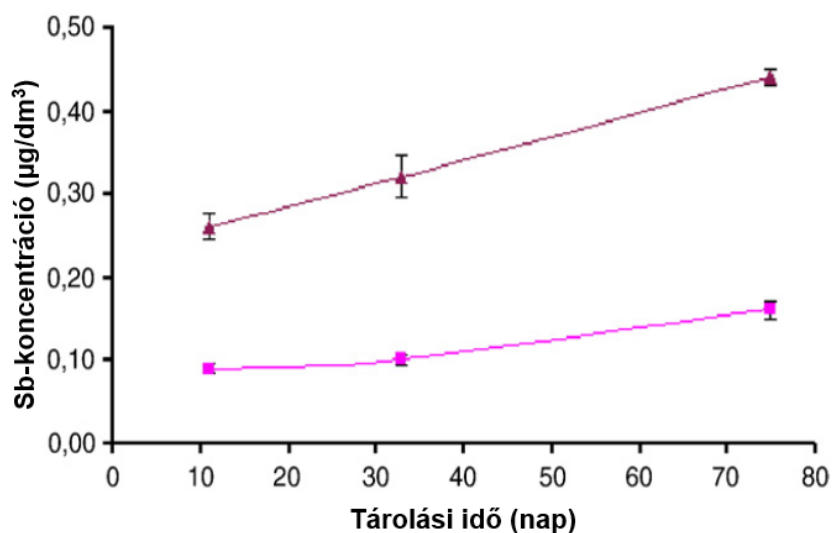
változott a "B"- és "C"-ásványvizek esetében. Az azonos térfogatú és ugyanabban az időpillanatban palackozott vizek esetében a szénsavas vizek nagyobb Sb-koncentrációval rendelkeztek (40. ábra).



40. ábra: Az Sb koncentrációja három hazai, 0,5 dm<sup>3</sup>-es kiszerelésű PET-palackban forgalmazott szénsavas és szénsavmentes ásványvízben  
Az adatok szórását három párhuzamos mérésből számoltam (n = 3).

Kutatómunkám eredményeit idézve, Andra és *mtsai.* szerint [544] is a szénsavas ásványvizekben meghatározott Sb-koncentrációértékek nagyobbak voltak, mint a hasonló kiszerelésű szénsavmentes vizekben. Azonban a növekedés statisztikailag nem volt szignifikáns ( $p > 0,05$ ).

Szintén meghatároztam a sötétben, 22 °C-on tárolt szénsavmentes "A"- és "C"-ásványvizek Sb-koncentrációit a tárolási idő függvényében (41. ábra). Mindkét esetben az Sb koncentrációjának növekedését állapítottam meg, azonban az "A"-víz esetében a növekedés nem volt olyan éles. Ez a jelenség a palack anyagának jó minőségével magyarázható.



41. ábra: Az Sb kioldódásának időbeli változása 0,5 dm<sup>3</sup>-es űrtartalmú PET-palackba töltött és 22 °C-on sötétben tárolt magyarországi szénsavmentes "A" (magenta) és "C" jelű (barna) ásványvízben

Az adatok szórását három párhuzamos mérésből számoltam (n = 3).



## 5.3.1.2. Antimon és ftalátok PET-palackok anyagában

A vizsgált szénsavas és szénsavmentes ásványvízfajták PET-palackjának Sb koncentrációja 210 és 290 mg/kg között változott. Ez összhangban van az idevonatkozó szakirodalmi adatokkal. Az "A"-, "B"- és "C"-ásványvizek PET-palackjainak Sb-koncentrációit a 32. táblázatban külön is feltüntettem.

32. táblázat. "A"-, "B"- és "C"-ásványvíz PET-palackjainak Sb koncentrációja

Ásványvíz	Sb-koncentráció (mg/kg $\pm$ SD)
"A"	263 $\pm$ 8
"B"	247 $\pm$ 11
"C"	281 $\pm$ 8

SD = szórás (n = 3)

Mindhárom ásványvízfajta PET-palackjából vett mintában DEHP-t mutattam ki. Az "A"-ásványvíz PET-palackjából egyéb ftalát nem volt kimutatható. Mivel az "A"-ásványvizet csak olyan PET-granulátumból készült palackba töltik, amelynek előállítása során ftalátokat nem lehet alkalmazni, és a pirolízis gázkromatográfia – tömegspektrometriai (Py-GC-MS) vizsgálatokhoz a mintát a PET-palack nyakából vettem (Isd. 4.9.2. alfejezet), a DEHP csak a PET gyártása során került a poliészterbe szennyeződésként. A "B"- és "C"-ásványvíz esetében DEHP-n kívül DiBP-t és DBP-t is kimutattam. Mivel e két PET-palack újrahasznosított alapanyagot is tartalmaz, a DiBP és DBP előfordulása az újrahasznosított PET-granulátumnak tulajdonítható, hiszen a hazánkban is érvényes 2011/10/EK rendelet szerint a DBP és a DEHP lágyítóként zsírszegény élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő, többször használatos műanyagokhoz és műanyag tárgyak előállításához, illetve technikai segédanyagként legfeljebb 0,1%-os koncentrációban lehet jelen a végtermékben [267].

A vakértékek kivonása után mindegyik ftalátra kapott csúc alatti területet a minta tömegével osztottam a különböző palackanyagok összehasonlítása végett. Így pl. a DEHP-csúcsterületek szórásértékei 9 – 30% között változtak, a másik két ftalátra ezek a szórásértékek jóval nagyobbak voltak, mivel sokkal kisebb csúcsterületekkel voltak jellemezhetők.

Az alkalmazott Py-GC-MS-módszerrel félkvantitatív információszerzésre is nyílt lehetőség. Mivel a DEHP minden mintában kimutatható volt, elosztottam e ftalátra kapott csúcsterületet a bemért minta tömegével mindegyik ásványvíz esetén. Az így számolt fajlagos területarányok a "B">"C">"A" sorrendben csökkentek. Továbbá, mivel az "A"-ásványvíz PET-palack mintájára a DEHP fajlagos csúcsterületértéke bizonyult a legkisebbnek, erre az értékre vonatkoztattam a "B"- és "C"-ásványvízfajtára számolt fajlagos DEHP-arányait. Így a "B"- és "C"-ásványvízfajta rendre kb. 4,2-szer, illetve 3,2-szer több DEHP-t tartalmazott, mint az "A"-vízfajta PET-palackja. Ezek az eredmények szintén összhangban vannak azzal, hogy az "A"-ásványvizet palackozó üzem kizárólag új PET-granulátumból előállított palackot használ fel, míg a "B"- és "C"-ásványvizet palackozó üzem újrahasznosított PET-pelyheket is tartalmazó palackokba tölti az ásványvizét.

## 5.3.1.3. Ftalátok előfordulása hazai ásványvizekben

A szénsavmentes vízminták esetén DiBP, DBP, BBP, DEHP koncentrációját határoztam meg GC-MS-módszerrel, ami összhangban van az ide vonatkozó szakirodalmi adatokkal [264,282,287,545]. A Py-GC-MS-mérésekkel összhangban a vízmintákban is a DEHP volt a legnagyobb koncentrációban kimutatható. Továbbá a Py-GC-MS-módszerrel a PET-palackokban nem kimutatható BBP koncentrációja volt a legkisebb a vízmintákban. Az azonos tárolási idejű szénsavas ásványvizek egyikében sem mutattam ki ftalátokat ellentétben Montuori és *mtsai.*-val [272]. Ugyanakkor az említett közleményben a vizsgált szénsavmentes vizek is nagyobb mennyiségben tartalmaztak ftalátokat a szénsavasakhoz képest.

Vakmintaként a fent említett, palackozás előtti vízmintákat vettem. Az "A"-ásványvíz esetén a ftalátok koncentrációja elhanyagolható volt. A palackozás után másfél hónap elteltével sem lehetett őket kimutatni, míg a frissen palackozott félliteres PET-kiszerezésű "B"- és "C"- ásványvíz ftalát összkoncentrációja nem haladta meg a 1,7  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  értéket. Másfél hónapos tárolással azonban a legnagyobb ftalátkoncentrációkat félliteres "C"-ásványvízben mutattam ki (33. táblázat).

33. táblázat. Félliteres PET-palackban és szobahőmérsékleten tárolt szénsavmentes "C"-ásványvíz ftalát koncentrációinak változása 90 napos tárolást követően

Ftalát	Koncentrációtartomány ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )	
	minimum	maximum
DiBP	0,12	0,15
DBP	0,03	0,11
BBP	0,42	0,84
DEHP	1,05	1,66

Rövidítések: BBP = benzil-butil-ftalát; DBP = dibutil-ftalát; DEHP = bisz(2-etil-hexil)-ftalát; DiBP = diizobutil-ftalát

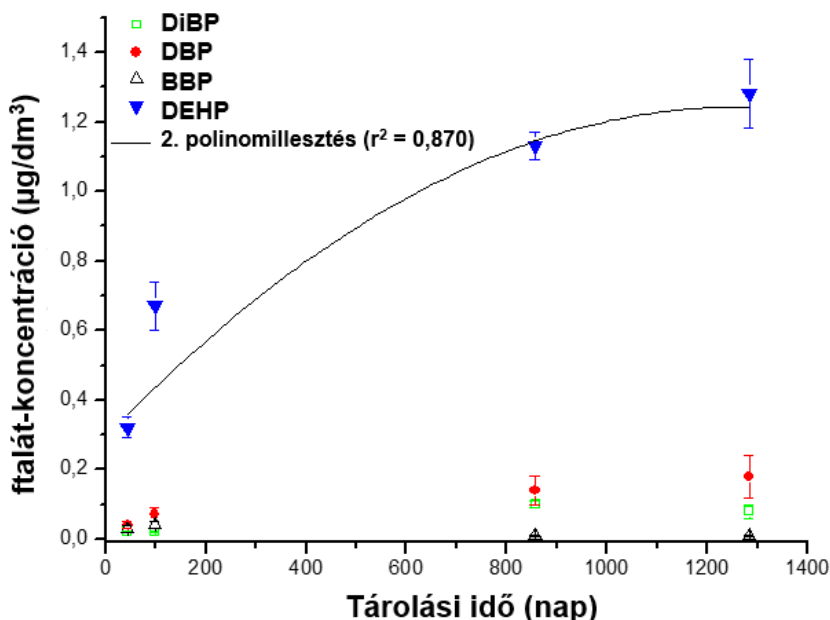
Bošnjir és *mtsai.* tanulmányukban nagyobb DEHP- és DBP-koncentrációt határoztak meg, rendre 8,8  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  és 11,3  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  értékben [545]. Cao közleményében viszont az általam meghatározott értékeknél valamivel kisebb koncentrációkról számolt be BBP-re 0,085  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  és DEHP-re 0,102  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  értéket állapítva meg [287]. Az általam kapott eredmények leginkább Psillakis és Kalogerakis [282], valamint Amiridou és Voutsas [264] eredményeivel vannak összhangban. Psillakis és Kalogerakis SPME-t alkalmazott, a DBP és DEHP koncentrációját rendre 0,1  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  és 0,4  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  értékben határozta meg PET-palackban forgalmazott ásványvizekben [282]. Amiridou tanulmányában is a DEHP volt a legnagyobb mennyiségben jelen a palackozott vizekben, 0,35  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  koncentrációban [264]. A DBP-koncentrációja ugyanebben a közleményben 0,44  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt. Azonban Bošnjir és *mtsai.*, Psillakis és Kalogerakis, valamint Amiridou és Voutsas is beszámoltak arról, hogy DEP-t is meg tudtak határozni a vizsgált mintákban, rendre 0,11  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , 0,15  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  és 0,033  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  koncentrációban [264].

Huszonegy ország több mint háromszáz palackozott vizében öt különböző ftalát kimutatási gyakoriságára közölt adatokból Luo és *mtsai.* [546] a DBP (67,6%) > DEHP (61,7%) > DEP (47,1%) > BBP (36,9%) > DMP (30,1%) sorrendet állapították meg [546]. A palackozott vizekben a DEHP koncentrációira közölt adatokat országok szerint rangsorolva, a Thaiföld > Horvátország > Csehország > Szaúd-Arábia és Kína csökkenő sorrendet állapították meg. Ezekben az országokban a DEHP átlagkoncentrációja rendre 61  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , 18,8  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , 6,3  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , 6,2  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  és 6,1  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt. Pakisztánban

palackozott vizekben a BBP, a DBP, a DMP és a DEP átlagkoncentráció-értékei kiugróan nagyok voltak. Ezenfelül a DEP, illetve a DMP tekintetében a  $22,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , illetve a  $50,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  átlagkoncentráció-értékekkel minden vizsgált ország közül Pakisztán az első helyre került, míg a  $7,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  átlagkoncentrációval a BBP-t tekintve a 2., és a  $17,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  átlagkoncentrációval a DBP-t tekintve a 3. helyre [546].

A ftalátok kioldódásának hosszú távú vizsgálatát (44 – 1283 nap) kétliteres kiszerelésű "C"-ásványvízen végeztem el. A négy vizsgált ftalát közül egyik koncentrációja sem érte el az LOQ-t a 44 napos palackozású minták esetében, de ezt követően a ftalátok koncentrációjának jelentős növekedését figyeltem meg. Különösen a DEHP tekintetében tapasztaltam jelentős koncentrációnövekedést a tárolási idő függvényében, amire másodfokú polinomot illesztettem (42. ábra). A BBP, DBP és DiBP esetében jóval kisebb mértékű koncentrációnövekedést tapasztaltam. A DEHP koncentrációjának növekedése 25 hónapot követően másfélszeres, míg 40 hónapot követően 1,7-szeres volt a kiindulási értékhez képest. Azonban e koncentrációnövekedés még DEHP esetén sem haladta meg az EPA által élelmiszerekre meghatározott  $6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -os tolerálható napi bevitel (TDI)-értéket. Biscardi és *mtsai*. is azt állapították meg, hogy szénsavmentes vízmintákban a kilencedik hónapot követően lehet csak DEHP-t kimutatni, míg szénsavas mintákban ugyanezen vegyület tíz hónap szobahőmérsékleten való tárolást követően mutatható először ki [273].

Egy, 70 kg-os testtömegű személyt és az általam vizsgált ásványvizekben meghatározott maximális ftalátkoncentrációkat ( $0,08 \mu\text{g}/\text{kg}$  BBP,  $0,6 \mu\text{g}/\text{kg}$  DBP,  $2,98 \mu\text{g}/\text{kg}$  DEHP és  $0,2 \mu\text{g}/\text{kg}$  DiBP) véve alapul, napi  $1500 \text{ cm}^3$  ásványvízfogyasztással a becsült ftalátbevitel BBP-re  $0,12 \mu\text{g}/\text{nap}$ , DBP-re  $0,90 \mu\text{g}/\text{nap}$ , DEHP-re  $4,47 \mu\text{g}/\text{nap}$  és DiBP-re  $0,30 \mu\text{g}/\text{nap}$ . Ezek az értékek nem haladják meg a jelenleg érvényes TDI-értékeket a vizsgált ftalátokra [547-549].



42. ábra: Kétliteres PET-palackban tárolt szénsavmentes "C"-ásványvíz ftalát koncentrációinak időbeli változása

Az adatok szórását három párhuzamos mérésből számoltam ( $n = 3$ ).

Ábrajelölések: DiBP = diizobutil-ftalát; DBP = dibutil-ftalát, BBP = benzil-butyl-ftalát; és DEHP = bisz(2-etil-hexil)-ftalát

## 5.3.1.4. PET-palackok fajlagos felületének hatása Sb és ftalátok kioldódására

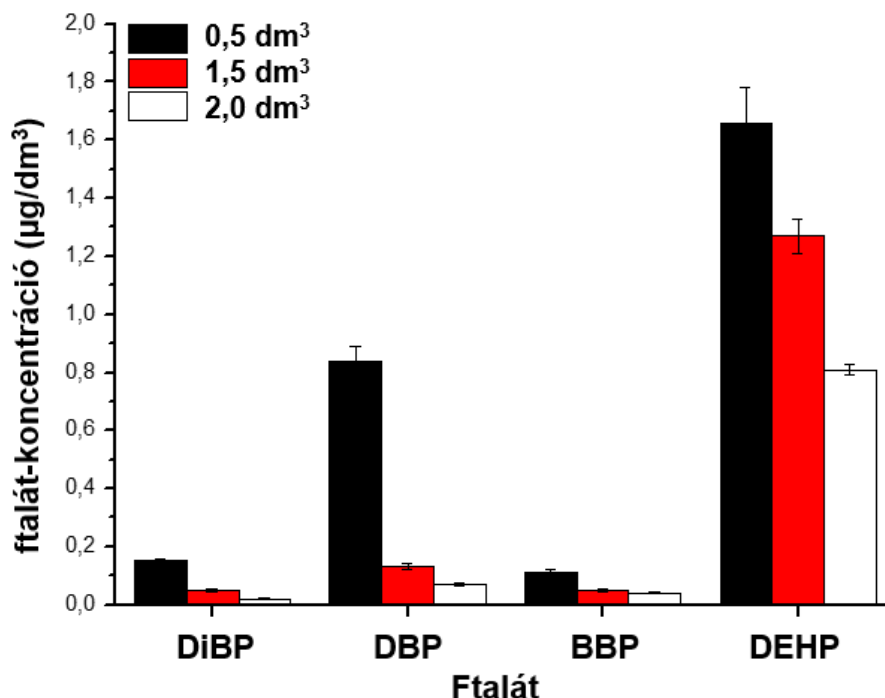
A fajlagos felület hatását az Sb és a ftalátok PET-palackból való kioldódására e szennyezőket a legnagyobb koncentrációban tartalmazó "C"-ásványvízben vizsgáltam, mivel a három, szisztematikusan vizsgálható ásványvízmárka közül ezt a fajtát három különböző térfogatban ( $0,5 \text{ dm}^3$ ,  $1,5 \text{ dm}^3$ ,  $2,0 \text{ dm}^3$ ) is kereskedelmi forgalomba hozzák. Eredményeim szerint a legkisebb űrtartalmú palackokban tárolt víz rendelkezett nagyobb Sb-koncentrációval (34. táblázat). Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a víz és a PET-palack közötti érintkezési felület a kisebb űrtartalom esetén nagyobb (34. táblázat).

34. táblázat. PET-palackok térfogatának és az érintkezési felületnek Sb-koncentrációra gyakorolt hatása 10 napig tárolt "C" jelű szénsavmentes ásványvízben

	Űrtartalom		
	$0,5 \text{ dm}^3$	$1,5 \text{ dm}^3$	$2,0 \text{ dm}^3$
Ásványvíz Sb koncentrációja ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3 \pm \text{SD}$ )	$0,27 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$
Felület ( $\text{cm}^2$ )	400	975	1100
Vízhez viszonyított érintkezési felület ( $1/\text{cm}$ )	0,80	0,65	0,55

SD=szórás, (n=3)

A fentihez hasonló eredményt kaptam DEHP esetén is (43. ábra). A félliteres ásványvízben mért DEHP-koncentráció 1,3-szorosa a másfélliteres térfogatúban meghatározott értékhez képest, míg kétszerese a kétliteresben meghatározott koncentrációknak.



43. ábra: A fajlagos felület hatása a "C" jelű (szénsavmentes) ásványvíz ftalát koncentrációjára

Az adatok szórását három párhuzamos mérésből számoltam (n = 3).

Ábrajelölések: DiBP = diizobutil-ftalát; DBP = dibutil-ftalát; BBP = benzil-butyl-ftalát; és DEHP = bisz(2-etil-hexil)-ftalát

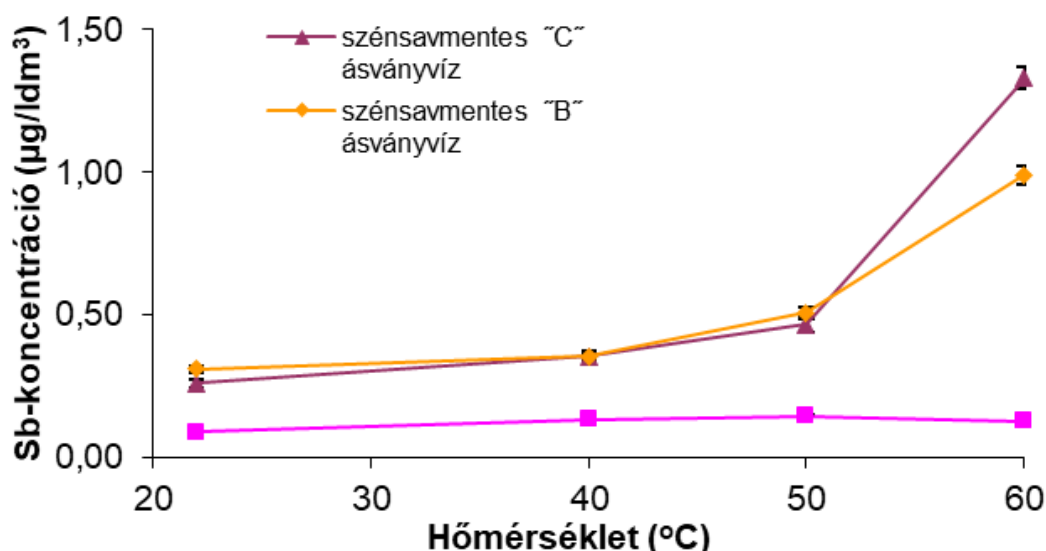
A többi ftalát esetén is a hasonló tárolási idejű félliteres kiszerezésű ásványvízben határoztam meg a legnagyobb koncentrációértékeket, mivel ebben az esetben a legnagyobb az egységnyi italtömegre vonatkozó belső felület (43. ábra).

#### 5.3.1.5. Antimon és ftalátok ásványvízbe történő kioldódása szakszerűtlen tárolás modellezésével

Noha egyes kutatók nem tartják szükségesnek kioldódási vizsgálatok végzését PET-palackban tárolt ásványvizekre magasabb hőmérsékleten [550], a PET-palackokba töltött ásványvizek nyáron ki lehetnek téve extrém, akár 65 °C-ot meghaladó hőmérsékleteknek napon parkoló személygépkocsikban, azok garázsában vagy légkondicionálással nem ellátott zárt tároló helyiségekben [256].

Dél-nyugat Ázsiában létesített amerikai katonai támaszpontokon tett látogatás során Greifenstein és *mtsai.* azt tapasztalták, hogy a konténerekben tárolt palackozott vizeket közvetlen napfény érte, és a helyiség hőmérséklete átlagban 6 és 12 °C-kal volt magasabb a kinti hőmérséklethez viszonyítva [551]. Meteorológiai adatok szerint dél-nyugat Ázsiában nyáron a hőmérséklet elérheti akár az 50 °C-ot is árnyékban, de nem ritkák a 60 °C-os értékek sem [551]. Figyelembe véve a világviszonylatban is egyre növekvő ásványvízfogyasztást, indokoltnak ítélem meg, hogy rövidtávú hőmérsékleti, illetve mesterséges megvilágítási stresszhatásnak tegyek ki PET-be palackozott ásványvizeket. Így a tárolási hőmérséklet hatásának a vizsgálatát a fogyasztók körében legkedveltebb kiszerezésű, azaz félliteres szénsavmentes ásványvizekkel végeztem el. Ez a kísérletek szempontjából azzal az előnnyel is jár, hogy egyszerre akár három palack is temperálható laboratóriumi merülő termosztátban.

Az "A" és "C" jelöléssel ellátott, 116 órán át 23 W teljesítményű kompakt fénycsővel megvilágított ásványvíz esetében az Sb-koncentráció rendre 17%-kal (0,12  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -ről 0,14  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -re), illetve 36%-kal (0,25  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -ről 0,34  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -re) nőtt a kontrollmintákhoz képest. Hasonló eredményeket kaptak Westerhoff és *mtsai.*, akik arról számoltak be, hogy a 7 napon át 37 °C-on UV-fénnyel történő megvilágítás 5–10%-kal növelte a vizek Sb-tartalmát a kontrollhoz képest [256].

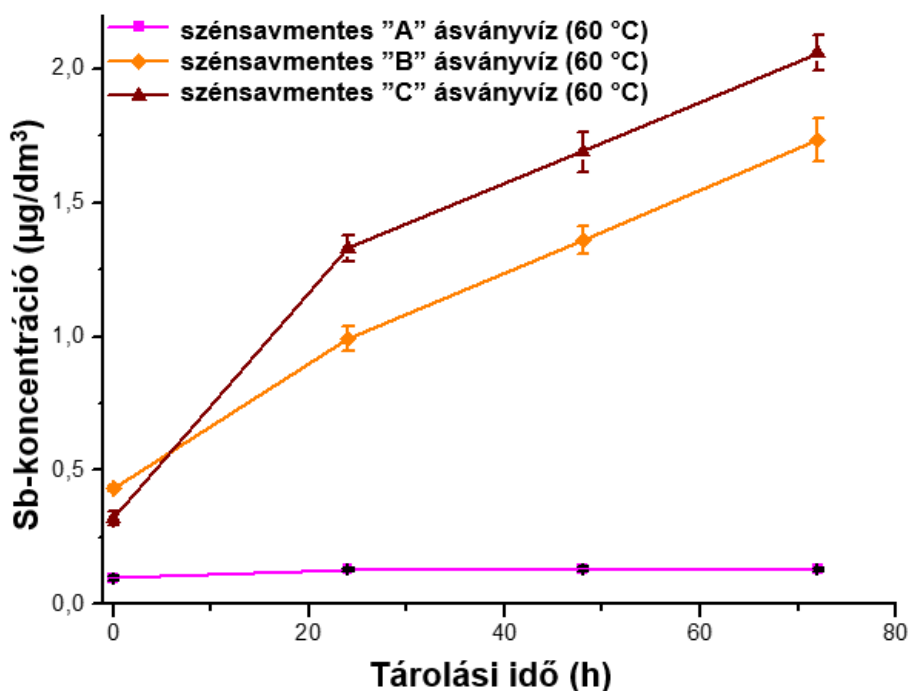


44. ábra: A 0,5 dm<sup>3</sup> űrtartalmú PET-palackokban forgalmazott és ellenőrzött körülmények között 40 °C, 50 °C és 60 °C-on 24 órán keresztül termosztált "A"-, "B"- és "C"-ásványvizek (n=5) Sb koncentrációja

Az adatok szórását három párhuzamos mérésből számoltam (n = 3).

Az "A"-, "B"- és "C"-ásványvizeket 40 °C, 50 °C, 60 °C és 70 °C-on különböző ideig termosztáltam. Mivel néhány PET-palack 9 óra elteltével 70 °C-on deformálódott, ezen a hőmérsékleten a kísérleteket tovább már nem folytattam. A 24 órán át 60 °C-on tárolt "B"- és "C"-mintákban az Sb koncentrációja 1,2 és 1,6  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  között változott, míg az "A"-ásványvíz esetében az Sb-koncentráció szintén nem haladta meg a 0,2  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  értéket (44. ábra). Miután 9 órán át 70 °C-on termosztáltam a mintákat, az "A"-, "B"- és "C"-ásványvíz Sb koncentrációja rendre 0,19  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -re, 1,84  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -re és 1,90  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -re növekedett.

A 60 °C-on és különböző ideig tárolt "B"- és "C"-ásványvíz Sb koncentrációja három nap alatt elérte a 2  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  koncentrációértékét (45. ábra). Az "A"-ásványvízben az Sb koncentrációja nem haladta meg a 0,2  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -os értéket.

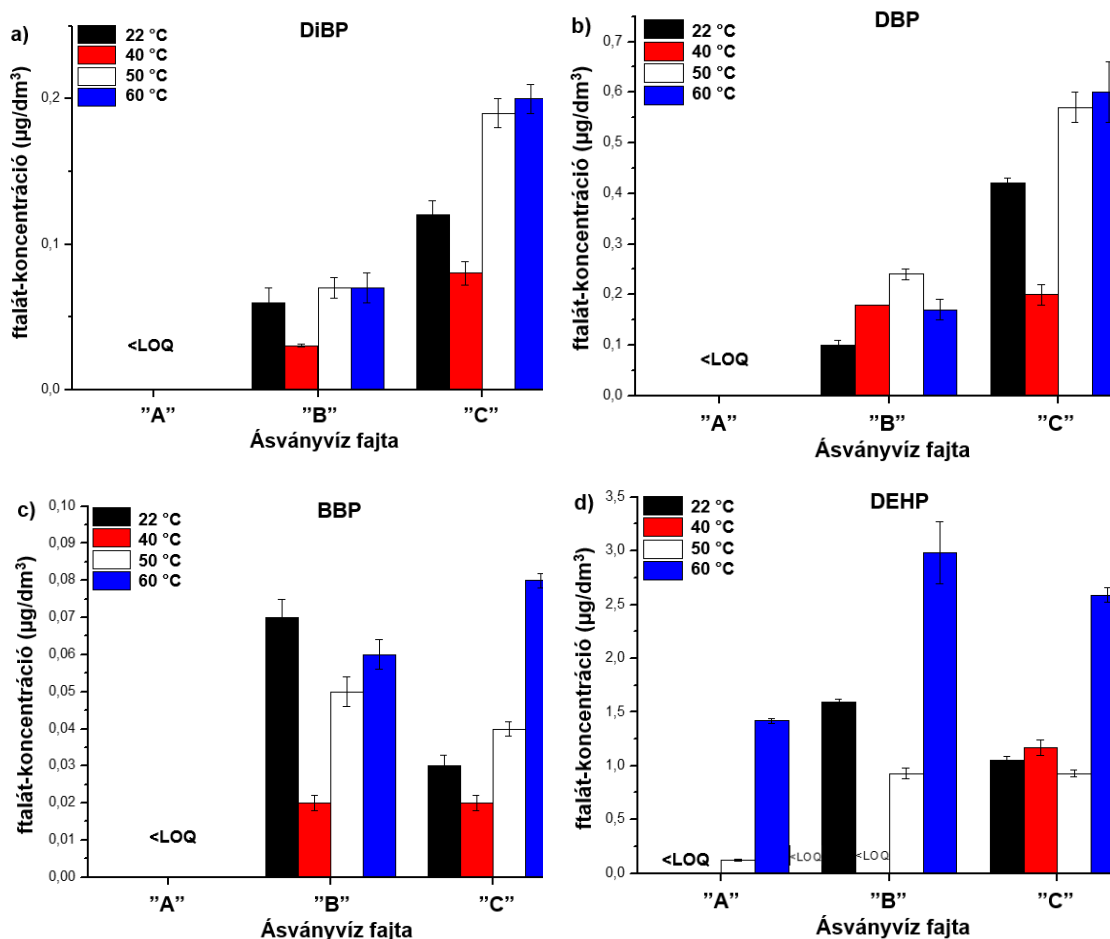


45. ábra: A 60 °C-on 24, 48 és 72 órán keresztül 0,5  $\text{dm}^3$ -es PET-palackokban termosztált "A"-, "B"- és "C"-szénsavmentes ásványvizek ( $n = 5$ ) Sb-koncentrációi  
Az adatok szórását három párhuzamos mérésekből számoltam ( $n = 3$ ).

Összehasonlítva az Sb kioldódásának mértékét szénsavas és szénsavmentes ásványvizekben, magasabb hőmérsékleten jelentős különbségeket nem tapasztaltam. Így pl. a 60 °C-on 12 órán át tárolt "C"-ásványvíz szénsavmentes változatában az Sb-koncentráció 0,44  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -ről 1,08  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -re, míg szénsavas változatában az Sb-koncentráció 0,49  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -ről 1,23  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -re növekedett. Ezek az eredmények a SODIS-eljárás szempontjából fontos információkat hordoznak, mivel az Sb kioldódása jelentősen megnőtt 50 °C felett. Az Sb kioldódásának mértéke a különféle PET-palackokban tárolt ásványvizekben akár egy nagyságrenddel is különbözött az azonos körülmények között végzett kísérletekhez képest függetlenül a palackok Sb-tartalmától. A SODIS-eljárás során alkalmazott PET-palack előállításához használt polimer megfelelő minőségű kiválasztása biztosítja a kis Sb-koncentrációsintet vizekben.

A tárolási hőmérséklet hatásának vizsgálatát ftalátokra is elvégeztem, amelyhez a szénsavmentes félliteres, "A"-, "B"- és "C"-ásványvizet 24 órán keresztül 40 °C, 50 °C és 60 °C-on termosztáltam. Megállapítottam, hogy a ftalátok kioldódásának mértéke

megnövekedett a "C"-ásványvíz esetében (46. ábra). A DiBP-, DBP-, BBP- és DEHP-koncentráció növekedése rendre 1,6, 1,4, 2,6 és 2,5 faktorú volt a 24 órán keresztül 60 °C-on termosztált mintákban a szobahőmérsékleten tárolt kontrollmintákhoz képest. A "B"-ásványvíz esetében nem tapasztaltam jelentős koncentrációváltozást a DiBP, DBP és BBP esetében egyik hőmérsékleten történő termosztálást követően sem (46a-c. ábrák).



46. ábra: Féliiteres kiszerezésű PET-palackokban 24 órán át 22 °C, 40 °C, 50 °C és 60 °C-on termosztált szénsavmentes "A"-, "B"- és "C"-ásványvizek ftalát koncentrációinak változása diizobutil-ftalát (DiBP) (a) dibutil-ftalát (DBP) (b), benzil-butil-ftalát (BBP) (c) és bisz(2-etil-hexil)-ftalát (DEHP) (d) esetén

Az adatok szórását három párhuzamos mérésből számoltam (n = 3).

Az "A"-ásványvízben a DiBP, DBP és BBP közül egyik sem volt kimutatható a termosztálásokat követően (46a-c. ábrák). Az "A"- és "B"-ásványvizekben a DEHP volt az egyetlen ftalát, melynek koncentrációja jelentősen növekedett 24 órás 60 °C-os termosztálást követően (46d. ábra).

A 60 °C-on történő legfeljebb 72 órán keresztül végzett termosztálás érdekes módon drasztikus ftalát-koncentráció-csökkenést eredményezett. A "C"-ásványvízben a DiBP, DBP és DEHP koncentrációjának csökkenése rendre 90%-, 77%-, illetve 45%-os volt. Hetvenkét órás 60 °C-on történő termosztálást követően azt tapasztaltam, hogy a ftalátok koncentrációja a kezdeti értékre, míg a BBP-koncentrációja az LOQ alá csökkent (47. ábra). A vizekben legnagyobb mennyiségben jelenlévő DEHP koncentrációja majdnem minden esetben szintén az LOQ alá csökkent. A 40 °C-os termosztálásnál a mintákban két ellentétes hatás érvényesül. Egyrészt a növekvő hőmérséklettel a ftalátok

beoldódása nagyobb mértékű, másrészt felgyorsul a vegyületek bomlásának sebessége is (47. ábra).

Casajuana és Lacorte tíz hétig a szabadban 30 °C-ot meghaladó hőmérsékleten PET- és PE-palackokban tárolt vizek ftalát tartalmát határozta meg. Tapasztalatuk szerint a BBP, DBP, DEP, DEHP és DMP koncentrációi megnövekedtek a tárolási idő alatt [276]. A tíz hétig tartó tárolást követően a PET-palackban meghatározott értékek DEHP-re 0,134 µg/dm<sup>3</sup>, DBP-re 0,046 µg/dm<sup>3</sup>, DEP-re 0,214 µg/dm<sup>3</sup>, DMP-re 0,002 µg/dm<sup>3</sup> és BBP-re 0,01 µg/dm<sup>3</sup> voltak, a kezdeti koncentrációkértékekről azonban nem számoltak be. Jelen kutatómunka eredményei viszonylag jó egyezést mutatnak az Al-Saleh és *mtsai.* által közölt adatokkal [289]. Említett dolgozatban Szaud-Arábia fővárosának boltjaiban kapható és PET-palackokban forgalmazott ásványvizeket (i) egy hónapig 4 °C-on; (ii) két hónapig szobahőmérsékleten; és (iii) három hónapig szabadban (>45 °C-on) tároltak [289]. A BBP, DEP, DEHP és DMP koncentrációi jelentősen nagyobbak voltak a 4 °C-on való tárolást követően, mint szobahőmérsékleten. Ugyanakkor a DBP koncentrációjának változása ezzel teljesen ellentétesnek mutatkozott.

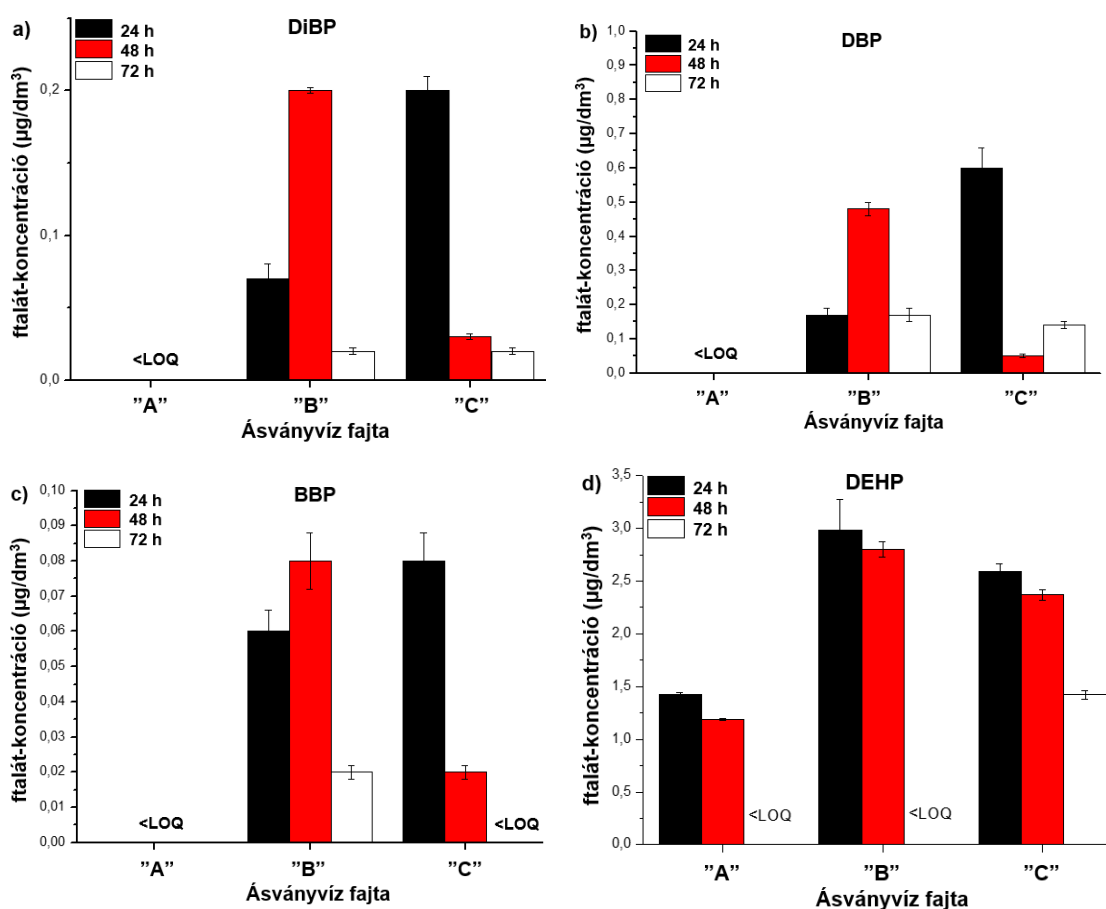
Leivadara és *mtsai.* közleményükben arról számoltak be, hogy a kezdeti 0,5 µg/dm<sup>3</sup>-es DEHP-koncentráció 2 µg/dm<sup>3</sup>-re nőtt 24°C-on sötétben három hónapig tárolva. Ugyanakkor DEHP nem volt kimutatható a három hónapig a szabadban történő mintatárolást követően [277]. A szerzők szerint e jelenség magyarázata a vizekben fotolízis következtében fellépő abiotikus észterbomlásban keresendő [278].

Schmid és *mtsai.* napfény hatását vizsgálták a ftalát koncentráció alakulására [275]. A PET-palackokban legfeljebb 17 órán keresztül 34 °C-on tárolt DW-ről megállapították, hogy a ftalátok koncentrációjában bekövetkező változás a PET-palack származási helyével hozható összefüggésbe [275]. Így például a DEHP-koncentráció e vízmintákban 0,1 – 0,38 µg/dm<sup>3</sup> értékek között változott. Nagyobb értékeket eredményezett a sötétben történő tárolás, az ugyanilyen körülmények között, de szobahőmérsékleten tartott mintákhoz képest.

Figyelembe véve a szakszerűtlen tárolást modellező kísérletek eredményeit is, a DiBP, DBP, BBP és DEHP koncentrációi a vizsgált vízmintákban rendre <3,0 ng/dm<sup>3</sup> – 0,2 µg/dm<sup>3</sup>, <6,6 ng/dm<sup>3</sup> – 0,8 µg/dm<sup>3</sup>, <6,0 ng/dm<sup>3</sup> – 0,1 µg/dm<sup>3</sup> és <16,0 ng/dm<sup>3</sup> – 1,7 µg/dm<sup>3</sup> tartományban változtak a kizárólag 90 napig a különböző hőmérsékleten (22 – 60 °C) tárolt szénsavmentes ásványvizekben.

Nehéz összevetni a kapott eredményeket szakirodalmi adatokkal, mivel a különböző kutatócsoportok által közölt eredmények sokszor nem összehangolt paraméteregyüttesekkel végrehajtott kísérletekből származnak. Jelen dolgozat eredményeinek közzététele óta számos közlemény jelent meg e szerves szennyezők előfordulásáról PET-be palackozott vizekben és italokban. Csak az utóbbi öt évben négy összefoglaló közlemény [246,284,547,552] és egy könyvfejezet [553] jelent meg, melyek felhívják a figyelmet az Sb és ftalátok csomagolóanyagból vizekbe és egyéb italokba való beoldódására.





47. ábra: Féliiteres kiszerezésű PET-palackokban 60 °C-on 24, 48 és 72 órán át termosztált szénsavmentes "A"-, "B"- és "C"-ásványvizek ftalát koncentrációinak változása diizobutil-ftalát (DiBP) (a) dibutil-ftalát (DBP) (b) benzil-butyl-ftalát (BBP) (c) és bisz(2-etil-hexil)-ftalát (DEHP) (d) esetében  
Az adatok szórását három párhuzamos mérésből számoltam (n = 3).

### 5.3.2. BOROK EREDETÉNEK NYOMON KÖVETHETŐSÉGE RITKAFÖLDFÉM KONCENTRÁCIÓPROFIL MEGHATÁROZÁSÁVAL

#### 5.3.2.1. Ritkaföldfémek moldovai és egri borokban

Az utóbbi évtizedekben fellendült a bortermelés mind hazánkban, mind Romániában. Keleti szomszédunknál még igen sok a hamisított bor, ezért fontos keresni olyan markereket, melyekkel a borpancsolás tetten érhető. Vizsgálataim során a legnagyobb, és egyben a legnevesebb romániai borvidék, Dealurile Moldovei jellegzetes borainak REE-tartalmát határoztam meg. A tizenkét hegyalján túlnyomórészt fehér borokat termelnek minimális bortechnológiai eljárást alkalmazva, ezért főleg ilyen jellegű termékeket vizsgáltam. Összehasonlítás végett a vizsgálatokat kiterjesztettem az egri borvidék három jellegzetes borára is. Megállapítottam, hogy a román és magyar borok rendkívül csekély a REE-koncentrációkkal jellemezhetőek, jellemzően a ng/dm<sup>3</sup> - µg/dm<sup>3</sup> tartományban (35. táblázat). A moldovai borok esetében egy-két kivételtől eltekintve, a vörösborminták REE koncentrációja meghaladta a fehérbormintákra ugyanazon elemekre kapott értékeket (35. táblázat). A La és a Ce, valamint egyes esetekben a Nd koncentrációja az alsó µg/dm<sup>3</sup> koncentrációsinten volt.

Az egri borok vizsgálatánál a La kivételével a mintákban a REE koncentrációjának sorrendje a következőképpen alakult: Királyleányka  $\cong$  Kékoportó < Merlot (35. táblázat). Az Eu mellett néhány esetben Tb, Tm és Gd sem volt meghatározható a vizsgált mintákban. Az egri borok REE koncentrációja majdnem minden esetben kisebb volt, mint a vizsgált román borokban. A vizsgált Királyleányka borban az REE-koncentrációi 2-5-szörösen kisebbek voltak a hasonló román borok REE-átlagkoncentrációihoz képest. A Merlot borban átlagosan 2-3-szor volt kisebb az REE koncentrációja a hasonló román borokéhoz viszonyítva. A két borvidék különböző szőlőfajtáin túl, lényegi különbség, hogy az egri szőlőket vulkáni lejtőkön termesztik, míg a Moldovai Hegyaljákra a csernozjom, szürke, antrópikus talajok és regoszol (földes, kopár talaj) keveréke, valamint kisebb mértékben folyóvízi és agyagos hordalékos talaj jellemző.

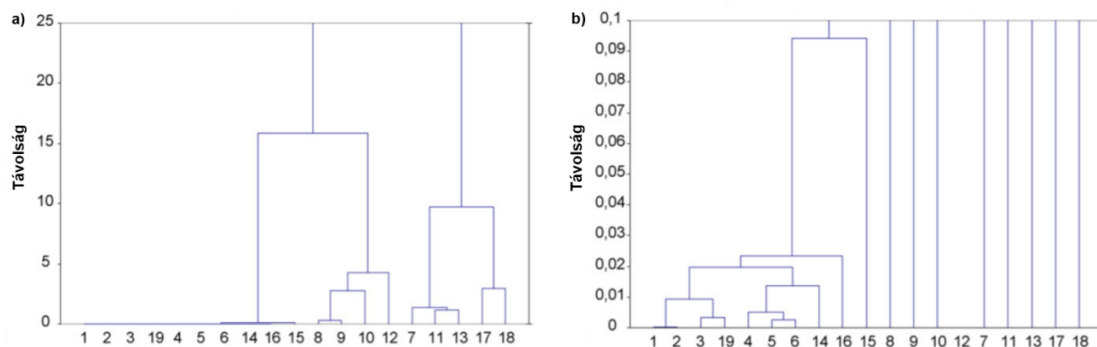
Hierarchikus klaszteranalízissel a moldovai borminták két nagy csoportra oszthatók REE-koncentrációjuk alapján. Mindegyik csoport további két alcsoportra bontható (48. ábra). A dendrogram egy részét (48b. ábra) kinagyítottam, mert az objektumok (általában a Fetească borok) közötti távolságok nagyon kicsik voltak. Ez egyben erős hasonlóságukat igazolta. A feteascăi borminták 82%-a ugyanabba a klaszterbe tartozott (48b. ábra). A két Cabernet Sauvignon minta is ugyanebbe az alcsoportba volt sorolható. Egyébként ebbe a klaszterbe csak egy vörösborminta került, a többi mind fehér.

35. táblázat. Moldovai és egri borok ritkaföldfém-tartalma (ng/dm<sup>3</sup>)

REE	Moldovai borok				Egri borok		
	Koncentrációtartomány				Királyleányka (fehér)	Kékoportó (vörös)	Merlot (borok)
	Fehérborok		Vörösborok				
min.	max.	min.	max.				
La	389	6490	106	7247	835 ± 37	699 ± 9	340 ± 5
Ce	71,3	5000	74,4	7721	188 ± 11	175 ± 9	632 ± 9
Pr	4,53	675	21,0	945	20,4 ± 1,0	18,2 ± 2,0	72,7 ± 0,9
Nd	14,0	2647	74,3	3540	85,3 ± 7,1	74,1 ± 7,3	295 ± 8
Sm	2,76	561	13,3	778	20,0 ± 0,9	15,8 ± 1,9	62,9 ± 5,1
Gd	5,02	591	16,3	867	n.d.	21,7 ± 4,2	65,0 ± 1,5
Tb	1,08	110	1,90	184	n.d.	4,2 ± 0,3	15,3 ± 0,9
Dy	3,94	427	46,8	664	30,1 ± 1,0	21,1 ± 2,8	88,5 ± 2,5
Ho	0,87	78,5	14,1	128	7,5 ± 0,2	5,0 ± 0,5	23,3 ± 0,4
Er	3,64	275	4,26	446	30,7 ± 0,8	20,9 ± 1,5	95,9 ± 2,3
Tm	0,69	25,1	7,62	48,4	n.d.	n.d.	20,5 ± 0,8
Yb	5,37	196	3,33	350	47,5 ± 2,0	34,8 ± 1,6	160 ± 3
Lu	1,15	24,0	0,68	52,5	8,2 ± 0,3	7,6 ± 0,4	33,5 ± 0,9

min. = minimum; max. = maximum; n.d. = nem kimutatható.

Az adatok szórását három párhuzamos mérésből számoltam (n = 3).



48. ábra: Moldovai borminták REE-koncentráció adataira klaszterelemzéssel és euklideszi távolság alkalmazásával kapott dendrogram (a) kinagyított részlettel (b) A jelmagyarázatokért lásd a 9. táblázatot.

Mivel a vizsgált borok osztályozása nem mutatott szoros kapcsolatot a mintavételi helyekkel, és mivel a borok nem *cuvée* jellegűek voltak, a klaszteranalízis során kapott különbségek mindenekelőtt arra utalnak, hogy a borok csoportosítása a szőlőfajtaéhoz köthető.

#### 5.3.2.2. Moldovai és egri borok ritkaföldfém-tartalma bentonitokkal végzett derítést követően

Borderítéshez tisztított szálás (Gelbenton) és porszerű (Evergel, BW200, Tükrös) bentonitot is alkalmaztam. Ezen felül a BW200 és a Tükrös Na-bentonit, míg az Evergel egyéb természetes derítő adalékokat is tartalmazott, mint pl. kazeint, zselatint és tojásfehérjét. Először meghatároztam a REE-koncentrációit a derítéshez alkalmazott négy bentonitban. Megállapítottam, hogy a Gelbenton, az Evergel, a BW200 és a Tükrös elnevezésű bentonitokban a REE-koncentrációi mintegy három nagyságrenddel nagyobbak volt, mint a vizsgált borokban (36. táblázat).

A Nakamura-féle kondritnormalizálással [554] az átlagbormintákra kapott eredményeim szerint a Na-bentonitok hasonló lefutású görbéi igazolták e minták hasonló szerkezetét, illetve hasonló viselkedésüket derítéskor (49. ábra). Ezenkívül a Gelbenton és az Evergel logaritmusos görbéinek lefutása nemcsak egymáshoz képest mutatott hasonlóságot, hanem a kontrollborokhoz is, bizonyítva, hogy ez a két bentonit nem befolyásolja jelentősen a tisztított borminták REE koncentrációját. A szálás bentonittal (Gelbenton) derített vörösborok REE koncentrációja 1,2–1,5-szeresére, a fehérbor esetében pedig 1,3–3-szorosára nőtt. A tojásfehérjét, kazeint és zselatint tartalmazó bentonit (Evergel) akár ötszörösen is megnövelte a derített borok REE koncentrációit. Ugyanakkor a Na-bentonit és/vagy porszerű bentonit mintegy 20–25-szörös REE-koncentráció-növekedést okozott a mintákban. Ez a növekedés elhanyagolható volt az eredeti bentonitminták REE-koncentrációihoz képest. Ez összhangban van Mihaljević és *mtsai*. [555] megfigyeléseivel, akik megállapították, hogy a REE frakcionált kioldódása különböző bentonitokkal végzett szimulált bortisztítási folyamat során nem volt jelentős.

Új és érett borok REE koncentrációjának meghatározásakor Jakubowski és *mtsai*. [295] megállapították, hogy a bentonitokkal 48 órán át végzett derítés növelte a minták REE koncentrációját. Eredményeikre kondritnormalizálást is alkalmaztak. Hasonló eredményeket kaptak akkor is, amikor a bentonitos extrakciót 1%-os borkősavoldattal végezték. Így vizsgálataim során bentonitot borkősavoldattal nem extraháltam.

Egyes szerzők azt tapasztalták, hogy a bentonitok megnövelhetik a vizsgált borokban a toxikus vagy potenciálisan toxikus elemek koncentrációját (pl. Li, Be, Na,

Mg, Al, Ca, Sc, V, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Ge, As, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, W, Tl, Bi és W) [556]. Ezzel ellentétben egyes elemek koncentrációja (B, K, Cu, Zn, and Rb) jelentősen csökken [556]. Így előfordulhat, hogy a borok a Nemzetközi Szőlészeti és Borászati Szervezet (OIV) előírásainak nem felelnének meg, ami miatt érdemes lenne a borderítést is szabályozni [556].

36. táblázat. A vizsgált bentonitok ritkaföldfém (REE) koncentrációja

REE	Bentonit			
	Gelbenton	Evergel	BW	Tükrös
	koncentráció ± SD (mg/kg)			
La	28,4 ± 0,5	16,8 ± 0,7	53,8 ± 0,3	31,5 ± 2,4
Ce	52,5 ± 1,2	32,1 ± 0,9	109 ± 1	62,7 ± 4,8
Pr	5,3 ± 0,2	3,37 ± 0,06	13,1 ± 0,1	7,2 ± 0,3
Nd	17,8 ± 0,1	11,1 ± 0,2	50,3 ± 0,3	26,5 ± 0,8
Sm	3,30 ± 0,01	2,03 ± 0,04	10,4 ± 0,1	5,8 ± 0,2
Gd	4,1 ± 0,2	2,9 ± 0,2	1,6 ± 0,1	6,5 ± 0,3
Tb	0,69 ± 0,01	0,45 ± 0,01	2,27 ± 0,01	1,32 ± 0,03
Dy	3,1 ± 0,1	1,95 ± 0,04	9,32 ± 0,03	6,4 ± 0,1
Ho	0,65 ± 0,02	0,42 ± 0,01	1,83 ± 0,01	1,35 ± 0,02
Er	2,29 ± 0,02	1,53 ± 0,03	6,19 ± 0,04	4,43 ± 0,03
Tm	0,32 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,75 ± 0,01	0,60 ± 0,01
Yb	2,28 ± 0,05	1,57 ± 0,06	5,26 ± 0,06	3,96 ± 0,05
Lu	0,37 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,73 ± 0,01	0,58 ± 0,01

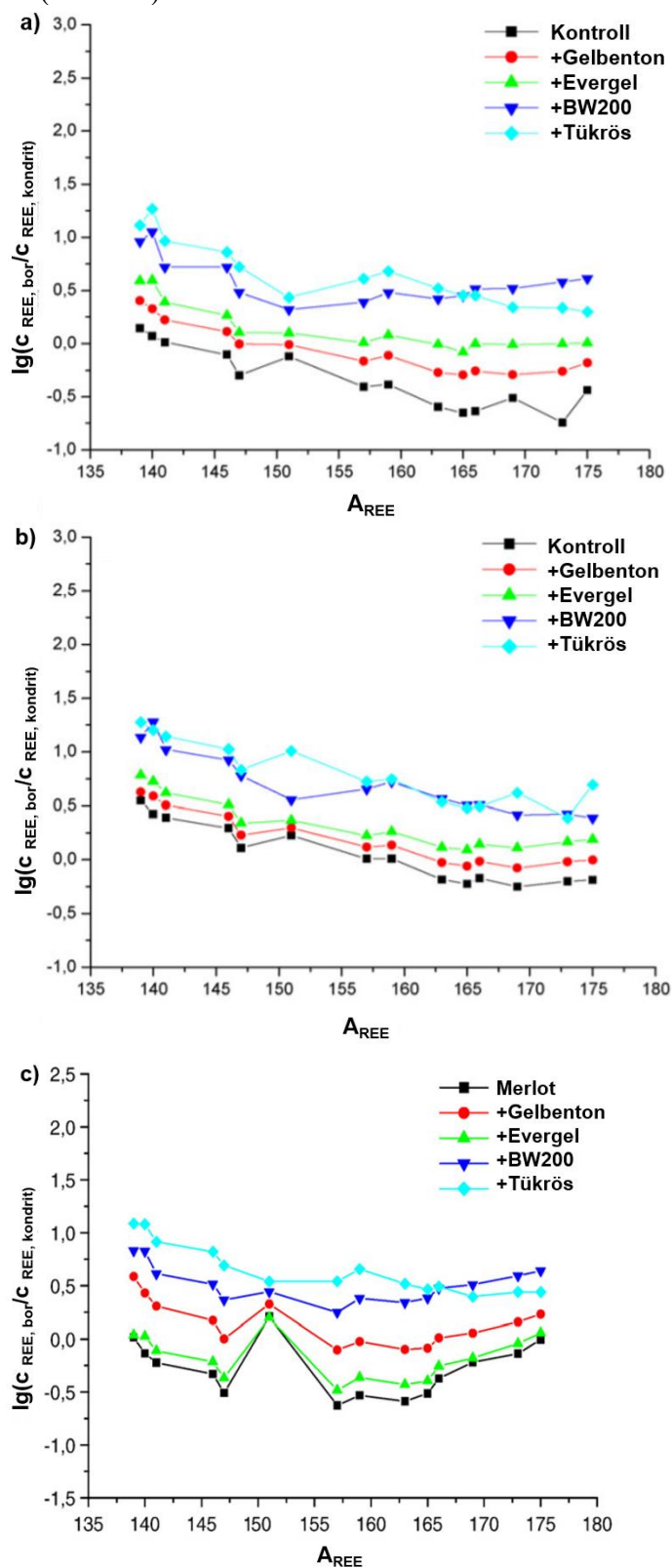
SD=szórás, (n=3)

A derített fehérbor átlagminták kontrollhoz viszonyított REE-koncentrációi nagyobbak adódtak, mint a vörösboros derítés esetében, mivel a fehérborban az REE-koncentrációi kisebbek voltak. A Gelbenton növelte a legkevésbé a minták REE-koncentrációit. Ennek magyarázata az, hogy a Gelbenton fehérjei (tojásfehérje, kazein és zselatin) változatos elektromos töltésük és kolloid szerkezetük következtében is jelentősen hozzájárulnak a bortisztítási folyamathoz. Az átlagbormintákat ezzel a bentonitféleséggel derítettem és az előzőekben ismertetett eljárás szerint elemeztem meg.

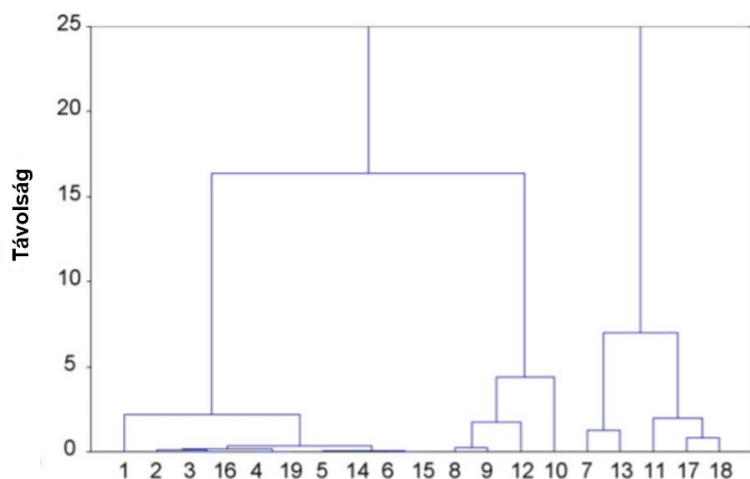
A Gelbenton változtatta meg a legkevésbé az egri borminták REE-koncentrációit is. A legkisebb mértékű növekedést (1,1–1,5-szeres) a Merlot vörösbornál állapítottam meg, amely eredetileg a REE-ekre nézve a legtöményebb volt. A kisebb REE-tartalommal bíró Királyleányka és Oportó esetében a Gelbentonnal végzett derítés okozta koncentrációnövekedés 1,1 és 8,3 között változott. Ez a koncentrációnövelő-hatás a Na-bentonitok (BW200 és Tükrös) esetén egyes esetekben körülbelül 100-szorosnak adódott. Mivel az összes REE-t (az Eu kivételével) csak a Merlot bormintában lehetett meghatározni, a kondritnormalizálást erre a bormintára végeztem el (49c. ábra). A Merlot bor esetén is a két Na-bentonit hasonló viselkedését tapasztaltam a kondritnormalizálással kapott görbék elemzésével. Úgyszintén a szálas (Gelbenton) és a fehérjetartalmú (Evergel) bentonitokra kapott görbék is hasonló vonalprofillal rendelkeztek. Ezenkívül a Gelbenton kondritnormalizálása hasonlóan mutatkozott a kezeletlen Merlot bormintához, bizonyítva, hogy ez a bentonit, csakúgy, mint a moldovai borok esetében, nem befolyásolta jelentősen a derített borminták REE-koncentrációit.

A hierarchikus klaszterelemzést megismétltem az egyéni moldovai borminták Gelbentonnal végzett derítését követően. A megismételt statisztikai adatkiértékeléssel igazoltam, hogy a Gelbentonnal kezelt minták klaszterekbe történő besorolása nem

változott jelentősen meg a kiindulási adatok statisztikai feldolgozásával nyert felosztáshoz képest (50. ábra).



49. ábra: Kondritnormalizálás moldovai fehér- (a) és vörösbor- (b) átlagmintára, valamint egri Merlot borra (c) derítés előtt és után



50. ábra: Moldovai borminták REE-koncentráció adataira klaszterelemzéssel és euklideszi távolság alkalmazásával kapott dendrogram Gelbentonnal végzett derítést követően

A jelmagyarázatokért lásd a 9. táblázatot.

Jelen dolgozat eredményei igazolják Aceto és *mtsai*. [557] megfigyeléseit, akik 102 muskotály borminta vizsgálatával arra a következtetésre jutottak, hogy a lantanidák ujjlenyomata nem változott a talaj – szőlő – must együttesében. Azonban a bentonitokkal végzett derítés az REE frakcionált megoszlását eredményezte [557].

Dél-kelet romániai (Valea Călugărească és Murfatlar), valamint moldovai borok földrajzi eredet szerinti besorolására az előbbiekre Ni, Ag, Cr, Sr, Zn, Cu és Mn, míg az utóbbiakra Pb, Co és V bizonyultak alkalmasnak [558]. Rocha és *mtsai*. [559] portugál borok vizsgálatánál a Ca, Li, Mn, Co, Zn, Br, Sr, Cd, Ba W és Ti eredet-megkülönböztető képességeiről számoltak be. Huszonhét, Románia különböző borvidékeiről származó bor izotóparány vizsgálati azt mutatták ki, hogy a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a boreredetére, míg a  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  és a  $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$  a természetes és antropogén Pb-szennyezés kimutatására alkalmas [560].

### 5.3.3. KÖVETKEZTETÉSEK

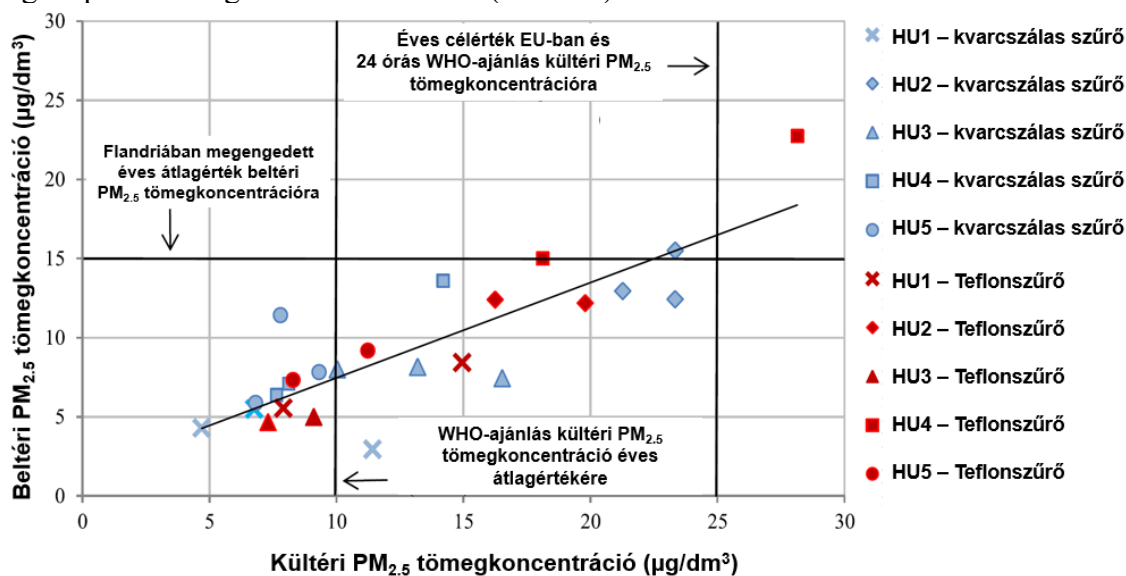
Ásványvizek elterjedőben lévő új szennyező anyagainak – Sb és ftalátok – PET-csomagolóanyagból történő kioldódása nagymértékben csökkenthető a megfelelő PET-alapanyag és tárolási feltételek megválasztásával. Ezáltal biztosítható, hogy az ásványvízfogyasztás hosszú távon se okozzon egészségkárosító hatást. Figyelembe véve a román újborkok készítéséhez alkalmazott minimális technológiát, az elvégzett hierarchikus klaszteranalízis szerint a borok osztályozhatók az előállításukhoz használt szőlőfajták szerint. A derítéshez alkalmazott bentonitok a tisztítási folyamathoz szintén hatékonyan hozzájáruló fehérjékkel kombinálva kevésbé változtatják meg a borok REE-koncentrációit, és ezért alkalmazásuk lehetővé teszi a borok eredetének REE-koncentrációprofil alapján történő igazolását.

## 5.4. ANALITIKAI ELJÁRÁSOK BELTÉRI AEROSZOL FINOM FRAKCIÓJÁNAK TOXICITÁS MÉRÉSÉRE

### 5.4.1. KORSZERŰ IRODAHÁZAKBAN GYŰJTÖTT BELTÉRI PM<sub>2.5</sub> OXIDATÍV POTENCIÁLJA

#### 5.4.1.1. Nappali műszakokban gyűjtött beltéri PM<sub>2.5</sub> kémiai elemtartalma

Az irodaházakban (HU1-HU5) szűrőkre napi nyolc órán keresztül gyűjtött beltéri PM<sub>2.5</sub> tömege 44 és 417 µg, kültéri minták esetén pedig 90 és 516 µg között változott. A QFF és Teflonmembrán-szűrőkre gyűjtött beltéri és kültéri tömegkoncentráció PM<sub>2.5</sub> minimum, maximum és átlagértékei (mg/m<sup>3</sup>) a 37. táblázatában láthatók. A HU4 esetében egy kültéri minta tömegkoncentrációja kb. 10%-kal haladta meg az Európai Bizottság 2008/50/EK irányelvében [335] és a WHO által [336] 24 órás PM<sub>2.5</sub> tömegkoncentrációjára meghatározott éves, átlagos 25 µg/m<sup>3</sup>-es célértéket (51. ábra). Azonban a PM<sub>2.5</sub> tömegkoncentrációja a minták 50%-ában haladta meg a WHO [336] által megállapított 10 µg/m<sup>3</sup> éves átlagértékét. További két esetben a PM<sub>2.5</sub> tömegkoncentrációja a beltérben szintén meghaladta a flamand kormány által megállapított 15 mg/m<sup>3</sup>-es határértéket (51. ábra).



51. ábra: Kvarcszálás és Teflonmembrán-szűrőkre napi nyolc órán át öt korszerű irodaépületben gyűjtött beltéri és kültéri PM<sub>2.5</sub>-tömegkoncentráció adatpárok ábrázolása

37. táblázat. A kvarcszálás- és Teflonmembrán-szűrőkre gyűjtött PM<sub>2.5</sub>-minták tömegkoncentrációnak (mg/m<sup>3</sup> ± SD) minimum, maximum és átlagértékei bel- és kültérben

	Beltér			Kültér		
	minimum	maximum	átlag ± SD	minimum	maximum	átlag ± SD
HU1	2,9	8,4	5,3 ± 2,0	4,7	14,9	9,1 ± 4,1
HU2	12,2	15,5	13,1 ± 1,4	16,2	23,3	20,8 ± 2,9
HU3	4,7	8,2	6,7 ± 1,7	7,3	16,5	11,2 ± 3,6
HU4	6,4	22,7	13,0 ± 6,7	7,6	28,2	15,3 ± 8,4
HU5	5,9	11,4	8,3 ± 2,1	6,8	11,2	8,7 ± 1,7

SD=szórás, (n=3)

Az összetartozó beltéri és kültéri tömegkoncentráció adatpárok ábrázolásával pozitív korrelációt állapítottam meg ( $r = 0,84$ ;  $p < 0,01$ ) a mintavételhez használt szűrő anyagától függetlenül (51. ábra), ami azt jelenti, hogy a beltérben nem létezett olyan forrás, amely hozzájárulhatott volna a  $PM_{2,5}$ -tömegéhez. A beltéri/kültéri (I/O)  $PM_{2,5}$ -tömegarány 0,45 és 0,96 között változott, ami összhangban van szakirodalmi adatokkal: 0,37 - 0,88 [328]; 0,71 - 0,73 [561]; és 0,64 - 0,14 [333]. Ennek ellenére két kiugró I/O-arányt (0,26 és 1,47) is regisztráltam. Mindkét esetben részecskék reszuspendálásával járó ún. gyalogos forgalom növekedése [562] okozta az egynél nagyobb I/O-értéket, mivel a fénymásolás során keletkező ultrafinom részecskék hozzájárulása a  $PM_{2,5}$  tömeghez elhanyagolható. Ezek az eredmények a fűtő, szellőző és légkondicionáló (HVAC)-rendszerek egyenletes működését igazolták, amit a következő két tényező is alátámaszt: i) a mintavételi időszak elején és végén becsült friss levegőbevitel  $< 25\%$ -kal tért el egymástól; ii) az irodákban az ablakokat nem lehetett kinyitni.

Huszzonegy (Al, Si, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sr, Ba és Pb) elemet határoztam meg PIXE-módszerrel Teflonmembrán-szűrőre vett  $PM_{2,5}$ -mintákban. A 38. táblázat tartalmazza a beltéri és kültéri  $PM_{2,5}$ -mintákban előforduló elemeket, melyek mennyiségileg meghatározhatók voltak. A fent említett elemek közül az Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe és Zn mennyiségi meghatározása a minták 90%-ban volt lehetséges a Teflonmembrán-szűrőkre gyűjtött beltéri és kültéri mintákban.

38. táblázat. Beltéri és kültéri  $PM_{2,5}$ -mintákban előforduló kémiai elemek meghatározhatóságuk százalékos arányai (x) szerint

	Beltér	Kültér
100%	Al, Si, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn	Al, Si, S, K, Ca, Mn, Fe, Zn
$90\% < x < 100\%$	Cl, Cr	Cl, Ti, Cr
$50\% < x < 90\%$	V, Cu, Sr	V, Cu, Sr
$< 50\%$	Sc, Co, Ni, As, Br, Ba, Pb	Sc, Co, Ni, As, Br, Ba, Pb

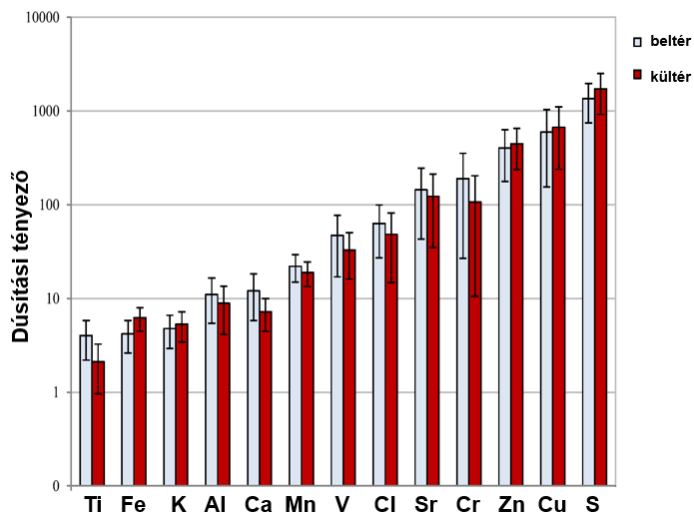
A QFF és Teflonmembrán-szűrőkre gyűjtött  $PM_{2,5}$ -mintákban mennyiségileg leginkább meghatározható elemek  $ng/m^3$ -ben és  $mg/g$ -ban kifejezett átlagkoncentrációértékeit a 39. táblázat tartalmazza. A Teflonmembrán-szűrőkre gyűjtött kültéri és beltéri  $PM_{2,5}$ -mintákban meghatározott elemek koncentrációjának összege a  $PM_{2,5}$  tömegkoncentrációjának körülbelül 20%-át tette ki. A ként leszámítva, a fő aeroszolkomponensek ( $c > 20 ng/m^3$ ) a gyűjtött mintákban természetes eredetűek (pl. Al, Si, Ca, Fe és K). Az elemek kültéri és beltéri  $PM_{2,5}$ -mintákban meghatározott koncentrációi nagyjából azonos nagyságrendűnek adódtak. A HU2 és a HU5 esetében mind a beltéri, mind a kültéri  $mg/g$ -ban kifejezett elemkoncentrációk napok közti ingadozása kisebb volt (10-35% között) a többi irodaépületnél kapott értékekhez képest (25-85%).

A Ca, Ti és Cr  $ng/m^3$ -ban kifejezett beltéri átlagkoncentrációja gyakorlatilag minden épületben, kivéve a HU2-t 1,2 – 2,6 faktorialább volt, mint a kültérben. A legnagyobb I/O-értéket Ca esetében tapasztaltam a HU1 irodaépületben. A HU1 esetében a  $ng/m^3$ -ban kifejezett beltéri Cr-koncentráció átlagosan 1,4-szer haladta meg a kültéri koncentrációértékét. A  $mg$  (elem)/g ( $PM_{2,5}$ ) koncentrációegységben Zn-re számított I/O-arányok szintén meghaladták az egységet a HU1, HU2 és HU3 épületekben.

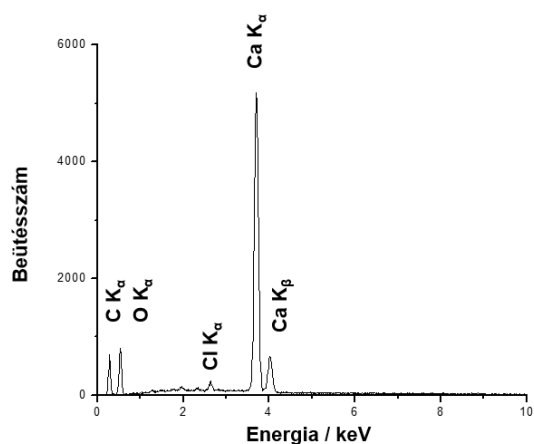
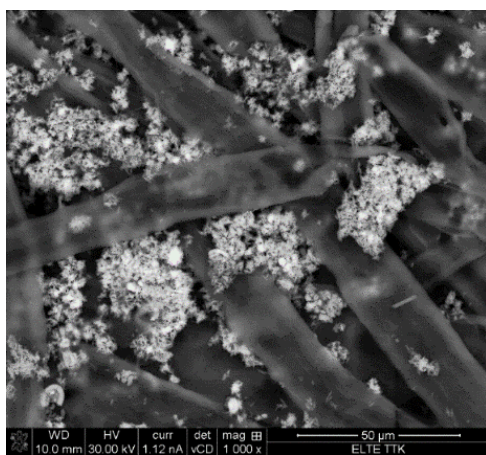
A földkéreg kőzeteinek Si-re normalizált átlag elemösszetételének figyelembevételével [563], dúsítási tényezőket (EF) számoltam, a  $PM_{2,5}$ -mintákban meghatározott elemek kül- és beltéri koncentrációira (52. ábra). Az antropogén tevékenységekből származó elemek (S, Cr, Cu, Zn) eredményezték a legnagyobb EF-értékeket ( $> 100$ ), míg a Cl és Mn kisebb mértékben dúsultak ( $100 > EF > 10$ ). A legkisebb



EF-értékeket (<10) Al, K, Ca, Ti és Fe esetén állapítottam meg, fő forrásuk a por. Egy adott elem beltéri és kültéri EF-értékeinek arányát is képeztem Salma és *mtsai*. [363] ajánlása alapján, ami egy másik indikátora az adott elem beltérben való dúsulására hasonlóan az I/O-arányhoz. A vizsgált elemek közül a legnagyobb beltéri EF-értékeket Ca, Cr és Ti esetében állapítottam meg (40. táblázat). A Ca átlagos beltéri EF-értéke 4,0, a Ti-é pedig 2,5 volt a HU1 esetében. A HU1-nél használt papírlapokat SEM/EDXRF-módszerrel is megvizsgáltam, és a minták egész felületén  $\text{CaCO}_3$ -részecskék voltak azonosíthatók (53. ábra). A beltéri EF-értékek szerint minden irodaházban megfigyelhető volt a Cr dúsulása a beltérben. Ugyanakkor a dúsulás mértéke eltért az egyes mintavételi helyeken.



52. ábra: Beltéri és kültéri PM<sub>2.5</sub>-ben meghatározott kémiai elemekre számolt dúsítási tényezők (EF) (n = 5) figyelembe véve a földkéreg kőzeteinek elemösszetételét



53. ábra: Pásztázó elektronmikroszkópiás felvétel a HU1 épületben használt papírlapról (a), illetve a kalcium-karbonát adalékanyag röntgenspektruma (b)

39. táblázat. Irodaépületek munkanapjain napi nyolc órán át kvaerszálas és Teflonmembrán-szűrőre gyűjtött PM<sub>2,5</sub>-ben (n = 50) mennyiségileg leggyakrabban meghatározható elemek ng/m<sup>3</sup> és mg/g kifejezett átlagkoncentrációja, illetve beltéri/kültéri (I/O) koncentrációarányuk

	HU1			HU2			HU3			HU4			HU5		
	Beltér	Kültér	I/O	Beltér	Kültér	I/O	Beltér	Kültér	I/O	Beltér	Kültér	I/O	Beltér	Kültér	I/O
ng/m <sup>3</sup>															
K	35 ± 22	47 ± 14	0,7 ± 0,4	49 ± 38	105 ± 73	0,5 ± 0,1	22 ± 8	42 ± 17	0,5 ± 0,2	121 ± 106	119 ± 103	1,0 ± 0,3	37 ± 32	48 ± 41	0,8 ± 0,4
Ca	237 ± 113	91 ± 59	2,6 ± 1,4	99 ± 22	166 ± 29	0,6 ± 0,2	209 ± 123	181 ± 34	1,1 ± 0,9	198 ± 122	170 ± 85	1,2 ± 0,6	108 ± 58	71 ± 61	1,5 ± 0,7
Ti	7,7 ± 3,1	6,7 ± 3,2	1,2 ± 0,4	6,7 ± 2,5	16 ± 5	0,5 ± 0,2	7,6 ± 4,4	5,9 ± 4,1	1,3 ± 0,2	16 ± 7	14 ± 10	1,1 ± 0,3	7,3 ± 1,2	7,9 ± 4,0	1,0 ± 0,3
Cr	7,6 ± 5,5	5,4 ± 1,8	1,4 ± 0,8	6,1 ± 4,2	6,5 ± 4,5	0,9 ± 0,4	6,2 ± 4,5	9,4 ± 8,4	0,7 ± 0,2	7,8 ± 6,7	6,9 ± 3,2	1,1 ± 0,3	7,8 ± 4,7	7,4 ± 4,4	1,0 ± 0,6
Fe	39 ± 21	108 ± 77	0,4 ± 0,1	57 ± 9	204 ± 29	0,3 ± 0,1	32 ± 20	119 ± 58	0,3 ± 0,2	185 ± 155	170 ± 44	1,1 ± 0,3	75 ± 49	79 ± 47	0,9 ± 0,4
Zn	16 ± 7	21 ± 11	0,8 ± 0,4	15 ± 8	20 ± 5	0,7 ± 0,2	12 ± 7	19 ± 7	0,6 ± 0,3	29 ± 10	41 ± 21	0,4 ± 0,4	14 ± 3	16 ± 6	0,9 ± 0,3
mg/g															
K	6,1 ± 3,4	6,3 ± 3,2	1,0 ± 0,3	3,9 ± 1,9	7,2 ± 3,4	0,6 ± 0,1	3,3 ± 1,0	5,8 ± 4,7	0,7 ± 0,6	5,5 ± 5,1	5,7 ± 4,3	1,0 ± 0,4	3,5 ± 2,2	3,4 ± 2,1	1,0 ± 0,4
Ca	40 ± 19	12 ± 8	3,8 ± 2,1	7,5 ± 1,3	9,7 ± 3,2	0,9 ± 0,4	29 ± 12	23 ± 12	1,7 ± 1,3	12 ± 6	10 ± 7	1,3 ± 0,6	14 ± 6	9,4 ± 5,2	1,6 ± 1,0
Ti	1,5 ± 1,1	0,77 ± 0,28	1,9 ± 1,1	0,52 ± 0,17	0,92 ± 0,31	0,7 ± 0,4	1,0 ± 0,5	0,54 ± 0,27	2,1 ± 0,7	0,87 ± 0,63	1,0 ± 0,8	0,9 ± 0,5	0,96 ± 0,22	1,0 ± 0,2	1,0 ± 0,2
Cr	1,5 ± 1,2	0,63 ± 0,11	2,2 ± 1,3	0,46 ± 0,21	0,32 ± 0,10	1,3 ± 0,5	0,84 ± 0,53	0,78 ± 0,45	1,1 ± 0,2	0,54 ± 0,45	0,48 ± 0,24	1,0 ± 0,4	0,84 ± 0,21	1,0 ± 0,5	0,9 ± 0,5
Fe	6,9 ± 4,3	16 ± 13	0,5 ± 0,3	4,3 ± 0,8	12 ± 3	0,4 ± 0,1	4,6 ± 2,2	14 ± 6	0,4 ± 0,2	8,9 ± 5,8	11 ± 7	0,9 ± 0,4	8,6 ± 1,9	11 ± 4	0,8 ± 0,3
Zn	3,0 ± 2,1	2,5 ± 1,5	1,2 ± 0,7	1,1 ± 0,3	1,0 ± 0,2	1,1 ± 0,4	1,8 ± 0,8	2,1 ± 0,6	0,9 ± 0,5	1,6 ± 1,0	2,8 ± 1,9	0,6 ± 0,4	1,8 ± 0,4	2,3 ± 0,3	0,9 ± 0,2

SD=szórás, (n=3)

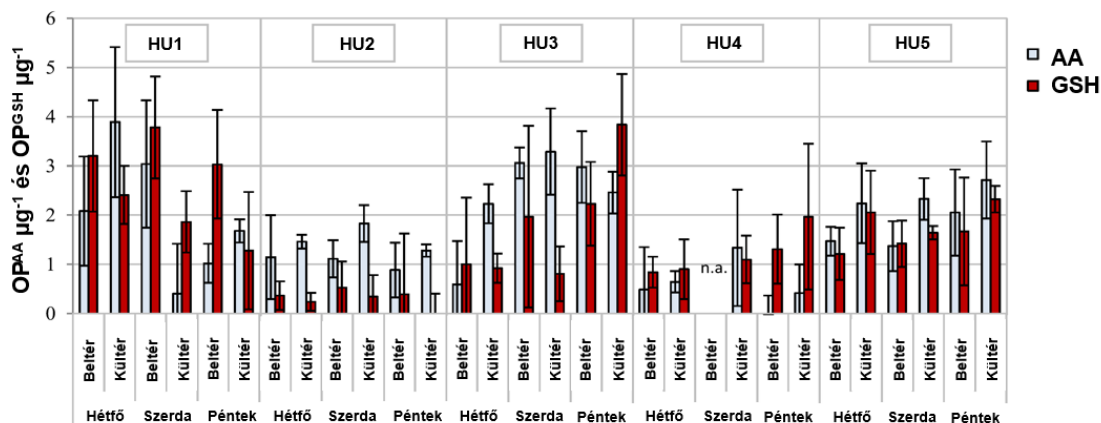
40. táblázat. A gyűjtött PM<sub>2,5</sub>-mintákra számolt beltéri dúsítási tényezők (EF) minimum, maximum és átlagértékei (±SD, szórás; n=3)

	Beltéri EF		
	átlag ± SD	minimum	maximum
Fe	0,7 ± 0,3	0,5 (HU1)	1,1 (HU5)
S	0,8 ± 0,5	0,5 (HU4)	1,5 (HU2)
K	0,9 ± 0,4	0,4 (HU3)	1,4 (HU5)
Zn	0,9 ± 0,6	0,5 (HU4)	1,7 (HU1)
Cu	0,9 ± 0,8	0,4 (HU5)	2,8 (HU2)
Mn	1,2 ± 0,5	1,1 (HU1)	1,7 (HU3)
Sr	1,2 ± 0,4	0,5 (HU4)	1,3 (HU5)
V	1,2 ± 0,4	0,8 (HU1)	1,7 (HU3)
Al	1,2 ± 0,7	0,7 (HU4)	2,2 (HU3)
Cl	1,3 ± 0,6	0,6 (HU4)	2,0 (HU3)
Ca	1,8 ± 1,2	0,7 (HU2)	4,0 (HU1)
Cr	1,8 ± 1,0	0,7 (HU4)	2,9 (HU1)
Ti	1,9 ± 1,0	0,9 (HU2)	2,9 (HU3)

5.4.1.2. Nappali műszakokban gyűjtött beltéri PM<sub>2.5</sub> oxidatív potenciálja

Az OP-vizsgálatot a QFF-re gyűjtött PM<sub>2.5</sub>-mintákra végeztem el ellentétben Yang és *mtsai*. közleményével [564], amelyben egész QFF és Teflonmembrán-szűrőket vetettek alá különböző OP-vizsgálatoknak. A szintetikus RTLF három kis molekulatömegű antioxidánsa közül csak az AA és a GSH oxidálódott, a különböző PM-mintákra változó mértékben. Az UA inertnek bizonyult a PM<sub>2.5</sub>-vel szemben, ami összhangban van korábbi szakirodalmi adatokkal [396].

Az oxidatív aktivitás mindkét mutatója, az OP<sup>AA</sup>/mg-ban vagy OP<sup>AA</sup>/m<sup>3</sup>-ben kifejezett aszkorbát-oxidáció és az OP<sup>GSH</sup>/mg-ban vagy OP<sup>GSH</sup>/m<sup>3</sup>-ben kifejezett glutation-oxidáció lényegesen eltért a vizsgált irodaépületekben (54. ábra). Eredményeim szerint a HU2 és a HU5 irodaépületekben vett minták oxidatív aktivitása kevésbé mutatott időbeli változást. Ugyanez a tendencia figyelhető meg az elemek koncentrációjára e két épület esetében. Az összes mintát figyelembe véve, a beltéri OP<sup>AA</sup>-értékek 14%-ban, illetve az OP<sup>GSH</sup>-értékek 57%-ban voltak nagyobbak a megfelelő kültéri értékeknél. Ezen túlmenően, egy eset kivételével, a PM<sub>2.5</sub> tömegéhez viszonyított GSH fogyása mindig nagyobb volt a HU1, HU2 és HU3 épületekben gyűjtött beltéri minták esetében a megfelelő kültéri mintákban mért értékekhez képest. A vizsgált épületek között egy nagyságrendbeli különbség volt megfigyelhető mind az OP<sup>AA</sup>/mg, mind az OP<sup>GSH</sup>/mg minimum és maximum értékei között.



54. ábra: Az aszkorbát- (OP<sup>AA</sup>) és a glutation-oxidáció (OP<sup>GSH</sup>) időbeli és térbeli változása kvarcszálalás szűrőkre napi nyolc órán át gyűjtött beltéri és a kültéri PM<sub>2.5</sub>-ben. Rövidítések: OP<sup>AA</sup>/μg és OP<sup>GSH</sup>/μg = tömegegységre vonatkoztatott aeroszolrészecskék OP-ja AA, illetve GSH fogyására; n.a. = nincs adat. Az adatok szórását három párhuzamos mérésből számoltam (n = 3).

Szignifikáns pozitív rangkorrelációt állapítottam meg a kültéri PM<sub>2.5</sub>-tömegkoncentráció és az OP<sup>AA</sup>/m<sup>3</sup> között ( $r_s = 0,69$ ;  $p < 0,04$ ). Ugyanakkor nem volt kapcsolat a beltéri PM<sub>2.5</sub>-tömegkoncentráció és az OP<sup>AA</sup>/m<sup>3</sup> ( $r_s = 0,40$ ;  $p < 0,11$ ), valamint az OP<sup>GSH</sup>/m<sup>3</sup> és a beltéri ( $r_s = -0,16$ ;  $p < 0,56$ ) és kültéri ( $r_s = -0,44$ ;  $p < 0,10$ ) PM<sub>2.5</sub> tömegkoncentrációja között sem. Ez arra utal, hogy a PM kémiai összetétele fontosabb, mint a PM tömege az oxidatív aktivitás szempontjából.

Statisztikailag szignifikáns összefüggést állapítottam meg az OP<sup>GSH</sup>/μg és a Cr ( $r_s = 0,56$ ;  $p < 0,002$ ), illetve Zn ( $r_s = 0,50$ ;  $p < 0,002$ ) koncentrációja között a teljes adatkészletet figyelembe véve. Az OP<sup>GSH</sup>/μg és a Cr-koncentráció közötti rangkorreláció ( $r_s = 0,63$ ;  $p < 0,02$ ) nagyobb volt beltéri PM<sub>2.5</sub> esetében. Ugyanakkor az OP<sup>GSH</sup>/μg erősebben korrelált a Zn-koncentrációval ( $r_s = 0,59$ ;  $p < 0,02$ ) kültéri minták esetében. Kismértékű rangkorrelációt állapítottam meg az OP<sup>AA</sup>/μg és az elemek koncentrációi között. A GSH-hoz kapcsolódva a fémion stabilizálódik vagy redoxi reakcióban vesz

részt. A GSH-hoz kötődő fémek jellemzően a Cu, Se, Zn, Cr, Hg, Cd, As, Ag és Pb [565]. Az OP<sup>AA</sup> főként a durva frakcióban felhalmozódott fémek koncentrációival korrelál. Ilyenek pl. a kiülepedett közúti porra és a fékkopásra jellemző Cu és Fe [566].

#### 5.4.2. BELTÉRI PM<sub>2.5</sub> KÉMIAI JELLEMZÉSE INTEGRÁLT ANALITIKAI ELJÁRÁSOKKAL

Ahhoz, hogy az OP-t minél több PM<sub>2.5</sub>-alkotó koncentrációjával kapcsoljam össze, nedves analitikai kémiai eljárások alkalmazása is szükséges. Így ugyanazon QFF-re gyűjtött beltéri PM<sub>2.5</sub>-ben királyvizes, illetve vizes extrakcióval kinyert (nyom)elemek és főbb szervesetlen ionok koncentrációjának, EC/OC, valamint az AA és a GSH fogyásával becsült OP meghatározására alkalmas módszert dolgoztam ki. A MW-mal támogatott savas feltáráshoz használt kvarcbetétek kisebb belső felületük miatt hatékony eszközök a keresztszennyezések csökkentésére. A PM vízdoldható frakciójának jellemzése fontos, különösen akkor, ha a cél a beltéri PM elemkoncentrációja és annak OP-ja közötti összefüggés vizsgálata.

Több európai ország gépi szellőztetésű irodájában QFF-ekre gyűjtött beltéri PM<sub>2.5</sub>-ben meghatározott (nyom)elemek (ng/m<sup>3</sup>), szervesetlen ionok, EC/OC (µg/m<sup>3</sup>) és az AA és a GSH fogyásával becsült OP-re vonatkozó eredmények a 41. táblázatban találhatóak. Amennyiben a PM<sub>2.5</sub> tömege nem haladta meg a 400 µg értéket, a gyűjtött minta nedves kémiai elemzése ICP-MS-módszerrel nem volt sikeres. A PM<sub>2.5</sub> mintavételi áramlási sebesség 0,6 m<sup>3</sup>/h értékre való növelésével a mintavételi helyek többségében általában több mint 400 µg tömegű PM<sub>2.5</sub> frakciót lehetett gyűjteni a mintavétel teljes ideje alatt. Az ultrahanggal támogatott vizes extrakcióval, de egyéb reagensek használatának mellőzésével, a monitorozott elemek nagy számát lehetett az így kezelt mintákban meghatározni (41. táblázat). Körülbelül 4-13 elemet lehetett mennyiségileg meghatározni a MW-mal támogatott királyvizes feltárással a minták kétharmadában, míg az ultrahanggal támogatott vizes extrakcióval 9-14 elemet a monitorozott 16-ból ugyancsak a vizsgált minták kétharmadában (41. táblázat). A mintavételi áramlási sebesség 0,24 m<sup>3</sup>/h értékről 2,3 m<sup>3</sup>/h értékre történő növelésével, az összegyűjtött PM<sub>2.5</sub> minta tömege is arányosan növekedett (41. táblázat). Ugyanakkor a települések földrajzi elhelyezkedésének, a lakosság számának, a járműforgalomnak és az ipari tevékenységeknek a befolyását a PM<sub>2.5</sub> tömegére és az azt követő elemzési eredményekre nem lehetett teljes mértékben kizárni.

Az OP-eredményeket az átszívott levegő térfogatára számítottam, mivel ez az emberi expozíció és az epidemiológiai vizsgálatok szempontjából elsődleges szempont. Így az OP<sup>AA</sup>/m<sup>3</sup>- és az OP<sup>GSH</sup>/m<sup>3</sup>-értékek széles tartományban (előbbi 3,05–55,6, illetve utóbbi 0,10–31,9) változtak, hasonlóan az elemekre kapott koncentráció adatokhoz.

#### 5.4.3. KÖVETKEZTETÉSEK

Eredményeim tükrében kijelenthető, hogy az Európai Bizottság által a kültéri PM<sub>2.5</sub> tömegkoncentrációjára megállapított éves, átlagos 25 µg/m<sup>3</sup>-es célértéke [335] felülvizsgálatra szorul. Az alkalmazott HVAC-rendszerek többé-kevésbé hatékonyan kiszűrték a finom aeroszol részecskéket, illetve beltéri források nem befolyásolták jelentősen a PM<sub>2.5</sub>-tömegét. A kvarcszálás szűrők alkalmasak PM<sub>2.5</sub> OP-jének és EC/OC meghatározására. Az oxidatív potenciál-mérések rámutattak, hogy beltérben a PM kémiai összetétele fontosabb, mint annak tömege. Döntő fontosságú az elemek vízdoldható frakciójának vizsgálata, mivel elemei könnyen átjuthatnak a tüdő-folyadék határfelületen. Az empirikus megfigyelések alapján a PM<sub>2.5</sub> kritikus tömege az elemek kvantitatív meghatározása érdekében körülbelül 400 µg volt.

41. táblázat. Gépi szellőztetéssel ellátott irodaépületekben kvarcszálalás szűrőre (QFF) gyűjtött beltéri PM<sub>2.5</sub> kémiai elemkoncentrációinak (ng/m<sup>3</sup>) minimum és maximum értékei, főbb szervetlen ionok koncentrációja, elemi/szerves szén (EC/OC) (µg/m<sup>3</sup>) és aszkorbát (AA) és redukált glutation (GSH) oxidációjával kifejezett oxidatív potenciál (OP) /m<sup>3</sup> értékei

PM <sub>2.5</sub> mintavétele	napi 8 órás szűrőcerés	folyamatos (5 napos)							
QFF	47 mm Ø Whatman QMA	37 mm Ø Whatman QM-A				47 mm Ø Whatman QM-A			
Mintavételi helyszín	Budapest (Magyarország)	Budapest (Magyarország)		Milánó & Firenze (Olaszország)	Delft & Noordwijk (Hollandia)		Athén (Görögország)		
Mintavételezés	2012 nyara	2012 nyara & 2012/2013 tele				2012 nyara & 2012/2013 tele & 2013 tavasza		2012 nyara & 2012/2013 tele	
Áramlási sebesség <sup>a</sup>	2,3 m <sup>3</sup> /h (kb. 38,3 dm <sup>3</sup> /perc)	4 dm <sup>3</sup> /perc		10 dm <sup>3</sup> /perc		1,0 m <sup>3</sup> /h <sup>1</sup> (kb. 16,7 dm <sup>3</sup> /perc)		2,3 m <sup>3</sup> /h (kb. 38,3 dm <sup>3</sup> /perc)	
Mintázott átlagtérfogat (m <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	18,4	24		60		100		230	
Minta tömege (µg)	78 - 285	408		363 - 1053		511 - 1346		1133 - 4256	
Frakció	egész szűrő	savas		vizes		savas		vizes	
n	15	1		6		8		10	
Koncentráció	ng/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>							
Al		<141	5,37	<56,4 - 165	0,77 - 3,78	<46,4 - 157	<1,72 - 2,49	22,7 - 281	<0,75 - 6,40
V		0,15	0,13	0,16 - 3,02	0,13 - 2,29	0,38 - 2,33	0,34 - 1,91	0,69 - 2,97	0,62 - 2,07
Cr	6,1 - 7,8	<8,47	<2,74	<3,39 - 10,4	<1,09 - 3,54	<2,51 - 9,36	<0,72 - 1,91	<1,09 - 7,30	<0,31 - 3,87
Mn		1,88	0,79	<0,67 - 6,40	0,21 - 0,94	<0,80 - 2,32	<0,38 - 1,15	0,48 - 2,99	0,15 - 1,30
Fe	32 - 185	89,9	6,04	24,5 - 112	3,11 - 16,6	<23,3 - 57,8	<0,66 - 11,3	33,4 - 182	0,88 - 13,2
Co		<0,11	0,03	<0,04 - 0,22	0,01 - 0,04	<0,05 - 0,07	0,01 - 0,04	0,02 - 0,11	0,01 - 0,04
Ni		<6,46	<1,43	<2,58 - 4,15	<0,57 - 1,06	<0,82 - 1,90	<0,38 - 0,87	<0,82 - 2,26	0,24 - 1,10
Cu		<13,3	2,15	<5,30 - 12,2	1,04 - 3,15	1,79 - 8,31	1,61 - 6,82	1,25 - 6,72	<0,38 - 2,33
Zn	12 - 29	<36,6	18,2	<14,6 - 46,4	1,63 - 31,2	<11,4 - 86,9	0,84 - 43,1	15,2 - 67,3	11,0 - 53,6
Rb		<1,02	0,34	<0,41 - 1,14	0,08 - 0,69	<0,53 - 0,78	0,03 - 0,27	<0,23 - 0,66	0,06 - 0,42
Sr		<3,19	0,41	<1,27 - 1,67	0,06 - 0,62	<1,09 - 2,59	0,08 - 1,56	<0,47 - 2,31	0,16 - 1,05
Mo		<1,04	<0,30	<0,42 - 2,46	<0,12 - 2,45	<0,42 - 0,45	<0,34	<0,18 - 0,22	<0,15 - 0,13
Cd		0,47	<0,25	<0,16 - 3,13	<0,10 - 0,35	<0,11 - 0,16	<0,11	0,08 - 0,38	<0,05 - 0,18
Sn		<4,42	<2,85	<1,77 - 33,1	<1,14 - 10,1	<1,35 - 1,40	<0,18	<0,58 - 1,44	<0,08 - 0,31
Sb		<0,89	0,74	<0,35 - 0,70	0,68 - 2,74	<0,48	0,09 - 0,49	<0,21 - 5,51	<0,23 - 8,38
Pb		3,46	0,38	<1,21 - 13,3	<0,06 - 0,76	<1,10 - 6,29	0,09 - 0,83	1,22 - 5,62	0,18 - 1,25
Mennyiségileg meghatározható N <sup>o</sup> b	5/11 <sup>c</sup>	5/15	11/15	9/15	13/15	4/15	9/15	13/15	14/15
Cl <sup>-</sup>	n.a.		0,06		0,01 - 0,14		0,01 - 0,36		<0,01 - 0,30
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	n.a.		1,58		0,17 - 0,80		0,29 - 1,97		0,11 - 0,58
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	n.a.		2,40		0,47 - 2,45		0,49 - 2,73		0,49 - 4,20
Na <sup>+</sup>	n.a.		0,11		0,02 - 0,42		0,04 - 0,49		0,06 - 0,57
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	n.a.		0,73		0,15 - 0,80		0,09 - 1,22		0,12 - 1,12
K <sup>+</sup>	n.a.		0,11		0,05 - 0,31		0,04 - 0,10		0,06 - 0,19
Ca <sup>2+</sup>	n.a.		0,27		0,04 - 0,09		0,01 - 0,12		0,04 - 0,36
Mg <sup>2+</sup>	n.a.		0,07		0,01 - 0,03		0,01 - 0,06		0,01 - 0,04
OC	n.a.	n.a.		1,83 - 4,48		0,97 - 2,72		2,17 - 6,09	
EC	n.a.	n.a.		0,49 - 1,35		0,04 - 0,59		0,34 - 1,17	
OP <sup>AA</sup> /m <sup>3</sup>	0,05 - 0,10	55,6		8,03 - 38,2		3,05 - 33,6		8,08 - 28,9	
OP <sup>GSH</sup> /m <sup>3</sup>	0,04 - 0,10	31,9		2,73 - 15,4		0,49 - 19,0		0,10 - 20,5	

<sup>a</sup> névleges érték; <sup>b</sup> 15 elem (kivéve Sb) a minták kétharmadában, hacsak nem külön megadva; <sup>c</sup> Ca és Ti (39. táblázat); n = minták száma; n.a. = nincs adat; n/a = nem alkalmazható; Ø = átmérő

## 6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Dihidrogén-arsenáttal [iAs(V)] mérsékelten (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 az iAs(V)-specieszből 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)-speciest releváns koncentrációban (150  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) 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  $\mu\text{m}$ -es vastagságú felületi rétegben koncentrálódik, amit konfokális  $\mu$ -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  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  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 nyárfa esetén. Megállapítottam, hogy a nyárfák fitoextrakciós képessége Ni-re és Cd-ra mintegy 6-10%, ezzel együtt a nyárfák alkalmasak az Ni fitostabilizálására azáltal, 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 úborok vizsgálatával elsőként állapítottam meg, hogy ritkaföldfém (REE) koncentrációprofiljuk 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 ( $\text{PM}_{2.5}$ ) antioxidáns csökkenése révén meghatározott oxidatív potenciál (OP) alakulásában a beltéri PM elemösszetétele fontosabb tényező, mint annak tömegkoncentrációja. Pozitív rangkorrelációt állapítottam meg a  $\text{PM}_{2.5}$  tömegére és glutation mennyiségének csökkenésére vonatkoztatott OP és a  $\text{PM}_{2.5}$  Cr- és Zn-koncentrációi között.

## 7. AZ ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK ALAPJÁT KÉPEZŐ SAJÁT KÖZLEMÉNYEK (SK) JEGYZÉKE

- SK1. T. Anemana, M. Óvári, M. Varga, J. Mihály, N. Uzinger, M. Rékási, J. Yao, E. Tatár, C. Strelí, G. Záráy, **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. Záráy, **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. Weiszbürg, G. Záráy, 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. Záráy, **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. Záráy, 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. Záráy, 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. Záráy, 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. Záray, **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. Záray, **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. Záray, 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. Záray, 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. Záray, 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. Záray, **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. Záray, 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. Rácz, G. Záray, 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub>, *Microchem. J.* 119 (2015) 22-29. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.10.006>



## 8. FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] A TANÁCS 98/83/EK IRÁNYELVE (1998. november 3.) az emberi fogyasztásra szánt víz minőségéről. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HU/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=HU> (utolsó hozzáférés: 2020. szeptember 01.)
- [2] 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>
- [3] T. Prohaska, G. Stingeder Speciation of Arsenic: Arsenic and Arsenic Species in Environment and Human Nutrition. In: R. Cornelis, J. Caruso, H. Crews, & K. Heumann (Eds.). *Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health* (Vol. 2, pp. 69-85). Chichester: Wiley. 2005. <https://doi.org/10.1002/0470856009>
- [4] J.L. Brown, K.T. Kitchin, M. George, Dimethylarsinic acid treatment alters six different rat biochemical parameters: Relevance to arsenic carcinogenesis, *Teratog. Carcinog. Mutagen.* 17 (1997) 71–84. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1520-6866\(1997\)17:2<71::aid-tcm3>3.0.co;2-b](https://doi.org/10.1002/(sici)1520-6866(1997)17:2<71::aid-tcm3>3.0.co;2-b)
- [5] <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB0012216> (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [6] <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB0012259> (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [7] Y. Odanaka, N. Tsuchiya, O. Matano, S. Goto, Characterization of arsenic metabolites in rice plants treated with DSMA (Disodium methanearsonate), *J. Agric. Food Chem.* 33 (1985) 757–763. <https://doi.org/10.1021/jf00064a050>
- [8] U.S. Food and Drug Administration (September 20, 2011). FDA Response to Citizen Petition on Arsenic-based Animal Drugs. <https://www.fda.gov/animal-veterinary/product-safety-information/fda-response-citizen-petition-arsenic-based-animal-drugs> (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [9] G. Chen, H. Liu, W. Zhang, B. Li, L. Liu, G. Wang, Roxarsone exposure jeopardizes nitrogen removal and regulates bacterial community in biological sequential batch reactors, *Ecotox. Environ. Safe.* 159 (2018) 232-239. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.05.012>
- [10] ASHRAM Report summary. [http://cordis.europa.eu/result/rcn/44352\\_en.html](http://cordis.europa.eu/result/rcn/44352_en.html) (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [11] J. Hamza, Derogation for arsenic in drinking water and its related necessary measures. [https://prezi.com/zjt6lvskaxs4/copy-of-az-ivoviz-arzen-derogacio-es-az-azzal\\_kapcsolatbanszuksegese-intezkedese/](https://prezi.com/zjt6lvskaxs4/copy-of-az-ivoviz-arzen-derogacio-es-az-azzal_kapcsolatbanszuksegese-intezkedese/) (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [12] 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)
- [13] M.J. Abedin, J. Feldmann, A.A. Meharg, Uptake kinetics of arsenic in rice plants, *Plant Physiol.* 128 (2002) 1120–1128. <https://doi.org/10.1104/pp.010733>
- [14] T. Takamatsu, H. Aoki, T. Yoshida, Determination of arsenate, arsenite, dimethylarsonate, and monomethylarsinate in soil polluted with arsenic, *Soil Sci.* 133 (1982) 239–246. doi: -.
- [15] H.R. Farnfield, A.L. Marcilla, N.I. Ward, Arsenic speciation and trace element analysis of the volcanic río Agrio and the geothermal waters of Copahue, Argentina, *Sci. Total Environ.* 433 (2012) 371–378. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.098>
- [16] S. Wang, C.N. Mulligan, Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution, *Sci. Total Environ.* 366 (2006) 701–721. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.005>
- [17] I. Varsányi, J.M. Matray, L.O. Kovács, Hydrogeochemistry in two adjacent areas in the Pannonian Basin (Southeast-Hungary), *Chem. Geol.* 156 (1999) 25-39. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00178-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00178-8)
- [18] 6/2009. (IV. 14.) KvVM-EüM-FVM common order about the standard limits and measurement of contamination for the protection of underground water and geological medium. (In Hungarian) *Magyar Közlöny*, 51 (2009) 14398-14414.
- [19] L. Ódor, I. Horváth, U. Fügedi, Low-density geochemical mapping in Hungary, *J. Geochem. Explor.* 60 (1997) 55–66. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(97\)00025-3](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00025-3)
- [20] T. Szocs, I. Horváth, A. Bartha, É. Bertalan, M. Ballók, É. Horváth, Speciation studies in understanding high As content in groundwater, *Mineral. Mag.* 72 (2008) 107-111. <https://doi.org/10.1180/minmag.2008.072.1.507>
- [21] M.J. Kima, J. Nriagu, Sheridan Haack, Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast Michigan, *Environ. Pollut.* 120 (2002) 379–390. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00114-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00114-8)
- [22] I. Varsányi, L.Ó. Kovács, Arsenic, iron and organic matter in sediments and groundwater in the Pannonian Basin, Hungary, *Appl. Geochem.* 21 (2006) 949-963. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.03.006>

- [23] H.A.L. Rowland, E.O. Omoregie, R. Millot, C. Jimenez, J. Mertens, C. Baciú, S.J. Hug, M. Berg, Geochemistry and arsenic behaviour in groundwater resources of the Pannonian Basin (Hungary and Romania), *Appl. Geochem.* 26 (2011) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.10.006>
- [24] J.G. Thundiyil, Y. Yuan, A.H. Smith, C. Steinmaus, Seasonal variation of arsenic concentration in wells in Nevada, *Environ. Res.* 104 (2007) 367–373. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2007.02.007>
- [25] P. Kumar, M. Kumar, A.L. Ramanathan, M. Tsujimura, Tracing the factors responsible for arsenic enrichment in groundwater of the middle Gangetic Plain, India: a source identification perspective, *Environ. Geochem. Health* 32 (2010) 129–146. <https://doi.org/10.1007/s10653-009-9270-5>
- [26] D. K. Nordstrom, Worldwide Occurrences of Arsenic in Ground Water, *Science* 296 (2002) 2143–2144. doi: 10.1126/science.1072375
- [27] O.S. Bezuglova, S.N. Gorbova, S.A. Tischenko, A.E. Shimko, Use of brown coal as a detoxifier of soils contaminated with heavy metals, *J. Geochem. Explor.* 184 (2018) 232–238. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.11.004>
- [28] M. Pukalchik, M. Panova, M. Karpukhin, O. Yakimenko, K. Kydralieva, V. Terekhova, Using humic products as amendments to restore Zn and Pb polluted soil: A case study using rapid screening phytotest endpoint, *J. Soils Sediments* 18 (2018) 750–761. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1841-y>
- [29] W.H. Zhang, L.Z. Tong, Y. Yuan, Z.Y. Liu, H. Huang, F.F. Tan, R.L. Qiu, Influence of soil washing with a chelator on subsequent chemical immobilization of heavy metals in a contaminated soil, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 578–587. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.124>
- [30] N. Bolan, A. Kunhikrishnan, R. Thangarajan, J. Kumpiene, J. Park, T. Makino, M.B. Kirkham, K. Scheckel, Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - to mobilize or to immobilize? *J. Hazard. Mater.* 266 (2014) 141–166. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.018>
- [31] D.C.W. Tsang, A.C.K. Yip, Comparing chemical-enhanced washing and waste based stabilisation approach for soil remediation, *J. Soils Sediments* 14 (2014) 936–947. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0831-y>
- [32] 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>
- [33] 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>
- [34] 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>
- [35] 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>
- [36] M. Ahmad, A.U. Rajapaksha, J.E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S.S. Lee, Y.S. Ok, Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review, *Chemosphere* 99 (2014) 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- [37] R. Bian, S. Joseph, L. Cui, G. Pan, L. Li, X. Liu, A. Zhang, H. Rutledge, S. Wong, C. Chia, C. Marjo, B. Gong, P. Munroe, S. Donne, A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment, *J. Hazard. Mater.* 272 (2014) 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.017>
- [38] D.C.W. Tsang, A.C.K. Yip, W.E. Olds, P.A. Weber, Arsenic and copper stabilization in a contaminated soil by coal fly ash and green waste compost, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 10194–10204. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3032-3>
- [39] A.U. Rajapaksha, M. Ahmad, M. Vithanage, K.R. Kim, J.Y. Chang, S.S. Lee, Y.S. Ok, The role of biochar, natural iron oxides, and nanomaterials as soil amendments for immobilizing metals in shooting range soil, *Environ. Geochem. Health* (2015) 1–12. <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9694-z>
- [40] C.W. Gray, S.J. Dunham, P.G. Dennis, F.J. Zhao, S.P. McGrath, Field evaluation of *in situ* remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red mud, *Environ. Pollut.* 142 (2006) 530–539. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.017>
- [41] F. Rees, M.O. Simonnot, J.L. Morel, Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase, *Eur. J. Soil Sci.* 65 (2014) 149–161. <https://doi.org/10.1111/ejss.12107>
- [42] X. Cao, L.Q. Ma, M. Chen, S.P. Singh, W.G. Harris, Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site, *Environ. Pollut.* 122 (2003) 19–28. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00283-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00283-X)
- [43] J. Kumpiene, A. Lagerkvist, C. Maurice, Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review, *Waste Manag.* 28 (2008) 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.012>

- [44] Y. Wang, D.C.W. Tsang, Effects of solution chemistry on arsenic(V) removal by low-cost adsorbents, *J. Environ. Sci.* 25 (2013) 2291-2298. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60296-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60296-4)
- [45] M. Ahmad, S.S. Lee, J.E. Lim, S.E. Lee, J.S. Cho, D.H. Moon, Y. Hashimoto, Y.S. Ok, Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions, *Chemosphere* 95 (2014) 433-441. <https://10.1016/j.chemosphere.2013.09.077>
- [46] M. Klučáková, L. Omelka, Sorption of metal ions on lignite and humic acids, *Chem. Pap.* 58 (2004) 170-175. doi: -.
- [47] L.H. Dong, J.S. Yang, H.L. Yuan, E.T. Wang, W.X. Chen, Chemical characteristics and influences of two fractions of Chinese lignite humic acids on urease, *Eur. J. Soil Biol.* 44 (2008) 166-171. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2007.07.002>
- [48] P. Janoš, J. Vávrová, L. Herzogová, V. Pilařová, Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study, *Geoderma* 159 (2010) 335-341. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.08.009>
- [49] H.B. Bradl, Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, *J. Colloid Interface Sci.* 277 (2004) 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.005>
- [50] M. Uchimiya, D.I. Bannon, L.H. Wartelle, Retention of heavy metals by carboxyl functional groups of biochars in small arms range soil, *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 1798-1809. <https://doi.org/10.1021/jf2047898>
- [51] A. Baranika, A. Gagor, I. Queralt, E. Marguá, R. Sitko, B. Zawisza, Determination and speciation of ultratrace arsenic and chromium species using aluminium oxide supported on graphene oxide, *Talanta* 185 (2018) 264-275. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.03.090>
- [52] E. Agrafioti, D. Kalderis, E. Diamadopoulou, Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge, *J. Environ. Manag.* 133 (2014) 309-314. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.007>
- [53] D. Mohan, C.U. Pittman Jr., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - a critical review, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 1-53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>
- [54] M. Zhang, B. Gao, S. Varnosfaderani, A. Hebard, Y. Yao, M. Inyang, Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal, *Bioresour. Technol.* 130 (2013) 457-462. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.132>
- [55] A.G. Caporale, A. Violante, Chemical processes affecting the mobility of heavy metals and metalloids in soil environments, *Curr. Pollut. Rep.* 2 (2016) 15-27. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0024-y>
- [56] I. Robles, E. Bustos, J. Lakatos, Adsorption study of mercury on lignite in the presence of different anions, *J. Environ. Manage.* 186 (2017) 285-292. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.068>
- [57] H.H. Schobert, The organic structure of lignite. In: *Coal science and technology 23-Lignites of North America*, Amsterdam:Elsevier. pp. 79-138. 1995.
- [58] R. Clemente, M.P. Bernal, Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acid, *Chemosphere* 64 (2006) 1364-1373. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.058>
- [59] H. Martyniuk, J. Wieckowska, Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals, *Fuel Process. Technol.* 84 (2003) 23-36. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00246-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00246-1)
- [60] W.J. Fitz, W.W. Wenzel, Arsenic transformations in the soil/rhizosphere/plant system: Fundamentals and potential application to phytoremediation, *J. Biotechnol.* 99 (2002) 259-278. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(02\)00218-3](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(02)00218-3)
- [61] G. Arslan, S. Edebali, E. Pehlivan, Physical and chemical factors affecting the adsorption of Cr(VI) via humic acids extracted from brown coals, *Desalination* 255 (2010) 117-123. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.006>
- [62] P. Janoš, V. Hůla, P. Bradnová, V. Pilařová, J. Šedlbauer, Reduction and stabilization of hexavalent chromium with coal- and humate-based sorbents, *Chemosphere* 75 (2009) 732-738. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.037>
- [63] T.-T. Zhao, W.-Z. Ge, F. Yue, Y.-X. Wang, C.M. Pedersen, F.-G. Zeng, Y. Qiao, Mechanism study of Cr(III) stabilization in the process of Cr(VI) removal by Huolinhe lignite, *Fuel Process. Technol.* 152 (2016) 375-380. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.06.037>
- [64] D. Mohan, K.P. Singh, V.K. Singh, Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth, *J. Hazard. Mater.* 135 (2006) 280-295. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.075>
- [65] E. Marris, Putting the carbon back: black is the new green, *Nature* 442 (2006) 624-626. <https://doi.org/10.1038/442624a>

- [66] B. Glaser, J.J. Birk, State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Indio), *Geochim. Cosmochim. Acta* 82 (2012) 39-51. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.029>
- [67] C.Y. Yin, M.K. Aroua, W.M.A.W. Daud, Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions, *Sep. Purif. Technol.* 52 (2007) 403-415. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.06.009>
- [68] S.H. Lin, R.S. Juang, Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 1336-1349. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.09.003>
- [69] J.M. Dias, M.C. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrillo, M. Sánchez-Polo, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, *J. Environ. Manage.* 85 (2007) 833-846. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.031>
- [70] D. Yin, X. Wang, C. Chen, B. Peng, C. Tan, H. Li, Varying effect of biochar on Cd, Pb and As mobility in a multi-metal contaminated paddy soil, *Chemosphere* 152 (2016) 196-206. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.044>
- [71] A.W. Samsuri, F. Sadegh-Zadeh, B.J. Seh-Bardan, Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 981-988. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.009>
- [72] D. Tavares, C. Lopes, J. Coelho, M. Sánchez, A. Garcia, A. Duarte, M. Otero, E. Pereira, Removal of arsenic from aqueous solutions by sorption onto sewage sludge-based sorbent, *Water Air Soil Pollut.* 223 (2012) 2311-2321. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-1025-0>
- [73] D.L. Jones, P.R. Darrah, Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere, *Plant Soil* 166 (1994) 247-257. <https://doi.org/10.1007/BF00008338>
- [74] N. Alozie, N. Heaney, C. Lin, Biochar immobilizes soil-borne arsenic but not cationic metals in the presence of low-molecular-weight organic acids, *Sci. Total Environ.* 630 (2018) 1188-1194. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.319>
- [75] G. Dombay, Az arzéneltávolítás korszerű technológiai lehetőségei, *Vízmű Panoráma* 10 (2002) 38-40. doi:-
- [76] 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>
- [77] 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>
- [78] 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>
- [79] C.A. Impellitteri, Effects of pH and competing anions on the speciation of arsenic in fixed ionic strength solutions by solid phase extraction cartridges, *Water Res.* 38 (2004) 1207-1214. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.11.023>
- [80] 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>
- [81] 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>
- [82] 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>
- [83] M.J. Watts, J. O'Reilly, A.L. Marcilla, R.A. Shaw, N.I. Ward, Field based speciation of arsenic in UK and Argentinean water samples, *Environ. Geochem. Health* 32 (2010) 479-490. <https://doi.org/10.1007/s10653-010-9321-y>
- [84] K. Jitmanee, M. Oshima, S. Motomizu, Speciation of arsenic(III) and arsenic(V) by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry coupled with preconcentration system, *Talanta* 66 (2005) 529-533. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.09.024>
- [85] À. Piqué, F. Grandia, À. Canals, Processes releasing arsenic to groundwater in the Caldes de Malavella geothermal area, NE Spain, *Water Res.* 44 (2010) 5618-5630. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.012>
- [86] X. Meng, G.P. Korfiatis, C. Christodoulatos, S. Bang, Treatment of arsenic in Bangladesh well water using a household co-precipitation and filtration system, *Water Res.* 35 (2001) 2805-2810. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00007-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00007-0)

- [87] P. Liang, R. Liu, Speciation analysis of inorganic arsenic in water samples by immobilized nanometer titanium dioxide separation and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination, *Anal. Chim. Acta* 602 (2007) 32–36. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.09.012>
- [88] M. Sperling, X.F. Yin, B. Welz, Differential determination of arsenic(III) and total arsenic using flow injection on-line separation and preconcentration for graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 46 (1991) 1789–1801. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(91\)80206-I](https://doi.org/10.1016/0584-8547(91)80206-I)
- [89] J. Koh, Y. Kwon, Y.N. Pak, Separation and sensitive determination of arsenic species ( $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ ) using the yeast-immobilized column and hydride generation in ICP-OES, *Microchem. J.* 80 (2005) 195–199. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.07.011>
- [90] A.N. Anthemidis, E.K. Martavaltzoglou, Determination of arsenic(III) by flow injection solid phase extraction coupled with on-line hydride generation atomic absorptionspectrometry using a PTFE turnings-packed micro-column, *Anal. Chim. Acta* 573 (2006) 413–418. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.12.055>
- [91] C.M. Xiong, M. He, B. Hu, On-line separation and preconcentration of inorganic arsenic and selenium species in natural water samples with CTAB-modified alkyl silica microcolumn and determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Talanta* 76 (2008) 772–779. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.04.031>
- [92] D. Chen, C. Huang, M. He, B. Hu, Separation and preconcentration of inorganic arsenic species in natural water samples with 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified ordered mesoporous silica micro-column and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1146–1151. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.022>
- [93] I.M.M. Rahman, Z.A. Begum, Y. Furusho, S. Mizutani, T. Maki, H. Hasegawa, Selective separation of tri- and pentavalent arsenic in aqueous matrix with a macrocycle-immobilized solid-phase extraction system, *Water Air Soil Pollut.* 224 (2013) 1526–1537. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1526-0>
- [94] N.B. Issa, V.N. Rajaković-Ognjanović, A.D. Marinković, L.V. Rajaković, Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins, *Anal. Chim. Acta* 706 (2011) 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.015>
- [95] S.Z. Chen, X.L. Zhan, D.B. Lu, C. Liu, L. Zhu, Speciation analysis of inorganic arsenic in natural water by carbon nanofibers separation and inductively coupled plasma mass spectrometry determination, *Anal. Chim. Acta* 634 (2009) 192–196. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.12.018>
- [96] I. López-García, R.E. Rivas, M. Hernández-Córdoba, Use of carbon nanotubes and electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters, *Talanta* 86 (2011) 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.07.105>
- [97] Y. Zhang, W. Wang, L. Li, Y. Huang, J. Cao, Eggshell membrane-based solid-phase extraction combined with hydride generation atomic fluorescence spectrometry for trace arsenic(V) in environmental water samples, *Talanta* 80 (2010) 1907–1912. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.10.042>
- [98] R.R. Rasmussen, Y. Qian, J.J. Sloth, SPE HG-AAS method for the determination of inorganic arsenic in rice—results from method validation studies and a survey on rice products, *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2013) 7851–7857. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-6936-8>
- [99] M. Sigrist, A. Albertengo, H. Beldoménico, M. Tudino, Determination of As(III) and total inorganic As in water samples using an on-line solid phase extraction and flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry, *J. Hazard. Mater.* 188 (2011) 311–318. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.126>
- [100] 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: -.
- [101] Y. Bohari, G. Lobos, H. Pinochet, F. Pannier, A. Astruc, M. Potin-Gautier, Speciation of arsenic in plants by HPLC-HG-AFS: extraction optimisation on CRM materials and application to cultivated samples, *J. Environ. Monitor.* 4 (2002) 596–602. <https://doi.org/10.1039/B203988P>
- [102] 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>
- [103] 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>
- [104] 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>
- [105] T. Chen, X. Yan, X. Liao, X. Xiao, Z. Huang, H. Xie, L. Zhai, Subcellular distribution and compartmentalization of arsenic in *Pteris vittata* L., *Chin. Sci. Bull.* 50 (2005) 2843–2849. <https://doi.org/10.1360/982005-943>

- [106] V.M. Dembitsky, T. Rezanka, Natural occurrence of arseno compounds in plants, lichens, fungi, algal species, and microorganisms, *Plant. Sci.* 165 (2003) 1177–1192. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2003.08.007>
- [107] A.A. Meharg, J. Hartley-Whitaker, Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species, *N. Phytol.* 154 (2002) 29–43. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2002.00363.x>
- [108] W.H. Zhang, Y. Cai, C. Tu, L.Q. Ma, Arsenic speciation and distribution in an arsenic hyperaccumulating plant, *Sci. Total Environ.* 300 (2002) 167–177. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(02\)00165-1](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(02)00165-1)
- [109] R.X. Chen, B.W. Smith, J.D. Winefordner, M.S. Tu, G. Kertulis, L.Q. Ma, Arsenic speciation in Chinese brake fern by ion-pair high-performance liquid chromatography–inductively coupled plasma mass spectroscopy, *Anal. Chim. Acta* 504 (2004) 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.10.042>
- [110] 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>
- [111] W.R. Cullen, K.J. Reimer, Arsenic speciation in the environment, *Chem. Rev.* 89 (1989) 713–764. <https://doi.org/10.1021/cr00094a002>
- [112] R. Unterbrunner, M. Puschenreiter, P. Sommer, G. Wieshammer, P. Tlustoš, M. Zupan, W.W. Wenzel, Heavy metal accumulation in trees growing on contaminated sites in Central Europe, *Environ. Pollut.* 148 (2007) 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.10.035>
- [113] V.G. Mihucz, E. Tatár, A. Varga, G. Záray, E. Cseh, Application of total-reflection X-ray fluorescence spectrometry and high-performance liquid chromatography for the chemical characterization of xylem saps of nickel contaminated cucumber plants, *Spectrochim Acta* 56B (2001) 2235–2246. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00345-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00345-7)
- [114] T. Gasparics, V.G. Mihucz, E. Tatár, G. Záray, Hyphenated technique for investigation of nickel complexation by citric acid in xylem sap of cucumber plants, *Microchem. J.* 73 (2002) 89–98. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(02\)00055-3](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(02)00055-3)
- [115] E. Tatár, V.G. Mihucz, A. Varga, G. Záray, E. Cseh, Effect of lead, nickel and vanadium contamination on organic acid transport in xylem sap of cucumber, *J. Inorg. Biochem.* 75 (1999) 219–223. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(99\)00091-4](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(99)00091-4)
- [116] V.G. Mihucz, E. Tatár, B. Kmethy, G. Záray, E. Cseh, Investigation of the transported heavy metal ions in xylem sap of cucumber plants by size exclusion chromatography and atomic absorption spectrometry, *J. Inorg. Biochem.* 81 (2000) 81–87. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(00\)00091-X](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(00)00091-X)
- [117] E. Tatár, V.G. Mihucz, B. Kmethy, G. Záray, F. Fodor, Determination of organic acids and their role in nickel transport within cucumber plants, *Microchem. J.* 67 (2000) 73–81. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00101-6](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00101-6)
- [118] 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>
- [119] M.J. Salgueiro, M.B. Zubillaga, A.E. Lysionek, R.A. Caro, R.W. Eng, J.R. Boccio, The role of zinc in the growth and development of children, *Nutrition* 18 (2002) 510–519. [https://doi.org/10.1016/S0899-9007\(01\)00812-7](https://doi.org/10.1016/S0899-9007(01)00812-7)
- [120] J. Untoro, E. Karyadi, L. Wibowo, J. Erhardt, R. Gross, Multiple micronutrient supplements improve micronutrient status and anemia but not growth and morbidity of Indonesian infants: A randomized, double-blind, placebo-controlled trial, *J. Nutr.* 135 (2005) 639S–645S. <https://doi.org/10.1093/jn/135.3.639S>
- [121] S.S.L. Chan, E.L. Ferguson, K. Bailey, U. Fahmida, T.B. Harper, R.S. Gibson, The concentrations of iron, calcium, zinc and phytate in cereals and legumes habitually consumed by infants living in East Lombok, Indonesia, *J. Food Compos. Anal.* 20 (2007) 609–617. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2007.03.003>
- [122] J. Liang, B.-Z. Han, M.J.R. Nout, R.J. Hamer, Effects of soaking, germination and fermentation on phytic acid, total and *in vitro* soluble zinc in brown rice, *Food Chem.* 110 (2008) 821–828. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.02.064>
- [123] C.A. Grant, J.M. Clarke, S. Duguid, R.L. Chaney, Selection and breeding of plant cultivars to minimize cadmium accumulation, *Sci. Total Environ.* 390 (2008) 301–310. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.10.038>
- [124] 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>
- [125] K. Ohno, T. Yanase, Y. Matsuo, T. Kimura, M.H. Rahman, Y. Magara, Y. Matsui, Arsenic intake *via* water and food by a population living in an arsenic affected area of Bangladesh, *Sci. Total Environ.* 381 (2007) 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.03.019>

- [126] M.A. Rahman, H. Hasegawa, High levels of inorganic arsenic in rice in areas where arsenic-contaminated water is used for irrigation and cooking, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 4645–4655. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.068>
- [127] O.P. Díaz, I. Leyton, O. Muñoz, N. Nuñez, V. Devesa, M.A. Suner, D. Velez, R. Montoro, Contribution of water, bread, and vegetables (raw and cooked) to dietary intake of inorganic arsenic in a rural village of Northern Chile, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 1773–1779. <https://doi.org/10.1021/jf035168t>
- [128] R. Monroy-Torres, A.E. Macias, J.C. Gallaga-Solorzano, E.J. Santiago-Garcia, I. Hernandez, I., 2009. Arsenic in Mexican children exposed to contaminated well water, *Ecol. Food Nutr.* 48 (2009) 59–75. <https://doi.org/10.1080/03670240802575519>
- [129] E. Henden, R. Cataloglu, N. Aksuner, Determination of arsenic leaching from glazed and non-glazed Turkish traditional earthenware, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 2993–2996. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.027>
- [130] J.L. Valentine, M.E. Cebrian, G.G. Garcia-Vargas, B. Faraji, J. Kuo, H.J. Gibb, P.A. Lachenbruch, Daily selenium intake estimates for residents of arsenic-endemic areas, *Environ. Res.* 64 (1994) 1–9. doi: -
- [131] J. Bundschuh, B. Nath, P. Bhattacharya, C.W. Liu, M.A. Armienta, M.V. Moreno López, D.L. López, J.S. Jean, L. Cornejo, L.F. Lauer Macedo, A. Tenuta Filho, Arsenic in the human food chain: the Latin American perspective, *Sci. Tot. Environ.* 429 (2012) 92–106. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.069>
- [132] N. Arnich, V. Sirot, G. Riviere, J. Jean, L. Noel, T. Guerin, J.C. Leblan, Dietary exposure to trace elements and health risk assessment in the 2<sup>nd</sup> French Total Diet Study, *Food Chem. Toxicol.* 50 (2012) 2432–2449. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2012.04.016>
- [133] I. Martorell, G. Perelló, R. Martí-Cid, J.M. Llobet, V. Castell, J.L. Domingo, Human exposure to arsenic, cadmium, mercury, and lead from foods in Catalonia, Spain: temporal trend, *Biol. Trace Elem. Res.* 142 (2011) 309–322. <https://doi.org/10.1007/s12011-010-8787-x>
- [134] W.W.K. Wong, S.W.C. Chung, B.T.P. Chan, Y.Y. Ho, Y. Xiao, Dietary exposure to inorganic arsenic of the Hong Kong population: results of the first Hong Kong Total Diet Study, *Food Chem. Toxicol.* 51 (2013) 379–385. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2012.10.010>
- [135] P.A. Gallagher, X.Y. Wei, J.A. Shoemaker, C.A. Brockhoff, J.T. Creed, Detection of arsenosugars from kelp extracts *via* IC-electrospray ionization-MS-MS and IC membrane hydride generation ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 1829–1834. <https://doi.org/10.1039/A906249A>
- [136] S.S.H. Tao, P.M. Bolger, Dietary arsenic intake in the United States: FDA total diet study, September 1991–December 1996, *Food Addit. Contam.* 16 (1999) 465–472. <https://doi.org/10.1080/026520399283759>
- [137] 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>
- [138] R.A. Schoof, L.J. Yost, J. Eickhoff, E.A. Crecelius, D.W. Cragin, D.M. Meacher, D.B. Menzel, A market basket survey of inorganic arsenic in food, *Food Chem. Toxicol.* 37 (1999) 839–846. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(99\)00073-3](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(99)00073-3)
- [139] M.A. Davis, T.A. Mackenzie, K.L. Cottingham, D. Gilbert-Diamond, T. Punshon, M.R. Karagas, Rice consumption and urinary arsenic concentrations in US children, *Environ. Health Perspect.* 12 (2012) 1418–1424. <https://doi.org/10.1289/ehp.1205014>
- [140] D.M. Meacher, D.B. Menzel, M.D. Dillencourt, L.F. Bic, R.A. Schoof, L.J. Yost, J.C. Eickhoff, C.H. Farr, Estimation of multimedia inorganic arsenic intake in the US population, *Hum. Ecol. Risk Assess.* 8 (2002) 1697–1721. <https://doi.org/10.1080/20028091057565>
- [141] J.R. Meliker, A. Franzblau, M.J. Slotnick, J.O. Nriagu, Major contributors to inorganic arsenic intake in southeastern Michigan, *Int. J. Hyg. Environ.-Health* 209 (2006) 399–411. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2006.03.006>
- [142] J. Liang, Z. Li, K. Tsuji, K. Nakano, M.J.R. Nout, R.J. Hamer, Milling characteristics and distribution of phytic acid and zinc in long-, medium- and short-grain rice, *J. Cereal Sci.* 48 (2008) 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2007.08.003>
- [143] H. Liu, A. Probst, B. Liao, Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China), *Sci. Total Environ.* 339 (2005) 153–166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.07.030>
- [144] H.-J. Liu, J.-L. Zhang, F.-S. Zhang, Role of iron plaque in Cd uptake by and translocation within rice (*Oryza sativa* L.) seedlings grown in solution culture, *Environ. Exp. Bot.* 59 (2007) 314–320. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2006.04.001>

- [145] N. Rascio, F.D. Vecchia, N. La Rocca, R. Barbato, C. Pagliano, M. Raviolo, C. Gonnelli, R. Gabbriellini, Metal accumulation and damage in rice (cv. *Vialone nano*) seedlings exposed to cadmium, *Environ. Exp. Bot.* 62 (2008) 267–278. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2007.09.002>
- [146] S. D'Ilio, M. Alessandrelli, M. Cresti, G. Forte, S. Caroli, Arsenic content of various types of rice as determined by plasma-based techniques, *Microchem. J.* 73 (2002) 195–201. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(02\)00064-4](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(02)00064-4)
- [147] E.E. Santos, D.C. Lauria, C.L. Porto da Silveira, Assessment of daily intake of trace elements due to consumption of foodstuffs by adult inhabitants of Rio de Janeiro city, *Sci. Total Environ.* 327 (2004) 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.01.016>
- [148] S.T. Abbas, M. Sarfraz, S.M. Mehdi, G. Hassan, O.-U. Rehman, Trace elements accumulation in soil and rice plants irrigated with the contaminated water, *Soil Till. Res.* 94 (2007) 503–509. <https://doi.org/10.1016/j.still.2006.10.004>
- [149] I. Pizarro, M. Gómez, M.A. Palacios, C. Cámara, Evaluation of stability of arsenic species in rice, *Anal. Bioanal. Chem.* 376 (2003) 102–109. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-1870-9>
- [150] D.T. Heitkemper, N.P. Vela, K.R. Stewart, C.S. Westphal, Determination of total and speciated arsenic in rice by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001) 299–306. <https://doi.org/10.1039/B007241I>
- [151] I. Pizarro, M. Gómez, M. Cámara, M.A. Palacios, Arsenic speciation in environmental and biological samples – Extraction and stability studies, *Anal. Chim. Acta* 495 (2003) 85–98. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.08.009>
- [152] 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>
- [153] 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>
- [154] M.J. Abedin, M.S. Cresser, A.A. Meharg, J. Feldmann, J. Cotter-Howells, Arsenic accumulation and metabolism in rice (*Oryza Sativa* L.), *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 962–968. <https://doi.org/10.1021/es0101678>
- [155] J.W. McKiernan, J.T. Creed, C.A. Brockhoff, J.A. Caruso, R.M. Lorenzana, A comparison of automated and traditional methods for the extraction of arsenicals from fish, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 607–613. <https://doi.org/10.1039/A808824A>
- [156] 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>
- [157] J.L. Capelo, P. Ximénez-Embún, Y. Madrid-Albarán, C. Cámara, Enzymatic probe sonication: Enhancement of protease catalysed hydrolysis of selenium bound to proteins in yeast, *Anal. Chem.* 76 (2004) 233–237. <https://doi.org/10.1021/ac034871d>
- [158] M. Gallego-Gallegos, M. Liva, R.M. Olivas, C. Cámara, Focused ultrasound and molecularly imprinted polymers: A new approach to organotin analysis in environmental samples, *J. Chromatogr. A* 1114 (2005) 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.02.040>
- [159] 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>
- [160] M. Bae, C. Watanabe, T. Inaoka, M. Sekiyama, N. Sudo, M.H. Bokul, R. Ohtsuka, Arsenic in cooked rice in Bangladesh, *Lancet* 360 (2002) 1839–1840. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(02\)11738-7](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(02)11738-7)
- [161] C.P. Isaac, A. Sivakumar, C.R. Kumar, Lead levels in breast milk, blood plasma and intelligence quotient: a health hazard for women and infants, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 88 (2012) 145–149. <https://doi.org/10.1007/s00128-011-0475-9>
- [162] A. Oskarsson, I. Palminger Hallén, J. Sundberg, K. Petersson Grawé, Risk assessment in relation to neonatal metal exposure, *Analyst* 123 (1998) 19–23. <https://doi.org/10.1039/A705136K>
- [163] A. Miklavčič, A. Casetta, J. Snoj Tratnik, D. Mazej, M. Krsnik, M. Mariuz, K. Sofianou, Z. Spiric, F. Barbone, M. Horvat, Mercury, arsenic and selenium exposure levels in relation to fish consumption in the Mediterranean area, *Environ. Res.* 120 (2013) 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.08.010>
- [164] G. Concha, G. Vogler, D. Lezcano, B. Nermell, M. Vahter, Exposure to inorganic arsenic metabolites during early human development, *Toxicol. Sci.* 44 (1998) 185–190. <https://doi.org/10.1006/toxs.1998.2486>
- [165] K. Ljung, B. Palm, M. Grandér, M. Vahter, High concentrations of essential and toxic elements in infant formula and infant foods - A matter of concern, *Food Chem.* 127 (2011) 943–948. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.01.062>



- [166] [http://www.who.int/foodsafety/chem/summary72\\_rev.pdf](http://www.who.int/foodsafety/chem/summary72_rev.pdf) (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [167] <http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/chemical.aspx?chemID=1376> (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [168] EFSA, EFSA J. 10, 2551 (2012). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2012.2551>. (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [169] A. Miklavčič, P. Cuderman, D. Mazej, J. Snoj Tratnik, M. Krsnik, P. Planinšek, J. Osredkar, M. Horvat, Biomarkers of low-level mercury exposure through fish consumption in pregnant and lactating Slovenian women, *Environ. Res.* 111 (2011) 1201-1207. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2011.07.006>
- [170] M. Iwai-Shimada, H. Satoh, K. Nakai, N. Tatsuta, K. Murata, H. Akagi, Methylmercury in the breast milk of Japanese mothers and lactational exposure of their infants, *Chemosphere* 126 (2015) 67-. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.086>
- [171] E. García-Esquinas, B. Pérez-Gómez, M.A. Fernández, A.M. Pérez-Meixeira, E. Gil, C. de Paz, A. Iriso, J.C. Sanz, J. Astray, M. Cisneros, A. de Santos, A. Asensio, J.M. García-Sagredo, J.F. García, J. Vioque, M. Pollán, G. López-Abente, M.J. González, M. Martínez, P.A. Bohigas, R. Pastor, N. Aragonés, Mercury, lead and cadmium in human milk in relation to diet, lifestyle habits and sociodemographic variables in Madrid (Spain), *Chemosphere* 85 (2011) 268-276. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.05.029>
- [172] F. Valent, M. Mariuz, M. Bin, D. Little, D. Mazej, V. Tognin, J. Tratnik, A.J. McAfee, M.S. Mulhern, M. Parpinel, M. Carrozzi, M. Horvat, G. Tamburlini, F. Barbone, Associations of prenatal mercury exposure from maternal fish consumption and polyunsaturated fatty acids with child neurodevelopment: a prospective cohort study in Italy, *J. Epidemiol.* 23 (2013) 360-370. <https://doi.org/10.2188/jea.JE20120168>
- [173] H.H. Chao, C.H. Guo, C.B. Huang, P.C. Chen, H.C. Li, D.Y. Hsiung, Y.K. Chou, Arsenic, cadmium, lead, and aluminium concentrations in human milk at early stages of lactation, *Pediatr. Neonatol.* 55 (2014) 127-134. <https://doi.org/10.1016/j.pedneo.2013.08.005>
- [174] A. Oskarsson, I. Palminger Hallén, J. Sundberg, Exposure to toxic elements *via* breast milk, *Analyst* 120 (1995) 765-770. <https://doi.org/10.1039/AN9952000765>
- [175] M. Leotsinidis, A. Alexopoulos, E. Kostopoulou-Farri, Toxic and essential trace elements in human milk from Greek lactating women: association with dietary habits and other factors, *Chemosphere* 61 (2005) 238-247. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.084>
- [176] R.S. Nascimento, R.E.S. Froes, N.O.C.E. Silva, R.L.P. Naveira, D.B.C. Mendes, W.B. Neto, J.B.B. Silva, Comparison between ordinary least squares regression and weighted least squares regression in the calibration of metals present in human milk determined by ICP-OES, *Talanta* 80 (2010) 1102-1109. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.08.043>
- [177] F.M. Rebelo, E.D. Caldas, Arsenic, lead, mercury and cadmium: Toxicity, levels in breast milk and the risks for breastfed infants, *Environ. Res.* 151 (2016) 671-688. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.08.027>
- [178] L.C. Chien, B.C. Han, C.S. Hsu, C.B. Jiang, H.J. You, M.J. Shieh, C.Y. Yeh, Analysis of the health risk of exposure to breast milk mercury in infants in Taiwan, *Chemosphere* 64 (2006) 79-85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.11.059>
- [179] A.S. Ettinger, H. Lamadrid-Figueroa, M.M. Téllez-Rojo, A. Mercado-García, K.E. Peterson, J. Schwartz, H. Hu, M. Hernández-Avila, Effect of calcium supplementation on blood lead levels in pregnancy: a randomized placebo-controlled trial, *Environ. Health. Perspect.* 117 (2009) 26-31. <https://doi.org/10.1289/ehp.11868>
- [180] <https://echa.europa.eu/documents/10162/aae1d985-ae57-44f9-8556-c952a6e6d09b> (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [181] O. Ballard, A.L. Morrow, Human milk composition: nutrients and bioactive factors, *Pediatr. Clin. North Am.* 60 (2013) 49-74. <https://doi.org/10.1016/j.pcl.2012>
- [182] J.G. Letinić, M.M. Sarić, M. Piasek, J. Jurasović, V.M. Varnaic, A.S. Grgec, T. Orct, Use of human milk in the assessment of toxic metal exposure and essential element status in breastfeeding women and their infants in coastal Croatia, *J. Trace Elem. Med. Biol.* 38 (2016) 117-125. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2016.08.002>
- [183] E. Örün, S.S. Yalçın, O. Aykut, G. Orhan, G.K. Morgil, K. Yurdakök, R. Uzun, Breast milk lead and cadmium levels from suburban areas of Ankara, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 2467-2472. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.02.035>
- [184] E. Coni, B. Bocca, B. Galoppi, A. Alimonti, S. Caroli, Identification of chemical species of some trace and minor elements in mature breast milk, *Microchem. J.* 67 (2000) 187-194. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00116-8](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00116-8)

- [185] F.A. Rivero Martino, M.L. Fernández Sánchez, A. Sanz-Medel, The potential of double focusing-ICP-MS for studying elemental distribution patterns in whole milk, skimmed milk and milk whey of different milks, *Anal. Chim. Acta* 442 (2001) 191–200. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01170-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01170-9)
- [186] M. Ramalingayya, M.V. Sastry, Vaidya Yoga Ratnavali (Formulary of Ayurvedic Medicines), Indian Medicinal Practitioners' Co-operative Pharmacy & Stores Ltd, 1968.
- [187] S.K. Singh, A. Chaudhary, D.K. Rai, S.B. Rai, Preparation and characterization of a mercury based traditional drug-Ras Sindoor, *Indian J. Tradit. Knowl.* 8 (2009) 346–351. doi: -.
- [188] 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>
- [189] 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>
- [190] [http://www.wpro.who.int/health\\_technology/book\\_who\\_traditional\\_medicine\\_strategy\\_2002\\_2005.pdf](http://www.wpro.who.int/health_technology/book_who_traditional_medicine_strategy_2002_2005.pdf) (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01).
- [191] [http://www.who.int/medicines/areas/policy/world\\_medicines\\_situation/WMS\\_ch6\\_wPricing\\_v6.pdf](http://www.who.int/medicines/areas/policy/world_medicines_situation/WMS_ch6_wPricing_v6.pdf) (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01).
- [192] T.J. Zuzak, J. Boňková, D. Careddu, M. Garami, A. Hadjipanayis, J. Jazbec, J. Merrick, J. Miller, C. Ozturk, I.A. Persson, G. Petrova, P. Saz Peiró, S. Schraub, A.P. Simões-Wüst, A. Steinsbekk, K. Stockert, A. Stoimenova, J. Styczynski, A. Tzenova-Savova, S. Ventegodt, A.M. Vlieger, A. Längler, Use of complementary and alternative medicine by children in Europe: published data and expert perspectives, *Complement. Ther. Med.* 1 (2013) S34–S47. <https://doi.org/10.1016/j.ctim.2012.01.001>
- [193] M.M. Pandey, S. Rastogi, A. Rawat, Indian traditional Ayurvedic system of medicine and nutritional supplementation, *Evid. Complemen. Alternative Med.*, 2013 (2013) 376327. <https://doi.org/10.1155/2013/376327>
- [194] P. Odette, Complementary and alternative medicine: facts and figures – part 2, *J. Malta Coll. Fam. Doctors* 1 (2012) 17–27. doi: -.
- [195] D. Callahan, *The role of complementary and alternative medicine: Accommodating pluralism*, 1st ed., Washington DC:Georgetown University Press, 2001.
- [196] M.J. Ostrow, P.G. Cornelisse, K.V. Heath, K.J. Craib, M.T. Schechter, M. O'Shaughnessy, S. Monatner, R.S. Hogg, Determinants of complementary therapy use in HIV infected individuals receiving antiretroviral or anti-opportunist agents, *JAIDS* 15 (1997) 115–120. doi: -.
- [197] M. Intawongse, J.R. Dean, In-vitro testing for assessing oral bioaccessibility of trace metals in soil and food samples, *TrAC* 25 (2006) 876–886. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2006.03.010>
- [198] 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>
- [199] J.P. Day, G. Rago, K.F. Domke, K.P. Velikov, M. Bonn, Label-free imaging of lipophilic bioactive molecules during lipid digestion by multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering microspectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 8433–8439. <https://doi.org/10.1021/ja102069d>
- [200] V. Fogliano, M.L. Corollaro, P. Vitaglione, A. Napolitano, R. Ferracane, F. Travaglia, M. Arlorio, A. Costabile, A. Klinder, G. Gibbson, Polyphenols from food. *In vitro* bioaccessibility and gut biotransformation of polyphenols present in the water-insoluble cocoa fraction, *Mol. Nutr. Food Res.* 55 (2011) 44–55. <https://doi.org/10.1002/mnfr.201000360>
- [201] D.H. Yang, Y. Joo, Determination of cadmium bioaccessibility in herbal medicines and safety assessment by *in vitro* dissolution and ICP-AES, *Microchim. Acta* 167 (2009) 117–122. <https://doi.org/10.1007/s00604-009-0222-7>
- [202] A. Bignasca, C. Ianni, E. Magi, P. Rivaro, Using proteolytic enzymes to assess metal bioaccessibility in marine sediments, *Talanta* 86 (2011) 305–315. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.09.018>
- [203] D.C. Adriano, 2001. *Lead. in Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals*, New York: Springer-Verlag. pp. 349–410. 2001.
- [204] E.L. Walker, E.L. Connolly, Time to pump iron: iron-deficiency-signaling mechanisms of higher plants, *Curr. Opin. Plant. Biol.* 11 (2008) 530–535. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2008.06.013>
- [205] E. Alcantara, F.J. Romera, M. Canete, M.D. Delaguardia, Effects of heavy metals on both induction and function of root Fe(III) reductase in Fe-deficient cucumber (*Cucumis sativus* L.) plants, *J. Exp. Bot.* 45 (1994) 1893–1898. <https://www.jstor.org/stable/23695134>

- [206] S. Santi, S. Cesco, V.Z.R. Pinton, Two plasma membrane H<sup>+</sup>-ATPase genes are differentially expressed in iron-deficient cucumber plants, *Plant Physiol. Biochem.* 43 (2005) 287–292. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2005.02.007>
- [207] S. Santi, W. Schmidt, Laser microdissection-assisted analysis of the functional fate of iron deficiency-induced root hairs in cucumber, *J. Exp. Bot.* 59 (2008) 697–704. <https://doi.org/10.1093/jxb/erm351>
- [208] N.J. Robinson, C.M. Procter, E.L. Conolly, M.L. Guerinot, A ferric-chelate reductase for iron uptake from soils, *Nature* 397 (1999) 694–697. <https://doi.org/10.1038/17800>
- [209] D. Eide, M. Broderius, J. Feit, M.L. Guerinot, A novel iron-regulated metal transporter from plants identified by functional expression in yeast, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 93 (1996) 5624–5628. <https://doi.org/10.1073/pnas.93.11.5624>
- [210] U. Eckhardt, A. Mas Marques, T.J. Buckhout, Two iron-regulated cation transporters from tomato complement metal uptake-deficient yeast mutants, *Plant Mol. Biol.* 45 (2001) 437–448. doi: -
- [211] T.P. Durrett, W. Gassmann, E.E. Rogers, The FRD3-mediated efflux of citrate into the root vasculature is necessary for efficient iron translocation, *Plant Physiol.* 144 (2007) 197–205. <https://doi.org/10.1104/pp.107.097162>
- [212] D. Duy, G. Wanner, A.R. Meda, N. von Wirén, J. Soll, K. Philippar, PIC1, an ancient permease in *Arabidopsis* chloroplasts, mediates iron transport, *Plant Cell* 19 (2007) 986–1006. <https://doi.org/10.1105/tpc.106.047407>
- [213] S. Thomine, F. Lelièvre, E. Debarbieux, J.I. Schroeder, H. Barbier-Brygoo, AtNRAMP3: a multispecific vacuolar metal transporter involved in plant responses to iron deficiency, *Plant J.* 34 (2003) 685–695. <https://doi.org/10.1046/j.1365-313X.2003.01760.x>
- [214] E.L. Conolly, J.P. Fett, M.L. Guerinot, Expression of the IRT1 metal transporter is controlled by metals at the levels of transcript and protein accumulation, *Plant Cell* 14 (2002) 1347–1357. <https://doi.org/10.1105/tpc.001263>
- [215] G. Vert, N. Grotz, F. Dedaldecamp, F. Gaymard, M.L. Guerinot, J.F. Briat, C. Curie, IRT1, an *Arabidopsis* transporter essential for iron uptake from the soil and for plant growth, *Plant Cell* 14 (2002) 1223–1233. <https://doi.org/10.1105/tpc.001388>
- [216] K. Kovács, E. Kuzmann, E. Tatár, A. Vértes, F. Fodor, Investigation of iron pools in cucumber roots by Mössbauer spectroscopy: direct evidence for the Strategy I iron uptake mechanism, *Planta* 229 (2009) 271–278. <https://doi.org/10.1007/s00425-008-0826-x>
- [217] K. Kovács, E. Kuzmann, A. Vértes, L. Lévai, E. Cseh, F. Fodor, Effect of cadmium on iron uptake in cucumber roots: a Mossbauer-spectroscopic study, *Plant Soil* 327 (2010) 49–56. <https://doi.org/10.1007/s11104-009-0030-1>
- [218] J.J. Lucena, R.L. Chaney, Synthetic iron chelates as substrates of root ferric chelate reductase in green stressed cucumber plants, *J. Plant. Nutr.* 29 (2006) 423–439. <https://doi.org/10.1080/01904160500524886>
- [219] W. Geebelen, J. Vangronsveld, D.C. Adriano, L.C. Van Poucke, H. Clijsters, Effects of Pb-EDTA and EDTA on oxidative stress reactions and mineral uptake in *Phaseolus vulgaris*, *Physiol. Plant.* 115 (2002) 377–384. <https://doi.org/10.1034/j.1399-3054.2002.1150307.x>
- [220] A. Varga, R.M. Garcinuño-Martinez, G. Záray, F. Fodor, Investigation of effects of cadmium, lead, nickel and vanadium contamination on the uptake and transport processes in cucumber plants by TXRF spectrometry, *Spectrochim. Acta* 54B (1999) 1455–1462. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(99\)00105-6](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00105-6)
- [221] U. Najeeb, L. Xu, S. Ali, G. Jilani, H.J. Gong, W.Q. Shen, W.J. Zhou, Citric acid enhances the phytoextraction of manganese and plant growth by alleviating the ultrastructural damages in *Juncus effusus* L., *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 1156–1163. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.084>
- [222] 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>
- [223] 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>
- [224] A. Larbi, F. Morales, A. Abadia, Y. Gogorcena, J.J. Lucena, J. Abadia, Effects of Cd and Pb in sugar beet plants grown in nutrient solution: induced Fe deficiency and growth inhibition, *Funct. Plant. Biol.* 29 (2002) 1453–1464. <https://doi.org/10.1071/FP02090>
- [225] I. Shamsi, K. Wei, G. Zhang, G. Jilani, M. Hassan, Interactive effects of cadmium and aluminum on growth and antioxidative enzymes in soybean, *Biol. Plant.* 2008 (2008) 165–169. <https://doi.org/10.1007/s10535-008-0036-1>
- [226] Y. Markovska, N. Gorinova, M. Nedkovska, K. Miteva, Cadmium-induced oxidative damage and antioxidant responses in *Brassica juncea* plants, *Biol. Plant.* 53 (2009) 151–154. <https://doi.org/10.1007/s10535-009-0023-1>

- [227] L. Sanità di Toppi, R. Gabbrielli, Response to cadmium in higher plants, *Environ. Exp. Bot.* 4 (1999) 105–130. [https://doi.org/10.1016/S0098-8472\(98\)00058-6](https://doi.org/10.1016/S0098-8472(98)00058-6)
- [228] M.C. Romero-Puertas, M. Rodríguez-Serrano, F.J. Corpas, M. Gómez, M.A. del Río, L.M. Sandalio, Cadmium-induced subcellular accumulation of  $O_2^{2-}$  and  $H_2O_2$  in pea leaves, *Plant Cell. Environ.* 27 (2004) 1122–1134. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2004.01217.x>
- [229] Á. Solti, L. Gáspár, I. Mészáros, Z. Szigeti, L. Lévai, É. Sárvári, Impact of iron supply on the kinetics of recovery of photosynthesis in Cd-stressed poplar (*Populus glauca*), *Ann. Bot.* 102 (2008) 771–782. <https://doi.org/10.1093/aob/mcn160>
- [230] Á. Solti, É. Sárvári, B. Tóth, B. Basa, L. Lévai, F. Fodor, Cd affects the translocation of some metals either Fe-like or Ca-like way in poplar, *Plant Physiol. Biochem.* 49 (2011) 494–498. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2011.01.011>
- [231] 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>
- [232] M.B. Kirkham, Cadmium in plants on polluted soils: effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments, *Geoderma* 137 (2006) 19–32. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.08.024>
- [233] V.G. Mihucz, Z. Varga, E. Tatár, I. Virág, R. van Grieken, Z. Koleszár, G. Záray, Redistribution of uranium and thorium by soil/plant interaction in a recultivated mining area, *Microchem J.* 90 (2008) 44–49. [10.1016/j.microc.2008.03.004](https://doi.org/10.1016/j.microc.2008.03.004)
- [234] 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>
- [235] B.H. Robinson, T.M. Mills, D. Petit, L.E. Fung, S.R. Green, B.E. Clothier, Natural and induced cadmium-accumulation in poplar and willow: implications for phytoremediation, *Plant Soil* 227 (2000) 301–306. <https://doi.org/10.1023/A:1026515007319>
- [236] 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>
- [237] 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>
- [238] 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>
- [239] N.A.F. Silva, M.I. Lopes, R.A.E. Leitão, H.F.A. Silva, M.J. Matos, Simultaneous monitoring of toxic metals on white poplar (*Populus*) by SWASV, *J. Braz. Chem. Soc.* 16 (2005) 1275–1282. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000700028>
- [240] C. Watson, I.D. Pulford, D. Riddell-Black, Screening of willow species for resistance to heavy metals: comparison of performance in a hydroponics system and field trials, *Int. J. Phytoremed.* 5 (2003) 351–365. <https://doi.org/10.1080/15226510309359042>
- [241] M.N. Dos Santos Utmazian, G. Wieshammer, R. Vega, W.W. Wenzel, Hydroponic screening for metal resistance and accumulation of cadmium and zinc in twenty clones of willows and poplars, *Environ. Pollut.* 148 (2007) 155–165. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.10.045>
- [242] E. Lakanen, R. Erviö, A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils, *Acta Agr. Fenn.* 123 (1971) 223–32. doi : -
- [243] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch. Complexation reactions and titrations, In: D.A. Skoog, D.M. West & F.J. Holler (Eds.), *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Orlando: Saunders College Publishing. pp. 458–482. 1992.
- [244] Zenith International: 2012 Global Bottled Water Congress and market trends – July, 2012. <http://zenithinternational.com> (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [245] 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).
- [246] P. Schmid, F. Welle, Chemical migration from beverage packaging materials—A review, *Beverages* 6 (2020) 37. <https://doi.org/10.3390/beverages6020037>
- [247] K. Pang, R. Kotek, A. Tonelli, Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 1009–1037. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.08.008>
- [248] D.G. Greathouse, G.F. Craun, Cardiovascular disease study — occurrence of inorganics in household tap water and relationships to cardiovascular mortality rates. In: Hemphill DD, editor. *Trace substances in environmental health XII — 12th annual conference on trace substances in environmental health*; 1978. p. 31–9. Columbia, Missouri, 6–8 June.

- [249] M. Werrin, Chemical food poisoning. Association of food and drug officials. Quarterly Bulletin – Hussock Food and Drug Off, US 27 (1963) 28–45. doi: -
- [250] T.M. Schnorr, K. Steenland, M.J. Thun, R.A. Rinsky, Mortality in a cohort of antimony smelter workers, *Am. J. Ind. Med.* 27 (1995) 759–770. <https://doi.org/10.1002/ajim.4700270510>
- [251] R.D. Jones, Survey of antimony workers: mortality 1961–1992, *Occup. Environ. Med.* 51 (1994) 772–776. <http://dx.doi.org/10.1136/oem.51.11.772>
- [252] 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)
- [253] 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>
- [254] W. Shoty, 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>
- [255] W. Shoty, 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+>
- [256] 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>
- [257] M. Krachler, W. Shoty, 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>
- [258] H.R. Hansen, S.A. Pergantis, Detection of antimony species in citrus juices and drinking water stored in PET containers, *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 731–733. <https://doi.org/10.1039/B606367E>
- [259] 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>
- [260] 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>
- [261] 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>
- [262] 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>
- [263] 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>
- [264] D. Amiridou, D. Voutsas, Alkylphenols and phthalates in bottled waters, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 281–286. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.031>
- [265] 2013/39/EU: AZ EURÓPAI PARLAMENT ÉS A TANÁCS IRÁNYELVE a 2000/60/EK és a 2008/105/EK irányelvnek a vízpolitika terén elsőbbséginek minősülő anyagok tekintetében történő módosításáról.  
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/HU/TXT/HTML/?uri=CELEX:32013L0039&from=EN>  
(Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [266] 2008/105/EK: AZ EURÓPAI PARLAMENT ÉS A TANÁCS IRÁNYELVE a vízpolitika területén a környezetminőségi előírásokról, a 82/176/EGK, a 83/513/EGK, a 84/156/EGK, a 84/491/EGK és a 86/280/EGK tanácsi irányelv módosításáról és azt követő hatályon kívül helyezéséről, valamint a 2000/60/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv módosításáról.  
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:348:0084:0097:hu:PDF>  
(Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [267] 10/2011/EK: Az EURÓPAI BIZOTTSÁG RENDELETE az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő műanyagokról és műanyag tárgyokról.  
[http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/foodcontact/docs/guidance\\_reg-10-2011\\_without\\_boxes\\_hu.pdf](http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/foodcontact/docs/guidance_reg-10-2011_without_boxes_hu.pdf) (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [268] 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>
- [269] A. Penalver, E. Pocorull, 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)
- [270] 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>
- [271] A.D. LaFleur, K. Schug, A review of separation methods for the determination of estrogens and plastics-derived estrogen mimics from aqueous systems, *Anal. Chim. Acta* 696 (2011) 6–26. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.03.054>
- [272] 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>
- [273] 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)
- [274] 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>
- [275] 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>
- [276] 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>
- [277] 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>
- [278] D. Peterson, Degradation of phthalates esters in the environment. In: Staples C (Ed.), *The handbook of environmental chemistry 3Q*, Berlin-Heidelberg:Springer-Verlag pp. 85–124. 2003.
- [279] E. Ferretti, L. Lucentini, E. Veschetti, L. Bonadonna, A. Stamatii, L. Turco, M. Ottaviani, Screening and identification of unknown contaminants in water destined to human consumption: a case study, *Microchem. J.* 85 (2007) 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2006.06.011>
- [280] T. Fierens, K. Servaes, M. Van Holderbeke, L. Geerts, S. De Henauf, I. Sioen, Analysis of phthalates in food products and packaging materials sold on Belgian market, *Food Chem. Toxicol.* 50 (2012) 2575–2582. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2012.04.029>
- [281] K. Holadova, J. Hajslova, A comparison of different ways of sample preparation for the determination of phthalic acid esters in water and plant matrices, *Int. J. Environ. Anal. Ch.* 59 (1995) 43–57. <https://doi.org/10.1080/03067319508027635>
- [282] E. Psillakis, N. Kalogerakis, Hollow-fibre liquid-phase microextraction of phthalate esters from water, *J. Chromatogr. A* 999 (1999) 145–153. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(03\)00390-x](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(03)00390-x)
- [283] J. Xu, P. Liang, T. Zhang, Dynamic liquid-phase microextraction of three phthalate esters from water samples and determination by gas chromatography, *Anal. Chim. Acta* 597 (2007) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.06.047>
- [284] 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>
- [285] G.I. Baram, I.N. Azarova, A.G. Gorshikov, A.L. Vereschagin, B. Lang, E.D. Kiryukhina, Determination of bis(2-ethylhexyl) phthalate in water by high-performance liquid chromatography with direct on-column preconcentration, *J. Anal. Chem.* 55 (2000) 750–754. <https://doi.org/10.1007/BF02757910>
- [286] P. Seródio, J.M.F. Nogueira, Considerations on ultra-trace analysis of phthalates in drinking water, *Water Res.* 40 (2006) 2572–2582. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.05.002>
- [287] X. Cao, Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1178 (2008) 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.095>
- [288] P. Liang, J. Xu, Q. Li, Application of dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of three phthalate esters in water samples, *Anal. Chim. Acta* 609 (2008) 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.12.025>

- [289] I. Al-Saleh, N. Shinwari, A. Alsabbaheen, Phthalates residues in plastic bottled waters, *J. Toxicol. Sci.* 36 (2011) 469–478. doi: -.
- [290] I. Dumitraşcu, Method validation for phthalate analysis from water, *AES Bioflux*, 5 (2013) 63–69. doi:-.
- [291] J.D. Greenough, H.P. Longrich, S.E. Jackson, Trace element concentrations in wines by ICP-MS: Evidence for the role of solubility in determining uptake by plants, *Can. J. Appl. Spectr.* 41 (1996) 75-80. doi: -.
- [292] I. Eperjesi, Cs. Horváth, D. Sidlovits, Gy. Pásti, Z. Zilai, *Borászati technológia, Mezőgazda Kiadó*. [https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/2011\\_0001\\_521\\_Boraszati\\_tecnologia/ch08s02.html](https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/2011_0001_521_Boraszati_tecnologia/ch08s02.html) (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [293] K.T. Rim, K.H. Hoo, J.S. Park, Toxicological evaluations of rare earths and their health impacts to workers: A literature review, *Saf. Health Work* 4 (2013) 12-26. <https://doi.org/10.5491/SHAW.2013.4.1.12>
- [294] G. Pagano, M. Guida, F. Tommasi, R. Oral, Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 115 (2015) 40-48. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.030>
- [295] 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>
- [296] W. Kwan, B.R. Kowalski, Pattern recognition analysis of gas chromatographic data. Geographic classification of wines of *Vitis vinifera* cv Pinot Noir from France and the United States, *J. Agric. Food Chem.* 28 (1980) 356-359. <https://doi.org/10.1021/jf60228a029>
- [297] D. Tusseau, M. Valade, D. Moncomble in: Proceedings of the 108th AOAC International Meeting and Exposition, Portland, Oregon, 12–15 September 1994.
- [298] M.P. Derde, D.L. Massart, W. Ooghe, Use of pattern-recognition display techniques to visualize the data contained in complex data-bases. A case study, *J. Automatic Chem.* 5 (1983) 136-145. <https://doi.org/10.1155/S1463924683000346>
- [299] 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)
- [300] B. Medina, A.L. Van Zeller, Différenciation des vins de trois régions de France, *Connais. Vigne. Vin.* 18 (1984) 225-235. <https://doi.org/10.20870/oeno-one.1984.18.4.1747>
- [301] H. Maarse, P. Slump, C. Tas, J. Schaeffer, Klassifikation von Weinen nach Typ und Weingegend auf Grund ihrer Zusammensetzung, *Z. Lebensmittel Untersuch. Forsch.* 184 (1987) 198-203. <https://doi.org/10.1007/BF01>
- [302] C.M. García-Jares, M. García-Martin, R. Cela-Torrijos, Analysis of some highly volatile compounds of wine by means of purge and cold trapping injector capillary gas chromatography. Application to the differentiation of Rias Baixas Spanish white wines, *J. Agric. Food Chem.* 43 (1995) 764-768. <https://doi.org/10.1021/jf00051a037>
- [303] 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)
- [304] 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>
- [305] M. Barbaste, B. Medina, L. Sarabia, M.C. Ortiz, J.P. Pérez-Trujillo, Analysis and comparison of SIMCA models for denominations of origin of wines from de Canary Islands (Spain) builds by means of their trace and ultratrace metals content, *Anal. Chim. Acta* 472 (2002) 161-174. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00979-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00979-0)
- [306] M.J. Baxter, H.M. Crews, M.J. Dennis, I. Goodall, D. Anderson, The determination of authenticity of wine from its trace element composition, *Food Chem.* 60 (1997) 443-450. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(96\)00365-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(96)00365-2)
- [307] M.I. Guerrero, C. Herce-Pagliai, A.M. Cameán, A.M. Troncoso, A. Gustavo-González, Multivariate characterization of wine vinegars from the south of Spain according to their metallic content, *Talanta* 45 (1997) 379-386. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(97\)00139-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00139-2)
- [308] A. Jos, I. Moreno, A. Gustavo-González, M. López-Artíguez, A.M. Cameán, Study of the mineral profile of Catalanian “brut” cava using atomic spectrometric methods, *Eur. Food Res. Technol.* 218 (2004) 448-451. <https://doi.org/10.1007/s00217-004-0875-8>
- [309] M. Marengo, E. Aceto, Statistical investigation of the differences in the distribution of metals in Nebbiolo-based wines, *Food Chem.* 81 (2003) 621-630. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00564-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00564-2)

- [310] I. Moret, G. Scarponi, P. Cescon, Chemometric characterization and classification of five Venetian white wines, *J. Agric. Food Chem.* 42 (1994) 1143-1153. <https://doi.org/10.1021/jf00041a019>
- [311] J. Šperková, M. Suchanek, Multivariate classification of wines from different Bohemian regions (Czech Republic), *Food Chem.* 93 (2005) 659-663. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.10.044>
- [312] D.L. Massart, L. Kaufmann, *The Interpretation of the Analytical Data by Use of Cluster Analysis*, New York: Wiley, 1983.
- [313] J. Riondato, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, Determination of rare earth elements in environmental matrices by sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry, *Fres. J. Anal. Chem.* 370 (2001) 544-552. <https://doi.org/10.1007/s002160100801>
- [314] K.E. Jarvis, Determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 4 (1989) 563-570. <https://doi.org/10.1039/JA9890400563>
- [315] K. Nakamura, J. Taiga, Y. Higa, Internal elements of the millipede, *Chamberlinius hualienensis* Wang (Polydesmida: Paradoxosomatidae), *Appl. Entomol. Zool.* 40 (2005) 283-288. <https://doi.org/10.1303/aez.2005.283>
- [316] S. Sakao, Y. Ogawa, H. Uchida, Determination of trace elements in sea weed samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 355 (1997) 121-127. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00494-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00494-7)
- [317] S. Sakao, Y. Uchida, Determination of trace elements in shellfish tissue samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 382 (1999) 215-223. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00797-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00797-1)
- [318] C.M. Almeida, S.D.M.T. Vasconcelos, Advantages and limitations of the semi-quantitative operation mode of an inductively coupled plasma-mass spectrometer for multi-element analysis of wines, *Anal. Chim. Acta* 463 (2002) 165-175. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00421-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00421-X)
- [319] M.M. Castiñeira, R. Brandt, A. von Bohlen, N. Jakubowski, Development of a procedure for the multi-element determination of trace elements in wine by ICP-MS, *Fres. J. Anal. Chem.* 370 (2001) 553-558. <https://doi.org/10.1007/s002160100862>
- [320] K.F. Ho, J.J. Cao, R.M. Harrison, S.C. Lee, K.K. Bau, Indoor/outdoor relationships of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in PM<sub>2.5</sub> in roadside environment of Hong Kong, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 6327-6335. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.007>
- [321] Y. Liu, R. Chen, X. Shen, X. Mao, Wintertime indoor air levels of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> at public places and their contributions to TSP, *Environ. Int.* 30 (2004) 189-197. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00173-9](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00173-9)
- [322] K. Na, A.A. Sawant, D.R. Cocker III, Trace elements in fine particulate matter within a community in western Riverside County, CA: focus on residential sites and a local high school, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 2867-2877. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.02.022>
- [323] K. Na, D.R. Cocker III, Organic and elemental carbon concentrations in fine particulate matter in residences, schoolrooms, and outdoor air in Mira Loma, California, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 3325-3333. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.01.054>
- [324] P. Gemenetzi, P. Moussas, A. Arditoglou, C. Samara, Mass concentration and elemental composition of indoor PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in University rooms in Thessaloniki, northern Greece, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 3195-3206. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.01.049>
- [325] C.W. Lee, D.J. Hsu, Measurements of fine and ultrafine particles formation in photocopy centers in Taiwan, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 6598-6609. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.04.016>
- [326] C.G. Helmis, J. Tzoutzas, H.A. Flocas, C.H. Haliou, O.I. Stathopoulou, V.D. Assimakopoulos, V. Panis, M. Apostolatu, G. Sgouros, E. Adam, Indoor air quality in a dentistry clinic, *Sci. Total Environ.* 377 (2007) 349-365. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.100>
- [327] T.S. Shih, C.H. Lai, H.F. Hung, S.Y. Ku, P.J. Tsai, T. Yang, S.H. Liou, C.H. Loh, J.J.K. Jaakkola, Elemental and organic carbon exposure in highway tollbooths: a study of Taiwanese toll station workers, *Sci. Total Environ.* 402 (2008) 163-170. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.051>
- [328] B. Horemans, A. Worobiec, A. Buczynska, K. van Meel, R. van Grieken, Airborne particulate matter and BTEX in office environments, *J. Environ. Monitor.* 10 (2008) 867-876. <https://doi.org/10.1039/b804475a>
- [329] B. Horemans, R. van Grieken, Speciation and diurnal variation of thoracic, fine thoracic and sub-micrometer airborne particulate matter at naturally ventilated office environments, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 1497-1505. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.01.010>
- [330] D. Saraga, S. Pateraki, A. Papadopoulos, C. Vasilakos, T. Maggos, Studying the indoor air quality in three non-residential environments of different use: a museum, a printery industry and an office, *Build. Environ.* 46 (2011) 2333-2341. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.05.013>



- [331] A.U. Raysoni, J.A. Sarnat, S.E. Sarnat, J.H. Garcia, F. Holguin, S.F. Luèvano, W.-W. Li, Binational school-based monitoring of traffic-related air pollutants in El Paso, Texas (USA) and Ciudad Juárez, Chihuahua (México), *Environ. Pollut.* 159 (2011) 2476–2486. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.06.024>
- [332] A.U. Raysoni, T.H. Stock, J.A. Sarnat, T. Montoya Sosa, S.E. Sarnat, F. Holguin, R. Greenwald, B. Johnson, W.-W. Li, Characterization of traffic-related air pollutant metrics at four schools in El Paso, Texas, USA: implications for exposure assessment and siting schools in urban areas, *Atmos. Environ.* 80 (2013) 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.056>
- [333] G. Sangiorgi, L. Ferrero, B.S. Ferrini, C. Lo Porto, M.G. Perrone, R. Zangrando, A. Gambaro, Z. Lazzati, E. Bolzacchini, Indoor airborne particle sources and semivolatile partitioning effect of outdoor fine PM in offices, *Atmos. Environ.* 65 (2013) 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.050>
- [334] M. Simoni, M. Jaakkola, L. Carrozzi, S. Baldacci, F. Di Pede, G. Viegi, Indoor air pollution and respiratory health in the elderly, *Eur. Respir. J.* 21 (2003) 15S–20S. <https://doi.org/10.1080/10934529.2013.826052>
- [335] EC, 2008. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on Ambient Air Quality and Cleaner Air for Europe. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/TXT/?uri=CELEX:32008L0050>. (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [336] WHO, 2005. Air Quality Guidelines, Global Update 2005. World Health Organization. ISBN 92 890 219.
- [337] 4/2011.(I.14) VM rendelet. - Magyar Közlöny 2011. évi 4. szám 487-534 p.
- [338] 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>
- [339] 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>
- [340] M. Stranger, S.S. Potgieter-Vermaak, R. van Grieken, Comparative overview of indoor air quality in Antwerp, Belgium, *Environ. Int.* 33 (2007) 789-797. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.02.014>
- [341] H. Fromme, J. Diemer, S. Dietrich, J. Cyrys, J. Heinrich, W. Lang, M. Kiranoglu, D. Twardella, Chemical and morphological properties of particulate matter (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>) in school classrooms and outdoor air, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 6597-6605. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.04.047>
- [342] M. Stranger, S.S. Potgieter-Vermaak, R. van Grieken, Particulate matter and gaseous pollutants in residences in Antwerp, Belgium, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 1182-1192. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.019>
- [343] J.R. Graney, M.S. Landis, G.A. Norris, Concentrations and solubility of metals from indoor and personal exposure PM<sub>2.5</sub> samples, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 237-247. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.052>
- [344] M.C. Minguillón, A. Schembari, M. Triguero-Mas, A. de Nazelle, P. Dadvand, F. Figueras, J.A. Salvado, J.O. Grimalt, M. Nieuwenhuijsen, X. Querol, Source apportionment of indoor, outdoor and personal PM<sub>2.5</sub> exposure of pregnant women in Barcelona, Spain, *Atmos. Environ.* 59 (2012) 426-436. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.052>
- [345] 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>
- [346] H.K. Lai, M. Kendall, H. Ferrier, I. Lindup, S. Alm, O. Hänninen, M. Jantunen, P. Mathys, R. Colville, M.R. Ashmore, P. Cullinan, M.J. Nieuwenhuijsen, Personal exposures and microenvironment concentrations of PM<sub>2.5</sub>, VOC, NO<sub>2</sub>, and CO in Oxford, UK, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 6399-6410. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.07.013>
- [347] P. Molnár, T. Bellander, G. Sällsten, J. Boman, Indoor and outdoor concentrations of PM<sub>2.5</sub> trace elements at homes, preschools and schools in Stockholm, Sweden, *J. Environ. Monit.* 9 (2007) 348-357. <https://doi.org/10.1039/B616858B>
- [348] A. Vette, J. Burke, G. Norris, M. Landis, S. Batterman, M. Breen, V. Isakov, T. Lewis, M.I. Gilmour, A. Kamal, D. Hammond, R. Vedantham, S. Bereznicki, N. Tian, C. Croghan, Community Action Against Asthma Steering Committee, The Near-Road Exposures and Effects of Urban Air Pollutants Study (NEXUS): study design and methods, *Sci. Total Environ.* 448 (2013) 38-47. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.072>

- [349] A. Zwoździak, I. Sówka, B. Krupińska, J. Zwoździak, A. Nych, Infiltration or indoor sources as determinants of the elemental composition of particulate matter inside a school in Wrocław, Poland? *Build. Environ.* 66 (2013) 173-180. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.04.023>
- [350] D. Montagne, G. Hoek, M. Nieuwenhuijsen, T. Lanki, T. Sipilinen, M. Portella, K. Meliefste, B. Brunekreef, Temporal associations of ambient PM<sub>2.5</sub> elemental concentrations with indoor and personal concentrations, *Atmos. Environ.* 86 (2014) 203-211. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.12.021>
- [351] Z.A. Nasir, I. Colbeck, Particulate pollution in different housing types in a UK suburban location, *Sci. Total Environ.* 445-446 (2013) 165-176. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.042>
- [352] A. Reff, B.J. Turpin, J.H. Offenberg, C.P. Weisel, J. Zhang, M. Morandi, T. Stock, S. Colome, A. Winer, A functional group characterization of organic PM<sub>2.5</sub> exposure: Results from the RIOPA study, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 4585-4598. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.054>
- [353] D.A. Olson, J. Turlington, R.M. Duvall, S.R. McDow, C.D. Stevens, R. Williams, Indoor and outdoor concentrations of organic and inorganic molecular markers: Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> using low volume samples, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 1742-1751. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.11.035>
- [354] S.J. Lawson, I.E. Galbally, J.C. Powell, M.D. Keywood, S.B. Molloy, M. Cheng, P.W. Selleck, The effect of proximity to major roads on indoor air quality in typical Australian dwellings, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 2252-2259. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.01.024>
- [355] 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<sub>2.5</sub> concentrations, *Build. Environ.* 73 (2014) 55-63. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.11.020>
- [356] S.M. Almeida, N. Canha, A. Silva, M.C. Freitas, P. Pegas, C. Alves, M. Evtyugina, C.A. Pio, Children exposure to atmospheric particles in indoor of Lisbon primary schools, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 7594-7599. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.11.052>
- [357] M. Braniš, J. Šafránek, Characterization of coarse particulate matter in school gyms, *Environ. Res.* 111 (2011) 485-491. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2011.03.010>
- [358] V.S. Chithra, S.M. Shiva Nagendra, Chemical and morphological characteristics of indoor and outdoor particulate matter in an urban environment, *Atmos. Environ.* 77 (2013) 579-587. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.044>
- [359] T. Ohura, T. Amagai, T. Sugiyama, M. Fusaya, H. Matsushita, Spatial distributions and profiles of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in two industrial cities in Japan, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 2045-2054. <https://doi.org/10.1021/es030541z>
- [360] G.L. Brinkman, J.B. Milford, J.J. Schauer, M.M. Shafer, M.P. Hannigan, Source identification of personal exposure to fine particulate matter using organic tracers, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 1972-1981. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.023>
- [361] 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 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and PM<sub>1</sub> 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>
- [362] S.W. See, Y.H. Wang, R. Balasubramanian, Contrasting reactive oxygen species and transition metal concentrations in combustion aerosols, *Environ. Res.* 103 (2007) 317-324. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2006.08.012>
- [363] I. Salma, K. Dosztály, T. Borsós, B. Söveges, T. Weidinger, G. Kristóf, N. Péter, Z. Kertész, Physical properties, chemical composition, sources, spatial distribution and sinks of indoor aerosol particles in a university lecture hall, *Atmos. Environ.* 64 (2013) 219-228. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.09.070>
- [364] T. Mouratidou, C. Samara, PM<sub>2.5</sub> and associated ionic component concentrations inside the archaeological museum of Thessaloniki, N. Greece, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 4593-4598. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.04.034>
- [365] B. Krupińska, R. van Grieken, K. de Wael, Air quality monitoring in a museum for preventive conservation: Results of a three-year study in the Plantin-Moretus Museum in Antwerp, Belgium, *Microchem. J.* 110 (2013) 350-360. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.05.006>
- [366] E.G. Dascalaki, A.G. Gaglia, C.A. Balaras, A. Lagoudi, Indoor environmental quality in Hellenic hospital operating rooms, *Energ. Buildings* 41 (2009) 551-560. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2008.11.023>
- [367] L. Mosqueron, I. Momas, Y. Le Moullec, Personal exposure of Paris office workers to nitrogen dioxide and fine particles, *Occup. Environ. Med.* 59 (2002) 550-556. <https://doi.org/10.1136/oem.59.8.550>
- [368] D.L. Heavner, W.T. Morgan, M.W. Ogden, Determination of volatile organic compounds and respirable suspended particulate matter in New Jersey and Pennsylvania homes and workplaces, *Environ. Int.* 22 (1996) 159-183. [https://doi.org/10.1016/0160-4120\(96\)00003-7](https://doi.org/10.1016/0160-4120(96)00003-7)

- [369] H. Lu, L. Zhu, S. Chen, Pollution level, phase distribution and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor air at public places of Hangzhou, China, *Environ. Pollut.* 152 (2008) 569-575. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.07.005>
- [370] H. Tovalin-Ahumada, L. Whitehead, S. Blanco, Personal exposure to PM<sub>2.5</sub> and element composition—A comparison between outdoor and indoor workers from two Mexican cities, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 7401-7413. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.05.059>
- [371] S. Taner, B. Pekey, H. Pekey, Fine particulate matter in the indoor air of barbeque restaurants: elemental compositions, sources and health risks, *Sci. Total Environ.* 454-455 (2013) 79-87. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.018>
- [372] A. Gelencsér, M. Sallai, Z. Krivacsy, G. Kiss, E. Mészáros, Voltammetric evidence for the presence of humic-like substances in fog water, *Atmos. Res.* 54 (2000) 157-165. [https://doi.org/10.1016/S0169-8095\(00\)00042-9](https://doi.org/10.1016/S0169-8095(00)00042-9)
- [373] H.M. Hung, Y. Katrib, S.T. Martin, Products and mechanisms of the reaction of oleic acid with ozone and nitrate radical, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 4517-4530. <https://doi.org/10.1021/jp0500900>
- [374] Z. Krivácsy, A. Gelencsér, G. Kiss, E. Mészáros, A. Molnár, A. Hoffer, T. Mészáros, Z. Sárvári, D. Temesi, B. Varga, U. Baltensperger, S. Nyéki, E. Weingartner, Study on the chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoch, *J. Atmos. Chem.* 39 (2001) 235-259. <https://doi.org/10.1023/A:1010637003083>
- [375] O. Heidi, P.I. Gaarder, B.V. Johansen, Quantification and characterization of suspended particulate matter in indoor air, *Sci. Total Environ.* 193 (1997) 185-196. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(96\)05337-5](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(96)05337-5)
- [376] US EPA, October 2004. Air Quality Criteria for Particulate Matter, vol. 1. National Centre for Environmental Assessment-RTP, Office of Research and Development. [https://cfpub.epa.gov/si/si\\_public\\_record\\_report.cfm?Lab=NCEA&dirEntryId=87903](https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NCEA&dirEntryId=87903) (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [377] T. Szigeti, V.G. Mihucz, M. Óvári, A. Baysal, S. Atilgan, S. Akman, G. Záray, Chemical characterization of PM<sub>2.5</sub> fractions of urban aerosol collected in Budapest and Istanbul, *Microchem. J.* 107 (2013) 86-94. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.029>
- [378] H. Destailats, R.L. Maddalena, B.C. Singer, A.T. Hodgson, T.E. McKone, Indoor pollutants emitted by office equipment: a review of reported data and information needs, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 1371-1388. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.080>
- [379] C. He, L. Morawska, L. Taplin, Particle emission characteristics of office printers, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 6039-6045. <https://doi.org/10.1021/es063049z>
- [380] N. Kagi, S. Fujii, Y. Horiba, N. Namiki, Y. Ohtani, H. Emi, H. Tamura, Y.S. Kim, Indoor air quality for chemical and ultrafine particle contaminants from printers, *Build. Environ.* 42 (2007) 1949-1954. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2006.04.008>
- [381] S.C. Lee, S. Lam, H.K. Fai, Characterization of VOCs, ozone, and PM<sub>10</sub> emissions from office equipment in an environmental chamber, *Build. Environ.* 36 (2001) 837-842. [https://doi.org/10.1016/S0360-1323\(01\)00009-9](https://doi.org/10.1016/S0360-1323(01)00009-9)
- [382] G. Calzolari, M. Chiari, F. Lucarelli, F. Mazzei, S. Nava, P. Prati, G. Valli, G.R. Vecchi, PIXE and XRF analysis of particulate matter samples: an inter-laboratory comparison, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 266 (2008) 2401-2404. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.03.056>
- [383] M.L. López, S. Ceppi, G.C. Palancar, L.E. Olcese, G. Tirao, B.M. Toselli, Elemental concentration and source identification of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> by SR-XRF in Córdoba City, Argentina, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 5450-5457. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.07.003>
- [384] F. Öztürk, A. Zararsız, R. Kırmaz, G. Tuncel, An approach to measure trace elements in particles collected on fiber filters using EDXRF, *Talanta* 83 (2011) 823-831. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.10.038>
- [385] J. Niu, P.E. Rasmussen, A. Wheeler, R. Williams, M. Chénier, Evaluation of airborne particulate matter and metals data in personal, indoor and outdoor environments using ED-XRF and ICP-MS and co-located duplicate samples, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 235-245. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.10.009>
- [386] P.A. Baron, K. Willeke, *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, second ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2001.
- [387] S.I. Sousa, C. Ferraz, M.C. Alvim-Ferraz, L.G. Vaz, A.J. Marques, F.G. Martins, Indoor air pollution on nurseries and primary schools: impact on childhood asthma-study protocol, *BMC Pub. Health* 12 (2012) 435-439. <https://doi.org/10.1186/1471-2458-12-435>
- [388] A.C. Rohr, R.E. Wyzga, Attributing health effects to individual particulate matter constituents, *Atmos. Environ.* 62 (2012) 130-152. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.036>

- [389] L.W. Stanek, J.D. Sacks, S.J. Dutton, J.J.B. Dubois, Attributing health effects to apportioned components and sources of particulate matter: an evaluation of collective results, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 5655–5663. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.07.023>
- [390] K. Donaldson, X.Y. Li, W. MacNee, Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury, *J. Aerosol Sci.* 29 (1998) 553–560. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(97\)00464-3](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(97)00464-3)
- [391] C.C. Lin, S.J. Chen, K.L. Huang, W.J. Lee, W.Y. Lin, J.H. Tsai, H.C. Chang, PAHs, PAH-induced carcinogenic potency, and particle-extract-Induced cytotoxicity of traffic-related nano/ultrafine particles, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4229–4235. <https://doi.org/10.1021/es703107w>
- [392] 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>
- [393] E. Kogianni, A. Kouras, C. Samara, Indoor concentrations of PM<sub>2.5</sub> and associated water-soluble and labile heavy metal fractions in workplaces: implications for inhalation health risk assessment, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* (2020) <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07584-8>
- [394] T.M. de Kok, H.A. Driessens, J.G. Hogervorst, J.J. Briede, Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: a review of recent studies, *Mutat. Res.* 613 (2006) 103–122. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2006.07.001>
- [395] F.J. Kelly, Oxidative stress: its role in air pollution and adverse health effects, *Occup. Environ. Med.* 60 (2003) 612–616. <https://doi.org/10.1136/oem.60.8.612>
- [396] N. Künzli, I.S. Mudway, T. Gotschi, T. Shi, F.J. Kelly, S. Cook, P. Burney, B. Forsberg, J.W. Gauderman, M.E. Hazenkamp, J. Heinrich, D. Jarvis, D. Norbäck, F. Payo-Losa, A. Poli, J. Sunyer, P.J.A. Borm, Comparison of oxidative properties, light absorbance, and total and elemental mass concentration of ambient PM<sub>2.5</sub> collected at 20 European sites, *Environ. Health Perspect.* 114 (2006) 684–690. <https://doi.org/10.1289/ehp.8584>
- [397] F.J. Kelly, I.S. Mudway, M.T. Krishna, S.T. Holgate, The free radical basis of air pollution: focus on ozone, *Respir. Med.* 89 (1995) 647–656. [https://doi.org/10.1016/0954-6111\(95\)90131-0](https://doi.org/10.1016/0954-6111(95)90131-0)
- [398] F.J. Kelly, J.C. Fussell, Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter, *Atmos. Environ.* 60 (2012) 504–526. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.039>
- [399] 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>
- [400] T. Shi, A.M. Knaapen, J. Begerow, W. Birmilli, P.J.A. Borm, R.P.F. Schins, Temporal variation of hydroxyl radical generation and 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine formation by coarse and fine particulate matter, *Occup. Environ. Med.* 60 (2003) 315–321. <https://doi.org/10.1136/oem.60.5.315>
- [401] 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>
- [402] A.K. Cho, C. Sioutas, A.H. Miguel, Y. Kumagai, D.A. Schmitz, M. Singh, A. Eiguren Fernandez, J.R. Froines, Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin, *Environ. Res.* 99 (2005) 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.01.003>
- [403] S. Biswas, V. Verma, J.J. Schauer, F.R. Cassee, A.K. Cho, C. Sioutas, Oxidative potential of semi-volatile and non volatile particulate matter (PM) from heavy-duty vehicles retrofitted with emission control technologies, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 3905–3912. <https://doi.org/10.1021/es9000592>
- [404] I.S. Mudway, N. Stenfors, S.T. Duggan, H. Roxborough, H. Zielinski, S.L. Marklund, A. Blomberg, A.J. Frew, T. Sandström, F.J. Kelly, An *in vitro* and *in vivo* investigation of the effects of diesel exhaust on human airway lining fluid antioxidants, *Arch. Biochem. Biophys.* 423 (2004) 200–212. <https://doi.org/10.1016/j.abb.2003.12.018>
- [405] S. Becker, L.A. Dailey, J.M. Soukup, S.C. Grambow, R.B. Devlin, Y.C.T. Huang, Seasonal variations in air pollution particle induced inflammatory mediator release and oxidative stress, *Environ. Health Perspect.* 113 (2005) 1032–1038. <https://doi.org/10.1289/ehp.7996>
- [406] A.P. Landreman, M.M. Shafer, J.C. Hemming, M.P. Hannigan, J.J. Schauer, A macrophage-based method for the assessment of the reactive oxygen species (ROS) activity of atmospheric particulate matter (PM) and application to routine (daily-24 h) aerosol monitoring studies, *Aerosol Sci. Technol.* 42 (2008) 946–957. <https://doi.org/10.1080/02786820802363819>
- [407] Y. Zhang, D. Darland, Y. He, L. Yang, X. Dong, Y. Chang, Reduction of PM<sub>2.5</sub> toxicity on human alveolar epithelial cells A549 by tea polyphenols, *J. Food. Biochem.* 42 (2018) e12496. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03430>

- [408] Y. Chen, X.-S. Luo, Z. Zhao, Q. Chen, D. Wu, X. Sun, L. Wu, L. Jin, Summer–winter differences of PM<sub>2.5</sub> toxicity to human alveolar epithelial cells (A549) and the roles of transition metals, *Ecotox. Environ. Safe.* 165 (2018) 505-509. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.034>
- [409] J. Jia, X. Yuan, X. Peng, B. Yan, Cr(VI)/Pb<sup>2+</sup> are responsible for PM<sub>2.5</sub>-induced cytotoxicity in A549 cells while pulmonary surfactant alleviates such toxicity, *Ecotox. Environ. Safe.* 172 (2019) 152-158. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.073>
- [410] K.J. Raval, M. Kaur, A. Waterston, M. Olivas, D. Flores, A. Hasson, L. Dejean, Understanding PM<sub>2.5</sub>-induced oxidative stress in alveolar macrophages FASEB – *Biochem. Mol. Biol.* 33S1 (2019) 651.22-651.22. [https://doi.org/10.1096/fasebj.2019.33.1\\_supplement.651.22](https://doi.org/10.1096/fasebj.2019.33.1_supplement.651.22)
- [411] W. Li, Z.-N. Cai, S. Mehmood, L.-L. Liang, Y. Liu, H.-Y. Zhang, Y. Chen, Y.-M. Lu, Anti-inflammatory effects of *Morchella esculenta* polysaccharide and its derivatives in fine particulate matter-treated NR8383 cells, *Int. J. Biol. Macromol.* 129 (2019) 904-915. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.02.088.
- [412] A.H. Al Hanai, D.S. Antkiewicz, J.D.C. Hemming, M.M. Shafer, A.M.Lai, M.Arhami, V. Hosseini, J.J.Schauer, Seasonal variations in the oxidative stress and inflammatory potential of PM<sub>2.5</sub> in Tehran using an alveolar macrophage model; The role of chemical composition and sources, *Environ. Int.* 123 (2019) 417-427. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.023>
- [413] M. Varga, M. ELAbadsa, E. Tatár, V.G. Mihucz, Removal of selected pharmaceuticals from aqueous matrices with activated carbon under batch conditions, *Microchem. J.* 148 (2019) 661–672. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.038>.
- [414] C. Strelí, G. Pepponi, P. Wobrauschek, C. Jokubonis, G. Falkenberg, G. Záray, A new SR-TXRF vacuum chamber for ultra-trace analysis at HASYLAB, *Beamline L, X-Ray Spectrom.* 34 (2005) 451-455. <https://doi.org/10.1002/xrs.861>
- [415] C. Strelí, G. Pepponi, P. Wobrauschek, C. Jokubonis, G. Falkenberg, G. Záray, J. Broekaert, U. Fittschen, B. Peschel, Recent results of synchrotron radiation induced total reflection X-ray fluorescence analysis at HASYLAB, *beamline L, Spectrochim. Acta B* 61 (2006) 1129-1134. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.08.010>
- [416] The IAEA Website. 2007; [www.iaea.or.at/programmes/ripc/physics/faznic/qxas.htm](http://www.iaea.or.at/programmes/ripc/physics/faznic/qxas.htm) (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [417] The IFEFFIT Website. 2007; <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/> (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [418] B. Ravel, M.J. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Synchrotron Radiat.* 12 (2005) 537-541. <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>
- [419] E. Mincsovičs, M. Garami, L. Kecskés, B. Tapa, Z. Végh, G. Kátay, E. Tyihák, Personal overpressured-layer chromatography (OPLC) basic system 50, flexible tool in analytical and semipreparative work, *J. AOAC Int.* 82 (1999) 587–598. doi: -.
- [420] M. Quaghebeur, Z. Rengel, M. Smirk, Arsenic speciation in terrestrial plant material using microwave-assisted extraction, ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 128–134. <https://doi.org/10.1039/B210744A>
- [421] Gy. Bíró, K. Lindner, *Tápanyagtáblázat Táplálkozásán és tápanyag-összetétel.* Budapest:Medicina Könyvkiadó Zrt., 2003.
- [422] N.K. Nema, N. Maity, B.K. Sarkar, P.K. Mukherjee, Determination of trace and heavy metals in some commonly used medicinal herbs used in Ayurveda, *Toxicol. Ind. Health* 30 (2014) 964–968, <https://doi.org/10.1177/0748233712468015>
- [423] A. Giacomino, O. Abollino, C. Casanova, C. La Gioia, E. Magi, M. Malandrino, Determination of the total and bioaccessible contents of essential and potentially toxic elements in ayurvedic formulations purchased from different commercial channels, *Microchem. J.* 120 (2015) 6–17. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.12.005>
- [424] L. Alderighi, P. Gans, A. Lenco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species, *Coord. Chem. Rev.* 184 (1999) 311–318. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00260-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00260-4)
- [425] A.E. Martell, R.M. Smith. *Critical stability constants. Amino acids*, vol. 1. New York:Plenum Press; pp. 204–211. 1989.
- [426] A.E. Martell, R.M. Smith. *Critical stability constants. Other organic ligands*, vol. 2. New York:Plenum Press; pp. 161–164. 1989.
- [427] A. Bartha, É. Bertalan, Determination of the rare earth elements of rock samples by ICP-MS using different sample decomposition methods, *Acta Mineral. Petrograph.* 38 (1997) 131-150. doi: -.
- [428] Z. Kertész, E. Dobos, B. Fenyos, R. Kéki, I. Borbély-Kiss, Time and size resolved elemental component study of urban aerosol in Debrecen, Hungary, *X-Ray Spectrom.* 37 (2008) 107-111. <https://doi.org/10.1002/xrs.1029>

- [429] I. Uzonyi, G. Szabó, PIXEKLIM-TPI - a software package for quantitative elemental imaging with nuclear microprobe, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 231 (2005) 156-161. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.01.050>
- [430] M. Zitnik, M. Jakomin, P. Pelicon, Z. Rupnik, J. Simcic, M. Budnar, N. Grlj, B. Marzi, Port of Koper - elemental concentrations in aerosols by PIXE, *X-ray Spectrom.* 34 (2005) 330-334. <https://doi.org/10.1002/xrs.828>
- [431] Z. Kertész, Z. Szikszai, Z. Szoboszlai, A. Simon, R. Huszánk, I. Uzonyi, Study of individual atmospheric aerosol particles at the Debrecen ion microprobe, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 267 (2009) 2236-2240. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.03.050>
- [432] K. Ashley, R.N. Andrews, L. Cavazos, M. Demange, Ultrasonic extraction as a sample preparation technique for elemental analysis by atomic spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001) 1147-1153. <https://doi.org/10.1039/B102027G>
- [433] S. Canepari, E. Cardarelli, A. Giuliano, A. Pietrodangelo, Determination of metals, metalloids and non-volatile ions in airborne particulate matter by a new two-step sequential leaching procedure Part A: experimental design and optimization, *Talanta* 69 (2006) 581-587. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.10.023>
- [434] R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer (Eds.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 65th ed. Boca Raton: CRC Press, 1985.
- [435] F. Cavalli, M. Viana, K.E. Yttri, J. Genberg, J.P. Putaud, Toward a standardised thermaloptical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* 3 (2010) 79-89. <https://doi.org/10.5194/amt-3-79-2010>
- [436] N. Uzinger, M. Rékási, E. Draskovits, A. Anton, Stabilization of Cr, Pb and Zn in soil using lignite, *Soil Sediment. Contam.* 23 (2014) 270-286. <https://doi.org/10.1080/15320383.2014.826620>
- [437] M. Uçurum, A study of removal of Pb heavy metal ions from aqueous solution using lignite and a new cheap adsorbent (lignite washing plant tailings). *Fuel* 88 (2009) 1460-1465. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.034>
- [438] D. Rai, B.M. Sass, D.A. Moore, Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 345-49. <https://doi.org/10.1021/ic00250a002>
- [439] H. Graetsch, Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals, *Rev. Mineral. Geol.* 29 (1994) 209-232. doi:-.
- [440] L. Zhang, Q. Lin, X. Guo, F. Verpoort, Sorption behavior of Florisil for the removal of antimony ions from aqueous solutions, *Water Sci. Technol.* 63 (2011) 2114-2122. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.297>
- [441] M. Vithanage, I. Herath, S. Joseph, J. Bundschuh, N. Bolan, Y. S. Ok, M. B. Kirkham, J. Rinklebe, Interaction of arsenic with biochar in soil and water: A critical review, *Carbon* 113 (2017) 219-230. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.032>
- [442] D. Matovic, Biochar as a viable carbon sequestration option: Global and Canadian perspective, *Energy* 36 (2011) 2011-2016. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.09.031>
- [443] P. Marschner, *Mineral Nutrition of Higher Plants*, second ed., Amsterdam: Elsevier, 1995.
- [444] B. Glaser, J. Lehmann, W. Zech, Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - A review, *Biol. Fert. Soils* 35 (2002) 219-230. <https://doi.org/10.1007/s00374-002-0466-4>
- [445] M.V. Dutton, C.S. Evans, Oxalate production by fungi: Its role in pathogenicity and ecology in the soil environment, *Canadian J. Microbiol.* 42 (1996) 881-895. <https://doi.org/10.1139/m94-114>
- [446] M. Toor, B. Jin, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 79-88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.089>
- [447] Zs. Ajtony, N. Laczai, N. Szoboszlai, L. Bencs, Quantitation of toxic elements in various water samples by multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry, *At. Spectrosc.* 35 (2014) 33-42. doi:-.
- [448] J.C. Varekamp, The volcanic acidification of glacial Lake Caviahue, Province of Neuquen, Argentina, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 178 (2008) 184-196. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeoes.2008.06.016>
- [449] G. Lord, N. Kim, N.I. Ward, Arsenic speciation of geothermal waters in New Zealand, *J. Environ. Monit.* 14 (2012) 3192-3201. <https://doi.org/10.1039/C2EM30486D>
- [450] C.M. Sharpless, K.G. Linden, UV photolysis of nitrate—effects of natural matter and dissolved inorganic carbon and implications for UV water disinfection, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2949-2955. <https://doi.org/10.1021/es0020431>
- [451] I. Varsányi, Z. Fodre, A. Bartha, Arsenic in drinking water and mortality in the Southern Great Plain, Hungary, *Environ. Geochem. Health* 13 (1991) 14-22. <https://doi.org/10.1007/BF01783491>

- [452] E. Zabłudowska, J. Kowalska, Ł. Jedynek, S. Wojas, A. Skłodowska, D.M. Antosiewicz, Search for a plant for phytoremediation – What can we learn from field and hydroponic studies? *Chemosphere* 77 (2009) 301–307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.064>
- [453] G.L. Duan, Y. Zhou, Y.P. Tong, R. Mukhopadhyay, B.P. Rosen, Y.G. Zhu, A CDC25 homologue from rice functions as an arsenate reductase, *New Phytol.* 174 (2007) 311–321. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2007.02009.x>
- [454] Y.H. Su, S.P. McGrath, Y.G. Zhu, F.J. Zhao, Highly efficient xylem transport of arsenite in the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata*, *New Phytol.* 180 (2008) 434–441. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2008.02584.x>
- [455] D.R. Ellis, L. Gumaelius, E. Indriolo, I.J. Pickering, J.A. Banks, D.E. Salt, A novel arsenate reductase from the arsenic hyperaccumulating fern *Pteris vittata*, *Plant Physiol.* 141 (2006) 1544–1554. <https://doi.org/10.1104/pp.106.084079>
- [456] X.Y. Xu, S.P. McGrath, F.J. Zhao, Rapid reduction of arsenate in the medium mediated by plant roots, *New Phytol.* 176 (2007) 590–599. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2007.02195.x>
- [457] M.I.S. Gonzaga, J.A. Gonzaga Santos, L.Q. Ma, Arsenic phytoextraction and hyperaccumulation by fern species, *Sci. Agric.* 63 (2006) 90–101. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162006000100015>
- [458] J.F. Ma, N. Yamaji, N. Mitani, X.Y. Xu, Y.H. Su, S.P. McGrath, F.J. Zhao, Transporters of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 105 (2008) 9931–9935. <https://doi.org/10.1073/pnas.0802361105>
- [459] Y.H. Su, S.P. McGrath, F.J. Zhao, Rice is more efficient in arsenite uptake and translocation than wheat and barley, *Plant Soil* 328 (2010) 27–34. <https://doi.org/10.1007/s11104-009-0074-2>
- [460] F.J. Zhao, S.P. McGrath, A.A. Meharg, Arsenic as a food chain contaminant: Mechanisms of plant uptake and metabolism and mitigation strategies, *Annu. Rev. Plant Biol.* 61 (2010) 535–559. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-042809-112152>
- [461] M. Quaghebeur, Z. Rengel, The distribution of arsenate and arsenite in shoots and roots of *Holcus lanatus* is influenced by arsenic tolerance and arsenate and phosphate supply, *Plant Physiol.* 132 (2003) 1600–1609. <https://doi.org/10.1104/pp.103.021741>
- [462] A. Raab, P.N. Williams, A. Meharg, J. Feldmann, Uptake and translocation of inorganic and methylated arsenic species by plants, *Environ. Chem.* 4 (2007) 197–203. <https://doi.org/10.1071/EN06079>
- [463] M. Stýblo, M. Delnomdedieu, M.F. Hughes, D.J. Thomas, Identification of methylated metabolites of inorganic arsenic by thin-layer chromatography, *J. Chromatogr. B* 668 (1995) 21–29. [https://doi.org/10.1016/0378-4347\(95\)00053-L](https://doi.org/10.1016/0378-4347(95)00053-L)
- [464] M. Delnomdedieu, M. Stýblo, D.J. Thomas, Time dependence of accumulation and binding of inorganic and organic arsenic species in rabbit erythrocytes, *Chem.-Biol. Interact.* 98 (1995) 69–83. [https://doi.org/10.1016/0009-2797\(95\)03636-Z](https://doi.org/10.1016/0009-2797(95)03636-Z)
- [465] K.W. Lin, S. Behl, A. Furst, P. Chien, R.F. Toia, Formation of dimethylarsinic acid from methylation of sodium arsenite in *lumbricus terrestris*, *Toxicol. In Vitro* 12 (1998) 197–199. [https://doi.org/10.1016/S0887-2333\(97\)00090-8](https://doi.org/10.1016/S0887-2333(97)00090-8)
- [466] M. Stýblo, H. Yamauchi, D.J. Thomas, Comparative *in vitro* methylation of trivalent and pentavalent arsenicals, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 135 (1995) 172–178. <https://doi.org/10.1006/taap.1995.1220>
- [467] J.P. LaFleur, E.D. Salin, Speciation of chromium by high-performance thin-layer chromatography with direct determination by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* 80 (2008) 6821–6823. <https://doi.org/10.1021/ac8010582>
- [468] A.A. Meharg, P.N. Williams, E.E. Adomako, Y.Y. Lawgali, C. Deacon, A. Villada, R.C.J. Cambell, G. Sun, Y.-G. Zhu, J. Feldmann, A. Raab, F.-J. Zhao, R. Islam, S. Hossain, J. Yanai, Geographical variation in total and inorganic arsenic content of polished (white) rice, *Environ Sci Technol.* 43 (2009) 1612–1617. <https://doi.org/10.1021/es802612a>
- [469] A.S. Kisomi, T. Alizadeh, A. Shakeri, A. Nouri, M. Farsadrooh, S. Najafi, A. Pashaki, Application of  $\mu$ -TLC for speciation of inorganic arsenic by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Microchem. J.* 2020, 105443. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105443>
- [470] Codex Alimentarius Commission - Geneva 14-18 July 2014 - Maximum Levels for Inorganic Arsenic in Polished Rice - <http://www.fao.org/news/story/en/item/238558/icode/SCOOP.3.2.11>. Reports on tasks for scientific cooperation. Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of the EU Member States; FAO/WHO. FAO/WHO food standards programme codex committee on contaminants in foods. Fifth session. The Netherlands: The Hague; 2011 Chinese Food Standards Agency. Maximum levels of contaminants in food, GB2762-2005. Chinese Food Standards Agency; 2005. (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [471] R. Macedode Oliveira, A.C. Nascimento Antunes, M. Antunes Vieira, A. Lisboa Medina, A. Schwingel Ribeiro, Evaluation of sample preparation methods for the determination of As, Cd, Pb, and Se

- in rice samples by GF AAS, *Microchem. J.* 124 (2016) 402-409. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.09.018>
- [472] M. Jaafar, A.L. Marcilla, M. Felipe-Sotelo, N.I. Ward, Effect of food preparation using naturally-contaminated groundwater from La Pampa, Argentina: Estimation of elemental dietary intake from rice and drinking water, *Food Chem.* 246 (2018) 258-265. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.019>
- [473] P.J. Gray, S.D. Conklin, T.I. Todorov, S.M. Kasko, Cooking rice in excess water reduces both arsenic and enriched vitamins in the cooked grain. *Food. Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* 33 (2016) 78–85. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1103906>
- [474] K. Sharafi, M. Yunesian, A.H. Mahvi, M. Pirsaeheb, S. Nazmara, R.N. Nodehi, Advantages and disadvantages of different pre-cooking and cooking methods in removal of essential and toxic metals from various rice types- human health risk assessment in Tehran households, Iran, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 175 (2019) 128-137. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.056>
- [475] R. Morekian, M. Mirlohi, L. Azadbakht, M.R. Maracy, Heavy metal distribution frequency in Iranian and imported rice varieties marketed in central Iran, Yazd, 2012. *Int. J. Env. Health. Eng.* 2 (2013) 36. <https://doi.org/10.4103/2277-9183.122419>
- [476] W. Malzer, B. Kanngießer, A model for the confocal volume of 3D micro X-ray fluorescence spectrometer, *Spectrochim. Acta B* 60 (2005) 1334–1341. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.07.006>
- [477] N. Li, H.-X. Zhao, S.-H. Cho, J.-G. Choi, M.-H. Kim, A fast algorithm for voxel-based deterministic simulation of X-ray imaging, *Comput. Phys. Commun.* 178 (2008) 518–523. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2007.11.008>
- [478] [https://eur-lex.europa.eu/legal\\_content/HU/TXT/HTML/?uri=CELEX:32015R1006&from=EN](https://eur-lex.europa.eu/legal_content/HU/TXT/HTML/?uri=CELEX:32015R1006&from=EN) (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [479] P.N. Williams, A. Raab, J. Feldmann, A.A. Meharg, Market basket survey shows elevated levels of As in South Central U.S. processed rice compared to California: Consequences for human dietary exposure, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 2178–2183. <https://doi.org/10.1021/es061489k>
- [480] Y.J. Zavala, J.M. Duxbury, Arsenic in rice: I. Estimating normal levels of total arsenic in rice grain, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 3856–3860. <https://doi.org/10.1021/es702747y>
- [481] A. Pal, U.K. Chowdhury, D. Mondal, B. Das, B. Nayak, Ar. Ghosh, S. Maity, D. Chakraborti, Arsenic Burden from Cooked Rice in the Populations of Arsenic Affected and Nonaffected Areas and Kolkata City in West-Bengal, India, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 3349–3355. <https://doi.org/10.1021/es803414j>
- [482] L.M. Del Razo, G.G. García-Vargas, J. García-Salcedo, M.F. Sanmiguel, M. Rivera, M.C. Hernández, M.E. Cebrian, Arsenic levels in cooked food and assessment of adult dietary intake of arsenic in the Region Lagunera, Mexico, *Food. Chem. Toxicol.* 40 (2002) 1423–1431 [https://doi.org/10.1016/s0278-6915\(02\)00074-1](https://doi.org/10.1016/s0278-6915(02)00074-1)
- [483] R.W. Dabeka, A.D. McKenzie, G.M.A. Lacroix, C. Cleroux, S. Bowe, R.A. Graham, H.B.S. Conacher, P. Verdier, Survey of arsenic in total diet food composites and estimation of the dietary intake of arsenic by Canadian adults and children, *J. AOAC Int.* 76 (1993) 14–25. doi: -.
- [484] V. Devesa, A. Martinez, M.A. Súner, D. Vélez, C. Almela, R. Montoro, Effect of cooking temperatures on chemical changes in species of organic arsenic in seafood, *J. Agric. Food Chem.* 49 (2001) 2272–2276. <https://doi.org/10.1021/jf0013297>
- [485] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Scientific Opinion on Arsenic as undesirable substance in Animal Feed. 2005. *EFSA J.* 180, 1–35.
- [486] E. De Felip, F. Bianchi, C. Bove, L. Cori, A. D'Argenzio, G. D'Orsi, M. Fusco, R. Miniario, R. Ortolani, R. Palombino, A. Parlato, M.G. Pelliccia, F. Peluso, G. Piscopo, R. Pizzuti, M.G. Porpora, D. Protano, O. Senofonte, S.R. Spina, A. Simonetti, A. di Domenico, Priority persistent contaminants in people dwelling in critical areas of Campania Region, Italy (SEBIOREC biomonitoring study), *Sci. Total Environ.* 487 (2014) 420-. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.016>
- [487] J.S. Tratnik, I. Falnoga, D. Mazej, D. Kocman, V. Fajon, M. Jagodic, A. Stajniko, A. Trdin, Z. Šlejkovec, Z. Jeran, J. Osredkar, A. Sešek-Briški, M. Krsnik, A.B. Kobal, L. Kononenko, M. Horvat, Results of the first national human biomonitoring in Slovenia: Trace elements in men and lactating women, predictors of exposure and reference values, *Int. J. Hyg. Environ. Health* 222 (2019) 563-582. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2019.02.008>
- [488] M. Sakamoto, H.M. Chan, J.L. Domingo, M. Kubota, K. Murata, Changes in body burden of mercury, lead, arsenic, cadmium and selenium in infants during early lactation in comparison with placental transfer, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 84 (2012) 179-184. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.07.014>
- [489] S. Khan, A. Ismail, Y.Y. Gong, S. Akhtar, M. Hussain, Concentration of Aflatoxin M<sub>1</sub> and selected heavy metals in mother milk samples from Pakistan, *Food Control* 91 (2018) 344-348. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.04.015>
- [490] 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>
- [491] P. Lovreglio, M.N. D'Errico, M.E. Gilberti, I. Drago, A. Basso, P. Apostoli, L. Soleo, The influence of diet on intra and inter-individual variability of urinary excretion of arsenic species in Italian healthy individuals, *Chemosphere* 86 (2012) 898-905. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.10.050>
- [492] A.A. Almeida, C.M.P.V. Lopes, A.M.S. Silva, E. Barrado, Trace elements in human milk: correlation with blood levels, inter-element correlations and changes in concentration during the first month of lactation, *J. Trace Elem. Med. Biol.* 22 (2008) 196-205. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2008.03.007>
- [493] K.L. Björklund, M. Vahter, B. Palm, M. Grandér, S. Lignell, M. Berglund, Metals and trace element concentrations in breast milk of first time healthy mothers: a biological monitoring study, *Environ. Health* 11 (2012) 92. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-11-92>
- [494] F. Samiee, A. Vahidinia, M. Taravati Javad, M. Leili, Exposure to heavy metals released to the environment through breastfeeding: A probabilistic risk estimation, *Sci. Total Environ.* 650 (2019) 3075-3083. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.059>
- [495] M. Kippler, M.B. Hossain, C. Lindh, S.E. Moore, I. Kabir, M. Vahter, K. Broberg, Early life low-level cadmium exposure is positively associated with increased oxidative stress, *Environ. Res.* 112 (2012) 164-170. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2011.11.012>
- [496] M. Bassil, F. Daou, H. Hassan, O. Yamani, J.A. Kharm, Z. Attieh, J. Elaridi, Lead, cadmium and arsenic in human milk and their socio-demographic and lifestyle determinants in Lebanon, *Chemosphere* 191 (2018) 911-921. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.111>
- [497] H.J. Sternowsky, B. Moser, D. Szadkowsky, Arsenic in breast milk during the first 3 months of lactation, *Int. J. Hyg. Environ. Health* 205 (2002) 405-409. <https://doi.org/10.1078/1438-4639-00161>
- [498] A. Mathee, H. Röllin, Y. von Schirnding, J. Levin, I. Naik, Reductions in blood lead levels among school children following the introduction of unleaded petrol in South Africa, *Environ. Res.* 100 (2006) 319-322. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.08.001>
- [499] A.W. Mieczan, Cadmium, lead, copper and zinc in breast milk in Poland, *Biol. Trace Elem. Res.* 157 (2014) 36-44. <https://doi.org/10.1007/s12011-013-9870-x>
- [500] F.M. Rebelo, L.R.D. Cunha, P.D. Andrade, W.A.D. Costa Jr., W.R. Bastos, E.D. Caldas, Mercury in breast milk from women in the Federal District, Brazil and dietary risk assessment for breastfed infants, *J. Trace Elem. Med. Biol.* 44 (2017) 99-103. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2017.06.009>
- [501] K.S. Liu, J.H. Hao, Y.Q. Xu, X.Q. Gu, J. Shi, C.F. Dai, F. Xu and R. Shen, Breast Milk Lead and Cadmium Levels in Suburban Areas of Nanjing, China, *Chin. Med. Sci. J.* 28 (2013) 7-15. [https://doi.org/10.1016/S1001-9294\(13\)60012-7](https://doi.org/10.1016/S1001-9294(13)60012-7)
- [502] EFSA J. 282, 1 (2005). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2005.282>. (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.)
- [503] EFSA J. 8, 1570 (2010). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2010.1570>. (Utolsó hozzáférés: 2019. szeptember 06.)
- [504] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/ALL/?uri=CELEX:31998L0070> (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.)
- [505] I. Salma, W. Maenhaut, Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city, *Environ. Pollut.* 143 (2006) 479-488. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.11.042>
- [506] [https://www.antsz.hu/data/cms84462/altalanos\\_tajekoztato\\_a\\_projektrol.pdf](https://www.antsz.hu/data/cms84462/altalanos_tajekoztato_a_projektrol.pdf) (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.)
- [507] S. Khandpur, A.K. Malhotra, V. Bhatia, S. Gupta, V.K. Sharma, R. Mishra, N.K. Arora, Chronic arsenic toxicity from Ayurvedic medicines, *Int. J. Dermatol.* 47 (2008) 618-621. <https://doi.org/10.1111/j.1365-4632.2008.03475.x>
- [508] R.B. Saper, S.N. Kales, J. Paquin, M.J. Burns, D.M. Eisenberg, R.B. Davis, R.S. Phillips, Heavy metal content of Ayurvedic herbal medicine products, *JAMA* 292 (2004) 2868-2873. <https://doi.org/10.1001/jama.292.23.2868>
- [509] A. Giacomino, O. Abollino, M. Malandrino, M. Karthik, V. Murugesan, Determination and assessment of the contents of essential and potentially toxic elements in Ayurvedic medicine formulations by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Microchem. J.* 99 (2011) 2-6. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.01.002>
- [510] A. Kumar, A.G.C. Nair, A.V.R. Reddy, A.N. Garg, Availability of essential elements in bhasmas: analysis of Ayurvedic metallic preparations by INAA, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 270 (2006) 173-180. <https://doi.org/10.1007/s10967-006-0326-z>
- [511] S. Sharma, P. Dhingra, R.S. Pandey, Trace determination of Pb, Cu, Cd and Zn in Ayurvedic drug, "Mahayograj Guggulu" via polarographic technique, *J. Indian Chem. Soc.* 85 (2008) 962-965. doi: -.

- [512] P. Mahawatte, K.R. Dissanayaka, R. Hewamanna, Elemental concentrations of some Ayurvedic drugs using energy dispersive XRF, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 270 (2006) 657–660. <https://doi.org/10.1007/s10967-006-0444-7>
- [513] [http://www.who.int/ipcs/assessment/public\\_health/arsenic/en/](http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/arsenic/en/) (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [514] I. Koch, M. Moriarty, K. House, J. Sui, W.R. Cullen, R.B. Saper, K.J. Reimer, Bioaccessibility of lead and arsenic in traditional Indian medicines, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 4545–4552. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.059>
- [515] I. Koch, M. Moriarty, J. Sui, A. Rutter, R.B. Saper, K.J. Reimer, Bioaccessibility of mercury in selected Ayurvedic medicines, *Sci. Total Environ.* 454–455 (2013) 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.089>
- [516] S. Bolan, A. Kunhikrishnan, S. Chowdhury, B. Seshadri, R. Naidu, Y.S. Ok, Comparative analysis of speciation and bioaccessibility of arsenic in rice grains and complementary medicines, *Chemosphere* 182 (2017) 433–440. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.126>
- [517] <https://oehha.ca.gov/proposition-65/general-info/proposition-65-plain-language> (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [518] A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.* 51 (1979) 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- [519] I. Koch, K. McPherson, P. Smith, L. Easton, K.G. Doe, K.J. Reimer, Arsenic bioaccessibility and speciation in clams and seaweed from a contaminated marine environment, *Mar. Pollut. Bull.* 54 (2007) 586–594. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.12.004>
- [520] P. Vinas, I. López García, B. Merano, N. Cempillo, M. Hernández-Córdoba, Speciation of arsenic in baby foods and the raw fish ingredients using liquid chromatography-hydride generation-atomic absorption spectrometry, *Chromatographia* 57 (2003) 611–616. <https://doi.org/10.1007/BF02491737>
- [521] A. Moreda-Pineiro, J. Moreda-Pineiro, P. Herbello-Hermelo, P. Bermejo-Barrera, S. Moniategui-Lorenzo, P. López-Mahía, D. Prada-Rodríguez, Application of fast ultrasound water-bath assisted enzymatic hydrolysis – high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry procedures for arsenic speciation in seafood materials, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 6970–6980. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.07.101>
- [522] C. Almela, J.M. Laparra, D. Vélez, R. Barberá, R. Farré, R. Montoro, Arsenosugars in raw and cooked edible seaweed: Characterization and bioaccessibility, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 7344–7351. <https://doi.org/10.1021/jf050503u>
- [523] M. Pardo-Martínez, P. Vinas, A. Fisher, S.J. Hill, Comparison of enzymatic extraction procedures for use with directly coupled high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of arsenic in baby food, *Anal. Chim. Acta* 441 (2001) 29–36. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01070-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01070-4)
- [524] S. Bhowmick, S. Pramanik, P. Singh, P. Mondal, D. Chatterjee, J. Nriagu, Arsenic in groundwater of West Bengal, India: A review of human health risks and assessment of possible intervention options, *Sci. Total Environ.* 612 (2018) 148–169. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.216>
- [525] F. Cubadda, B.P. Jackson, K.L. Cottingham, Y.O. Van Horne, M. Kurzius-Spencer, Human exposure to dietary inorganic arsenic and other arsenic species: State of knowledge, gaps and uncertainties, *Sci. Total Environ.* 579 (2017) 1228–1239. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.108>
- [526] B. Arslan, M.B.A. Djamgoz, E. Akün, ARSENIC: A Review on Exposure Pathways, Accumulation, Mobility and Transmission into the Human Food Chain. In: Gunther F.A., de Voogt P. (eds) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 243. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology (Continuation of Residue Reviews)*, vol 243. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/398\\_2016\\_18](https://doi.org/10.1007/398_2016_18)
- [527] F. Ardini, G. Dana, M. Grotti, Arsenic speciation analysis of environmental samples, *J. Anal. At. Spectrom.* 35 (2020) 215–237. <https://doi.org/10.1039/C9JA00333A>
- [528] S. Bolan, A. Kunhikrishnan, B. Seshadri, G. Choppala, R. Naidu, N.S. Bolan, Y.S. Ok, M. Zhang, C.G. Li, F. Li, B. Noller, M.B. Kirkham, Sources, distribution, bioavailability, toxicity, and risk assessment of heavy metal(loid)s in complementary medicines, *Environ. Int.* 108 (2017) 103–118. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.08.005>
- [529] J. Abadía, S. Vázquez, R. Rellán-Álvarez, H. El-Jendoubi, A. Abadía, A. Álvarez-Fernández, A.F. López-Millán, Towards a knowledge-based correction of iron chlorosis, *Plant Physiol. Biochem.* 49 (2011) 471–482. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2011.01.026>
- [530] H. Yamaguchi, H. Fukuoka, T. Arao, A. Ohyama, T. Nunome, K. Miyatake, S. Negoro, Gene expression analysis in cadmium-stressed roots of a low cadmium-accumulating solanaceous plant *Solanum torvum*, *J. Exp. Bot.* 61 (2010) 423–437. <https://doi.org/10.1093/jxb/erp313>

- [531] M.J. Haydon, C.S. Cobbett, Transporters of ligands for essential metal ions in plants, *New Phytol.* 174 (2007) 499–506. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2007.02051.x>
- [532] A. Varga, G. Záray, F. Fodor, E. Cseh, Study of interaction of iron lead during their uptake process in wheat roots by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta* 52B (1997) 1027–1032. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(96\)01635-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(96)01635-7)
- [533] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, Trace elements in soils and plants. Boca Raton: CRC Press; pp. 154–164. 1984.
- [534] E. Tatár, V.G. Mihucz, A. Varga, F. Fodor, G. Záray, Determination of organic acids in xylem sap of cucumber: effect of lead contamination, *Microchem J.* 58 (1998) 306–314. <https://doi.org/10.1006/mchj.1997.1559>
- [535] C. Poschenrieder, B. Gunse, J. Barceló, Influence of cadmium on water relations, stomatal resistance, and abscisic acid content in expanding bean leaves, *Plant Physiol.* 90 (1989) 1365–1371. <https://doi.org/10.1104/pp.90.4.1365>
- [536] M. Zacchini, F. Pietrini, G. Scarascia Mugnozza, V. Iori, L. Pietrosanti, A. Massacci, Metal tolerance, accumulation and translocation in poplar and willow clones treated with cadmium in hydroponics, *Water Air Soil Pollut.* 197 (2009) 23–34. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9788-7>
- [537] S. Lettens, B. Vandecasteele, B. De Vos, D. Vansteenkiste, P. Verschelde, Intra- and interannual variation of Cd, Zn, Mn and Cu in foliage of poplars on contaminated soil, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 2306–2316. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.02.029>
- [538] K. Stobrawa, G. Lorenc-Plucińska, Thresholds of heavy-metal toxicity in cuttings of European black poplar (*Populus nigra* L.) determined according to antioxidant status of fine roots and morphometrical disorders, *Sci. Total Environ.* 90 (2008) 86–96. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.09.024>
- [539] I. Vashegyi, E. Cseh, L. Lévai, F. Fodor, Chelator-enhanced lead accumulation in *Agropyron elongatum* cv. Szarvas-1 in hydroponic culture, *Int. J. Phytoremed.* 13 (2011) 302–315. <https://doi.org/10.1080/15226514.2010.483261>
- [540] L. Chen, L. Zhang, L. Tu, Z. Xu, J. Zhang, S. Gao, Sex-related differences in physiological and ultrastructural responses of *Populus cathayana* to Ni toxicity. *Acta. Physiol. Plant.* 36 (2014) 1937–1946. <https://doi.org/10.1007/s11738-014-1570-4>
- [541] A. Pilipović, R.S. Zalesny Jr., S. Rončević, N. Nikolić, S. Orlović, J. Beljin, M. Katanić, Growth, physiology, and phytoextraction potential of poplar and willow established in soils amended with heavy-metal contaminated, dredged river sediments, *J. Environ. Manage.* 239 (2019) 352–365. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.072>
- [542] D. Qiao, 2016. Public Health Goal for Antimony in Drinking Water. Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency (45pp).
- [543] M. Filella, Antimony and PET bottles: Checking facts, *Chemosphere* 261 (2020) 127732. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127732>
- [544] S.S. Andra, K.C. Makris, J.P. Shine, C. Lu, Co-leaching of brominated compounds and antimony from bottled water, *Environ. Int.* 38 (2012) 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.08.007>
- [545] J. Bošnjir, D. Puntarić, A. Galić, I. Škes, T. Dijanić, M. Klarić, M. Grgić, M. Čurković, Z. Šmit, Migration of phthalates from plastic containers into soft drinks and mineral water. *Food Technol. Biotech.* 45 (2007) 91–95. doi: -
- [546] Q. Luo, Z.H. Liu, H. Yin, Z. Dang, P.X. Wu, N.W. Zhu, Z. Lin, Y. Liu, Migration and potential risk of trace phthalates in bottled water: A global situation, *Water Res.*, 147 (2018) 362–372. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.002>
- [547] European Food Safety Authority EFSA. Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) related to butylbenzylphthalate (BBP) for use in food contact materials. <http://www.efsa.europa.eu/de/scdocs/doc/241.pdf> (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [548] European Food Safety Authority EFSA. Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) related to di-butylphthalate (DBP) for use in food contact materials. <http://www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/242.pdf> (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [549] European Food Safety Authority EFSA. Opinion of the scientific panel on food additives, flavorings, processing aids and materials in contact with food (AFC) related to bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) for use in food contact materials. <http://www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/243.pdf> (Utolsó hozzáférés: 2020. szeptember. 01.).
- [550] M. Sánchez-Martínez, T. Pérez-Corona, C. Cámara, Y. Madrid, Migration of antimony from PET containers into regulated EU food simulants, *Food Chem.* 141 (2013) 816–822. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.03.067>

- [551] M. Greifenstein, D.W. White, A. Stubner, J. Hout, A.J. Whelton, Impact of temperature and storage duration on the chemical and odor quality of military packaged water in polyethylene terephthalate bottles, *Sci. Total Environ.* 456–457 (2007) 376–383. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.092>
- [552] M. Filella, P. Hennebert, G. Okkenhaug, A. Turner, Occurrence and fate of antimony in plastics, *J. Hazard. Mater.* 390 (2020) 121764. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121764>
- [553] E. Manoli, D. Voutsas, Food containers and packaging Materials as possible source of hazardous chemicals to food. In: Takada H., Karapanagioti H. (Eds.), *Hazardous chemicals associated with plastics in the marine environment, The handbook of environmental chemistry*, vol 78. Springer, Cham. 2016. <https://doi.org/10.1007/698>
- [554] N. Nakamura, Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites, *Geochim. Cosmochim. Acta* 38 (1974) 757–775. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(74\)90149-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(74)90149-5)
- [555] M. Mihaljević, V. Ettler, D. Hradil, O. Šebek, L. Strnad, Dissolution of bentonite and release of rare earth elements at different solid/liquid ratios in a simulated wine purification process, *Appl. Clay Sci.* 31 (2006) 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.07.003>
- [556] S. Catarino, I.M. Trancoso, M. Madeira, F. Monteiro, R. Bruno De Sousa, A.S. Curvelo-Garcia, Rare earths data for geographical origin assignment of wine: A Portuguese case study, *Conference: 34th World Congress of Vine and Wine, At Porto, Portugal, Volume: Proceedings of 34th World Congress of Vine and Wine 84* (2011) *Bulletin d'OIV*
- [557] M. Aceto, E. Robotti, M. Oddone, M. Baldizzone, G. Bonifacino, G. Bezzo, R. Di Stefano, F. Gosetti, E. Mazzucco, M. Manfredi, E. Marengo, A traceability study on the Moscato wine chain, *Food Chem.* 138 (2013) 1914–1922. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.019>
- [558] I. Geana, A. Iordache, R. Ionete, A. Marinescu, A. Ranca, M. Culea, Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis, *Food Chem.* 138 (2013) 1125–1134. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.104>
- [559] S. Rocha, E. Pinto, A. Almeida, E. Fernandes, Multi-elemental analysis as a tool for characterization and differentiation of Portuguese wines according to their protected geographical indication, *Food Control* 103 (2019) 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.03.034>
- [560] V. Avram, D.A. Magdas, C. Voica, G. Cristea, C. Cimpoi, A. Hosu, C. Marutoiu, Isotopic oxygen ratios and trace metal determination in some Romanian commercial wines, *Anal. Lett.* 47 (2014) 641–653. <https://doi.org/10.1080/00032719.2013.845896>
- [561] C.M. Riain, D. Mark, M. Davies, R.M. Harrison, M.A. Byrne, Averaging periods for indoor/outdoor ratios of pollution in naturally ventilated non-domestic buildings near a busy road, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 4121–4132. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00509-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00509-0)
- [562] K.C. Cheng, M.D. Goebes, L.M. Hildemann, Association of size-resolved airborne particles with foot traffic inside a carpeted hallway, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 2062–2066. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.02.027>
- [563] H. Wedepohl, The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (1995) 1217–1239. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)
- [564] A. Yang, A. Jedynska, B. Hellack, I. Kooter, G. Hoek, B. Brunekreef, T.A.J. Kuhlbusch, F.R. Cassee, N.A.H. Janssen, Measurement of the oxidative potential of PM<sub>2.5</sub> and its constituents: the effect of extraction solvent and filter type, *Atmos. Environ.* 83 (2014) 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.049>
- [565] T. Davidson, Q. Ke, M. Costa, Selected molecular mechanisms of metal toxicity and carcinogenicity. In: Nordberg, G.F., et al. (Eds.), *Handbook on the Toxicology of Metals*. Amsterdam:Elsevier, pp. 82–84. 2007.
- [566] G. Simonetti, E. Conte, C. Perrino, S. Canepari, Oxidative potential of size-segregated PM in an urban and an industrial area of Italy, *Atmos. Environ.* 187 (2018) 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.05.051>

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

- Tanítómesteremnek **Záray Gyula** *professor emeritus*nak, amiért mindig számíthatok értékes tanácsaira;
- **Tatár Enikő** egyetemi docensnek, amiért hitt a képességeimben, amikor 1997-ben bekopogtam irodája ajtaján szakdolgozati munkavégzés után érdeklődve;
- **Sergio Caroli**, az ELTE *Doctor Honoris Causa* professzorának és **Joseph Sneddon** professzornak amiért felkaroltak, és amiért már több mint 15 éve szervezhetem velük közösen az Olasz-Magyar Spektrokémiai Szimpóziumot;
- **Tamás Zoltánné „Pótanyu” Évának** a sok biztatásért a csüggedés óráiban;
- Szüleimnek - **Acher Erzsébet Irma** és id. **Mihucz Imre** -, illetve keresztanyámnak, **Acher „Dudu” Mária Zsuzsannának** és a családom minden egyes tagjának végtelen türelmükért, minden áldozat meghozatalára képes szeretetükért, valamint az erkölcsi és anyagi támogatásukért.
- Az összes kollégámnak, szakdolgozómnak és doktoranduszomnak a közös munkát ezúton hálásan köszönöm.

Kelt: Budapest, 2020 augusztusa