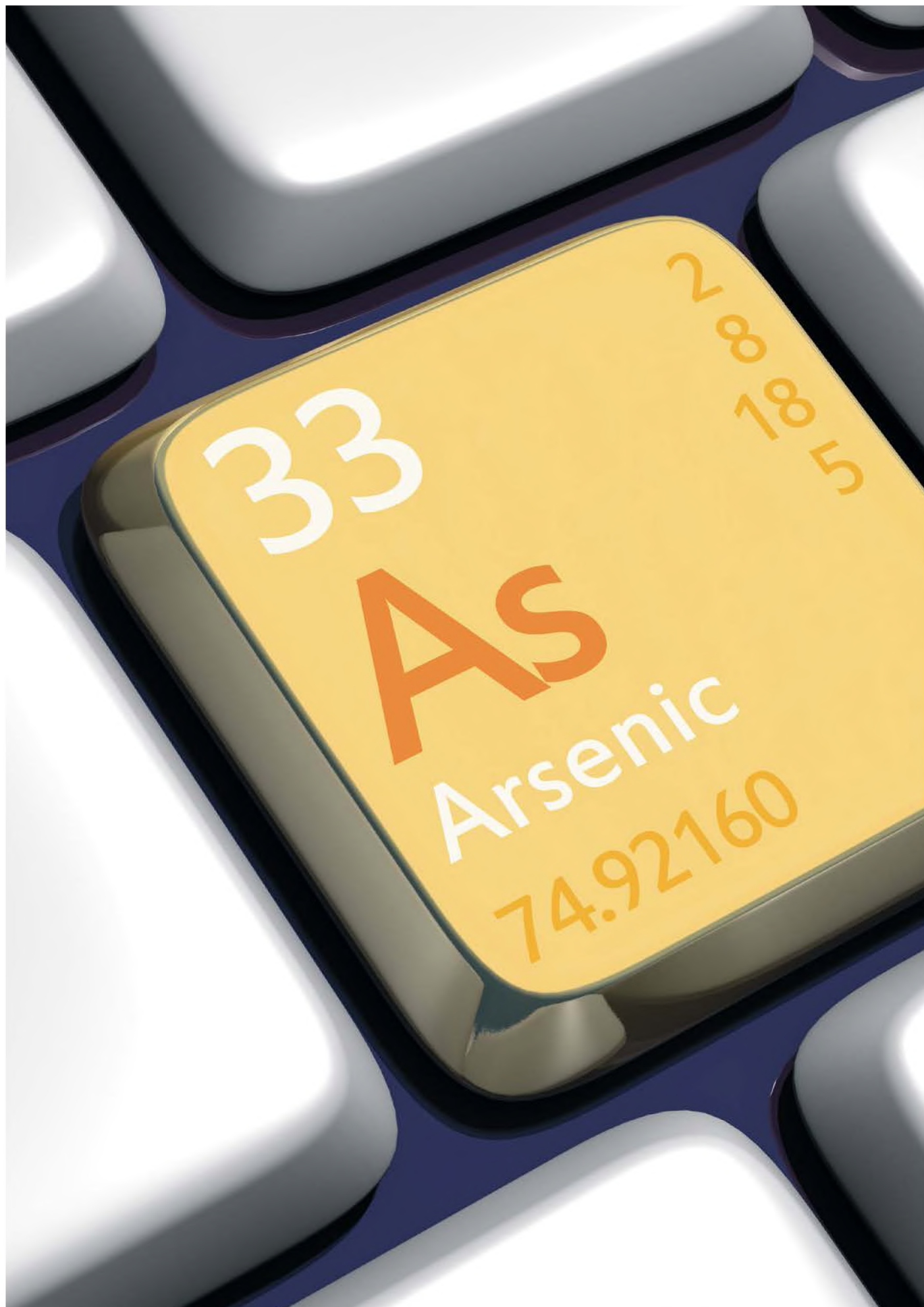




Arzénvizsgálatok ivóvízből és élelmiszerekből

Összefoglalás

Az ivóvíz arzéntartalma közösségi jogi szabályozás szerint az Európai Unióban legfeljebb 10 µg/L lehet. Ezzel szemben a magyar szabályozás által megengedett arzénkoncentráció az harmonizáció előtt 50 µg/L volt. A szerzők dolgozatukban azt vizsgálták, hogy az EU által előírt, az egykori magyar szabályozásnál jóval szigorúbb ivóvízes arzén határérték indokolt-e a hazai ivóvíz- és élelmiszerfogyasztás adatainak ismeretében. Ebből a célból Békés, Bács-Kiskun, Csongrád és Pest megyéből származó ivóvízminták arzéntartalmát elemezték, amelyet kilenc, fontosabb élelmiszercsoport arzénkoncentrációjának mérésével egészítettek ki oly módon, hogy az élelmiszerek előállításához használt ivóvíz arzéntartalmát is meghatározták. Ezen felül két olyan, jellemzően magyar menüt állítottak össze, amely az ajánlott napi 2000 kcal energia bevitelét biztosítja. Kutatásaik során, e két menü révén a szervezetbe jutó arzén mennyiségét is meghatározták.

Az arzén élettani hatása az elem kémiai módosulatától függ. A szerves formában lévő arzén jellemzően toxikusabb, mint a szerves forma, ezért a víz- és az élelmiszer minták arzénmódosulait ioncserén alapuló töltött oszlopon és HPLC-ICP-MS csatolt technikával vizsgálták. Ilyen módon nemcsak a minták összes arzéntartalmát mérték meg, hanem meghatározták a minták arzéntartalmának különböző kémiai formáit is. Így pontosabb képet kaptak egy átlagos magyar étrendre jellemző kockázatról is, amely a hazai az ivóvíz és élelmiszer-fogyasztásból származik.

A szerzők dolgozatukban arra a megállapításra jutottak, hogy Magyarországon az egykori, 50 µg/L-es ivóvíz-határérték mellett sem jelentett az élelmiszereken keresztül az emberi szervezetbe jutó arzén számottevő közegészségügyi kockázatot.

Bevezetés

Az arzén különös és ellentmondásos tulajdonságai miatt már nagyon régóta foglalkoztatja az emberiséget. Az arzén különböző formái eltérő élettani hatásúak. A legveszélyesebb méregtől az ártalmatlan arzénvegyületekig előfordulhat, de ismeretes gyógy- és roboráló hatása is. Valószínűsíthető esszenciális jellege, de a mérgező hatása a jellemzőbb. A szerves arzénvegyületek általában mérgezőbbek a szerves arzénvegyületeknél a tetrametil-arzóniumion kivételével. A toxicitás a metilcsoportok számával csökken (**1. táblázat**) [1].

Az arzénvegyületek toxikus hatása azzal magyarázható, hogy az arzén(III) a fehérjék –SH csoportjával kovalens kötésbe lép, így a szulfhidrilcsoportokat tartalmazó enzimek működését gátolja. Az ötértékű arzénvegyületek (As(V)) kevésbé mérgezőek, mint az As(III)-vegyületek. Bizonyos mikroorganizmusok elő-

segítik az As(V) → As(III) redukcióját, illetve metilezési folyamatokon keresztül kevésbé toxikus szerves arzénvegyületeket állítanak elő [2].

Az emberi szervezetbe bejutó arzén mennyiségének jelentős részét az elfogyasztott ivóvíz és élelmiszer együttesen adja, de belégzéssel és a bőrön keresztül is felszívódhat. Az expozíció földrajzilag, valamint a társadalmi és egyéni szokások szerint eltérő lehet.

Az európai uniós csatlakozással Magyarországnak számos új európai jogszabálynak kellett megfelelnie. Az egyik ilyen jogszabály a 98/83/EK irányelv, amely 2003. december 25-i hatállyal előírja az ivóvizekben az arzén 10 µg/literes határértékét [3].

A Kárpát-medence geológiai adottságai miatt az al-földi ivóvízkutak mintegy harmada 15 µg/l fölötti arzéntartalmú vizet ad. Magyarország a csatlakozási szerződéskor 2009. december 25-ig haladékat ka-

¹ Magyar Tudományos Akadémia Titkársága, Kutatóintézeti Főosztály (1051 Budapest Nádor u. 7.)

¹ Secretariat of the Hungarian Academy of Sciences, Department of Research Institutes (1051 Budapest Nádor u. 7.)

² Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet (1117 Budapest Pázmány P. sétány 1/A)

² Eötvös Loránd University, Institute of Chemistry (1117 Budapest Pázmány P. sétány 1/A)

pott, de sajnos így sem sikerült e kötelezettségének teljes mértékben megfelelni, ezért 2013. január else-

jétől a honvédelmi alakulatok biztosítják az érintett területeken az ivóvízellátást.

1. táblázat: Egyes arzénvegyületek LD₅₀ értékei [4], [5], [6]
(Az LD₅₀ az a g vizsgált anyag/testtömegben kifejezett dózis, amelynél a kezelt állatok fele elhullik.)

Table 1: LD50 values of certain As compounds [4], [6]
(LD50 is the dose, expressed as the amount of toxin per kilogram of body weight, required to kill 50% of a given test population.)

Vegyület	LD ₅₀ [g/kg]	Vegyület	LD ₅₀ [g/kg]
Arzenit	0,035	Tetrametil-arzónium -ion(TeMA)	0,89
Arzenát	0,02-0,80	Trimetil-arzin- oxid (TMAO)	10,6
Monometil-arzonát (MMA)	1,8	Arzenokolin (AC)	>6,5
Dimetil-arzinát (DMA)	1,2	Arzenobetain (AB)	>10,0

Az Egészségügyi Világszervezet (WHO) 2010-ben készült útmutatásában az arzénra vonatkozó BMDL_{0.5}¹ szintet 3,0 µg/testtömeg-kg/nap arzénban határozta meg. Ez azt jelenti, hogy ez a dózis 0,5%-kal növeli meg a tüdőrák előfordulásának kockázatát [7].

Arzénmódosulatok vizsgálata HPLC-ICP-MS csatolt technikával

Bizonyos élelmiszerek, jellemzően a halak, de a rizs is tartalmazhat nagyobb koncentrációban arzént. Míg az ivóvízben főleg szerves arzénvegyületek fordulnak elő, addig a növényi és állati eredetű élelmiszerekben inkább szerves módosulatokat találunk. Ennek az az oka, hogy az élő szervezetek védekezésképpen szerves burokba „csomagolják” az arzént, így az elveszti erősen toxikus tulajdonságait. Az élelmiszerek arzéntartalma, ill. a módosulatok összetétele a tárolási és hőkezelési körülményektől függően változhat. Devesa és munkatársai vizsgálatai megmutatták, hogy tárolás során főként a mikrobiológiai folyamatok következtében, főzés során pedig a termikus folyamatok, a víztartalom megváltozása és az illékony komponensek távozása miatt, mind az összes arzénkoncentráció, mind a módosulatok összetétele akár szignifikánsan is változhat.

A halak esetében például a sütési hőmérsékleten a szerves arzénvegyületek közül az arzenobetain (AB) más szerves és szervesetlen komponensekké alakul át a hőmérséklet és az idő függvényében [8].

A kiugróan (a legrosszabb esetre kalkulálva) nagy arzéntartalmú élelmiszerek esetében szükséges meggyőződni az élelmiszerekben található arzénmódosulatokról. Az általános és rutinszerű arzénvizsgálati módszerek atomspektroszkópiai módszerek, amelyekből csak az összes arzénkoncentrációra kapunk információt, és nem a valós veszélyt jelentő szerves arzénvegyületekre. Az arzénvegyületek szelektív meghatározására alkalmazható a HPLC-ICP-MS-csatolás, ahol a HPLC-készülékkel a vegyületek szétválasztását, az ICP-MS-készülékkel pedig azok kimutatását és mennyiségi meghatározását végezzük.

Vizsgálataink során módszert dolgoztunk ki élelmiszerek arzén-speciációjára. Így például 2,5 g halmi-

ntát 10 ml desztillált vízzel extrahálva (50 ml-es centrifugacsőben 2 órára 50 °C-on ultrahangos fürdőben kezelve), centrifugálás után (20 perc, 2000 rpm) a felülúszót Eppendorf-csőbe töltjük át. Rizsliszt esetében enzimes extrakciót végeztünk. 0,5 g mintát 50 ml-es centrifugacsőben 10 ml 0,1 M ammónium-bikarbonát-oldatban (pH= 7,2/6 M ecetsav-oldattal) és 0,1 g α-amiláz enzimmal első lépésben 37 °C-on egy éjszakán keresztül rázatva, majd 10 ml 50% metanolos oldattal 1,5 órán ultrahangos fürdőben, szoba-hőmérsékleten extraháltunk. A metanolos extrakciót kétszer megismételve, centrifugálás (4000 rpm/10 min) után, a felülúszókat összegyűjtve, a mintákat nitrogénáram alatt beszáritottuk, majd a térfogatot 20 mM ammónium-karbonát oldattal 25 ml-re egészítettük ki. A kromatográfiás szétválasztást gradiens elúcióval végeztük Thermo Finnigan Surveyor HPLC-készüléken végeztük ammónium-karbonát eluens (20 és 200mM) és Hamilton PRP 100-as anioncserélő oszlop használatával.

A mérési eredmények igazolására a BCR 627 hitelesített anyagmintát (CRM) használtunk. A visszanyerés AB-ra 90%, a DMA-ra 115% és az összes arzénra 91% volt. (1-3. ábra)

¹ „Benchmark dose limit”

Determination of arsenic in drinking water and several food items

Éva Sugár¹, Viktor Gábor Mihucz², Gyula Záray²

Summary

According to community regulation, the arsenic content of drinking water in the European Union cannot exceed 10 µg/L. However, before harmonization, the allowable arsenic concentration according to Hungarian regulation was 50 µg/L. The authors of this study investigated whether it is justified, in view of domestic drinking water and food consumption data, to apply arsenic limits prescribed by the EU, that are much stricter than the former Hungarian regulation. For this reason, arsenic content of drinking waters from Békés, Bács-Kiskun, Csongrád and Pest counties were analyzed, and this was supplemented by the measurement of the arsenic concentration of nine major food groups in a way that arsenic concentration of the drinking water used for the manufacture of the foods was also determined. In addition, two characteristically Hungarian menus were created, containing the recommended daily energy intake of 2000 kcal. During the study, the amount of arsenic entering the human body when consuming these menus was also determined. The toxic effect of arsenic depends on their chemical form. Inorganic forms of arsenic are significantly more toxic than organic ones, therefore, to identify arsenic forms in water and food samples, for determination of species ionexchanged filled column and coupled HPLC-ICP-MS technique were applied. This way, not only the total arsenic content of the samples was determined, but also the distribution of the arsenic content between the different chemical forms. Thus, a more accurate picture could be formed about the risk characteristic of the average Hungarian diet, due to domestic consumption of drinking water and foods. The conclusion reached by the authors of this report was that arsenic entering the human body with foods did not pose a significant public health risk in Hungary, even when the drinking water limit value was 50 µg/L.

Introduction

Because of its special and controversial properties, arsenic (As) has received a lot of attention throughout the history of mankind. Different chemical forms of As have diverse physiological effects. Some of them are extremely potent poisons; some are harmless As compounds, and, finally, some have medicinal and corroborative effects. Its essentiality is likely, but its toxic effects are more characteristic. Inorganic As compounds are usually more toxic than organic ones, with the exception of the tetramethylarsonium ion. Toxicity decreases with a decreasing number of methyl groups (**Table 1**) [1].

Toxic effect of the trivalent As compounds (As(III)) can be explained by the fact they form covalent bonds with the -SH group of proteins, thus inhibiting the enzymes containing sulfhydryl groups. Pentavalent As compounds (As(V)) are less toxic than As(III). Reduction of As(V) to As(III) is facilitated by certain microorganisms or producing less toxic organic As compounds via methylation processes [2].

A significant part of the As entering the human body comes from the drinking water and food ingested but it can also be absorbed by inhalation or through the skin. Exposition may depend on geographical factors as well as on social or personal habits.

After the accession to the European Union, Hungary has

to comply with several new European regulations. One of these is prescribed by European Commission (EC) through Directive 98/83, establishing a limit value of 10 µg/L for As in drinking water, in force since December 25, 2003 [3].

Due to the geological properties of the Carpathian Basin, about one third of the drinking water wells in the Great Hungarian Plain supply water with As concentrations over 15 µg/L. When accessing the EU, Hungary was granted derogation until December 25, 2009 but, unfortunately, compliance was still not fully achieved, therefore, starting from January 1, 2013, drinking water is supplied by the defense forces in the affected areas.

Table 1: LD₅₀ values of certain As compounds [4], [6]

(LD₅₀ is the dose, expressed as the amount of toxin per kilogram of body weight, required to kill 50% of a given test population.)

In the 2010 guideline of the World Health Organization, a BMDL_{0.5}¹ level of 3.0 µg/kg body weight per day for As was determined. This means that this dose increases the incidence of lung cancer by 0.5% [7].

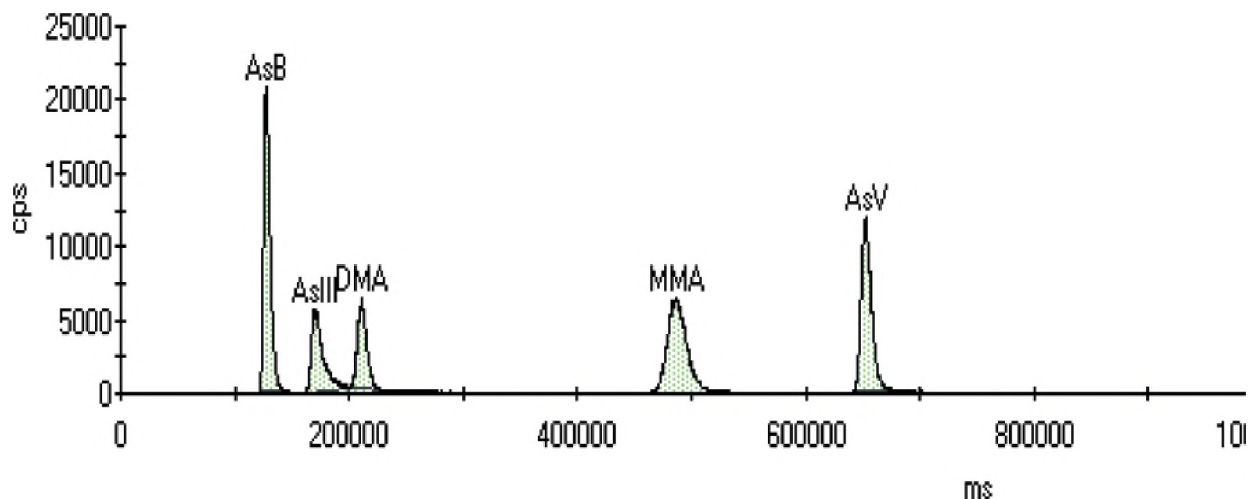
Determination of As species by HPLC-ICP-MS

Certain foods, typically fish but also rice, can contain As in higher concentrations. While drinking water contains mainly inorganic As compounds, more of the organic As species are found in foods of plant and animal origins. The reason for this is that arsenic is „packed” in an organic wrapping by living organisms, thus decreasing its high toxicity. Arsenic content of foods and the composition of the As species As species may vary, depending on storage and heat treatment conditions. Devesa et al. showed that both total As concentration and the composition of the As species As species can change significantly during storage, mainly due to microbiological processes, and also during cooking, due to thermal processes, changes in water content and elimination of volatile components. In the case of fish, for example, one of the organic As compounds, arsenobetaine (AB), is transformed into other organic and inorganic compounds at the cooking temperature, depending on the temperature and the cooking time [8].

It is necessary to identify As species in the case of foods with remarkably high As concentrations (considering the worst case scenario). Generally and routinely used methods for As determination use atomic spectroscopy, suitable only for the determination of total As concentration, and not for the quantification of inorganic As compounds posing the real threat. For selective determination of As compounds, high performance liquid chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) can be used, where separation of the compounds is performed by the HPLC instrument, while their detection and quantification is achieved by the ICP-MS instrument.

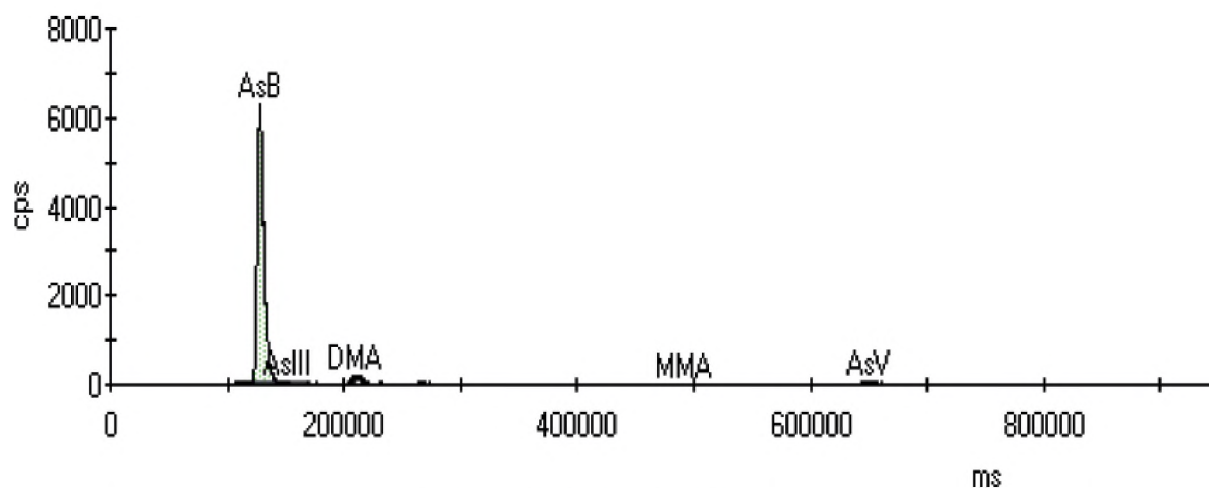
In this study, a method was developed for the As speciation of foods. For example, a sample of fish (2.5 g) was extracted with distilled water (10 mL in a 50 mL centrifuge tube) for 2 h at 50 °C in an ultrasonic bath. Then, the sample was centrifuged (20 minutes at 2000 rpm) and the supernatant was transferred to an Eppendorf tube. In the case of rice flour, enzymatic extraction was performed. The sample (0.5 g) was first shaken overnight at 37 °C in a 50 mL centrifuge tube with 10 mL of 0.1 M ammonium bicarbonate solution (pH= 7.2/6 M acetic acid) and 0.1 g α-amylase, and then it was extracted with 50% methanol (10 mL) for 1.5 h at room temperature in an ultrasonic bath. Methanolic extraction was repeated twice, the supernatants were pooled after centrifugation (4000 rpm/10 min), the solvent was evaporated in a nitrogen stream, and the volume was made up to 25 mL

¹ „Benchmark dose limit”



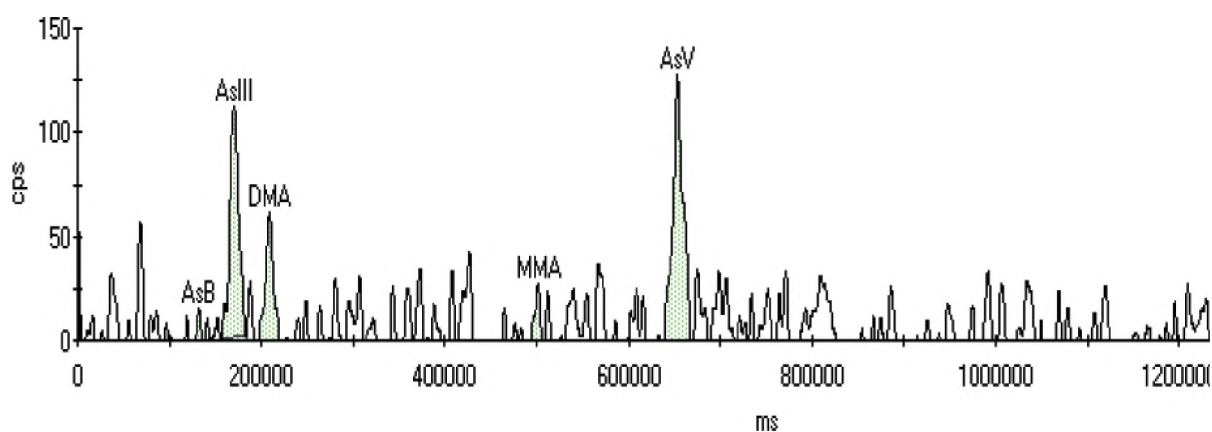
1. ábra: Standard oldat As-spektruma

Figure 1: HPLC-ICP-MS chromatogram of an As standard solution



2. ábra: Tonhalminta As-spektruma

Figure 2: HPLC-ICP-MS chromatogram for As in a tuna sample



3. ábra: Rizsminta As-spektruma

Figure 3: HPLC-ICP-MS chromatogram for As in a rice sample

by the addition of 20 mM ammonium carbonate solution. Chromatographic separation was performed by gradient elution on a Thermo Finnigan Surveyor HPLC instrument using ammonium carbonate eluent (20 mM and 200 mM) and a Hamilton PRP 100 anion exchange column.

To check analytical results, a BCR 627 certified reference material (CRM) was used. Recovery for AB, for DMA and for total arsenic was 90%, 115% and 91%, respectively (**Figures 1-3**).

International proficiency testing

The Central Agricultural Office (Mezőgazdasági Szakigazgatási Hivatal Központ, MGSZHK), as a European Union reference laboratory, participated in the ICP-MS proficiency testing scheme called International Measurement Evaluation Programme IMEP-107, organized in 2010 by the Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements (JRC IRMM), including not only the determination of total As concentration, but also the determination of inorganic As content. Using the aforementioned method, results were given by subtracting the sum of organic As measured from the total As concentration (0.138 ± 0.044 mg/kg; Z-score=2.00²). Results of participating laboratories are shown in **Figure 4**, where the result of the ICP-MS analysis performed at MGSZHK is the one with code number 24 [9].

Figure 4: Results of proficiency testing program IMEP-107 on the determination of inorganic arsenic (MGSZHK code number: 24) [9]

Drinking water – As speciation in public water wells using on-site ion exchange separation

Nowadays, the greatest problem concerning drinking water quality in Hungary is posed by As leaching into drinking water from aquifers.

For As species mapping of drinking waters of the Great Hungarian Plain, twenty-three water samples were collected from the public water wells of Bács-Kiskun, Békés and Csongrád counties, as well as the resort area around Budapest in order to determine their As(III) and As(V) species content. Interconversion of the As species was prevented by passing the samples through cartridges filled with solid phase ion exchange resin on-site (**Figure 5**). Samples treated this way were shipped to the laboratory in cooling boxes, where they were analyzed using a high resolution inductively coupled plasma mass spectrometer (HR-ICP-MS). In twenty-two cases, the total As concentration of the sample was higher than the limit value set by the European Union for drinking water (10 µg/L). Total As concentrations varied from 7.2 to 210.3 µg/L. Hydrochloric acid conditioning of the ion exchange cartridges required the use of the high resolution mode when analyzing the chromatographic fractions. However, the fractions containing As(V) could be analyzed at medium resolution. According to the results of speciation analyses, the fraction of As(V) was present in more than 60% in two thirds of the samples. In addition to determining the As(V)/As(III) ratios, information was also obtained about the geochemical environment of the samples by simultaneous HR-ICP-MS determination of oxyanion-forming elements (Mo, Se, U, V and W).

Figure 5: Separation scheme for As speciation of drinking waters

Organic As compounds were not detected in the samples analyzed. In two thirds of the samples, As(V) represented more than 60% of the total arsenic concentration. The predominant species was As(V) in Békés county, while As(III) in almost half of the samples from Csongrád county.

The ratio of the two arsenic species in samples originating from the different counties are shown in **Figures 6-8**.

„In-situ” separation of As(V) and As(III) is a quite simple process conferring reliable results. So far, there is no solution available for the removal of As from drinking water containing As of natural origin in concentrations exceeding the limit value that is satisfactory in all respects, and since this affects large areas, it is important to estimate the risk to the population due to the consumption of such water. As a first approximation, a picture of the total arsenic content was obtained by the investigation of wells in daily use, and then reliable separation of As compounds had to be performed on-site. Reliable on-site separation of the water sample was performed using a column filled with anion exchange resin.

Figures 6-8: As(V)/As(III) distribution of drinking water samples from Békés, Bács-Kiskun, Pest and Csongrád counties (2012)

According to our results, the predominant species in the samples analyzed was As(V), which poses a smaller risk than As(III) (**Figures 6-8**).

In addition to the above, in the majority of the samples coming from public water fountains, the calculated high As(V)/As(III) ratios were confirmed by the presence of the major oxyanion-forming elements. Thus, supplementary determination of oxyanion-forming elements gives more reliable results than other on-site measurements (e.g., redox potential, pH) [10].

Analysis of the As content of foods and water used for their processing

Almost 90% of the arsenic entering the human body originates from food and drinking water. Samples of foods and of the waters used for their processing were collected from small and medium-sized enterprises (SMEs), as well as large companies in the food industry and catering, operating in areas with high As concentrations, in February and March of 2010 by the predecessor of the National Food Chain Safety Office, the Central Agricultural Office as part of an authority inspection. The 75% of the 57 companies involved were SMEs. Sampling was extended to prepared meals, processed foods (baked goods, cold cuts, cheese etc.), some raw foods (milk, eggs, meat) and to livestock drinking water as well. A total of 67 food samples from twelve counties were analyzed (**Table 2**).

Table 2: Classification of the foods analyzed during the 2010 inspection according to sampling location

Liquid samples were processed by microwave-assisted nitric acid digestion, while solid samples by dry ashing. Waters and water-based samples were analyzed by ICP-MS, while ashed samples were analyzed by hydride generation atomic absorption spectrometry. In almost 75% of the 61 water samples, arsenic concentration exceeded the limit value of 10 µg/L (**Figure 9**). Arsenic concentrations of water-based samples (soups, compotes, pickles, soft drinks and alcoholic beverages) were proportional to the arsenic concentrations of the waters used for their processing (**Figure 10**).

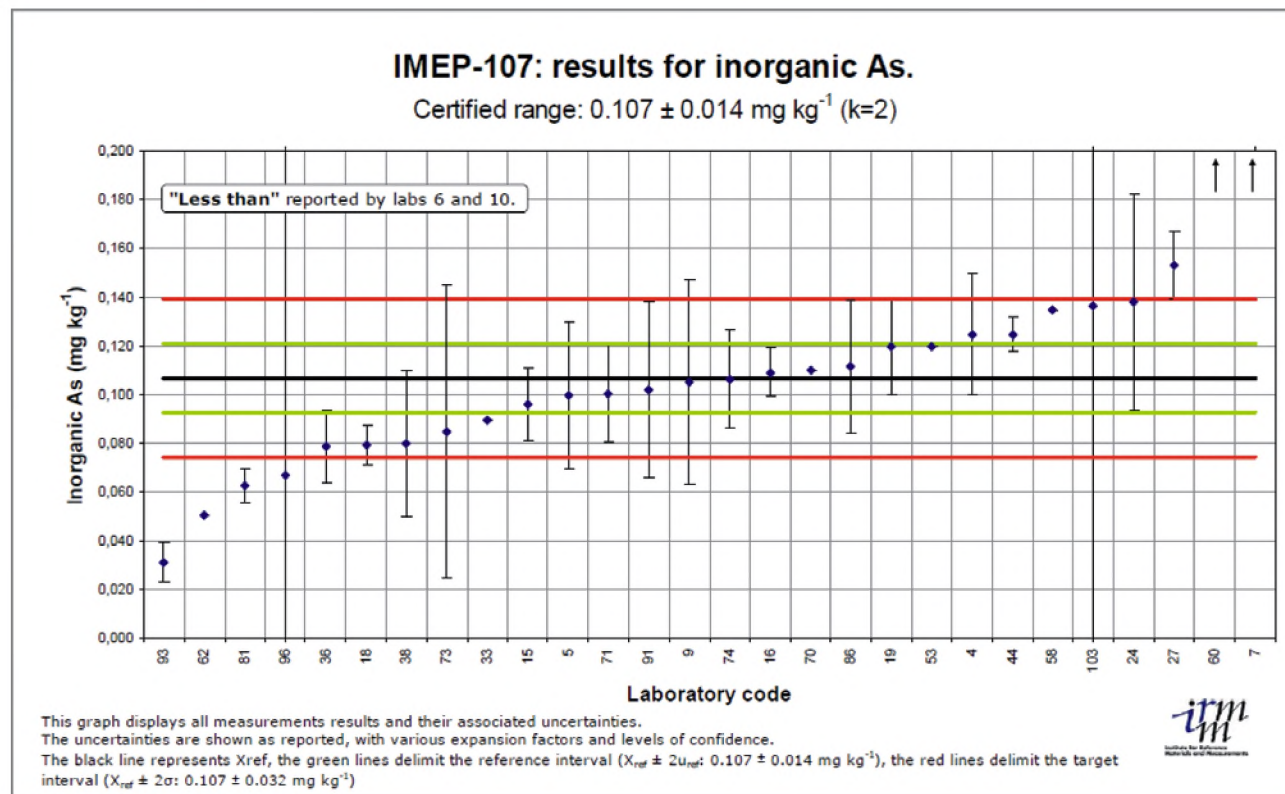
When interpreting the results of other food items, in the absence of EU legal harmonization, only Health Ministry of Hungary (EüM) decree 17/1999 (VI. 16.)³ [11] can be considered. According to this, no As concentration in any of the food samples analyzed exceeded the health limit value, even when the As concentration of the water used for processing was higher than the value permitted by the authorities. Similarly to counting calories, our results can help in the planning of a diet and in controlling nutrient and arsenic intake.

² The Z-score shows how different the given analytical result is from the reference value (see in reference JRC IRMM IMEP 107).

Nemzetközi körvizsgálat

A Mezőgazdasági Szakigazgatási Hivatal Központ (MGSHK), mint európai uniós referencialabor, az ICP-MS-vizsgálattal részt vett 2010-ben a Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements (JRC IRMM) által szervezett International Measurement Evaluation Programme IMEP-107-es körvizsgálatában, amelyben az összes ar-

zénkoncentráció meghatározása mellett már külön szerepelt a szerves arzéntartalomé is. A fenti módszert alkalmazva, az összes arzénkoncentrációból levonva a mért szerves arzénkomponensek összegét, adtuk meg az eredményt ($0,138 \pm 0,044$ mg/kg; Z-érték=2,00²). A résztvevő laboratóriumok eredményeit a **4. ábra** mutatja be, az MGSZHK ICP-MS-vizsgálat eredménye 24-es kódszámmal van jelölve [9].



4. ábra: Az IMEP-107 szerves arzén körvizsgálat eredménye (MGSZHK kódszám: 24) [9]

Figure 4: Results of proficiency testing program IMEP-107 on the determination of inorganic arsenic (MGSZHK code number: 24) [9]

Ivóvíz – Arzénspeciáció közutakból helyszíni ioncserés elválasztással

Napjainkban Magyarországon az ivóvíz minőségére nézve a legnagyobb problémát a vízáradó rétegekből az ivóvízbe oldódó arzén mennyisége jelenti.

Az Alföldi ivóvizek arzénspecieszeinek feltérképezése céljából Bács-Kiskun, Békés és Csongrád megye, illetve a Budapest vonzáskörzetébe tartozó üdülőövezet közútjaitól huszonhárom vízmintát gyűjtöttünk a bennük lévő As(III) és As(V) specieszek arányának felderítésére. A specieszek egymásba való átalakulását úgy akadályoztuk meg, hogy a helyszíni mintavétel során a vízmintákat szilárd fázisú anioncserélő gyantával töltött patronokon engedjük át (**5. ábra**). Ezt követően az ezzel az eljárással kezelt mintákat hűtve szállítottuk a laboratóriumba, ahol nagy felbon-

tású induktív csatolású plazma tömegspektrométerrel (HR-ICP-MS) elemeztük meg. A mintákban meghatározott teljes arzénkoncentráció huszonkét esetben nagyobb volt, mint az Európai Unió ivóvízre jelenleg érvényben lévő egészségügyi határértéke (10 µg/l). A minták teljes arzénkoncentráció-tartománya 7,2 és 210,3 µg/l között változott. Az ioncserélő töltetek sósavas kondicionálása nagy felbontás alkalmazását tette szükségessé a kromatográfiás frakciók vizsgálatánál, de az As(V)-öt tartalmazó frakciót már közepes felbontásban is mérni lehetett. A speciációs vizsgálatok eredményei szerint a minták kétharmadában az As(V) több mint 60%-ban volt jelen. Az As(V)/As(III)-arány meghatározásán túlmenően, a minták geokémiai környezetére is kaptunk információt az oxoanion-képző elemek (Mo, Se, U, V és W) egyidejű HR-ICP-MS-technikával történő meghatározásával.

² A Z-érték (Z-score) azt mutatja meg, hogy adott vizsgálati eredmény mennyire tér el a referenciaértéktől (ld. JRC IRMM IMEP 107 hivatkozásban)

The present results are consistent with test results for total As content of foods analyzed by the MGSZHK between 2003 and 2008 (3207 analyses, of which 773 288 were milk and egg samples, respectively). Accordingly, the As content limit value set by EüM decree 17/1999 (VI. 16.) was not exceeded for any of the foods analyzed [12].

It was proven by the experiments of Túri et al. (2009) that high As concentrations cannot be expected for milk and dairy products, even in the case of high As intakes [13].

Figure 9: Arsenic content of water samples analyzed in the present study (µg/L)

Figure 10: Arsenic content of food samples using drinking water from food manufacturing plants (µg/kg)

As summarized in **Table 3**, two, characteristically Hungarian menus were put together from the foods sampled during the authority inspection, differing mainly in terms of fat content. The energy content of both menus (based on a body weight of 70 kg) is ca. 2000 kcal per day, corresponding to the daily energy need of a person of average gender, age, body weight and physical activity [16]. The nutrient composition (carbohydrate, fat and protein) of each item originates from the same table of nutrients [14]. Arsenic intake was calculated similarly to nutritional value calculations.

Table 3: Examples for the estimation of daily arsenic intake with foods (~0.4 µg/kg of body weight per day for a person with a body weight of 70 kg)

Analysis of the menus that can be considered general in Hungary shows that daily As intake of people can be estimated between 20 and 30 µg, irrespective of the fat content of the two menus. Although the fat content of the food does not affect the arsenic content, it may influence As absorption from the stomach. Adding to this estimate the consumption of 2.5 L of drinking water of average As content as determined in this study (17.4 µg/L), the total As intake of a person comes to 70 to 80 µg/day (1 to 1.14 µg/kg of body weight per day).

Results show that the estimated average daily dietary As intake in Hungary, calculated with 2 L of drinking water with an arsenic concentration of 10 µg/L, is only 40% of the amount recommended by the WHO. In five settlements, As intake exceeded the BMDL_{0.5} value of 3 µg/kg of body weight per day. Three of these are situated in Csongrád county, within 55 km of each other. Maximum As intake was 3.8 µg/kg of body weight per day.

Even if the As load of a person consuming water that contains 50 µg/L of As, in accordance with the former regulation, is calculated with a daily water consumption of 2 L and a diet of typical domestic habits, the value comes to 60 to 70% of the recommended BMDL_{0.5} level, which can still be considered safe.

If soups, beer or soft drinks are made by households or SMEs from tap water contaminated with As then, naturally, the As concentration of these food items will be proportional to that of the water used. It is important to note this because these foods contribute significantly to the daily diet in Hungary. Therefore, activities of SMEs should be inspected regularly, with special emphasis on local food operators and restaurants [15].

Taking into consideration the analytical results and the resolution issued by the WHO, the average As load of the population is less than the BMDL_{0.5} level. However, based on the location and individual eating habits, either positive or negative differences from this may occur.

It is important to note that European health statistics show that, unfortunately, Hungary is at the top of the list for most diseases, such as lung cancer (**Figure 11**) or cardiovascular diseases. This fact is indeed a cause for

concern but it is explained more by an unhealthy diet, the consumption of too much carbohydrates and fat, smoking and drinking habits and a sedentary lifestyle.

Figure 11: Lung cancer incidence rates per 100,000 people in the EU-27 (2008) [17]

According to statistical data, 31% of the Hungarian female population and 41% of the male population aged 20-64 smoke regularly [18]. Tobacco smoke also contains arsenic and it is a well-known fact that smoking is a major contributor to lung cancer. Unfortunately, Hungary had also the highest obesity rates in 2012: 30.4% of Hungarian women and 26.3% of men were overweight. It is well-known that obesity is responsible for the development of certain diseases such as cardiovascular diseases or diabetes [19].

In light of these medical data, we consider it is very important to monitor the arsenic load of the population. In addition to the removal of arsenic from drinking water, food items should be properly chosen as a healthy lifestyle should be led as well. It should be emphasized that it is most likely that an unhealthy diet contributes more to the medical problems of the population and the development of diseases than As ingested with foods and drinking water, whose possible effects will be masked by those of the former.

Conclusions

Speciation. Organic and inorganic As species in foods can be analyzed relatively easily and reliably by HPLC-ICP-MS hyphenation. Therefore, this technique is thought to be suitable for routine analysis in the future, although it is still quite pricey, and more time-consuming than atomic spectrometric methods.

Drinking water. „In-situ” separation of As(V) and As(III) can be achieved relatively easily and gives reliable results. In the samples analyzed, the predominant form of As is As(V) which poses a smaller risk than As(III). On-site ion exchange resin column separation and analysis of the accompanying oxyanion-forming elements contributes significantly to the interpretation of the results.

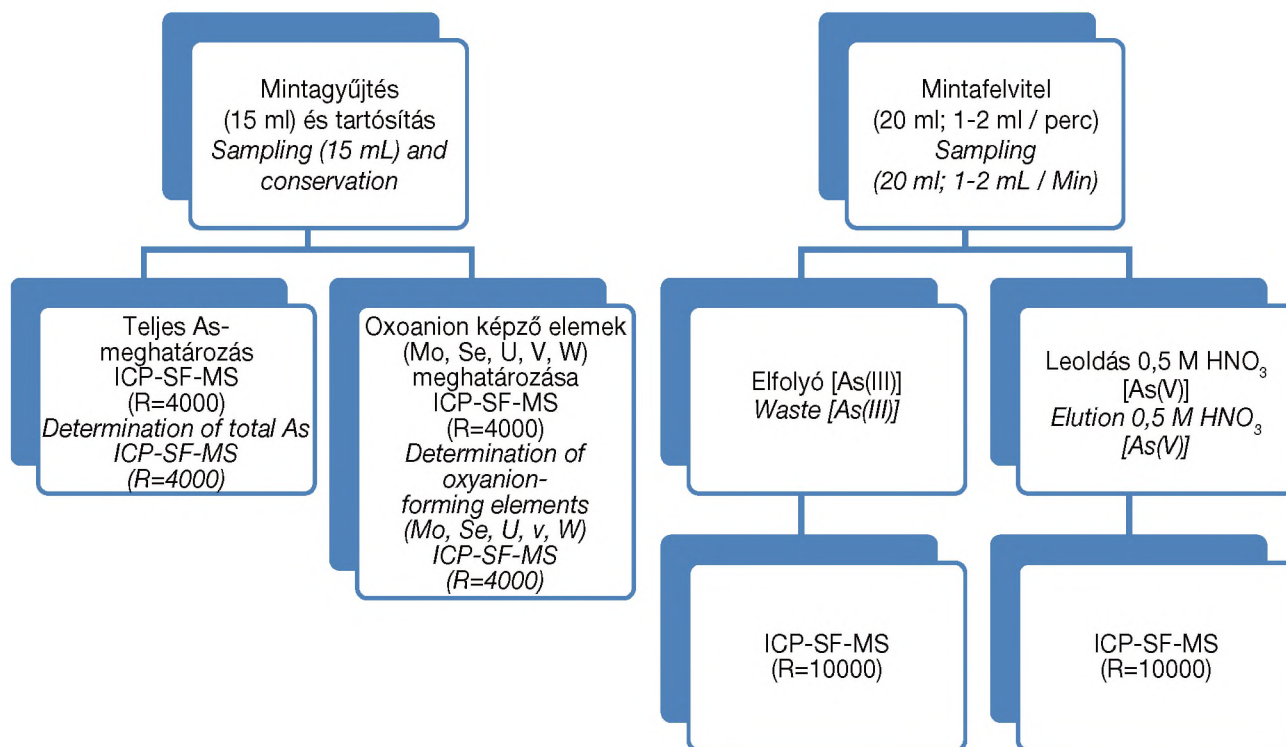
Food. There is a strong correlation between the As concentration of foods and that of the water used for food processing. Arsenic concentration of high water content foods is proportional to the As concentration of the water used. Since the foods analyzed form a major part of the daily diet in Hungary, activities of the SMEs should be monitored regularly, with special attention to local food operators and restaurants.

However, taking into account dietary habits in Hungary and calculating with a daily drinking water consumption of 2 L, Hungarian As intake is less than the BMDL_{0.5} level determined by the WHO even in areas where As concentration of drinking water exceeds the European Union health limit value of 10 µg/L. Fish consumption is relatively low in Hungary, especially that of marine fish. According to the literature, inorganic As compounds are formed during heat treatment of organic As compounds enriched in marine fish as well, depending on the temperature and the duration of the treatment. We consider it an important task for the future to analyze As species in this way in samples where total As concentration would exceed worst case scenario levels.

Acknowledgements

We would like to thank András Bartha and Éva Bertalan for their advice on the on-site ion exchange separation, employees of MGSZHK involved in the inspection and analytical work performed in 2010, and Krisztina Bárdosiné Horányi for proofreading the manuscript.

³ EüM decree 17/1999. (VI. 16.) about the allowable chemical contamination of foods



5. ábra: Az elválasztás folyamata ivóvizek arzénspeciációjára

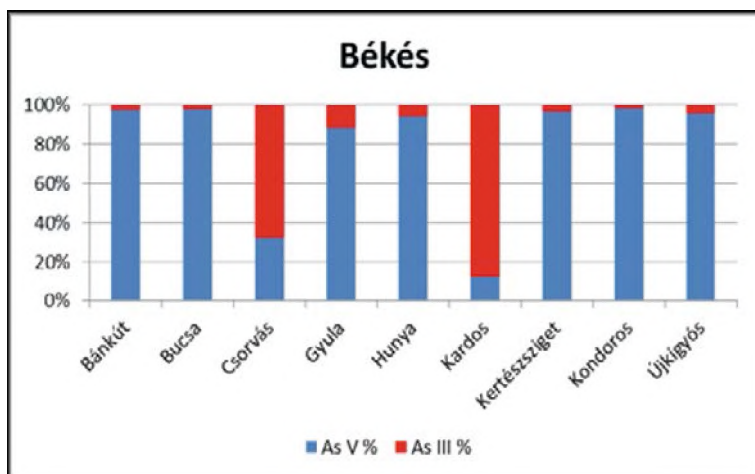
Figure 5: Separation scheme for As speciation of drinking waters

A vizsgált mintákban szerves As-vegyületek nem voltak kimutathatók. A minták kétharmadában az As(V)/As(III)-koncentráció aránya meghaladta a 60%-ot. Békés megyében As(V), míg Csongrád megyében a vizsgált minták közel felében az As(III) volt az uralkodó speciesz. Az egyes megyék területén vizsgált, két arzénspeciesz egymáshoz viszonyított arányát a **6., 7. és 8. ábrán** mutatjuk be.

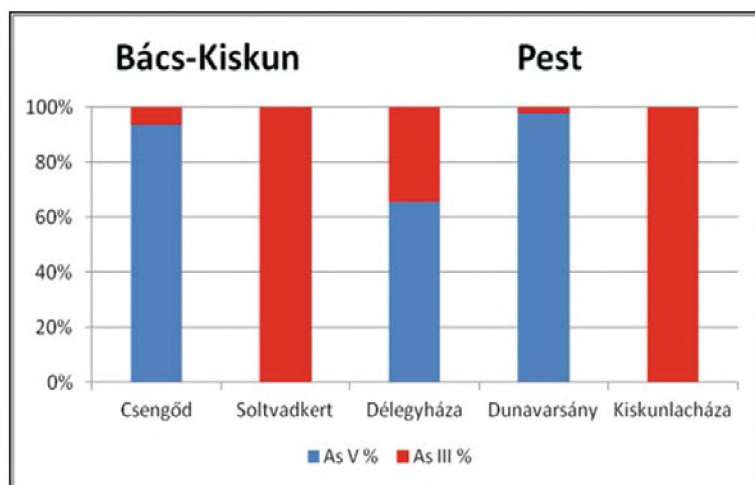
Az „in-situ” As(V)/As(III) szétválasztás viszonylag egyszerűen megoldható, és megbízható eredményt ad. Egyelőre nem áll rendelkezésre olyan megoldás, amely minden tekintetben kielégítő lenne a nagy te-

rületeket érintő természetes eredetű, de határértéket meghaladó arzéntartalmú ivóvizek arzénmentesítése, ezért fontos megbecsülni azt, hogy a lakosság mekkora kockázatnak van kitéve az ilyen ivóvizek fogyasztásának következtében. Első megközelítésben a napi használatban levő kutak vizsgálatával az összes arzéntartalomról kaptunk képet, majd az arzénvegyületek megbízható elválasztását kellett elvégezni a helyszínen. A nyers vízminta megbízható helyszíni elválasztását anioncserélő gyantával töltött oszlopon végeztük.

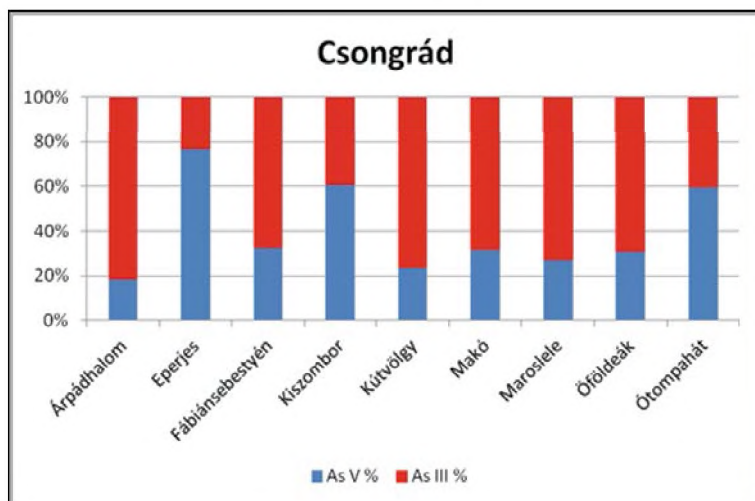




6. ábra / Figure 6



7. ábra / Figure 7



8. ábra / Figure 8

6-8. ábra: A vizsgált ivóvízminták As(V)/As(III)-megoszlása Békés, Bács-Kiskun, Pest és Csongrád megyékben (2012)

Figures 6-8: As(V)/As(III) distribution of drinking water samples from Békés, Bács-Kiskun, Pest and Csongrád counties (2012)

Eredményeink szerint a vizsgált mintákban az As(V) az uralkodó forma, amely kisebb kockázatot jelent, mint az As(III) (6–8. ábra).

A fentiekén túlmenően a közutakból származó vizsgált minták többségében, a jelentősebb oxo-anion-képző elemek jelenléte igazolta a számított nagy As(V)/As(III)-arányt. Így az oxoanion-képző elemek kiegészítő vizsgálata megbízhatóbb eredményt ad, mint más, a helyszínen mért paraméter (pl. redox-potenciál, pH) [10].

Élelmiszerek és a feldolgozásukhoz használt víz arzéntartalmának vizsgálata

Az emberi szervezetbe bejutó arzén közel 90%-át az

élelmiszer és az ivóvíz teszi ki. A Nemzeti Élelmiszerlánc-biztonsági Hivatal jogelődje, az MGSZHK 2010 februárjában és márciusában hatósági vizsgálat keretében élelmiszer- és a feldolgozásukhoz használt vízmintákat gyűjtött a nagy arzénkoncentráció által sújtott területeken működő élelmiszer- és vendéglátóipari kis- és közepes vállalatoktól (KKV), illetve nagyvállalatoktól. A vizsgálatba bevont 57 cég 75%-a KKV volt. A mintavétel kiterjedt készételekre, feldolgozott élelmiszerekre (pékáru, felvágott, sajt stb.), néhány nyers élelmiszerre (tej, tojás, hús) és az állattartáshoz felhasznált itatóvízre is. Tizenkét megyéből összesen 67 élelmiszermintát vizsgáltunk (2. táblázat).

2. táblázat: A 2010. évi felmérés során vizsgált élelmiszerek osztályozása a mintavételi helyek szerint

Table 2: Classification of the foods analyzed during the 2010 inspection according to sampling location

Minta Sample	Megye County	Baranya	Bács-Kiskun	Békés	Borsod-Abaúj Zemplén	Csongrád	Fejér	Főváros és Pest	Hajdú-Bihar	Heves	Jász-Nagykun- Szolnok	Szabolcs-Szatmár- Bereg	Vas	Összesen
Húskészítmény Meat products				1	1	1					1		1	5
Sör / Beer			1	1							1			3
Szikkvíz / Soda water			1	1	1	1						1		5
Üdítőital / Soft drinks			1						1			1		3
Sütőipari termék Baked goods			1	1	1	1		4	1	1	1	1		12
Tej/tejtermék Milk/dairy products			1	1		2		2	2	1	1	2	1	13
Tojás / Eggs			1			1			1		1	1		5
Készétel / Prepared meals		1	1	1	1	1	1	2	1			1	1	11
Tartósításiipari termék Preserved foods			1	1		1			1	1	1	2		8
Bébiétel / Baby food			2											2
Összesen / Total:		1	10	7	4	8	1	8	7	3	6	9	3	67

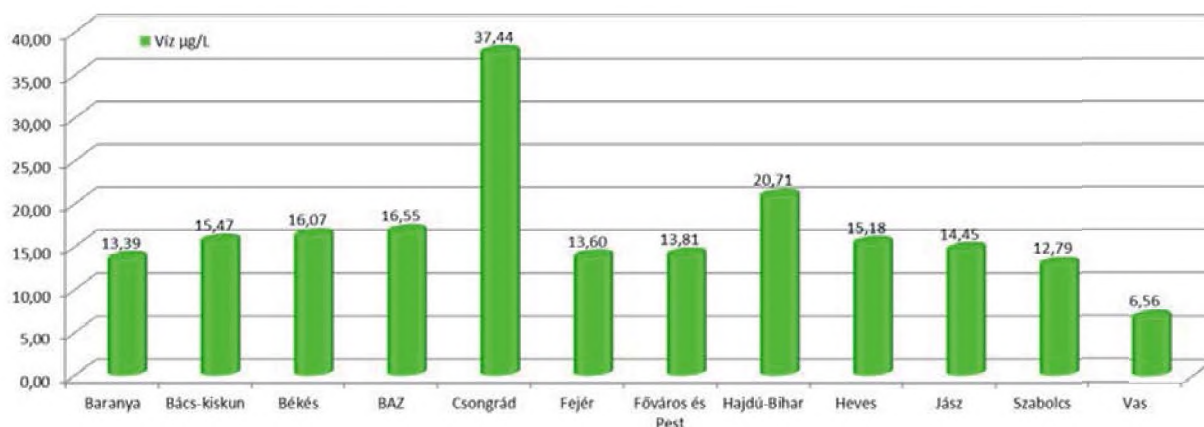
A folyadékokat mikrohullámmal elősegített salétromsavas feltárással, a szilárd mintákat szárazhamvasztással dolgoztuk fel. A víz- és vizes alapú mintákat ICP-MS, míg a hamvasztással feldolgozott mintákat hidridfejlesztéses atomabszorpciós technikával vizsgáltuk. A 61 vízminta közel 75%-ában az arzénkon-

centráció meghaladta a 10 µg/literes határértékét (9. ábra). A vizes alapú minták (levesek, kompótok, savanyúság, üdítő- és alkoholos italok) arzénkoncentrációja arányos az elkészítéséhez felhasznált víz arzénkoncentrációjával (10. ábra).

A többi élelmiszer eredményeinek értelmezéséhez uniós jogharmonizáció hiányában csak a hazai 17/1999. EüM rendelet³ [11] tudjuk figyelembe venni. Ennek értelmében egyetlen vizsgált élelmiszerminta arzénkoncentrációja sem haladta meg az egészségügyi határértéket, még akkor sem, ha az elkészítéséhez használt víz arzénkoncentrációja nagyobb volt a hatóságilag megengedett értéknél. Eredményeink segítséget nyújthatnak az étrend összeállításánál – a kalóriaszámoláshoz hasonló módon – a tápanyag-, illetve az arzénbevitel kontrollálására is.

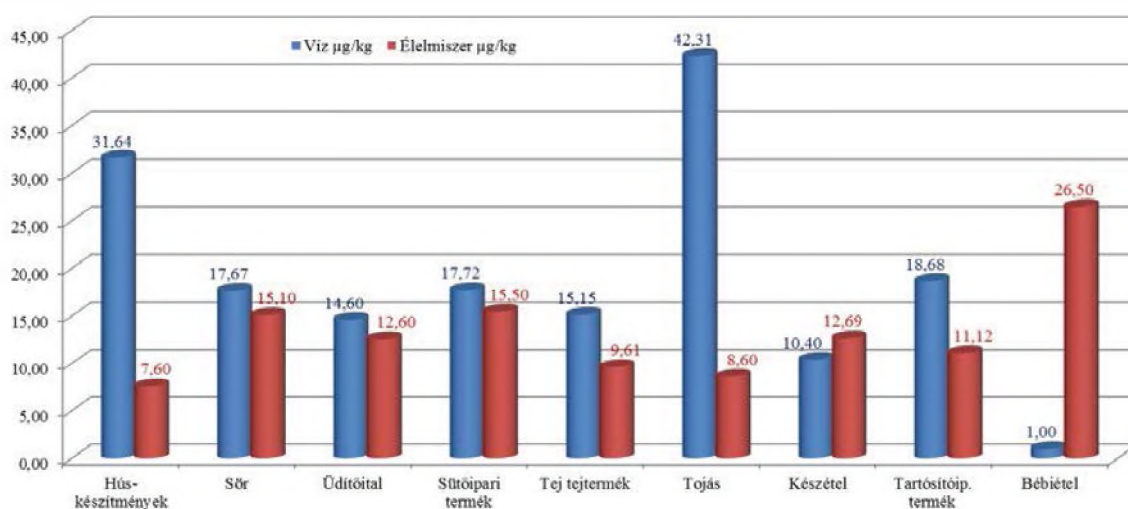
Jelen eredmények összhangban vannak az MGSZHK által 2003 és 2008 között vizsgált élelmiszerek összes arzéntartalmára vonatkozó arzénvizsgálati eredményekkel (3207 vizsgálat, ebből 773 tej- és 288 tojásminta). Eszerint a vizsgált élelmiszerek arzéntartalma egy esetben sem haladta meg a 17/1999. (VI.16.) EüM rendeletben előírt határértéket [12].

(Túri és mtsai., 2009). Kísérlettel bizonyították, hogy tej és tejtermékek esetében nem várható nagy arzénkoncentráció még extrém nagy arzénbevitel esetén sem [13].



9. ábra: A jelen tanulmány keretében vizsgált vízminták arzéntartalma (µg/L)

Figure 9: Arsenic content of water samples analyzed in the present study (µg/L)



10. ábra: Az élelmiszert előállító üzemekből származó ivóvízhez tartozó élelmiszerminták arzéntartalma (µg/kg)

Figure 10: Arsenic content of food samples using drinking water from food manufacturing plants (µg/kg)

A 3. táblázatban összefoglaltak szerint két, jellemzően magyar menüt állítottunk össze a hatósági vizsgálatban szereplő élelmiszerekből. A két menü főleg a zsírtartalomban tért el egymástól. Így mindkét menü energiatartalma (70 kg testsúlyú személyt alapul véve) körülbelül napi 2000 kcal érték, amely megfelel az átlaglakosság sajátos nemi, életkori, átlagos testsúly szerinti és átlagos fizikai aktivitást végző tagjainak napi energiaigényével [16]. Minden tétel tápanyag-összetételének értéke (szénhidrát, zsír és fehérje) ugyanabból a tápanyagtáblázatból származik [14]. A tápérték számításához hasonló módon az arzénbevitelt is ki lehetett számítani.

lagos testsúly szerinti és átlagos fizikai aktivitást végző tagjainak napi energiaigényével [16]. Minden tétel tápanyag-összetételének értéke (szénhidrát, zsír és fehérje) ugyanabból a tápanyagtáblázatból származik [14]. A tápérték számításához hasonló módon az arzénbevitelt is ki lehetett számítani.

³ 17/1999. (VI. 16.) EüM rendelet az élelmiszerek vegyi szennyezettségének megengedhető mértékéről

3. táblázat: Példa a napi étrend által bevitt arzén becslésére (70 kg-os személyre ~0,4 µg/testtömeg kg/nap)

Table 3: Examples for the estimation of daily arsenic intake with foods (~0.4 µg/kg of body weight per day for a person with a body weight of 70 kg)

	Élelmiszer	(g)	(kcal)	As (µg)
Reggeli Breakfast	Túró Cottage cheese	50	40	1,3
	Kenyér / Bread	140	378	2,1
	Üdítő / Soft drink	300	35	4,0
	Kompót Compote	200	180	1,9
Ebéd Lunch	Húsleves / Broth	250	190	3,0
	Paradicsomos káposzta Tomato cabbage	250	140	5,0
	Karaj / Pork chop	250	235	0,8
Vacora Dinner	Virsli (1 pár) Frankfurter (1 pair)	100	200	1,1
	Kenyér / Bread	140	378	2,1
	Sör / Beer	500	220	7,5
Összesen / Total:		1996		28,8

	Élelmiszer	(g)	(kcal)	As (µg)
Reggeli Breakfast	Tej / Milk	300	186	2,6
	Kifli (2db) Crescent roll (2 pcs)	140	270	2,5
	Párizsi / Baloney	50	130	0,5
	Sajt / Cheese	50	150	0,5
Ebéd Lunch	Zöldségleves Vegetable soup	250	120	4,5
	Pörkölt / Stew	150	200	3,3
	Savanyúság Pickles	100	35	0,9
Vacora Dinner	Tojás (3db) Egg (3 pcs)	150	265	1,3
	Kenyér / Bread	140	378	2,1
	üdítő / Soft drink	300	126	4,0
Összesen / Total:		1996		28,8

A Magyarországon általánosnak tekinthető menü vizsgálata szerint az emberek napi arzénbevitel körülbelül 20 és 30 µg között van, ami független a két menü zsírtartalmától. Habár az élelmiszer zsírtartalma nem befolyásolja az étel arzéntartalmát, azért hatással lehet annak a gyomorból való felszívódására. Ehhez a becsléshez hozzászámítva azt, hogy napi 2,5 liter, ebben a tanulmányban meghatározott, átlagos arzéntartalmú (17,4 µg/l) ivóvíz fogyasztásával egy személy arzénbevitel 70 - 80 µg/ nap között van (1-1,14 µg/ testtömeg kg/nap).

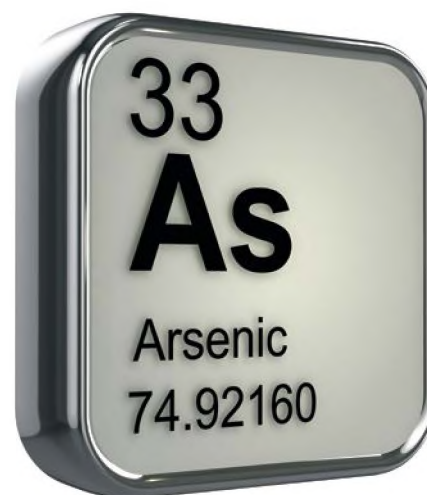
Az eredmények azt mutatják, hogy Magyarországon átlagos étkezéssel a becsült napi arzénbevitel, 2 liter 10 µg/l arzénkoncentrációjú ivóvízzel együtt, a WHO által ajánlott szint kb. 40%-át éri el. Őt településen az arzénbevitel meghaladta a 3 µg/testtömeg kg/nap BMDL_{0,5} értéket. Ezek közül három Csongrád megyében található 55 km-es távolságon belül. A maximális arzénbevitel 3,8 µg/testtömeg kg volt.

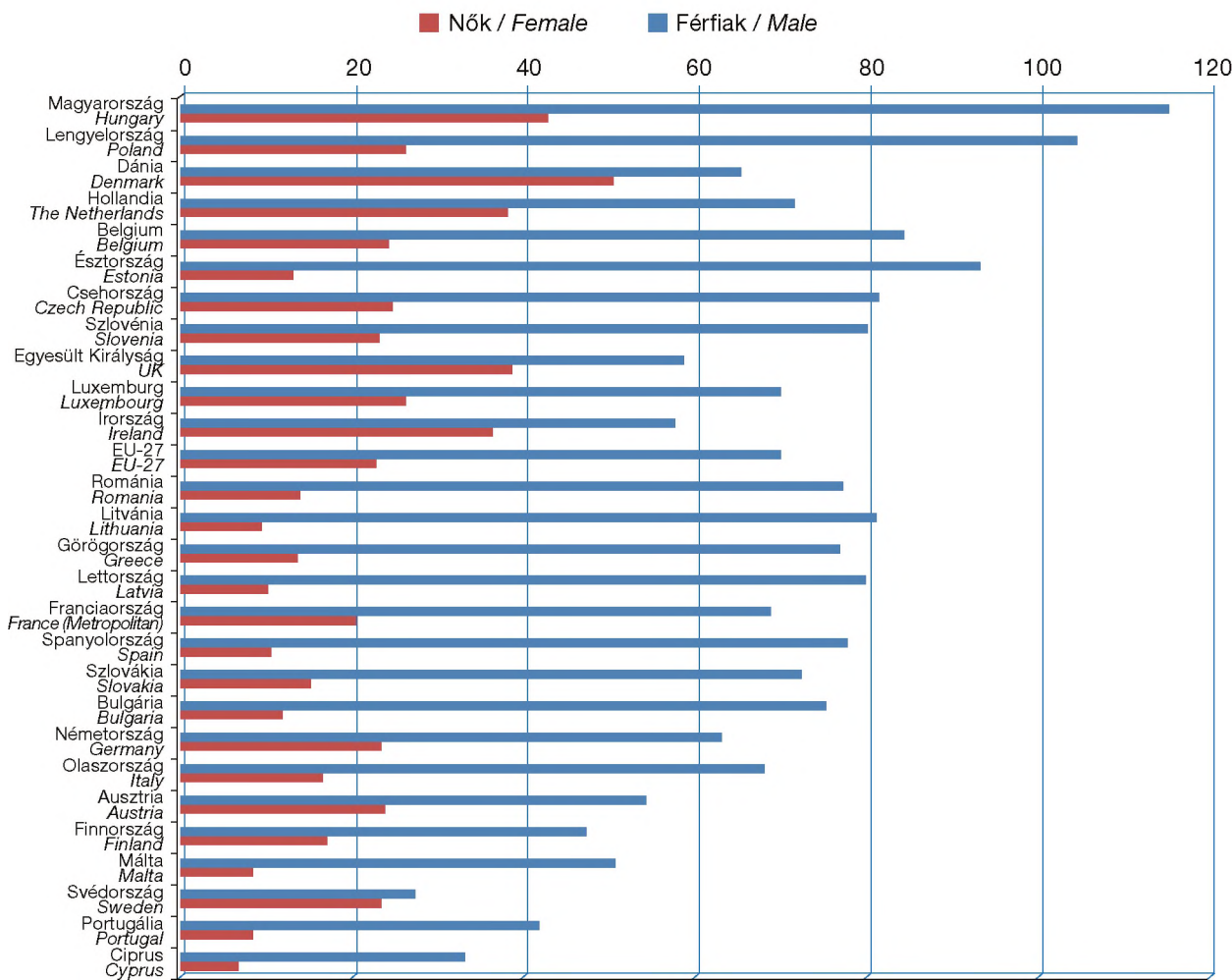
Amennyiben olyan területen élő személy arzénterhelését figyeljük meg, aki nem az új, hanem a régi 50 µg/l arzénkoncentrációjú vizet fogyasztja, a napi 2 l vízfogyasztás és a hazai szokásoknak megfelelő táplálkozást figyelembe véve, ez az érték az ajánlott BMDL_{0,5} szint 60-70 %-a, amely még mindig biztonságosnak tekinthető.

Ha a háztartások vagy a regionális KKV-k arzénal szennyezett csapvízből készítenek leveseket, sört, és üdítőitalokat, akkor természetesen ezeknek az élelmiszereknek az arzénkoncentrációja egyenesen arányos lesz a felhasznált víz arzénkoncentrációjával. Ezt a körülményt azért fontos ismerni, mert ezek az élelmiszerek jelentős mértékben hozzájárulnak Magyarországon a napi étrendhez. Ezért a KKV-k tevékenységét különös tekintettel a helyi élelmiszeripari vállalkozásokra és vendéglátóhelyekre, rendszeresen ellenőrizni kell [15].

A vizsgálati eredményeket és a WHO által kiadott állásfoglalást tekintve a lakossági arzénterhelés átlagosan nem éri el a BMDL_{0,5} szintet, azonban ettől az átlagos szinttől helyenként és egyéni étkezési szokásoktól függően eltérve akár pozitív, akár negatív különbségek is adódhatnak.

Fontosnak tartjuk megjegyezni, hogy a jól ismert európai egészségügyi statisztikák sajnálatos módon azt mutatják, hogy Magyarország a legtöbb betegségben élen jár, úgymint tüdőrák (**11. ábra**), szív- és érrendszeri megbetegedések. Ezt az aggodalomra okot adó képet sokkal inkább az egészségtelen táplálkozás, a túl sok szénhidrát és zsír fogyasztása, valamint a dohányzási, alkoholfogyasztási szokások és a mozgásszegény életmód magyarázza.





11. ábra: A tüdőrák előfordulása az EU 27 tagállamában (2008), 100.000 főre vonatkoztatva [17]

Figure 11: Lung cancer incidence rates per 100,000 people in the EU-27 (2008) [17]

Statistikai adatok szerint a 20–64 év közötti magyar női lakosság 31%-a, a férfiak 41%-a rendszeresen dohányzik [18]. A dohányfüst szintén tartalmaz arzént és köztudott, hogy a dohányzás nagymértékben hozzájárul a tüdőrák kialakulásához. Sajnos Magyarország az elhízás gyakoriságában is vezetett 2012-ben: a magyar nők 30,4 %-a, a férfiak 26,3 % volt túlsúlyos. Az elhízás pedig olyan betegségek kialakulásáért felelős, mint a szív- és érrendszeri megbetegedések vagy a cukorbetegség [19].

Ezen egészségügyi adatok ismeretében nagyon fontosnak tartjuk, hogy a lakosság arzénterhelése ellenőrzött legyen. Az ivóvizek arzénmentesítése mellett ügyelni kell az élelmiszerek helyes megválasztására, az egészséges életmódra is. Hangsúlyozzuk azonban, hogy a lakosságot érintő egészségügyi problémák és a betegségek kialakulásához az egészségtelen táplálkozás valószínűleg sokkal inkább hozzájárul, mint az élelmiszerekkel és az ivóvízzel elfogyasztott arzén, amelynek esetleges hatásait az előbbi következményei elfedik.

Következtetések

Speciáció. A HPLC-ICP-MS-csatolással viszonylag egyszerűen és megbízhatóan végezhető az élelmiszerek arzéntartalma szerves és szervetlen módosu-

latainak vizsgálata, ezért a jövőben alkalmasnak találjuk rutinvizsgálatok végzésére is, habár még mindig költséges vizsgálatnak számít, és az atomspektrometriai módszerekhez képest jóval időigényesebb.

Ivóvíz. Az „*in-situ*” As(V)/As(III) szétválasztás viszonylag egyszerűen megoldható és megbízható eredményt ad. A vizsgált mintákban az As(V) az uralkodó forma, amely kisebb kockázatot jelent, mint az As(III). A terepi töltött oszlopja szétválasztás és a kísérő oxoanion-képző elemek vizsgálata nagymértékben hozzájárul az eredmények értelmezéséhez.

Élelmiszer. Az élelmiszerek arzénkoncentrációja szoros összefüggésben van a feldolgozásukhoz használt víz arzénkoncentrációjával. A nagy víztartalmú élelmiszerek arzénkoncentrációja arányos a felhasznált víz arzéntartalmával. Mivel a vizsgált élelmiszerek jelentős mértékben hozzájárulnak Magyarországon a napi étrendhez, rendszeresen ellenőrizni kell a KKV-k tevékenységét, különös tekintettel a helyi élelmiszeripari vállalkozásokra és a vendéglátóhelyekre.

Mindazonáltal a magyarországi táplálkozási szokásokat figyelembe véve és napi 2 liter ivóvíz elfogyasztásával számolva a magyarországi arzénterhelés nem éri el a WHO által meghatározott BMDL_{0,5} szintet azokon a területeken sem, ahol az ivóvíz arzénkon-

centrációja meghaladta a 10 µg/literes európai uniós határértéket. Magyarországon viszonylag alacsony a halfogyasztás, különösen a tengeri halaké. Irodalmi források szerint a tengeri halakban feldúsuló szerves arzénvegyületek hőkezelése során is keletkeznek szervesetlen komponensek, a hőmérséklet és az időtartam függvényében. A jövőre nézve fontos feladatnak tartjuk az arzénmódosulatok ilyen irányú vizsgálatát azokban a mintákban, amelyekben az összes arzén-koncentráció meghaladja a legrosszabb esetre célszerűen megállapított szintet.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondunk Bartha Andrásnak és Bertalan Évának a helyszíni ioncserés elválasztás módszerében nyújtott tanácsokért, és az MGSZHK érintett munkatársainak a 2010-ben végzett munkájukért, valamint Bárdosiné Horányi Krisztinának a lektorálását.

Irodalom / References

- [1] Leermakers, M., Baeyens, W., Gieter, M., Smedts, B., Meert, C., Bisschop, H. és mtsai. (2006): Toxic arsenic compounds in environmental samples: speciation and validation. *Trends Analytical Chemistry*, 25.
- [2] Macy, J., Santini, J., Pauling, B., O'Neill, A., & Sly, L. (2000): Two new arsenate/sulfate-reducing bacteria. *Arch Microbiol*, 173, 49-57.
- [3] Európai Unió Tanácsa (1998. 11. 3.): 98/83/EK irányelv az emberi fogyasztásra szánt víz minőségéről. AZ Európai Közösségek Hivatalos Lapja.
- [4] Kaise T., Fukui S. (1992): The chemical form and acute toxicity of arsenic compounds in marine organisms. *Appl. Organomet. Chem.*, 6, 155-160.
- [5] Shiomi, K. (1994): In J. Nriagi, *Arsenic in the environment Part II: Humane Health and ecosystem Effects* (27. kötet, old.: 261-293). New York, USA.
- [6] Donohue, J., Abernathy, C. (1999): Exposure to inorganic arsenic from fish and shellfish. 89-98. *Arsenic exposure and Health Effects*, Chappell W.R. Abernathy C. O., Calderon R. L. (Szerk.), Oxford, UK, Elsevier Science Ltd.
- [7] WHO (2010): Preventing Disease Through Healthy Environments. Exposure To Arsenic: A Major Public Health Concern. <http://www.who.int/ipcs/features/arsenic.pdf> (Hozzáférés: 2014.05.10)
- [8] Devesa, V., Vélez, D., & Montoro, R. (2008): Effect of thermal treatments on arsenic species contents in food. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 1-8.
- [9] JRC IRMM. (2010): Forrás: <http://imm.jrc.ec.europa.eu> (Hozzáférés: 2014.03.01)
- [10] Sugár, É., Tatár, E., Záray, G., & Mihucz, V.G.. (2013): Field separation-based speciation analysis of inorganic arsenic in public well water in Hungary. *Microchemical Journal*, 107, 131-135.
- [11] 17/1999. (VI. 16.) EüM rendelet az élelmiszerek vegyi szennyezettségének megengedhető mértékéről. (1999. június 16).
- [12] Túri, M., Ácsné Kovacsics, L., Szeitzné Szabó, M., & Búza, L. (2009): Arzén élelmiszerekben. *Élelmiszervizsgáló közlemények*, LV., 170-180.
- [13] EFSA (2005): Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the commission related to arsenic as undesirable substance in animal feed. *The EFSA Journal*, 180, 1-35.
- [14] Bíró, G., & Lindner, K. (2003): Tápanyagtáblázat Táplálkozásban és tápanyag-összetétel. Medicina Könyvkiadó Zrt.
- [15] Sugár, É., Tatár, E., Záray, G., & Mihucz, V.G. (2013): Relationship between arsenic content of food and water applied. *Food and Chemical Toxicology*, 62, 601-608.
- [16] FAO/WHO Human energy requirements Report of a Joint FAO/WHO/UNU Expert Consultation. United Nations University, World Health Organisations, Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome: FAO.
- [17] Cancer Research, UK. (2009): Forrás: <http://info.cancerresearchuk.org/cancerstats/faqs/#How>
- [18] Zatonski, W., Przewoźniak, K., Sulkowska, U., West, R., & Wojtyła, A. (2012): Tobacco smoking in countries of the European Union. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 19, 181-192.
- [19] OECD (2012): Health at a Glance: Europe 2012. Forrás: http://ec.europa.eu/health/reports/docs/health_glance_2012_en.pdf. water applied. *Food and Chemical Toxicology*, 62, 601-608.