

KAROLINA ŁOŻNA, JADWIGA BIERNAT

WYSTĘPOWANIE ARSENU W ŚRODOWISKU I W ŻYWNOŚCI

THE OCCURRENCE OF ARSENIC IN THE ENVIRONMENT AND FOOD

Zakład Żywienia Człowieka
Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
50 – 375 Wrocław, ul. Norwida 25
e-mail: karolinalozna@op.pl
Kierownik: prof. dr hab. J. Biernat

Głównymi źródłami zanieczyszczeń powietrza i gleby związkami arsenu jest przemysł wydobywczy węgla kamiennego i paliw płynnych oraz górnictwo i hutnictwo metali nieżelaznych. Na obszarach gdzie przemysł ten jest dobrze rozwinięty obserwuje się przypadki zatruc przewlekłych wśród mieszkańców. Stale monitorowanie stopnia zanieczyszczenia produktów spożywczych związkami arsenu jest więc konieczne zwłaszcza w tych rejonach.

Słowa kluczowe: arsen, środowisko, żywność

Key words: arsenic, environment, food

WSTĘP

Arsen jest pierwiastkiem szeroko rozpowszechnionym w środowisku człowieka. Występuje on w związkach, w zależności od warunków oksydacyjno – redukcyjnych, na różnych stopniach utlenienia (As^{3-} , As^0 , As^{3+} , As^{5+}). W środowisku silnie redukcyjnym dominuje forma As^{3+} , po utlenieniu przechodzi w As^{5+} [52].

Arsen pięciowartościowy wykazuje mniejszą toksyczność niż arsen trójwartościowy. Mniej toksyczne są również związki organiczne arsenu i są one mniej reaktywne oraz szybciej wydalane z organizmu. Najbardziej toksyczny jest arsenowodór (AsH_3) zwany „królem trucizn”, powstający naturalnie jako produkt wielu reakcji chemicznych [44].

Arsen wchodzi w skład ponad 200 minerałów, może występować w postaci arsenków i arsenosiarczków metali ciężkich (Fe, Ni, Co, Cu).

Pod wpływem działania mikroorganizmów, a także w organizmach zwierzęcych arsen może podlegać reakcji etylowania do kwasu monometyloarsenowego (MMAA), dimetyloarsenowego (DMAA) oraz tlenku trimetyloarsenu (TMAO) [29].

Związki arsenu używane są głównie w rolnictwie i leśnictwie (herbicydy, defolianty), w garbarstwie oraz do impregnacji drewna w celu ochrony przed owadami i grzybami. Stosowane są ponadto w produkcji szkła, barwników i chemicznych środków bojowych.

Pochodne fenylowe arsenu przyspieszają wzrost zwierząt, w związku z tym dodawane są do paszy dla drobiu i trzody chlewnej [44].

Arsen był jeszcze do niedawna składnikiem niektórych leków stosowanych w leczeniu białaczki, łuszczycy i astmy oskrzelowej (płyn Fowlera) oraz chorób wywołanych przez pierwotniaki (Salvarsan) [52].

Celem pracy jest przegląd najnowszych doniesień literaturowych dotyczących zanieczyszczenia środowiska oraz produktów spożywczych i wody pitnej arsenem.

TOKSYCZNOŚĆ ZWIĄZKÓW ARSENU

Związki arsenu zarówno organiczne jak i nieorganiczne są silnie toksyczne. Większość zatruc u ludzi związana jest z zawodową ekspozycją na działanie arsenu nieorganicznego, jego tlenków i kwasów.

Do organizmu człowieka związki arsenu przedostają się przede wszystkim drogą pokarmową. U osób pracujących w kopalniach, hutach metali nieżelaznych oraz rolnictwie dodatkowymi miejscami wchłaniania są: układ oddechowy oraz przenikanie przez skórę. Wchłanianie arsenu z przewodu pokarmowego zależy od dawki oraz rozpuszczalności połączeń. Związki nieorganiczne wchłaniają się w 55 – 95 %, natomiast organiczne w 75 – 85 %, przy czym związki nierozpuszczalne wchłaniają się w znacznie mniejszym stopniu. Wchłanianie arsenu przez układ oddechowy wynosi około 60 % ogólnego narażenia [44].

Arsen pobrany wraz z pokarmem wchłaniany jest w jelicie cienkim i z krążeniem jelitowym przedostaje się do wątroby. Arsen trójwartościowy jest utleniany do arsenu pięciowartościowego, łączy się z glutationem i jest metylowany. Produkty metylacji i arsen nieorganiczny transportowane są do nerek i wydalane wraz z moczem. Mocz jest podstawową drogą wydalania wchłoniętego arsenu. Inne drogi: kał, pot, mleko kobiece mają łącznie niewielki udział w puli całkowitego wydalania tego pierwiastka.

Zatrucia ostre związkami arsenu obecnie występują rzadko. Prowadzą one do uszkodzenia czynności oraz zmian morfologicznych w żołądku i jelitach, powodują wystąpienie nudności, wymiotów i biegunki. Zbyt duże jednorazowe pobranie wywołuje ponadto ośpienie, halucynacje, zaburzenia pamięci i ruchu. W badaniach prowadzonych pośmiertnie na osobach, których zgon nastąpił po przyjęciu dawki arsenu, w ilości około 100 g wykazano dużą koncentrację arsenu w żołądku, wątrobie, nerkach, mózgu. Zawartość arsenu w tych narządach kilka tysięcy razy przewyższała zawartości naturalne [23].

Arsen kumuluje się przede wszystkim w kościach, wątrobie, nerkach oraz w tkankach bogatych w keratynę takich jak: włosy, paznokcie, skóra, nabłonek przewodu pokarmowego. Zawartość tego pierwiastka we włosach ludzkich jest dobrym wskaźnikiem ekspozycji populacji na działanie arsenu. We włosach ludzi zamieszkujących tereny nienarażone stężenie arsenu wynosi poniżej 1 µg/g [23, 59]. Wśród osób zamieszkujących w Indiach, w tych rejonach gdzie zanieczyszczenie wody arsenem wynosi > 50 µg/L (maksymalny poziom dopuszczony przez WHO) wartości te są 3 – 4 krotnie wyższe, średnio 3,43 µg As/g włosów [18].

Drogą inhalacyjną do organizmu dostaje się przede wszystkim arsen w postaci nieorganicznej. Powoduje on między innymi podrażnienie błon śluzowych nosa i gardła, stany zapalne krtani i oskrzeli, zmniejszenie wydolności oddechowej.

Intensywność reakcji przewodu pokarmowego zależna jest od przyjętej dawki arsenu. Przy małych ilościach występują objawy typowe dla zatrucia pokarmowego takie jak: bóle

brzucha, nudności, wymioty, biegunki. Większe dawki powodują uczucie suchości ust, zgagę, skurcze i bóle brzucha, przewlekłe biegunki, kolki, a w konsekwencji utratę masy ciała, anemię i niedożywienie. Długotrwała, stała ekspozycja zarówno pokarmowa jak i inhalacyjna na związki arsenu w pierwszej fazie manifestuje się zmianami skórными. Następuje nierównomierne rozłożenie pigmentu, pojawiają się brodawki i odciski, a także zmiany nowotworowe [21]. Zarówno serce jak i sieć naczyń krwionośnych wykazują dużą wrażliwość na działanie związków arsenu. U osób przyjmujących leki, zawierające w swym składzie arsen, obserwowano arytmie, zwężenia naczyń krwionośnych oraz podwyższone ciśnienie krwi. Badania prowadzone wśród osób spożywających wodę zanieczyszczoną arsenem dowodzą, że długotrwałe pobranie może prowadzić do wystąpienia tzw. choroby „czarnych stóp” (Blackfoot Disease). Na skutek upośledzenia funkcjonowania układu krążenia następuje niedokrwienie przede wszystkim stóp i dłoni, wdają się procesy gnilne i gangrena [40].

Efekt neurotoksyczny podczas narażenia na związki arsenu powoduje mrowienie, drętwienie, utratę czucia i osłabienie mięśni szczególnie w peryferyjnych odcinkach ciała. Przewlekła, stała ekspozycja często powoduje bóle głowy, zaburzenia psychiczne, halucynacje, a nawet śpiączkę [58].

Badania dowodzą negatywnego wpływu związków arsenu na zdolności reprodukcyjne u obu płci. Powodują one zmniejszenie masy narządów płciowych oraz występowanie stanów zapalnych tkanek. Wśród kobiet spożywających wodę zawierającą znaczne ilości arsenu częściej obserwuje się poronienia, urodzenia martwe, przedwczesne urodzenia, a dzieci rodzą się z niższą masą ciała [1,8]. Efekty takie obserwowano między innymi wśród kobiet w Indiach. Przy spożyciu wody zawierającej arsen w ilości 401 – 1471 $\mu\text{g/l}$ ośmiokrotnie częściej występowały poronienia, dwukrotnie częściej martwe urodzenia, sześciokrotnie częściej urodzenia przedwczesne [40].

Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) zaliczyła arsen do I grupy ryzyka powstawania chorób nowotworowych, czyli jest on przyczynowo związany z nowotworami u ludzi. Nowotwory płuc, skóry, wątroby stwierdza się zazwyczaj u pracowników kopalń i hut metali nieżelaznych oraz u ludzi mieszkających w pobliżu tych zakładów. Mogą być one również następstwem chronicznych zatruc związanych ze spożyciem wody zawierającej duże ilości arsenu [24].

W badaniach prowadzonych na Tajwanie zaobserwowano, że dawka dziennego pobrania arsenu $<300 \mu\text{g/L}$ powoduje występowanie raka skóry w 2,6 na 1000 przypadków, natomiast dawka ponad dwukrotnie wyższa $>600 \mu\text{g/L}$ powoduje ponad dziesięciokrotny wzrost częstotliwości zachorowania na to schorzenie (do 21,4 przypadków na 1000 osób) [27].

Na toksyczne działanie związków arsenu najbardziej narażone są dzieci. W porównaniu z osobami dorosłymi piją one więcej płynów, spożywają większe ilości pokarmów, oddychają większą ilością powietrza w odniesieniu do masy ciała, powierzchni skóry i wielkości narządów wewnętrznych. Od dorosłych różni je także czas przebywania na powietrzu oraz związana z tym aktywność fizyczna. Mają ponadto tendencję do wkładania różnych przedmiotów do ust, co stanowi dodatkowe źródło pobrania tego pierwiastka [56].

ZAWARTOŚĆ ARSENU W ŚRODOWISKU NATURALNYM

Zawartość arsenu w glebie zależy od wielu czynników, przede wszystkim od jego koncentracji w skale macierzystej, przebiegu procesów glebotwórczych oraz degradacyjnej działal-

ności człowieka. Zanieczyszczenia antropogeniczne są wynikiem głównie emisji przemysłowej, ścieków przemysłowych i komunalnych, pozostałości środków ochrony roślin, substancji pochodzących ze spalania drewna, węgla i olejów. Naturalne zawartości arsenu w glebie wynoszą od 1 – 30 mg/kg. Wartości te znacznie podwyższają się na terenach uprzemysłowionych wokół hut i kopalń. W USA w stanie Montana na terenach znajdujących się przy kopalniach i hucie miedzi zawartość arsenu w glebie wynosiła średnio 121 mg/kg. W bezpośrednim sąsiedztwie hut dochodziła ona nawet do 350 mg/kg [25].

W powietrzu arsen pojawia się naturalnie na skutek procesów wietrzenia gleb, erupcji wulkanów, parowania wód. Duże zagrożenie przedostawania się związków arsenu do atmosfery stanowią również pożary. Powodują przedostawanie się tego pierwiastka z drewna, węgla, roślin, w których występuje on naturalnie. Także stosowanie pestycydów w rolnictwie przyczynia się do miejscowego zwiększenia zawartości arsenu w powietrzu. Dopuszczalny poziom dobowego stężenia arsenu w powietrzu wynosi 0,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Arsen jest dość powszechnym składnikiem wód. Naturalna zawartość arsenu w wodzie wynosi około 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Zanieczyszczenie wód związane jest przede wszystkim ze ściekami przemysłowymi i komunalnymi oraz opadami pyłów atmosferycznych. Dodatkowo pierwiastek ten może się przedostawać do wód na skutek wymywania gleb zawierających pozostałości środków ochrony roślin. Jedną z najniższych zawartości arsenu w wodach na świecie stwierdzono w Japonii, wynosiła ona 0,001 – 0,293 $\mu\text{g}/\text{l}$ [30], wyższe ilości wykazano w wodach Wietnamu (159 $\mu\text{g}/\text{l}$) [5], Finlandii 17 – 980 $\mu\text{g}/\text{l}$ [31] i Bangladeszu do ponad 1000 $\mu\text{g}/\text{l}$ [11].

Pewne ilości arsenu są gromadzone w osadach dennych. Zawartość arsenu w osadach dennych zarówno rzek i jezior Polski kształtuje się na poziomie tła geochemicznego, które wynosi 5 mg/kg [47]. Jedynie w nielicznych miejscach występują lokalne przekroczenia tych wartości związane przede wszystkim z zanieczyszczeniami przemysłowymi.

ZAWARTOŚĆ ARSENU W ŻYWNOŚCI

Żywność dla człowieka jest głównym źródłem metali ciężkich. Ponad połowa związków arsenu trafia do organizmu wraz z wodą, 35 – 40% dostaje się z pożywieniem, 6 – 6,5 % drogą inhalacyjną, w tym około 1 % pochodzi z dymu tytoniowego [26].

Zawartość arsenu w produktach spożywczych jest zróżnicowana i zależy od rodzaju i pochodzenia surowca. Największe ilości arsenu w całodziennej racji pokarmowej pochodzą z ryb i owoców morza oraz z wody pitnej [26]. Zanieczyszczenie wody pitnej arsenem występuje w wielu rejonach świata. Problem jest istotny przede wszystkim w krajach, w których do picia używa się wód gruntowych: w Argentynie, Bangladeszu, Chile, Chinach, Indiach, Meksyku, Rumunii, Tajwanie i Wietnamie. W oparciu o toksyczność ostrą eksperci WHO ustalili najwyższą, dopuszczalną zawartość arsenu w wodzie do picia na poziomie 10 – 50 $\mu\text{g}/\text{L}$. W wielu krajach wartości te wykazują znaczne przekroczenia. Szacuje się, że nawet do 10 % ludności Bangladeszu spożywa wodę zawierającą ponad 500 $\mu\text{g As}/\text{L}$, a średnie zanieczyszczenie wody w tym kraju wynosi 0,5 – 2500 $\mu\text{g As}/\text{L}$. U mieszkańców 37 z 52 regionów tego kraju stwierdza się zmiany wywołane nadmiernym pobraniem arsenu. Są to przede wszystkim zmiany skórne. W 90 % próbek włosów, 98 % paznokci, 95 % próbek moczu i 100 % próbek włosów pobranych od osób zamieszkujących te regiony obserwuje się przekroczenie wartości

uznanych za naturalne [28]. Równie wysokie zawartości arsenu w wodzie pitnej stwierdza się w Argentynie 1 – 5300 $\mu\text{g/L}$ [53], Wietnamie 1 – 3050 $\mu\text{g/L}$ [5], Tajlandii 1 – 5000 $\mu\text{g/L}$ [60]. Niższe zawartości, przekraczające jednak wartości dopuszczalne, notuje się w niektórych regionach Stanów Zjednoczonych 18 – 164 $\mu\text{g/L}$ [36].

W żywności wykrywa się zawartość arsenu na poziomie kilku setnych mg/kg . Wyjątek stanowią ryby i inne organizmy morskie i ich przetwory, w których ilości te są kilkakrotnie wyższe. Podwyższone zawartości arsenu w środowisku powodują, że wzrasta jego zawartość w produktach roślinnych i napojach. Z nielicznych badań zanieczyszczenia żywności arsenem prowadzonych na terenie naszego kraju wynika, iż produkty spożywcze zawierają niewielkie ilości tego pierwiastka. Doniesienia literaturowe dotyczące zanieczyszczenia polskich produktów spożywczych arsenem dotyczą przede wszystkim lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych. Zawartość arsenu oznaczana była w tym okresie metodą kolorymetryczną. Poziom wykrywalności dla tej metody jest bardzo wysoki (0,1 mg/kg) i dlatego dla wielu produktów nie można było określić rzeczywistego stopnia zanieczyszczenia tym pierwiastkiem. Obecnie większość oznaczeń zawartości arsenu w produktach spożywczych na świecie prowadzona jest z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej techniką wodorkową (HG AAS), na kucwie grafitowej (GF AAS) lub przy użyciu spektrometru plazmowego (ICP).

Zawartość arsenu w tkankach zwierząt rzeźnych w latach 80 – 90 XX w naszym kraju była bardzo niska i nie budziła zastrzeżeń toksykologicznych. W mięśniach dzików, saren, jeleni i łosi oraz kaczek, gęsi i królików oznaczono zawartości poniżej 0,1 mg As/kg [15,14]. Podobnie w próbach wątrób i nerek świń i bydła oraz mięśniach bydła, saren i jeleni stwierdzono zawartość arsenu poniżej ilości dopuszczalnej. Najwyższy poziom zanieczyszczeń stwierdzono w nerkach wieprzowych (0,45 mg As/kg) [13, 15].

Szkoda i wsp. [54] stwierdzili stężenie arsenu w próbach mięśni i wątroby karpia na poziomie 0,016 – 0,040 mg As/kg . Zawartości te nie różniły się w ciągu trzech lat prowadzonych badań (1995 – 97) i były niższe od obowiązujących limitów. Również zawartości arsenu w jajach kurzych w granicach 0,005 – 0,006 mg/kg można uznać za niskie i nie stwarzające zagrożeń toksykologicznych [65].

Zawadzka i wsp. [64] badając zawartość arsenu w różnych produktach spożywczych stwierdzili, że ilości tego pierwiastka w badanych produktach, z wyjątkiem konserw rybnych, były niskie. W połowie badanych produktów nie stwierdzono obecności arsenu, a średnia zawartość wynosiła poniżej 0,1 mg As/kg . Sporadycznie wykrywano znaczne ilości arsenu w konserwach mięsnych 1,25 mg As/kg oraz w lodach 1,00 mg As/kg i wskazują one na incydentalne zanieczyszczenia produktów tym pierwiastkiem. Konserwy mięsne, warzywno – mięsne oraz rybne wykazywały średnią zawartość arsenu na poziomie 0,007 – 0,760 mg/kg , mleko zagełuszczone 0,045 mg/kg , wyroby cukiernicze 0,008 – 0,60 mg/kg , wina 0,002 – 0,01 mg/kg . Podobnie niskie ilości zanieczyszczeń w różnych produktach spożywczych stwierdzili *Zawadzka* i wsp. [63] oraz *Gajek* i wsp. [17].

Zawartość arsenu zarówno w częściach nadziemnych jak i podziemnych roślin zależna jest od stopnia zanieczyszczenia wszystkich komponentów środowiska naturalnego. Próbkę warzyw pochodzące z okolic zakładów przemysłowych wykazują znacznie wyższą zawartość arsenu od zawartości tego pierwiastka w warzywach z terenów nienarażonych. Badając zanieczyszczenie warzyw z terenów przemysłowych (okolic hut i kopalń) arsenem *Grajeta* [20] stwierdziła, że zawierają one od 0,03 do 2,13 mg As/kg (odpowiednio w pomidorach i naci pietruszki), podczas gdy z terenów nieuprzemysłowionych od 0,03 do 0,10 mg/kg (w sałacie

i porze). Znacznie wyższe ilości arsenu stwierdziła w warzywach pochodzących z okolic dawnej kopalni i huty arsenu w Złotym Stoku.

Za wskaźnik zanieczyszczenia środowiska arsenem mogą być uznane produkty pszczele. Organizmy tych owadów stanowią barierę biologiczną dla przedostawania się metali ciężkich. Zawartość arsenu w miodach pochodzących z 4 regionów kraju mieściła się w granicach 0,024 – 0,303 mg/kg i zależała od stopnia zanieczyszczenia regionu [12].

Niskie zawartości metali w środkach spożywczych determinują ich niskie pobranie wraz z całodzienną racją pokarmową. Średnia zawartość tego pierwiastka w diecie dzieci i młodzieży oznaczona przez *Grajotę* [19] stanowiła około 10 % dopuszczalnego tygodniowego pobrania podanego w zaleceniach FAO/WHO. Jeszcze niższe poziomy stanowiące średnio około 1,4 % PTWI oznaczyli *Nabrzycki* i wsp. [42].

Prowadzone na świecie badania zanieczyszczenia produktów spożywczych metalami ciężkimi dotyczą przede wszystkim regionów, w których występuje zwiększona zawartość tego pierwiastka związana z trzema czynnikami: naturalną zawartością w wodach gruntowych, przemysłem wydobywczym i przetwórstwem arsenu.

Zanieczyszczenie produktów roślinnych arsenem w tych krajach wynika z faktu, iż uprawiane są one na zanieczyszczonych glebach, nawadnianych wodami gruntowymi, z których pobierają znaczne ilości tego metalu. W Bangladeszu w ryżu pochodzącym z rejonów bardziej zanieczyszczonych oznaczano 0,11 – 0,94 mg As/kg podczas gdy z terenów o małym stopniu zanieczyszczeń ilości te były 0,3 – 3 razy niższe [22].

Stopień zanieczyszczenia produktów roślinnych zależy ponadto od części anatomicznej rośliny oraz metody przygotowania do spożycia. Związki arsenu wchłaniane przez roślinę z gleby napotykają barierę korzeniową, która ogranicza ich przechodzenie do części nadziemnych. W większości roślin obserwuje się malejące zawartości metali ciężkich w następującej kolejności: korzeń – liście – pędy – owoce i nasiona. Das i wsp. [10] w próbach ryżu oznaczyli w ziarnie ilości nie przekraczające 1,0 mg/kg, przy czym średnia zawartość wynosiła 0,14 mg As/kg. Ilość oznaczona w łodygach rośliny była 4 krotnie wyższa, natomiast w korzeniu ponad 10 krotnie wyższa.

Dietę mieszkańców krajów rozwijających się charakteryzuje wysokie spożycie produktów zbożowych, przede wszystkim ryżu. Przeciętny mieszkaniec tych krajów spożywa 400 – 650 g ryżu tygodniowo, konieczne jest więc kontrolowanie poziomu zanieczyszczeń w tych produktach. Średnie zanieczyszczenie ryżu arsenem wynosi 0,57 – 0,69 mg/kg, co oznacza, że dziennie ze spożycia samego ryżu trafia do organizmu aż 0,25 – 0,36 mg arsenu [46].

Na zawartość arsenu w ryżu gotowanym ma wpływ stopień zanieczyszczenia wody, w której został on przyrządzony oraz od metoda gotowania. Zawartość arsenu jest tym mniejsza im więcej wody, o jak najwyższej jakości, zostanie użyta do jego przyrządzenia [51]. Zakładając, że ilość zanieczyszczeń zarówno ryżu jak i wody będzie na maksymalnym poziomie ustalonym przez WHO, odpowiednio 0,05 mg/kg oraz 10 mg/l, to pobranie arsenu tylko z tymi dwoma produktami będzie wynosiło 60 % PTWI. Zmniejszenie zanieczyszczenia gotowanego ryżu arsenem można uzyskać wyłącznie przez obniżenie zawartości tego pierwiastka w wodzie, w której jest on gotowany [38]. Niższe niż w Bangladeszu ilości arsenu w ryżu notowano w Indiach 0,12 – 0,33 mg/kg [48], USA 0,3 mg/kg [50] oraz Chorwacji 0,05 mg/kg [49].

W krajach rozwijających się spożywa się warzywa w ilości 300 – 500 g/dzień. Im bardziej zanieczyszczone jest środowisko w miejscu gdzie są one uprawiane tym większe ilości zanieczyszczeń wykrywa się w warzywach i owocach [33]. W warzywach pochodzących

z Bangladeszu zawartości arsenu mieściły się w granicach 0,18 – 1,6 mg/kg (odpowiednio w pomidorach i kapuście) [4]. Niższe ilości oznaczano w Chorwacji: średnio 0,3 µg/kg w owocach oraz 0,4 µg/kg w warzywach [49]. W Indiach oznaczono w warzywach i owocach 0,04 – 247 µg As/kg, przy czym najmniej zawierały produkty takie jak: czosnek, fasola, cebula, cytryna, najwięcej natomiast: szpinak, papaja, rzodkiewka [48]. Wykrywane w USA stężenia arsenu w warzywach były bardzo niskie od 1,4 do 9,9 µg/kg odpowiednio w sałacie i pomidorach oraz w owocach: 1,6 – 40,2 µg/kg w pomarańczach i melonach. Zawartości w sokach sporządzonych z tych owoców są 3 – 5 razy wyższe [50]. W Chile wszystkie badane warzywa zawierały mniej niż dopuszczalne 1 mg/kg, przy czym najwięcej zawierał szpinak 0,604 mg/kg [41]. W tym samym kraju oznaczano zawartość metali w podstawowych, najczęściej spożywanych warzywach: fasoli, kukurydzy, ziemniakach i cebuli. Otrzymane wyniki wskazują na wysoką zawartość arsenu w kukurydzy 1,85 mg/kg oraz ziemniakach 0,86 mg/kg [45].

Al. Rmali i wsp. [2] porównali produkty dostępne w sklepach w Wielkiej Brytanii pochodzące z tego kraju i sprowadzane z Bangladeszu. Średnia zawartość arsenu w warzywach importowanych wynosiła od 5 do 540 µg/kg, natomiast produkty krajowe zawierały 2 - 3 razy mniej tego pierwiastka.

Mieszkańcy Tajwanu spożywają duże ilości produktów morskich, średnio 200 razy w roku ryby, 70 razy owoce morza i 52 razy wodorosty [62]. Podstawę diety także mieszkańców Japonii stanowią produkty rybne i owoce morza. W kraju tym prowadzi się stały monitoring zawartości metali ciężkich w tych produktach. Zawartość w mięsie fok, wielorybów, diugoni oraz żółwi wodnych oznaczona przez *Kubota* i wsp. [32] kształtowała się na poziomie 1,5 – 11,2 mg/kg. W Indiach zawartości arsenu w rybach są wielokrotnie niższe do 0,8 mg/kg [48].

Badając pobranie arsenu przez mieszkańców Chorwacji *Sapunar-Postružnik* i wsp. [49] stwierdzili, że najwięcej tego pierwiastka w diecie pochodzi z produktów rybnych oraz żółtych serów i produktów mlecznych: odpowiednio 55,3 oraz 9,6 µg As/osobę/tydzień. W rybach zawartości te są o wiele wyższe i sięgają 270 – 498 µg/kg, natomiast w serach 39 µg/kg. W kraju tym spożycie ryb i ich przetworów jest jednak bardzo niskie i wynosi około 25 g/osobę/tydz. Mimo tak niewielkiego spożycia ryby dostarczają arsen w ilości 75,8 % PTWI, natomiast nabiał tylko w ilości 7,8 %.

W Stanach Zjednoczonych średnia zawartość arsenu w mięsie wołowym wynosiła 51,5 µg/kg, wieprzowym 13,5 µg/kg, w drobiu 86,4, w jajach 19,9 µg/kg, w tuńczyku 512 µg/kg, rybach słonowodnych 2360 µg/kg, krewetkach 1890 µg/kg. W mleku zawartości te były bardzo niskie i wynosiły 2,6 µg/kg [50]. W Hiszpanii (w Katalonii) w mięsie bydłowym oznaczono arsen w ilościach średnio: 0,004 mg/kg w mięśniach, 0,055 mg/kg w nerkach oraz 0,043 mg/kg w wątrobie [37]. W bardziej zanieczyszczonym rejonie tego państwa wartości te były nieznacznie wyższe i wynosiły: w mięśniach 0,0044 mg/kg, 0,066 mg/kg w nerkach, oraz 0,050 mg/kg w wątrobie [39]. Stosunkowo dużą zawartością arsenu charakteryzuje się mięso drobiowe, średnio oznacza się w nim 0,39 mg/kg i jest to 3 – 4 razy więcej niż w innym mięsie [34].

Mleko jako wydzieliną organizmów zwierząt zawiera bardzo niskie poziomy zanieczyszczeń metalami ciężkimi [9]. Zagrożenie może wynikać ze spożycia mleka w proszku. Arsen może dostać się jako zanieczyszczenie w trakcie procesu produkcyjnego. Pod koniec lat 80 – tych, w Japonii na skutek awarii w zakładzie produkcyjnym stwierdzono zawartość arsenu w mleku sporządzanym z mleka w proszku w granicach do 4 – 7 mg/l.

POBRANIE ARSENU Z CAŁODZIENNYM POŻYWIENIEM

Wszystkie grupy produktów w racji pokarmowej są źródłem metali ciężkich dla organizmu człowieka. Oszacowanie tygodniowego pobrania prowadzone jest w oparciu o informacje o spożyciu poszczególnych produktów oraz zawartości metali w tych produktach. Inną metodą oceny pobrania metali jest analiza ilościowo odtworzonych racji pokarmowych. Uznawana jest ona za dokładniejszą, pozwala dokładniej oszacować pobranie metali przez poszczególne grupy ludności zamieszkałe w różnych regionach.

Tymczasowe Tolerowane Tygodniowe Pobranie (PTWI – *Provisional Tolerable Weekly Intake*) arsenu dla człowieka wynosi 0,025 mg/tydzień/kg masy ciała [55]. Przyjmując średnią masę ciała człowieka 60 kg, tygodniowe pobranie tego pierwiastka z żywnością nie powinno przekraczać 1,5 mg.

W krajach rozwijających się spożycie ryżu i warzyw wynosi u dorosłych odpowiednio 750 g/tydzień i 500 g/dzień, u dzieci natomiast 400 g i 300 g. Pobranie arsenu w tych krajach wynosi 0,64 - 1,2 mg tygodniowo. W krajach europejskich i USA notuje się wielokrotnie niższe pobranie arsenu. W Hiszpanii wynosi ono średnio 0,3 - 0,46 mg/tydzień [57,6], w Chorwacji 0,084 mg/tydzień [49], w USA tylko 0,04 mg/tydzień [61].

Arsen ma zdolność do przechodzenia z pokarmu do mleka kobiecego i z tego względu istnieje ryzyko zwiększonego pobrania tego pierwiastka przez niemowlęta i małe dzieci. Badania prowadzone w Argentynie wykazują, że średnio z mlekiem matki dziecko przyjmuje ok. 3 µg As dziennie, podczas gdy z taką samą ilością mieszanek mlekozastępczych sporządzanych na lokalnej wodzie dostarcza się aż ok. 200 µg As/dzień. W krajach tych dłuższe karmienie piersią, poza wieloma innymi korzyściami, chroni również dzieci przed toksycznym działaniem arsenu [8].

PODSUMOWANIE

Żywność i woda pitna stanowią łącznie około 90 % całkowitej puli arsenu, która przedostaje się do organizmu człowieka. Przewlekłe zatrucie tym metalem dotyczy przede wszystkim mieszkańców krajów rozwijających się. Incydentalne podwyższone zawartości arsenu w produktach spożywczych mają związek z miejscowym, przemysłowym zanieczyszczeniem środowiska. Wraz ze wzrostem świadomości ekologicznej większość poważnych źródeł zanieczyszczeń środowiska została wyeliminowana, jednak zastępują je nowe, związane z rozwojem przemysłu i nowych technologii. W związku z tym konieczne jest stałe monitorowanie zawartości metali ciężkich, w tym arsenu, we wszystkich komponentach środowiska naturalnego oraz w żywności.

Wejście w życie przepisów prawnych Unii Europejskiej w Polsce spowodowało rezygnację z limitowania zawartości arsenu w żywności niemniej jednak monitorowanie stopnia zanieczyszczenia produktów spożywczych związkami arsenu jest konieczne zwłaszcza w przemysłowych rejonach kraju.

K. Łoźna, J. Biernat

WYSTĘPOWANIE ARSENU W ŚRODOWISKU I W ŻYWNOCI

Streszczenie

Głównymi źródłami zanieczyszczeń powietrza i gleby związkami arsenu jest przemysł wydobywczy węgla kamiennego i paliw płynnych oraz górnictwo i hutnictwo metali nieżelaznych. Na obszarach gdzie przemysł ten jest dobrze rozwinięty obserwuje się przypadki zatruc przewlekłych wśród mieszkańców. Długotrwała, stała ekspozycja zarówno pokarmowa jak i inhalacyjna na związki arsenu manifestuje się zmianami skórными, zaburzeniami funkcjonowania układu nerwowego, krwionośnego oraz oddechowego. Celem pracy jest przegląd najnowszych doniesień literaturowych dotyczących zanieczyszczenia środowiska oraz produktów spożywczych i wody pitnej arsenem. Zawartość arsenu w produktach spożywczych jest zróżnicowana i zależy od rodzaju i pochodzenia surowca. Największe ilości arsenu w całodziennej racji pokarmowej pochodzą z wody pitnej. W krajach, w których jako wody pitnej używa się wód gruntowych oznacza się arsen w ilości 1 – 5300 µg/L. Jest to wartość ponad stukrotne przekraczająca zawartość dopuszczalną ustaloną przez ekspertów FAO/WHO. Przeciętny mieszkaniec krajów rozwijających się spożywa 400 - 650 g ryżu tygodniowo. Średnie zanieczyszczenie ryżu arsenem wynosi 0,57 – 0,69 mg/kg, co oznacza pobranie tego pierwiastka na poziomie 30 – 45 % PTWI. Stosunkowo niewielką zawartością arsenu charakteryzują się warzywa i owoce (<0,1 mg/kg), wyższe ilości stwierdza się w warzywach liściastych (do 0,6 mg/kg) oraz ziemniakach (0,86 mg/kg). Podobnie niską zawartością arsenu (<0,1 mg/kg) charakteryzują się produkty mięsne. Spośród produktów zwierzęcych najwyższe ilości arsenu oznacza się w rybach i owocach morza (1,5 – 11,2 mg/kg). Wejście w życie przepisów prawnych Unii Europejskiej w Polsce spowodowało rezygnację z limitowania zawartości arsenu w żywności niemniej jednak stałe monitorowanie stopnia zanieczyszczenia produktów spożywczych związkami arsenu jest konieczne zwłaszcza w przemysłowych rejonach kraju.

K. Łoźna, J. Biernat

THE OCCURENCE OF THE ARSENIC IN THE ENVIRONMENT AND FOOD

Summary

The main source of air and soil contamination with arsenic compounds is mining industry of coal and oil as well as mining and metallurgy of non-ferrous metals. The cases of long-drawn arsenism were observed among inhabitants of regions where such industry is well developed. The long term, regular exposure to arsenic compounds both food and inhalation manifests in skin lesion and troubles in functioning of blood, neural and breathing systems. The purpose of this study is the latest literature review concerning contamination of air, soil and potable water with arsenic. The content of arsenic in the comestible produce varies and depends on kind and origin of the produce. The biggest amount of arsenic in the daily ration came from potable water. The determined amount of arsenic ranged within 1 – 5300 µg/L comes from countries where earth water is used as drinking water, which means that allowable contents specified by FAO/WHO experts is exceeded more than one hundred times. The common inhabitant of developing countries consumes 400 - 650 g of rice weekly. The average contamination of rice with arsenic is 0.57 – 0.69 mg/kg, which means the intake of this element on the level 30% – 45% PTWI (*Provisional Tolerable Weekly Intake*). The relatively small arsenic contents is characteristic for vegetables and fruits (<0,1 mg/kg), higher amount is observed in leaf vegetables (up to 0.6 mg/kg) and potatoes (0.86 mg/kg). The similarly low arsenic contents (<0.1 mg/kg) is characteristic for the meat produce. Among animal produce the largest quantity of arsenic is determined in fish and seafood (1.5 – 11.2 mg/kg). The introduction of EU regulations in Poland resulted in resignation of the arsenic

contents limitation in food, however the continues monitoring of the contamination level with arsenic compounds is necessary, particularly in the industrial areas of the country.

PIŚMIENNICTWO

1. *Ahmad S., Sayed M.H., Barua S., Khan M.H., Faruquee M.H., Jalil A., Hadi S.A., Talukder H.K.*: Arsenic in drinking water and pregnancy outcome. *Environ Health Perspect.* 2001, 109, 629 – 631.
2. *Al Rmalli S.W., Haris P.I., Harrington C.F., Ayub M.*: A survey of arsenic in foodstuffs on sale in the United Kingdom and imported from Bangladesh. *Sci. Total Environ.* 2005, 20, 23 - 30
3. *Alam M.G., Snow E.T., Tanaka A.*: Arsenic and heavy metal contamination of vegetables grown in Samta village, Bangladesh. *Sci. Total Environ.* 2003, 1, 83 - 96
4. *Ali Ashraf M., Badruzzaman A. B. M., Jalil M. A., Delwar Hossain M., Feroze Ahmed M., Abdullah Al M., Kamruzzaman Rahman M. A.*: Arsenic in plant-soil environment in Bangladesh. *Arsenic in plant-soil environment* 2001, 85 - 112
5. *Berg M., Tran H.C., Nguyen T.C., Pham H.V., Schertenleib R., Giger W.*: Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health treat. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 2621 - 6
6. *Bocio A., Nadal M., Domingo J.L.*: Human exposure to metals through the diet in Tarragona, Spain: temporal trend. *Biol. Trace Elem. Res.* 2005, 104(3), 193-201
7. *Bordajandi L. R., Gómez G., Abad E., Rivera J, Fernández-Bastón M. M., Blasco J., González M. J.*: Survey of persistent organochlorine contaminants (PCBs, PCDD/Fs, and PAHs), Heavy Metals (Cu, Cd, Zn, Pb, and Hg), and arsenic in food samples from Huelva (Spain): levels and health implications. *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52 (4), 992 -1001
8. *Concha G., Vogler G., Lezcano D., Nermell B., Vahter M.*: Exposure to inorganic arsenic metabolites during early human development. *Toxicol. Sci.* 1998, 44, 185–190
9. *Dakeishi M., Murata K., Grandjean P.*: Long-term consequences of arsenic poisoning during infancy due to contaminated milk powder. *Environ Health.* 2006, 31, 5 - 31
10. *Das H.K., Mitra A.K., Sengupta P.K., Hossain A., Islam F., Rabbani G.H.*: Arsenic concentrations in rice, vegetables, and fish in Bangladesh: a preliminary study. *Environ. Int.* 2004, 30, 383 – 387
11. *Dhar R.K., Biswas B.K., Samanta G., Mandal B.K., Chakraborti D., Roy S., Fafar A., Islam A., Ara G., Kabir S., Khan A.W., Ahmed S.A., Hadi S.A.*: Groundwater arsenic calamity in Bangladesh. *Curr. Sci.* 1997, 73, 48 - 59.
12. *Dobrzański Z., Roman A., Górecka H., Kołacz R.*: Zawartość pierwiastków szkodliwych oraz makro – i mikroelementów w miodach pszczelich z rejonów skażeń przemysłowych. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1994, 27(2), 157 – 160
13. *Falandysz J., Centkowska D., Lorenc – Biała H.*: Zawartość ołowiu, kadmu, arsenu, miedzi, cynku, żelaza i manganu w mięśniach zwierząt rzeźnych. *Roczn. PZH* 1985, 36(1), 22 – 27
14. *Falandysz J., Centkowska D., Falandysz J., Lorenc – Biała H.*: Zawartość metali i pestycydów polichlorokowych w tkankach kaczek, gęsi i królików. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1986, 19(3), 151 – 155
15. *Falandysz J., Lorenc – Biała H., Centkowska D.*: Zawartość ołowiu, kadmu, arsenu, miedzi, cynku, żelaza i manganu w mięśniach dzików, saren, jeleni i łosia. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1986, 19(1), 32 – 36
16. *Falandysz J., Centkowska D., Lorenc – Biała H.*: Metale (Cd, Pb, Cu, Zn, Fe, Mn i As) w mięśniach, wątrobie i nerkach zwierząt rzeźnych i zwierzyny łownej z rejonu polski północnej, 1984. *Roczn. PZH* 1987, 38(4 -5), 347 – 355
17. *Gajek O., Nabrzyski M., Gajewska R.*: Zanieczyszczenie metalami ciężkimi importowanych przetworów owocowo – warzywnych i miodów pszczelich. *Roczn. PZH* 1987, 38(1), 14 – 20

18. *Gautam S., Ramesh S., Tarit R., Dipankar C.*: Arsenic and other elements in hair, nails, and skin-scales of arsenic victims in West Bengal, India. *Sci. Total Environ.* 2004, 326, 33 – 47
19. *Grajeta H., Szymczak J.*: Zawartość arsenu w całodziennym pożywieniu dzieci i młodzieży. *Roczn. PZH* 1986, 38(1), 22 – 27
20. *Grajeta H.*: Zawartość arsenu w warzywach pochodzących z okolic niektórych zakładów przemysłowych. *Roczn. PZH* 1987, 38(4 – 5), 340 – 343
21. *Hall A. H.*: Chronic arsenic poisoning. *Toxicol. Letters* 2002, 128, 69 – 72
22. *Hironaka H., Ahmad S.*: Arsenic concentration of rice in Bangladesh technical cooperation. Arsenic mitigation program in Bangladesh 1) Arsenic concentration of rice in Bangladesh. 2001, 123 - 130
23. *Hindmarsh J. T.*: Caveats in hair analysis in chronic arsenic poisoning. *Clin. Biochem.* 2002, 35, 1 – 11
24. *Hopenhayn - Rich C., Biggs M. L., Smith A. H.*: Lung and kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Cordoba, Argentina. *Int. J. Epidemiol.* 1998, 27 (4), 561 - 569
25. *Hwang Y.H., Bornschein R. L., Grote J., Menrath W., Roda S.*: Environmental arsenic exposure of children around a Former Copper Smelter Site. *Environ. Res.* 1997, 72, 72 – 81
26. *Jaymie R. Meliker, Alfred Franzblau, Melissa J. Slotnick, Jerome O.*: Major contributors to inorganic arsenic intake in southeastern Michigan. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2006, 209, 399 – 411
27. *Karagas M. R., Stukel T. A., Tosteson T. D.*: Assessment of cancer risk and environmental levels of arsenic in New Hampshire. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2002, 205, 85 - 94
28. *Karim M.*: Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh. *Water. Res.* 2000, 34, 304 - 310,
29. *Kazuo T. Suzuki , Badal K. Mandal, Yasumitsu O.*: Speciation of arsenic in body fluids. *Talanta* 2002, 58, 111 – 119
30. *Kondo H., Ishiguro Y., Ohno K., Nagase M., Toba M., Takagi M.*: Naturally occurring arsenic in the groundwater in the southern region of Fukuoka Prefecture. *Japan. Water Res.* 1999, 33, 1967 - 1972
31. *Kurttio P., Komulainen H., Hakala E., Kahelin H., Pekkanen J.*: Urinary excretion of arsenic species after exposure to arsenic present in drinking water. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1998, 34, 297 - 305
32. *Kubota R., Kunito T., Tanabe S.*: Chemical speciation of arsenic in the livers of higher trophic marine animals. *Mar. Pollut. Bull* 2002, 45, 218 – 223
33. *Larsen E.H., Moseholm L., Nielsen M.M.*: Atmospheric deposition of trace elements around point sources and human health risk assessment. II. Uptake of arsenic and chromium by vegetables grown near a wood preservation factory. *Sci. Total Environ.* 1992, 126 (3), 263 - 75
34. *Lasky T., Sun W., Kadry A., Hoffman M. K.*: Mean total arsenic concentrations in chicken 1989 - 2000 and estimated exposures for consumers of chicken. *Environ Health Perspect.* 2004, 112, 18 - 21
35. *Lech T., Trela F.*: Massive acute arsenic poisonings. *Forensic Sci Int.* 2005, 151, 273 – 277
36. *Lewis D. R., Wanless J., Ouellet-Hellstrom R., Rench J., Calderon R. L.*: Drinking water arsenic in Utah: a cohort mortality study. *Environ Health Perspect.* 1999, 107, 359 - 365
37. *Lopez - Alonso M., Benedito J.L., Miranda M., Castillo C., Hernandez J., Shore R.F.*: Toxic and trace elements in liver, kidney and meat from cattle slaughtered in Galicia (NW Spain). *Food Addit Contam.* 2000, 17(6), 447 - 57
38. *Mehari A. A.*: Arsenic in rice – understanding a new disaster for South-East Asia. *Plant Sci.* 2004, 9, 415 - 417
39. *Miranda M., López -Alonso M., Castillo C., Hernández J., Prieto F, Bedito J. L.*: Some toxic elements in liver, kidney and meat from calves slaughtered in Asturias (Northern Spain). *Eur Food Res Tech.* 2003, 216(4), 284 – 289

40. Mukherjee S. C., Saha K. C., Pati S.: Murshidabad - One of the nine groundwater arsenic - affected districts of West Bengal, India. Part II: Dermatological, neurological, and obstetric findings. Clin Toxicol. 2005, 43, 835 – 848
41. Muñoz O, Diaz O.P., Leyton I., Nuñez N., Devesa V., Suiñer M. A., Vélez D., Montoro R.: Vegetables collected in the cultivated Andean area of northern Chile: Total and inorganic arsenic contents in raw vegetables. J. Agric. Food Chem. 2002, 50 (3), 642 - 647
42. Nabrzyski M., Gajewska R., Lebedzińska A.: Występowanie arsenu w całodziennym pożywieniu dzieci i młodzieży. Roczn. PZH, 1985, 36(2), 113 – 118
43. Perez - Carrera A., Fernandez - Cirelli: Arsenic concentration in water and bovine milk in Cordoba, Argentina. Preliminary results. J Dairy Res. 2005, 72(1), 122 - 4
44. Piotrowski J.: Podstawy Toksykologii. WNT, Warszawa 2006
45. Queirolo F., Stegen S., Restovic M., Paz M., Ostapczuk P., Schwuger M.J., Munoz L.: Total arsenic, lead, and cadmium levels in vegetables cultivated at the Andean villages of northern Chile. Sci Total Environ. 2000, 255, 75 - 84
46. Rahman M. A., Hasegawa H., Rahman M. A., Rahman M. M., Miah M.A.: Influence of cooking method on arsenic retention in cooked rice related to dietary exposure. Sci Total Environ. 2006, 370, 51 – 60
47. Raport. Stan Środowiska w Polsce w latach 1996 – 2001. Biblioteka Monitoringu Środowiska, 2003, Warszawa
48. Roychowdhury T., Uchino T., Tokunaga H., Ando M.: Survey of arsenic in food composites from an arsenic-affected area of West Bengal, India. Food Chem Toxicol. 2002, 40, 1611–1621
49. Sapunar-Postružnik J., Bažulić D., Kubala H.: Estimation of dietary intake of arsenic in the general population of the Republic of Croatia. Sci. Total. Environ., 1996, 191, 119 – 123
50. Schoof R. A., Yost L. J., Eickhof J., Crecelius E. A., Cragin D. W., Meacher D. M., Menzel D. B.: A market basket survey of inorganic arsenic in food. Food Chem. Toxicol. 1999, 37, 839 - 846
51. Sengupta M.K., Hossain M.A., Mukherjee A., Ahamed S., Das B., Nayak B., Pal A., Chakraborti D.: Arsenic burden of cooked rice: Traditional and modern methods. Food Chem Toxicol 2006, 44, 1823–1829
52. Seńczuk W.: Toksykologia, PZWL, Warszawa 1994
53. Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J., Barros, A.J., Tullio, J.O.: Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. Appl. Geochem. 2002, 17, 259–284.
54. Szkoła J., Żmudzki J., Żelazny J.: Pierwiastki śladowe w tkankach karpia. Bromat. Chem. Toksykol. 1999, 32(4), 311 – 316
55. Technical Report WHO, series 837, 1993 Geneva
56. Tsuji J. S., Benson R., Schoof R. A., Hook G. C.: Health effect levels for risk assessment of childhood exposure to arsenic. Regul Toxicol Pharmacol. 2004, 39, 99 –110
57. Urieta I., Jalon M., Eguilero I.: Food surveillance in Basque Country (Spain). II. Estimation of dietary intake of organochlorine pesticides, heavy metals, arsenic, aflatoxin M1, iron and zinc through the total diet study. Food Addit Contam 1996, 13, 29 - 52
58. Vahidnia A., Romijn F., Tiller M., Voetl G.B., Wolff F.A.: Arsenic-induced toxicity: effect on protein composition in sciatic nerve. Hum Exp Toxicol. 2006, 25, 667 - 674
59. Wang S., Mulligan C. N.: Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. Sci Total Environ. 2006, 366, 701– 721
60. Williams M., Fordyce F., Pajitprapapon A., Charoenchaisri P.: Arsenic contamination in surface drainage and groundwater in part of the southeast Asian tin belt, Nakhon Si Thammarat Province, southern Thailand. Environ Geol. 1996, 27, 16 - 33.
61. Yost L., Tao S.-H., Egan S., Barrajl L., Smith K., Tsuji J., Lowney Y., Schoof R., Rachman N.: Estimation of dietary intake of inorganic arsenic in U.S. Children. Hum Ecol risk assess. 2004, 10(3), 473 - 483

62. *Yu-Mei H., Miao-Kan H., Hung-Yi C., Mo-Hsiung Y., Chuan-Chieh H., Chien-Jen C.*: Urinary arsenic speciation in subjects with or without restriction from seafood dietary intake. *Toxicol Letters* 2002, 133, 83–91
63. *Zawadzka T., Mazur H.*: Ocena higieniczna środków spożywczych w zakresie zawartości metali szkodliwych dla zdrowia. *Roczn. PZH* 1985, 36(5), 361 – 371
64. *Zawadzka T., Mazur H.*: Ocena higieniczna środków spożywczych w zakresie zawartości metali szkodliwych dla zdrowia. *Roczn. PZH* 1985, 36(6), 438 – 446
65. *Żmudzki J., Szkoła J.*: Zawartość pierwiastków śladowych w jajkach kurzych w Polsce. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1996, 29(1), 55 – 57

Otrzymano: 27.08. 2007

