

## STRESZCZENIE

Arsen (As) jest wszechobecny w środowisku, gdzie występuje w formie związków nieorganicznych (iAs) i organicznych, znacznie różniących się biodostępnością i toksycznością względem organizmów żywych. Związki As mają zdolność migrowania i bioakumulacji w poszczególnych elementach środowiska: powietrzu, glebie i wodzie, a w konsekwencji w łańcuchu pokarmowym.

Najbardziej toksyczną formą jest iAs, w tym arsenit As(III) i arsenian As(V). Organiczne metabolity iAs (kwas monometyloarsenowy (MMA) i kwas dimetyloarsenowy (DMA)) zostały sklasyfikowane jako „potencjalnie toksyczne” dla ludzi. Uznane za nietoksyczne związki As, tj. arsenobetaina (AsB) i arsenocholina (AsC), mają tendencję do kumulacji w organizmach morskich.

Analiza całkowitej zawartości As (tAs) nie pozwalana na określenie właściwości chemicznych czy biologicznych badanego materiału i jest niewystarczająca do oceny jego toksyczności i biodostępności. Identyfikacja i analiza ilościowa form specjacyjnych jest niezbędna do wiarygodnej oceny ryzyka narażenia na związki As poprzez spożycie ryb i owoców morza.

Badanie specjacji As w mięśniach różnych gatunków ryb i owoców morza było możliwe dzięki opracowaniu precyzyjnych i wiarygodnych procedur analitycznych: analizy pierwiastkowej do oznaczania zawartości tAs techniką ICP-MS oraz analizy specjacyjnej arsenu techniką IC-ICP-MS do identyfikacji i oznaczenia zawartości: arsenitu As(III), arsenianu As(V), kwasu monometyloarsonowego (MMA), kwasu dimetyloarsonowego (DMA), arsenobetainy (AsB) i arsenocholiny (AsC).

W analizie specjacyjnej zastosowano zoptymalizowane warunki rozdzielania związków As oraz relatywnie prostą, szybką i efektywną technikę ekstrakcji wspomaganą mikrofalowo (MAE). Przeprowadzono identyfikację i oznaczenia ilościowe As(III), As(V), AsB, AsC, DMA oraz MMA w próbkach ryb i owoców morza, przy użyciu jednej kolumny anionowej, w stosunkowo krótkim czasie i przy zastosowaniu izokratycznego trybu elucji. Wiarygodność wyników obiema metodami została potwierdzona poprzez analizę próbek wzbogaconych i materiałów odniesienia oraz zadowalającymi wynikami z-score uzyskanymi w ramach badań PT. Procedura oznaczania tAs po wysokociśnieniowej mineralizacji mikrofalowej została akredytowana na zgodność z normą PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02. Procedura oznaczania związków As zastosowano w badaniach międzylaboratoryjnych do analizy materiału pochodzenia roślinnego i wykazano potencjalną możliwość rozszerzenia zakresu badanych matryc po wprowadzeniu niewielkich modyfikacji.

Opracowane metody badawcze zostały wykorzystane w dalszych badaniach do oznaczenia zawartości tAs oraz sześciu form specjacyjnych As (AsB, AsC, DMA, MMA, As(III), As(V)) w rzeczywistych próbkach mięśni wybranych gatunków ryb i owoców morza.

Oznaczone stężenia tAs w mięśniach ryb słodkowodnych były na ogół znacznie niższe niż ryb morskich. Wykazano także różnice w zawartości związków As w obrębie badanych gatunków ryb. Dominującą formą specjacyjną była uznana za nietoksyczną AsB. Zawartość związków As w analizowanym gatunkach ryb i owoców morza ułożyła się w następującą sekwencję: AsB > DMA > AsC > As(V) > MMA > As(III).

Uzyskane wyniki badań posłużyły do oszacowania ryzyka zdrowotnego konsumentów ryb i owoców morza. W tym celu określono średnie i maksymalne wartości indeksów zagrożeń wynikające z narażenia na iAs pobierany poprzez spożycie tych produktów przez dwie grupy populacyjne (dzieci i osoby dorosłe).

Analiza wyników przy założeniu przeciętnego (mediany) scenariusza narażenia, wskazuje na niewielkie prawdopodobieństwo wystąpienia zagrożenia zdrowia. Istotne ryzyko zdrowotne ze względu na iAs obecny w rybach i owocach morza, stwierdzono przy przyjęciu najbardziej pesymistycznego scenariusza narażenia. Przy takim podejściu wykazano, że spożycie ryb i owoców morza może być niebezpieczne dla dzieci, o czym świadczą wielokrotnie wyższe niż dla osób dorosłych wartości pobrania i indeksów zagrożeń.

W ocenie narażenia człowieka na pobranie toksycznych związków As poprzez spożycie ryb i owoców morza, przeprowadzenie analizy specjacyjnej As jest niezbędne i powinno stać się rutynową praktyką.

## ABSTRACT

Arsenic (As) is ubiquitous in the environment, naturally occurring as inorganic (iAs) and organic compounds, which differ significantly in bioavailability for and toxicity to living organisms. Arsenic compounds have the ability to migrate and bioaccumulate in the environment, in air, soil and water alike, and consequently in the food chain. Inorganic As, including arsenite As(III) and arsenate As(V), is well known most toxic form. Organic metabolites of iAs (monomethylarsenic acid (MMA) and dimethylarsenic acid (DMA)) are classified as potentially toxic to humans. The non-toxic As species such as arsenobetaine (AsB) and arsenocholine (AsC) tend to bioaccumulate in marine organisms.

Total As (tAs) analysis does not provide sufficient data about the chemical or biological properties of the tested material or assess its toxicity or bioavailability. Considering the assessment of risk to humans of different arsenic species via the consumption of seafood, accurate identification and quantification of arsenic species in this type of food are crucial.

Arsenic speciation studies were carried out by developing precise, robust, high-sensitivity methods for determination of tAs and differentiation of As(III), As(V), MMA, DMA, AsB and AsC that would be suitable for different types of seafood.

The microwave-assisted extraction (MAE) method using a mixture of methanol and water which was evaluated was used to release arsenic species from different types of seafood. The results of validation and proficiency tests confirmed the reliability, robustness and applicability of both developed procedures: the determination of tAs using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after microwave digestion and the identification and quantification of As species by ion chromatography (IC-ICP-MS) after MAE in different seafood samples. The method of tAs analysis by ICP-MS in various matrices was accredited in accordance with the PN-EN ISO/EC 17025:2018-02 standard. The arsenic speciation analysis procedure was also successfully adapted to material of plant origin, indicating its potential applicability to a wide range of matrices with minor modifications.

The proposed methods were used in further studies to identify and quantify tAs, iAs and metabolites of iAs (AsB, AsC, MMA, DMA, As(III) and As(V)) in real samples comprising the most common bivalve mollusc and fish species available on the Polish market.

The concentrations of tAs in freshwater fish were generally much lower than in marine fish. Bivalve mollusc species differences in the concentrations of As compounds were shown. The most abundant form of As in the examined samples was AsB, which is considered to be non-toxic. Among the fish and seafood species analysed, the trend in As compound concentrations was AsB > DMA > AsC > As(V) > MMA > As(III). Species differences in the content of As compounds were also shown.

The obtained results were used to estimate the risks from dietary exposure to As compounds to the health of seafood consumers. For this purpose, the average and maximum values of the hazard indices resulting from exposure to iAs through the consumption of fish and seafood by two population groups (children and adults) were determined.

The analysis of the results obtained indicates a low probability of health risks, assuming an average (median) exposure scenario. However, a significant health risk due to iAs present in fish and seafood was revealed when the most pessimistic exposure scenario was adopted. Based

on the obtained results, it can be concluded that consumption of fish and seafood could be dangerous for children, for whom both intake and hazard index values are many times higher than for adults.

Out of concern for human exposure via ingestion, characterisation of arsenic compounds in fish and seafood samples should become routine practice.