



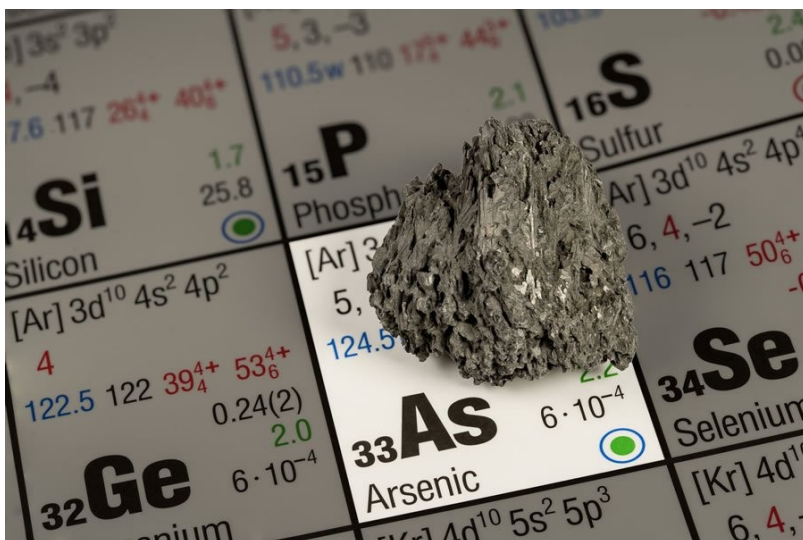
ARISTOTLE
UNIVERSITY OF
THESSALONIKI

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

Εργ. Τεχνικής Γεωλογίας & Υδρογεωλογίας

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟ ΑΡΣΕΝΙΚΟ ΣΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΣΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ



Εμμανουήλ Τζιντρούδης

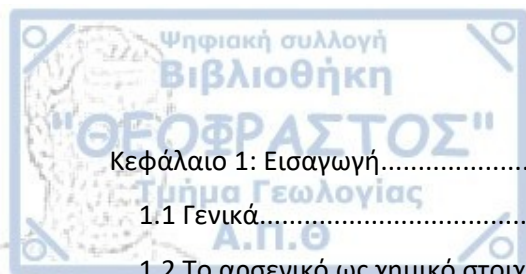
Επιβλέπων Καθηγητής: Βουδούρης Κωνσταντίνος

Θεσσαλονίκη 2021

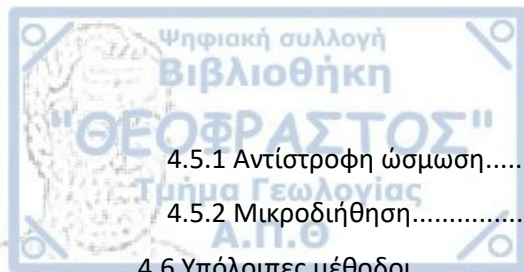


Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	5
---------------	---



Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	6
1.1 Γενικά.....	6
1.2 Το αρσενικό ως χημικό στοιχείο.....	6
1.3 Το αρσενικό ως ορυκτό.....	8
1.4 Ιστορική αναδρομή.....	12
Κεφάλαιο 2: Εμφανίσεις του αρσενικού στη Ελλάδα και τον κόσμο.....	14
2.1 Εμφανίσεις του αρσενικού στον κόσμο.....	14
2.1.1 Το αρσενικό στην Ασία.....	16
2.1.2 Το αρσενικό στην Αμερική.....	18
2.1.3 Το αρσενικό στην Ευρώπη.....	20
2.1.4 Το αρσενικό στην Αφρική.....	21
2.1.5 Το αρσενικό στην Αυστραλία.....	22
2.2 Εμφανίσεις του αρσενικού στην Ελλάδα.....	23
2.2.1 Γενικά.....	23
2.2.2 Εμφανίσεις του αρσενικού στο Νομό Χαλκιδικής.....	24
2.2.3 Εμφανίσεις του αρσενικού στο Νομό Λέσβου.....	28
2.2.4 Εμφανίσεις του αρσενικού στο Νομό Θεσσαλονίκης.....	30
Κεφάλαιο 3: Επιπτώσεις του As στην υγεία του ανθρώπου.....	32
3.1 Γενικά.....	32
3.2 Η τοξικότητα του αρσενικού.....	32
3.3 Οξεία δηλητηρίαση.....	36
3.4 Δερματολογικές εκδηλώσεις.....	36
3.5 Καρκινογένεση.....	37
3.6 Μη καρκινογενείς επιδράσεις.....	38
Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι και τεχνικές απομάκρυνσης του αρσενικού από τα ύδατα.....	39
4.1 Εισαγωγή.....	39
4.2 Συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας νερού και διεργασίες ρόφησης.....	40
4.2.1 Κροκίδωση με θειικό αργίλιο ή με τρισθενή σίδηρο.....	40
4.2.2 Ταυτόχρονη απομάκρυνση Fe/Mn.....	41
4.3 Διεργασίες χημικής αποσκλήρυνσης.....	41
4.4 Διεργασίες ρόφησης.....	41
4.4.1 Ιοντοεναλλαγή / Ιοντοανταλλαγή.....	42
4.4.2 Κλίνη ενεργού αλουμίνας.....	42
4.5 Διεργασίες μεμβρανών.....	43



4.5.1 Αντίστροφη ώσμωση.....	44
4.5.2 Μικροδιήθηση.....	44
4.6 Υπόλοιπες μέθοδοι.....	44
4.6.1 Ζεόλιθος.....	44
4.6.2 Μεταλλικός σίδηρος.....	45
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα.....	46
Βιβλιογραφία.....	47



Πρόλογος

Η παρούσα προπτυχιακή διπλωματική εργασία συντάχθηκε από τον φοιτητή του τμήματος Γεωλογίας, Τζιντρούδη Εμμανουήλ στο πλαίσιο του προγράμματος προπτυχιακών σπουδών του τμήματος Γεωλογίας ΑΠΘ στην κατεύθυνση της Εφαρμοσμένης Γεωλογίας. Ο επιβλέπων καθηγητής της διπλωματικής εργασίας ήταν ο Καθηγητής Υδρογεωλογίας κ. Βουδούρης Κωνσταντίνος, και η εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2021-2022.

Πρόκειται για μία βιβλιογραφική εργασία που αποσκοπεί στο να δώσει μια γενική εικόνα του αρσενικού, αναλύοντας τις περιοχές εμφάνισής του ανά τον κόσμο, τις περιοχές εμφάνισής του στην Ελλάδα, τα προβλήματα που δημιουργεί στην υγεία του ανθρώπου, καθώς και μεθόδους και τεχνικές της απομάκρυνσής του από το πόσιμο νερό.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή Υδρογεωλογίας κ. Βουδούρη Κωνσταντίνο για τις πολύτιμες πληροφορίες και υποδείξεις που μου παρείχε κατά τη συγγραφή διπλωματικής εργασίας.

Θεσσαλονίκη 2021
Τζιντρούδης Εμμανουήλ

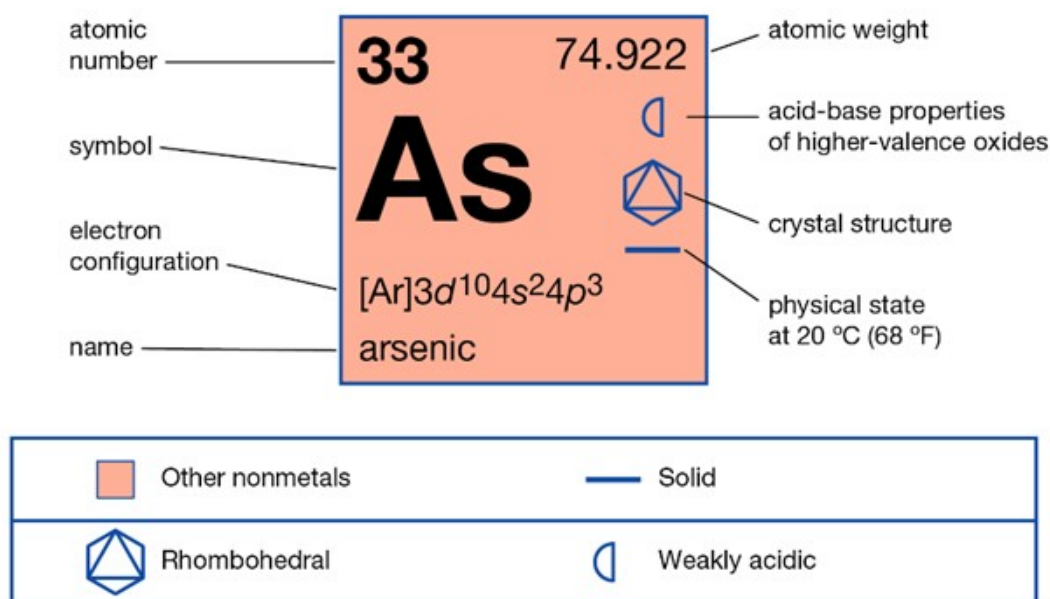
Κεφάλαιο 1:Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Το αρσενικό είναι ένα χημικό στοιχείο το οποίο συμβολίζεται ως As και υπάρχει σε πληθώρα ορυκτών ή σε καθαρή κρυσταλλική μορφή και το συναντάμε σε οργανικές, αλλά και ανόργανες ενώσεις. Το αρσενικό έχει αποτυπωθεί στην κοινή γνώμη ως δηλητήριο λόγω των επιβλαβών συμπτωμάτων του στους ζωντανούς οργανισμούς. Σε ορισμένες ποσότητες είναι ιδιαίτερα τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό και η αυξημένη εμφάνιση του στο περιβάλλον και στα ύδατα οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενή αίτια. Αυτός είναι και ο λόγος που τα τελευταία χρόνια γίνεται μια εκτεταμένη προσπάθεια απομάκρυνσης του από τα ύδατα.

1.2 Το αρσενικό ως χημικό στοιχείο

Το αρσενικό είναι το χημικό στοιχείο που συμβολίζεται ως As, έχει ατομικό αριθμό 33 και ατομικό βάρος 74,9216 (Εικόνα 1.1). Απαντάται σε περισσότερα από 245 ορυκτά και έχει πάρει το όνομα του από τους αρχαίους Έλληνες λόγω της δραστικότητας των σουλφιδίων του με τα μέταλλα (Matscullat, 2000).



Εικόνα.1.1 Οι ιδιότητες του αρσενικού (www.britannica.com).

Στον περιοδικό πίνακα το αρσενικό βρίσκεται στην ομάδα του αζώτου (15^η ομάδα) (εικόνα 1.2) και είναι σχετικά άγευστο και άοσμο, ενώ αυτές είναι και οι ιδιότητες που το καθιστούν δύσκολο στην ανίχνευση. Κατατάσσεται στον κατάλογο της Αμερικανικής Επιτροπής Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) στις εξαιρετικά επικίνδυνες χημικές ουσίες και αποτελεί ιδιαίτερα τοξικό ιχνοστοιχείο για τα ζώα και τα φυτά.

Periodic Table of the Elements

Legend:

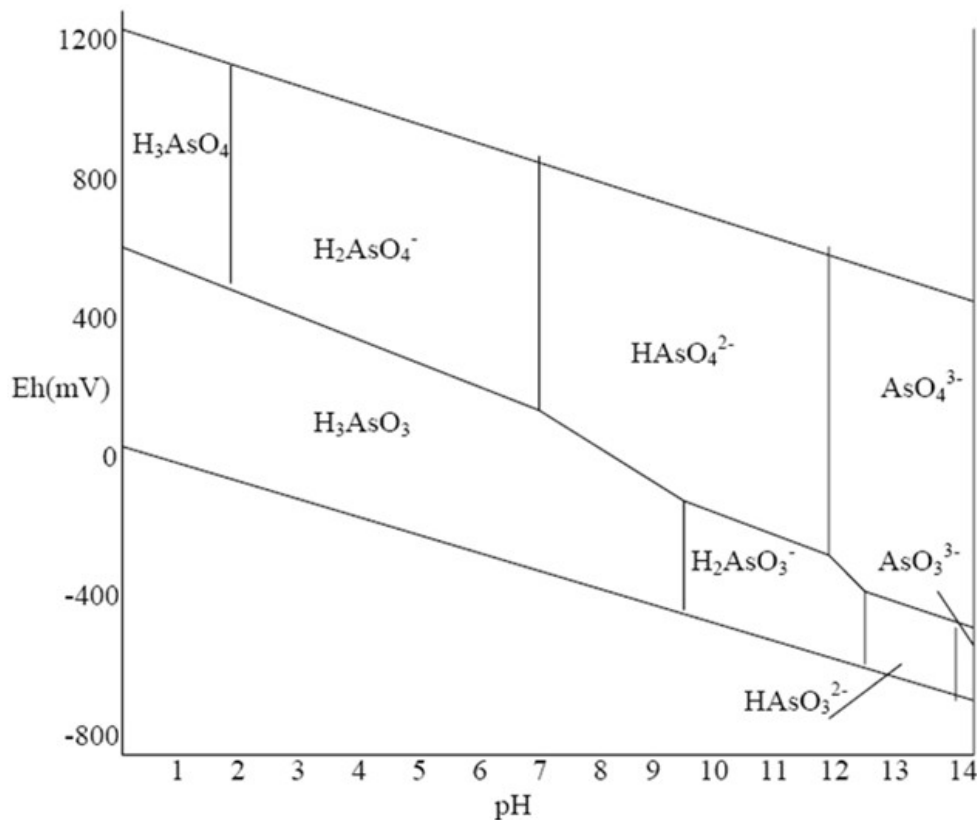
- State of matter (color of name):** GAS (blue), LIQUID (green), SOLID (red), UNKNOWN (grey).
- Subcategory in the metal-metalloid trend (color of background):**
 - Alkali metals (red)
 - Alkaline earth metals (orange)
 - Transition metals (yellow)
 - Lanthanides (light blue)
 - Actinides (light green)
 - Post-transition metals (light yellow)
 - Reactive nonmetals (light green)
 - Noble gases (pink)
- Unknown chemical properties:** (grey background)

Εικόνα 1.2 Ο Περιοδικός Πίνακας των στοιχείων έως το 2019 (www.uwm.com).

Το αρσενικό, όπως προαναφέρθηκε, εμφανίζεται τόσο στις οργανικές, όσο και στις ανόργανες ενώσεις. Οι κύριες οργανικές μορφές του αρσενικού βρίσκονται σε εντομοκτόνα ως Na_3AsO_3 , $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ και $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$, ενώ στις ανόργανες ενώσεις το συναντάμε ως As(III) και As(IV) . Η κυριότερη μορφή του αρσενικού στο νερό είναι το αρσενικόδες AsO_3^- ιόν του τρισθενούς αρσενικού και το αρσενικό ιόν AsO_5^- ιόν του πεντασθενούς αρσενικού (Ferguson & Garvis, 1972; Μήτρακας κ.ά., 2002).

Το αρσενικό στον ξηρό αέρα είναι σταθερό, ενώ στον υγρό καλύπτεται από ένα μαύρο οξειδίο. Το ελεύθερο στοιχείο του δεν επηρεάζεται από το νερό ή τις βάσεις, αλλά μπορεί να οξειδωθεί από το νιτρικό οξύ.

Ανάλογα με τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες και το pH στο περιβάλλον που βρίσκεται το αρσενικό επικρατεί σε διάφορες μορφές του. Οι κυριότερες φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1 Οι κυριότερες μορφές των αρσενικών και αρσενικών ανάλογα με τις οξειδο-αναγωγικές συνθήκες και με το pH (Smedley & Kinniburgh, 2002).

1.3 Το αρσενικό ως ορυκτό

Τα κύρια χαρακτηριστικά του αρσενικού είναι :

- Είναι μεταλλοειδές. Ανήκει στα βαρέα μέταλλα και βρίσκεται σε πολλές μορφές, η πιο κοινή για την βιομηχανία είναι η γκρίζα μεταλλική μορφή. Σε αυτή τη μορφή το αρσενικό είναι εύθρυπτο, οξειδώνεται επιφανειακά και καίγεται στον αέρα.
- Κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα κρυστάλλωσης.
- Είναι τοξικό. Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν ως ποντικοφάρμακο (As_2O_3) και σε διάφορα άλλα δηλητήρια.
- Έχει ατομική ακτίνα 1,33Å και η ακτίνα του ιόντος του είναι 1,2Å
- Έχει ατομικό όγκο 13,1 cm³/mol
- Έχει θερμότητα εξάτμισης 34.760 KJ/mol, θερμοκρασία τήξης 788°C και βρασμού 630°C στις 25 ατμόσφαιρες.

(Μήτρκας κ.ά., 2008).

Η περιεκτικότητα του αρσενικού στον φλοιό της Γης είναι 5g/t και στη φύση φθάνει τα 4 άτομα ανά 1e ατόμων πυριτίου. Πολύ μικρό ποσοστό του βρίσκεται σε καθαρή φυσική κατάσταση (αυτοφύες). Συνήθως βρίσκεται σε ενώσεις σε διάφορα ορυκτά (Εικόνα 1.3) και σπάνια ως αυτοφύες σε καθαρή μορφή (Εικόνα 1.4). Τα κυριότερα ορυκτά είναι θειούχα, αρσενικούχα, και αρσενικά όπως:

- αρσеноπυρίτης
- αρσενιοσιδηρίτης (ένυδρο)
- αρσενολαμπρίτης
- λευκοπυρίτης
- σανδαράχη (ερυθρά και κίτρινη)
- εναργίτης



Εικόνα 1.3 α) αρσеноπυρίτης β) σανδαράχη (ερυθρά) γ) σανδαράχη (κίτρινη)
δ) εναργίτης (Mindat.org)



Εικόνα 1.4 Αρσενικό υπό μορφή σκόνης (www-tc.pbs.org).

Η ετήσια κατανάλωση του μεταλλικού αρσενικού παγκοσμίως είναι σχετικά μικρή, περίπου 500 τόνοι. Παγκοσμίως παράγονται τον χρόνο περίπου 59.000 τόνοι αρσενικού (κυρίως στη μορφή As_2O_3). Η μεγαλύτερη κατανάλωση και παραγωγή γίνεται από τη Σουηδία. Άλλες σημαντικές χώρες παραγωγής είναι η Κίνα, το Μαρόκο, η Χιλή, το Μεξικό, το Περού και η Ρωσία.

Χρησιμοποιείται ευρέως από τη βιομηχανία κυρίως το μεταλλικό αρσενικό (Εικόνα 1.5) στην ενίσχυση κραμάτων χαλκού και ιδιαίτερα μολύβδου, όπως στην παραγωγή μολύβδινων σφαιρών, σε μολύβδινους τριβείς καθώς και σε μπαταρίες και περικαλύμματα καλωδίων στις μπαταρίες αυτοκινήτων καθώς και στην υαλουργία για κατασκευή φακών και για αποχρωματισμό γυαλιών. Σε μεγάλη καθαρότητα χρησιμοποιείται σε προσμίξεις σε ημιαγωγικές ηλεκτρικές συσκευές, σε διόδους λέιζερ και σε τρανζίστορ. Ως (As_2O_3) χρησιμοποιείται η τοξικότητα του στην παραγωγή εντομοκτόνων, παρασιτοκτόνων, ζιζανιοκτόνων και συντηρητικά ξυλείας, αν και τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια μείωσής τους (Sabina et al, 2005).

Παρόλο που το αρσενικό είναι τοξικό και έχει περάσει στην κοινή γνώμη ως δηλητήριο, σε μικρές ποσότητες ιχνοστοιχείου είναι απαραίτητο διατροφικά για διάφορους οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου. Επιπλέον υπάρχουν ορισμένα είδη βακτηριδίων που χρησιμοποιούν τις ενώσεις του αρσενικού ως αναπνευστικούς μεταβολιστές.



Εικόνα 1.5 Μεταλλικόγκρίζοαρσενικό.

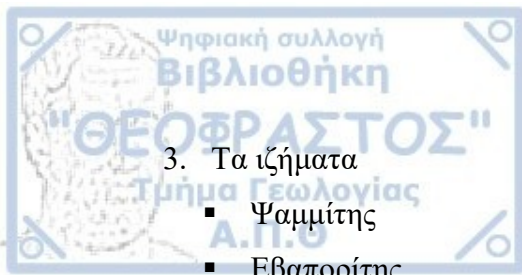
Το αρσενικό κατατάσσεται 20^ο στοιχείο στο φλοιό της γης, 14^ο στη θάλασσα και 12^ο στο ανθρώπινο σώμα. Η συγκέντρωση του στα ύδατα είναι είτε ανθρωπογενής είτε φυσική.

Συγκεντρωτικά, οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές αρσενικού είναι:

1. Καύση ορυκτών καυσίμων.
2. Επεξεργασία και κατεργασία μετάλλων που περιέχουν αρσενικό.
3. Βιομηχανικά απόβλητα.
4. Χρήση παρασιτοκτόνων/εντομοκτόνων
5. Χρήση φυτοφαρμάκων/λιπασμάτων

Ενώ οι κύριες φυσικές πηγές είναι :

1. Το έδαφος
 - Σε μορφή AlAsO_4 , FeAsO_4 σε όξινα εδάφη
 - Σε μορφή Ca_3AsO_4 σε αλκαλικά
2. Τα ορυκτά
 - Αυτοφύες αρσενικό (As)
 - Αρσеноπυρίτης (FeAsS)
 - Κίτρινη Σανδαράχη (As_2S_3)
 - Κόκκινη Σανδαράχη (AsS)
 - Εναργίτης (Cu_3AsS_4)
 - Νικολίτης (NiAs)
 - Σμαλτίτης (CoAs_2)
 - Σαφλορίτης ($((\text{Co},\text{Fe})\text{As}_2)$)
 - Ραμμελσβεργίτης (NiAs_2)



3. Τα ιζήματα
 - Ψαμμίτης
 - Εβαπορίτης

4. Τα ηφαίστεια
5. Τα γεωθερμικά πεδία

1.4 Ιστορική αναδρομή

Το αρσενικό, πριν ακόμα αναγνωριστεί ως χημικό στοιχείο, ήταν γνωστό για τις ενώσεις που δημιουργεί. Ο Αριστοτέλης, από τον 4^ο αιώνα είχε παρατηρήσει το σουλφίδιο του αρσενικού που είχε ονομάσει «Σανδαράχη» και που πιθανότατα είναι το σημερινό ορυκτό «Κόκκινη Σανδαράχη».

Αργότερα, ο Διοσκουρίδης και ο Πλίνιος ο πρεσβύτερος αναφέρουν τον 1^ο αιώνα μ.Χ. μια χρυσίζουσα ουσία, η οποία σήμερα θεωρείται ότι πρόκειται για την κίτρινη σανδαράχη (As_2S_3).

Τον 11^ο αιώνα τρία είδη αρσενικού έχουν αναγνωριστεί: το λευκό (As_4O_6), το κίτρινο (As_2S_3) και το κόκκινο (As_4S_4).

Το αρσενικό ως ξεχωριστό χημικό στοιχείο πιθανότατα παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τον Αλβέρτο τον Μέγα το 13^ο αιώνα, όταν αυτός σημείωσε την εμφάνιση μιας μεταλλοειδούς ουσίας, που παράγεται όταν θερμανθεί τριθειούχο αρσενικό με σαπούνι. Οι ερευνητές το κατέταξαν αργότερα στα ημιμέταλλα.

Η πρώτη ξεκάθαρη αναφορά ως καθαρό στοιχείο έγινε από το 1649 μ.Χ. από τον Γερμανό φαρμακοποιό Johann Schroeder, ο οποίος παρασκεύασε αρσενικό θερμαίνοντας τα οξείδιά του με ξυλάνθρακα.

Αργότερα, ένας Γάλλος φυσικοχημικός, ο Nicolas Lémery, παρατήρησε τον σχηματισμό του αρσενικού όταν θέρμανε ένα μίγμα οξειδίου, σαπουνιού και καλίου.

Ο Α. Μπραντ, το 1733 μ.Χ., απέδειξε πως το λευκό παρατηρούμενο αρσενικό, στη πραγματικότητα είναι οξείδιο του αρσενικού.

Το 1817 μ.Χ., ο Γιονς Γιάκομπ Μπερτσέλιους, προσδιόρισε τις σχέσεις βάρους του αρσενικού ως προς τα άλλα στοιχεία.

Από τον 18^ο αιώνα, το αρσενικό είχε αναγνωριστεί ως ξεχωριστό στοιχείο και σήμερα χαρακτηρίζεται ως μεταλλοειδές (Κατσογιάννης, 2002; Bentleyetal, 2002).

Το αρσενικό αναφερόταν πολύ συχνά κατά το παρελθόν, κυρίως λόγω της δηλητηριώδους δράσης του. Βρίσκεται σε αφθονία στο περιβάλλον και χρησιμοποιούνταν συχνά από τη βιομηχανία κατά τον 19^ο αιώνα ως βασική χρωστική ουσία. Ενώ είναι δηλητήριο, σε πολύ μικρή ποσότητα λειτουργεί ως τονωτικό ή φάρμακο, κάτι που το έκανε γνωστό κατά την αρχαιότητα αλλά και την σημερινή εποχή, όπου χρησιμοποιείται συχνά για το παράνομο ντοπάρισμα αλόγων στις ιπποδρομίες. Η χρόνια χρήση του ή κατανάλωση του σε μεγάλες ποσότητες προκαλεί δηλητηρίαση, οξεία ασθένεια και θάνατο, κάτι που το έκανε ιδιαίτερα γνωστό στους δολοφόνους των προηγούμενων αιώνων και αργότερα το ανέφεραν ως «σκόνη κληρονομιάς», λόγω της συχνής χρήσης τους από πολλούς δολοφόνους για να σκοτώσουν συγγενείς και να κληρονομήσουν περιουσίες. Ο λόγος της αυξημένης χρήσης του είναι ότι το τριοξείδιο του αρσενικού είναι άγευστο και τα συμπτώματα από τη δηλητηρίαση έμοιαζαν με αυτά της τροφικής δηλητηρίασης και της χολέρας, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να το αναγνωρίσουν συνήθως οι γιατροί.

Παρόλα αυτά χρησιμοποιούνταν από την Ιατρική κατά την αρχαιότητα, καθώς σε μικρές ποσότητες δρα ως διεγερτικό του μεταβολισμού (www.mixanitouxronou.gr).

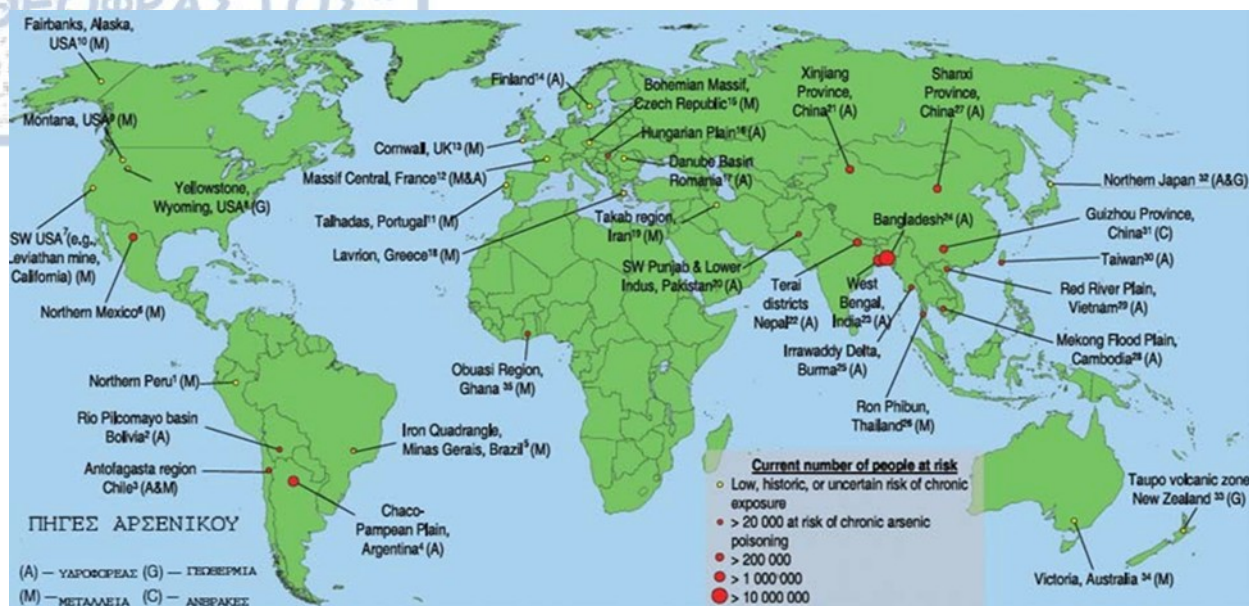
Κεφάλαιο2: Εμφανίσεις του αρσενικού στη Ελλάδα και τον κόσμο

2.1 Εμφανίσεις του αρσενικού στον κόσμο

Η συγκέντρωση του αρσενικού στο νερό είναι ένα παγκόσμιο πρόβλημα, παρόλα αυτά η ανάλυση της συγκέντρωσης του αρσενικού στο πόσιμο νερό εφαρμόζεται εκτεταμένα τις τελευταίες δύο δεκαετίες (Εικόνα 2.1, 2.2). Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO: World Health Organization) έχει θέσει ως μέγιστο πόσιμο ποσοστό συγκέντρωσης του αρσενικού στο νερό τα $10\mu\text{g/L}$ και αυτή η τιμή έχει υιοθετηθεί ιδιαίτερα στην Ευρώπη, την Αμερική, την Ιαπωνία και σε πολλά ακόμα κράτη, ενώ σε άλλα επικρατεί ακόμα το προηγούμενο όριο του WHO των $50\mu\text{g/L}$ λόγω διαφόρων οικονομικών προβλημάτων και περιορισμών στις αναλυτικές μετρήσεις τέτοιων συγκεντρώσεων (Smedley & Kinniburgh, 2002).



Εικόνα 2.1 Περιοχές επηρεασμένες από την παρουσία του αρσενικού (Smedley & Kinniburgh, 2002).



Εικόνα 2.2 Οι εμφανίσεις του αρσενικού σε υδροφόρους ανά τον κόσμο (www.iupac.org).

Η αύξηση στην συγκέντρωση του αρσενικού δημιουργήθηκε κατά κύριο λόγο εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, παρά από φυσικά αίτια.

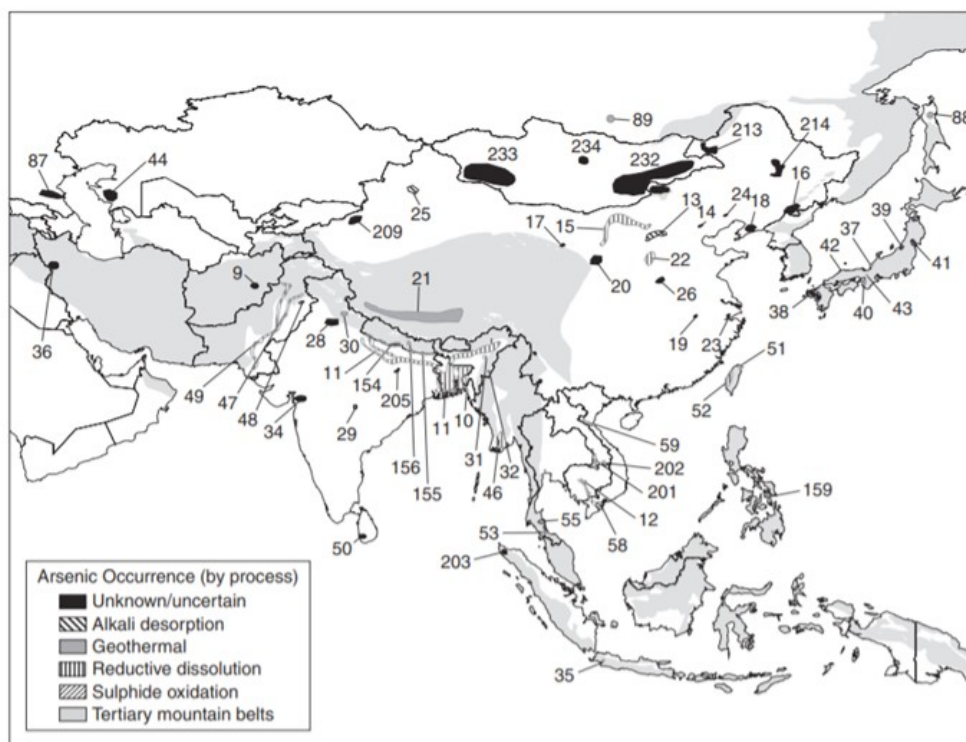
Οι χώρες με την μεγαλύτερη συγκέντρωση αρσενικού σύμφωνα με τον WHO είναι το Μπαγκλαντές, η Ινδία, η Χιλή, οι Η.Π.Α. και διάφορα άλλα μέρη ανά τον κόσμο. Στον παρακάτω πίνακα βλέπουμε τις σημαντικότερες χώρες και τη συγκέντρωση του αρσενικού στα υπόγεια ύδατά τους (Πίνακας 2.1).

Πίνακας 2.1 Τα επίπεδα του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα επιλεγμένων χωρών (Whitacre, 2008).

Τοποθεσία	Καταγραφόμενη συγκέντρωση αρσενικού (μg/L)
Νέα Σκωτία, Καναδάς	50
Καλιφόρνια, Ρουμανία, Νέα Ζηλανδία	40-1300
Ιαπωνία	1700
Κόρδοβα, Αργεντινή	3400
Ταϊβάν, Κίνα	1800
Μπαγκλαντές	300
ΗΠΑ οικιακές πηγές νερού	<10 (99%)

2.1.1 Το αρσενικό στην Ασία

Σε σύγκριση με τον υπόλοιπο κόσμο, στην Ασία σημειώνεται η μεγαλύτερη επίδραση στους ανθρώπους από το δηλητηριώδες As. Περίπου περισσότεροι από 100 εκατομμύρια άνθρωποι πίνουν νερό που περιέχει περισσότερο από 10 ppb αρσενικού. Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 2.3) βλέπουμε τις κυριότερες πηγές στην Ασία, από όπου προέρχεται και η μεγάλη συγκέντρωση του αρσενικού στα ύδατα (Ravenscroftetal, 2011).



Εικόνα 2.3 Οι κύριες πηγές αρσενικού στην Ασία (Ravenscroftetal, 2011).

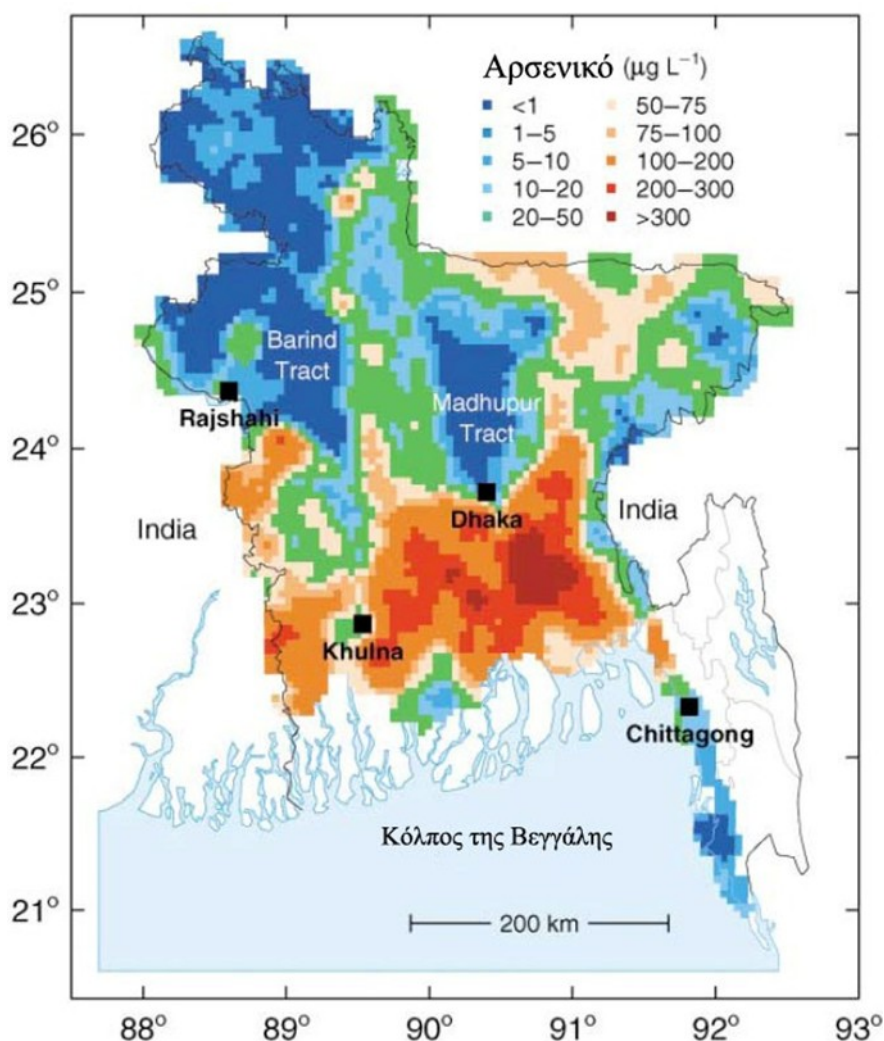
Όπως παρατηρούμε και στην εικόνα οι υψηλές εμφανίσεις αρσενικού στην Ασία οφείλονται κυρίως σε φυσικά αίτια και οι κύριες περιοχές μόλυνσης είναι το Μπαγκλαντές, η Κίνα, η Ινδία, το Βιετνάμ και η Ταιβάν.

Ο βασικός λόγος της υψηλής συγκέντρωσης του αρσενικού στα υδροφόρα στρώματα των παραπάνω περιοχών είναι οι ισχυρά αναγωγικές συνθήκες που επικρατούν. Σε τέτοιες συνθήκες το As συνυπάρχει με τα στοιχεία του σιδήρου, του μαγγανίου, καθώς και με νιτρικά ιόντα.

Τα υδροφόρα στρώματα που εμφανίζουν τέτοια χαρακτηριστικά είναι κυρίως στρώματα του Ολοκαίνου και Τεταρτογενούς.

Μπαγκλαντές

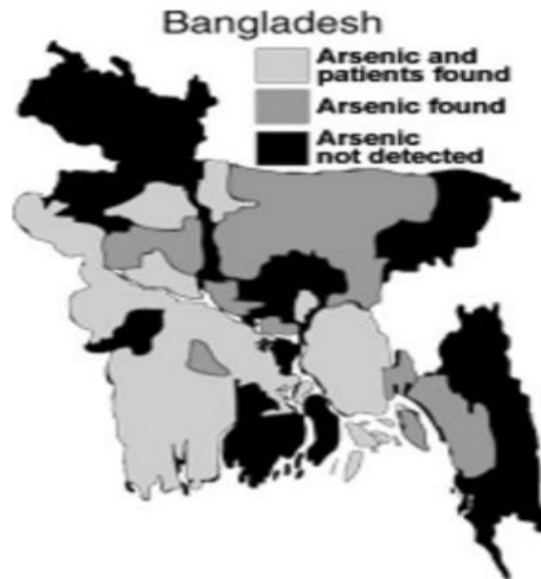
Το Μπαγκλαντές είναι μια από τις χώρες με το μεγαλύτερο πρόβλημα συγκέντρωσης αρσενικού σύμφωνα με τον WHO. Οι πηγές του αρσενικού στην λεκάνη απορροής του κόλπου της Βεγγάλης μπορούν να μεταφέρουν αρσενούχα ιζήματα στα Δέλτα της Βεγγάλης (Εικόνα 2.4). Αυτά τα ιζήματα μεταφέρονται από τα ποτάμια Γκανκά και Βραχμαπούτρα από τα βουνά των Ιμαλαίων για εκατομμύρια χρόνια (McArthur et al., 2001).



Εικόνα 2.4 Ο κόλπος της Βεγγάλης με τις συγκεντρώσεις αρσενικού (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Οι αρνητικές συνέπειες της συγκέντρωσης του αρσενικού είναι σημαντικές με περίπου 40 εκατομμύρια ανθρώπους να έχουν εκτεθεί σε υψηλά επίπεδα τοξικότητας. Από τις 64

περιοχές του Μπαγκλαντές στις 59 έχουν αναφερθεί μη ασφαλή επίπεδα αρσενικού στα υπόγεια ύδατα (Εικόνα 2.5) (Whitacre, 2008).

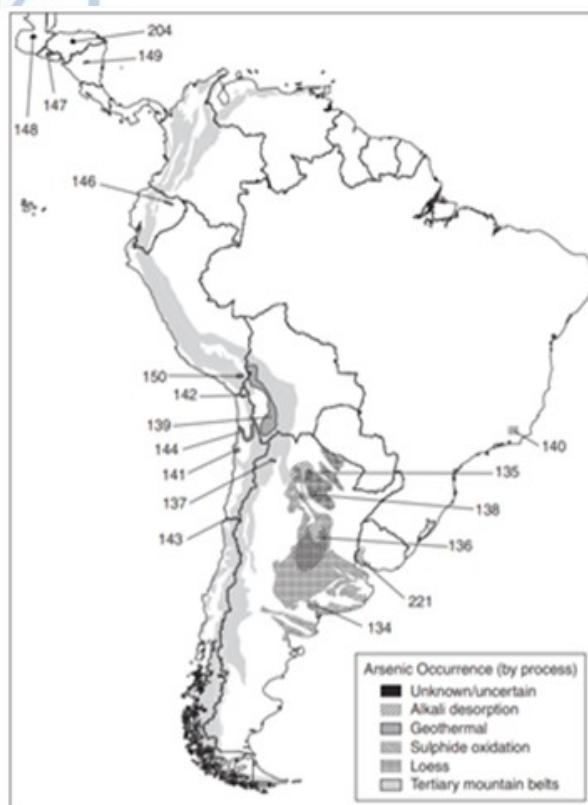


Εικόνα 2.5 Χάρτης συγκέντρωσης αρσενικού στο Μπαγκλαντές (Whitacre, 2008).

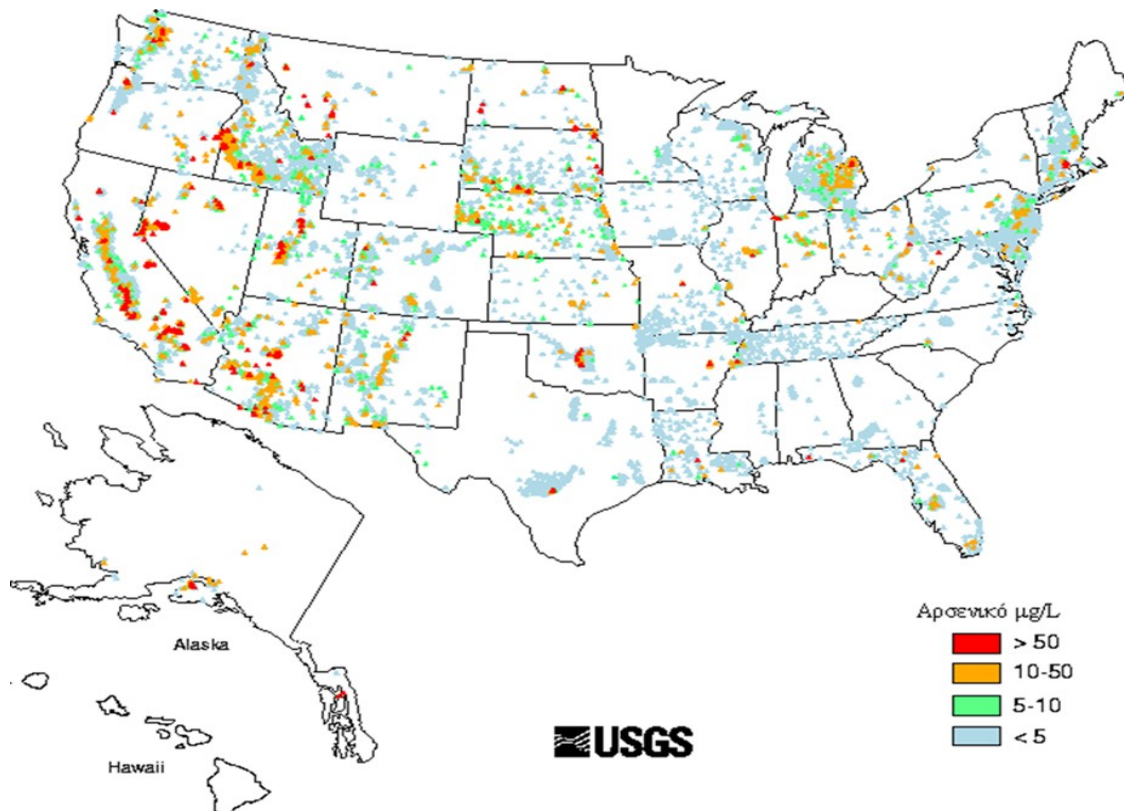
2.1.2 Το αρσενικό στην Αμερική

Το μεγαλύτερο πρόβλημα αρσενικού σημειώνεται στην Βόρεια Αμερική και οι κύριες πηγές του είναι 4: Τα υψηλά ηφαιστειακά βουνά των Άνδεων, όπου τα γεωθερμικά υπόγεια νερά μεταφέρονται με τα ποτάμια και αποθέτονται στις ακτές της Χιλής, η τροπική λεκάνη απορροής του Αμαζονίου, οι άνυδρες παράκτιες πεδιάδες του Ειρηνικού και οι ημι-άνυδρες παράκτιες πεδιάδες Chaco-Pampean στην Αργεντινή (Εικόνα 2.6). Η δυτική πλευρά της Βόρειας Αμερικής είναι πλούσια σε αρσενικό εξαιτίας της ηφαιστειακής δραστηριότητας ή λόγω της μεταφοράς των ηφαιστειακών υλικών σε αλλουβιακές και αιολικές αποθέσεις (Whitacre, 2008).

Στις Η.Π.Α. υπάρχουν περιοχές όπου έχουν εντοπιστεί με υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού. Η προέλευση του είναι κυρίως από φυσικά αίτια όπως γεωθερμικά πεδία αλλά και εξαιτίας της μεταλλευτικής δραστηριότητας (Εικόνα 2.7) (Smedley & Kinniburgh, 2002).



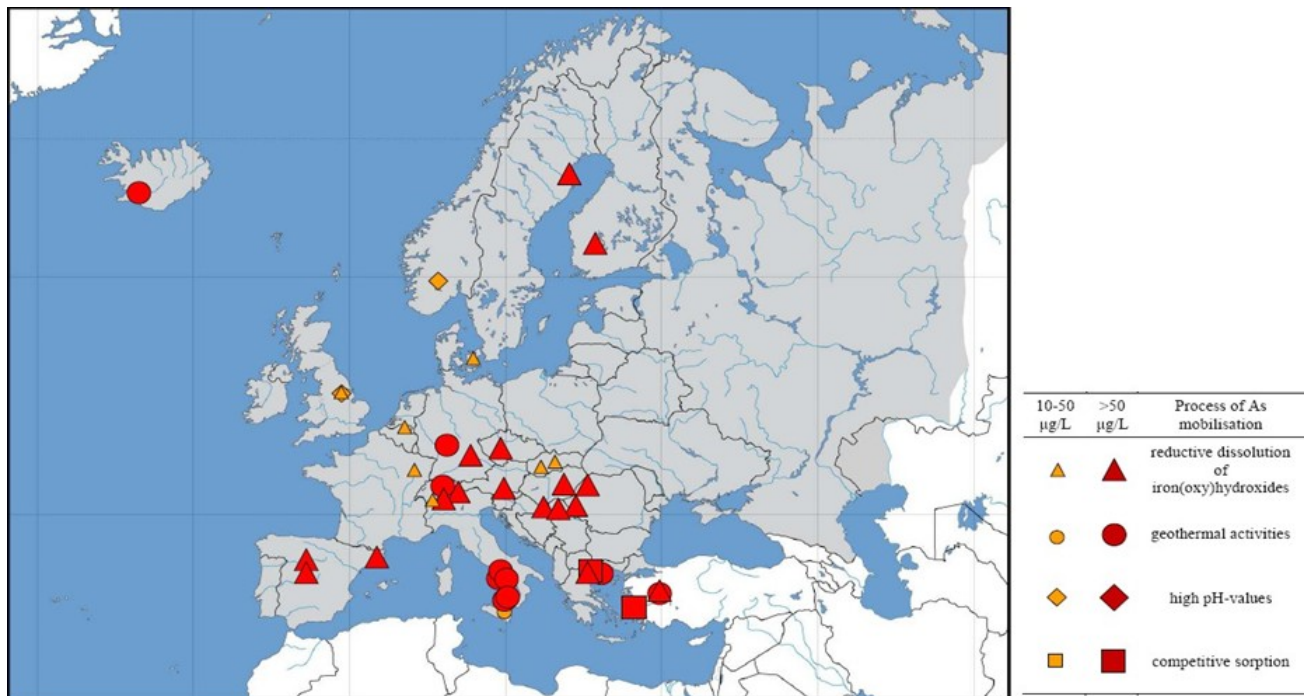
Εικόνα 2.6 Οι βασικές πηγές συγκέντρωσης αρσενικού στην Βόρεια Αμερική (Whitacre, 2008).



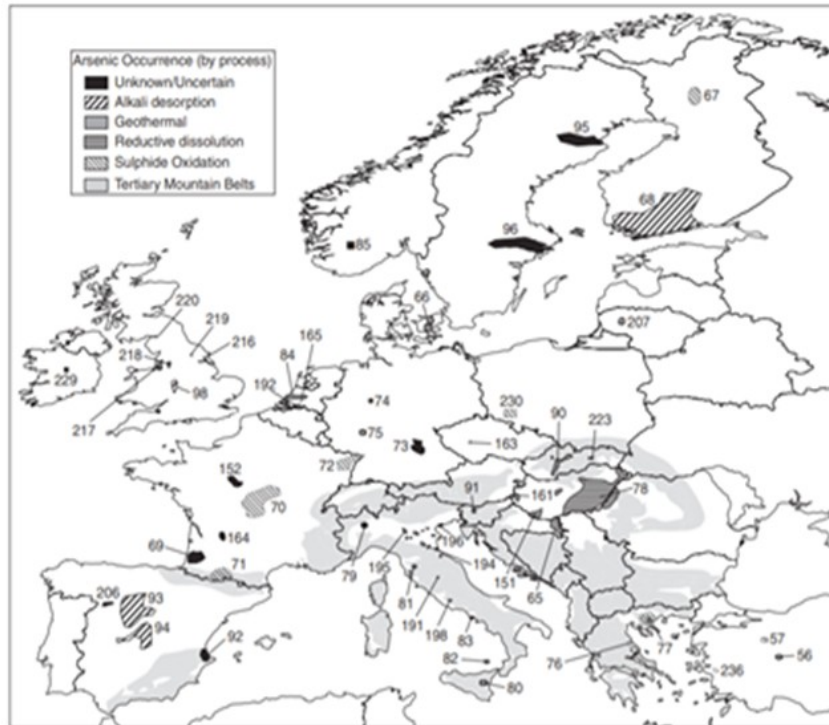
Εικόνα 2.7 Οι συγκεντρώσεις αρσενικού στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής (www.water-research.net).

2.1.3 Το αρσενικό στην Ευρώπη

Η μεταφορά του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ευρώπης είναι περίπλοκη και δεν ακολουθεί ένα συγκεκριμένο μοτίβο όπως στην Ασία και την Βόρεια Αμερική. Η μεγάλη ποικιλία των ενώσεων του αρσενικού που έχουν αναγνωριστεί στην Ευρώπη πιθανότατα οφείλεται στην εκτεταμένη έρευνα και τα πολυάριθμα τεστ που έχουν γίνει από διάφορους οργανισμούς. Η σημαντικότερη πηγή αρσενικού στην Ευρώπη βρίσκεται ανάμεσα στην Ουγγαρία και τη Ρουμανία. Η συγγική πεδιάδα παρουσιάζει υψηλές τιμές αρσενικού, λόγω των αναγωγικών συνθηκών που επικρατούν, τα ιζήματα της είναι κυρίως αλλουβιακά. Στις παρακάτω εικόνες βλέπουμε μερικές από τις σημαντικότερες περιοχές συγκέντρωσης αρσενικού στην Ευρώπη (Smedley & Kinniburgh, 2002) (Εικόνα 2.8, 2.9).



Εικόνα 2.8 Οι σημαντικότερες συγκεντρώσεις του αρσενικού στην Ευρώπη (Etterlinetal, 2008).



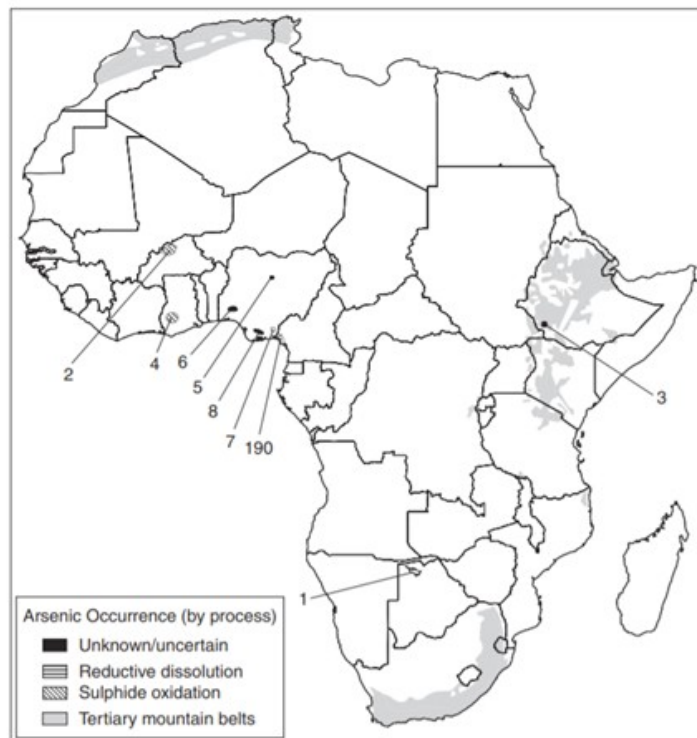
Εικόνα 2.9 Περιοχές αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ευρώπης (Whitacre, 2008).

2.1.4 Το αρσενικό στην Αφρική

Στην Αφρική είναι αξιοσημείωτη η απουσία συγκέντρωσης αρσενικού. Μέχρι σήμερα δεν έχει αναφερθεί καμία σημαντική παρουσία, αλλά αυτό λογικά οφείλεται στην ελάχιστη πληροφορία που έχουμε για τις συγκεντρώσεις του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα των περιοχών της Αφρικής.

Η μοναδική λεπτομερής περιγραφή συγκέντρωσης αρσενικού έρχεται από την Γκάνα, καθώς υπάρχει και μία αναφορά από το 2006 για την Μποτσουάνα, το Καμερούν και την Μπουρκίνα Φάσο.

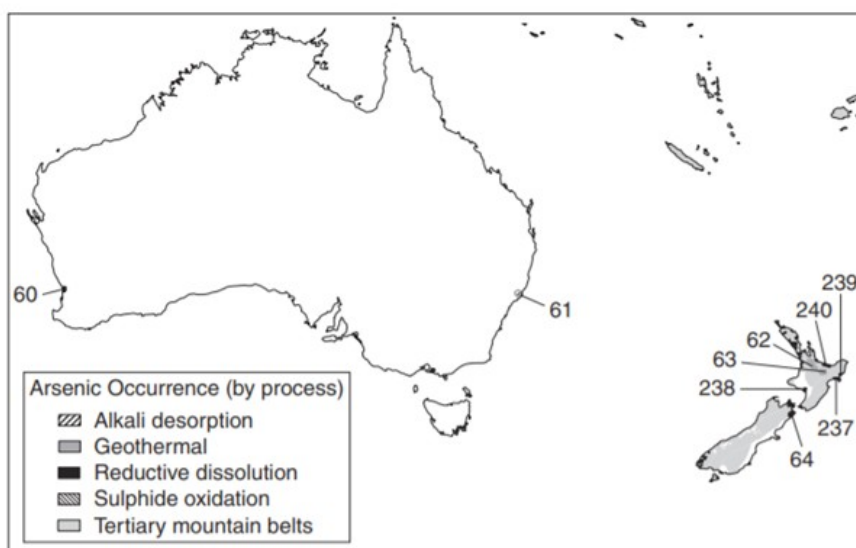
Τυχαίες ανιχνεύσεις αρσενικού έχουν παρατηρηθεί στην Αιθιοπία και στην Ουγκάντα και υπάρχει και μία αντιφατική αναφορά για αρσενικό από την Νιγηρία (Εικόνα 2.10) (Taylor & Howard, 1994).



Εικόνα 2.10 Πηγές αρσενικού στην Αφρική(Whitacre, 2008).

2.1.5 Το αρσενικό στην Αυστραλία

Οι πηγές του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Αυστραλίας φαίνονται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 2.11), παρόλα αυτά δεν έχει καταγραφεί επίσημα καμία επίπτωση στην υγεία των πολιτών της Αυστραλίας (Naidu et al, 2006).



Εικόνα 2.11 Πηγές του αρσενικού στην Αυστραλία.

2.2 Εμφανίσεις του αρσενικού στην Ελλάδα.

2.2.1 Γενικά

Στην Ελλάδα υπάρχουν μερικές περιοχές όπου η συγκέντρωση του αρσενικού είναι μεγαλύτερη από 10 $\mu\text{g/l}$, που είναι η ελάχιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση αρσενικού στο νερό για να θεωρηθεί τοξικό και μη ασφαλές σύμφωνα με τον WHO. Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες έρευνες για τη συγκέντρωση του αρσενικού σε διάφορες περιοχές του Ελλαδικού χώρου. Μερικά από τα πιο αξιόλογα παραδείγματα είναι:

Έρευνα των Φυτιάνου & Χριστοφοριδη (2004) στη Θεσσαλονίκη, η οποία κατέγραψε ότι το 13,5% από τα δείγματα νερού από 52 χωριά είχαν συγκέντρωση αρσενικού μεγαλύτερη του επιτρεπτού ορίου (10 $\mu\text{g/l}$).

Έρευνα που διεξήχθη στην Θεσσαλία έδειξε ότι, σε 26 γεωτρήσεις η μέση συγκέντρωση του αρσενικού ήταν 12 $\mu\text{g/l}$. Υπολογίστηκε ότι περίπου 5000 άνθρωποι στις περιοχές Σωτηρίτσα, Μελιβοία και Άνω Πολυδένδρι έχουν επηρεαστεί από την αυξημένη αυτή συγκέντρωση (Κελεπέρτσης κ.ά, 2006).

Επιπλέον, ενδιαφέρον παρουσιάζει και ο Νομός Χαλκιδικής, με τις περιοχές Τρίγλιας και Πλαγίων να φτάνουν συγκεντρώσεις αρσενικού έως και 50 $\mu\text{g/l}$ κατά τη θερινή περίοδο.

Γενικά στην Ελλάδα, οι έρευνες έχουν καταλήξει ότι περίπου μόνο το 15% των Δήμων υπερβαίνει το όριο των 10 $\mu\text{g/l}$. Μερικά παραδείγματα από τις υπόλοιπες περιοχές που δεν πληρούν το όριο συγκέντρωσης αρσενικού είναι:

- Η περιοχή του Γλυκονερίου – Κρανοβουνίου στο Νομού Ροδόπης.
- Το Δέλτα του ποταμού Νέστου.
- Η περιοχή της Ολυμπιάδας στο Νομού Χαλκιδικής.
- Οι προσχωματικές αποθέσεις των ποταμών Αξιού, Αλιάκμονα και Λουδία στο Νομό Θεσσαλονίκης.

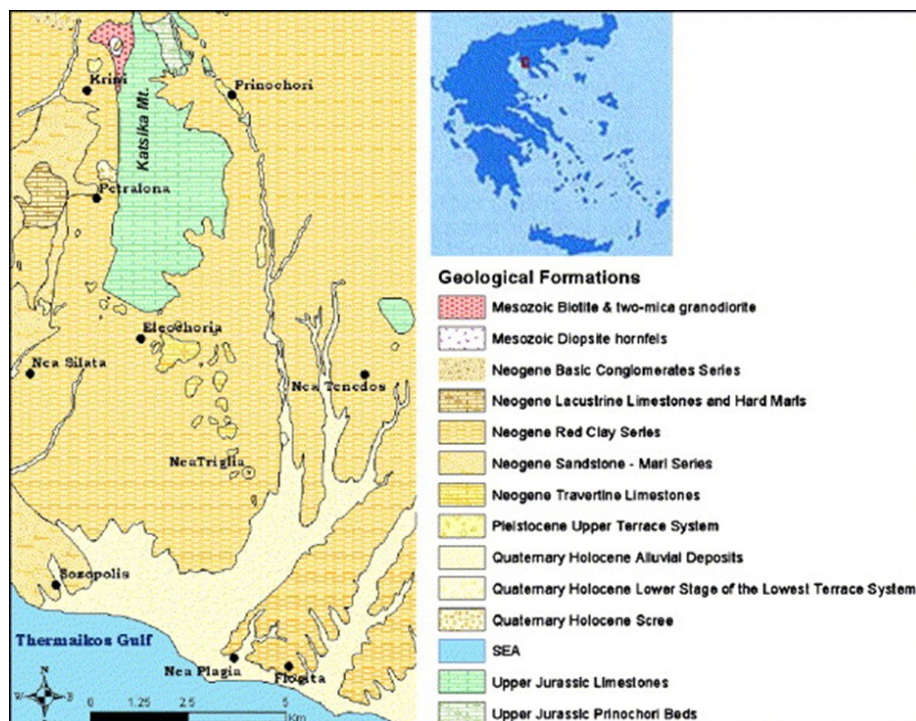
2.2.2 Εμφανίσεις του αρσενικού στο Νομό Χαλκιδικής

Αρκετές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί στην ευρύτερη περιοχή του Νομού Χαλκιδικής προκειμένου να εντοπιστούν οι πηγές του αρσενικού και ο τρόπος μεταφοράς του στα ύδατα. Το αρσενικό σε αυτή την περιοχή παρουσιάζεται σε ένα ευρύ φάσμα από 0,001 mg/l έως και 1.840 mg/l με πολλά δείγματα νερού να ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης αρσενικού 0.010 mg/l.

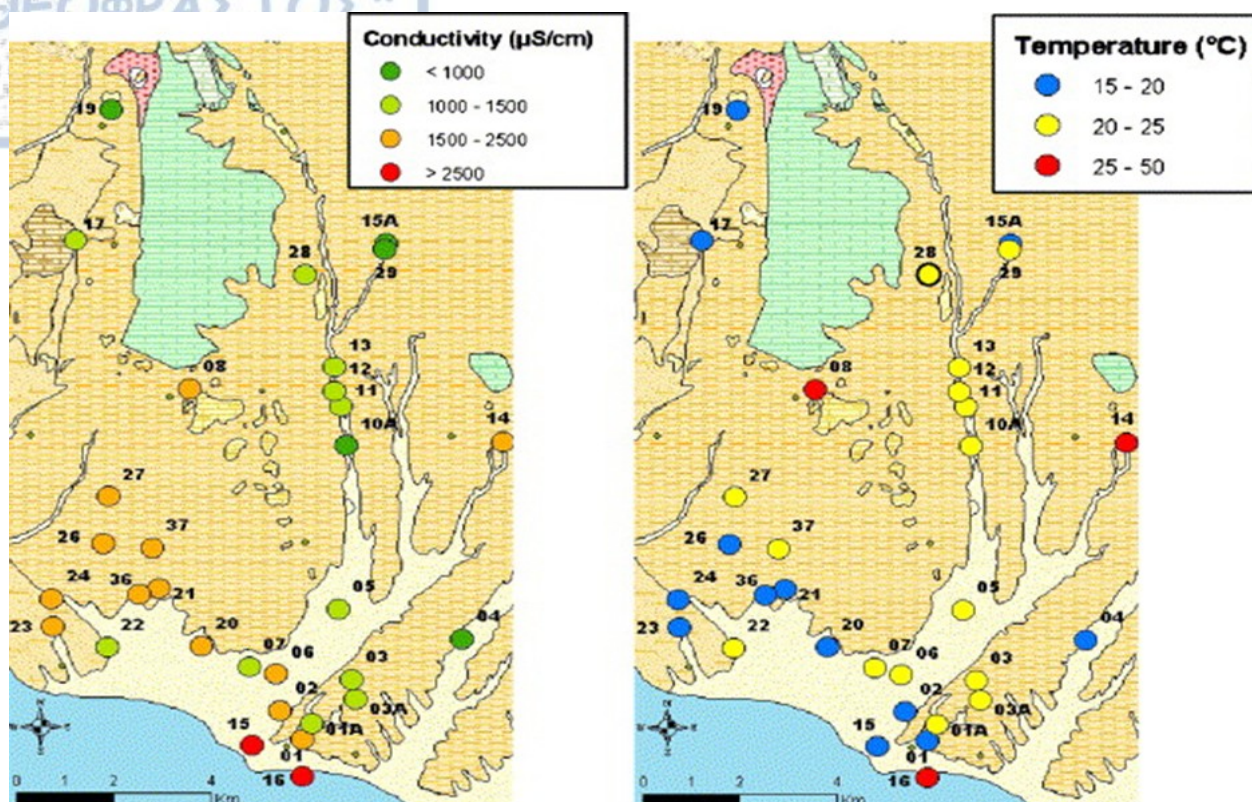
Το αρσενικό συνδέεται άμεσα με κάλιο, διττανθρακικό, βόριο, μαγγάνιο, νάτριο και σίδηρο γεγονός που υποδεικνύει κοινή γεωλογική πηγή αυτών των στοιχείων και συνθήκες που ευνοούν την μεταφορά τους. Στην περιοχή έχουν εντοπιστεί 3 είδη υπογείων υδάτων ανάλογα με τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά:

Υπόγεια ύδατα από γεωθερμικά πεδία με πολύ υψηλή συγκέντρωση σε αρσενικό από 1,6 mg/l έως 1.9 mg/l και υψηλή θερμοκρασία (33-42 °C) (Εικόνα 2.12, 2.13, 2.14).

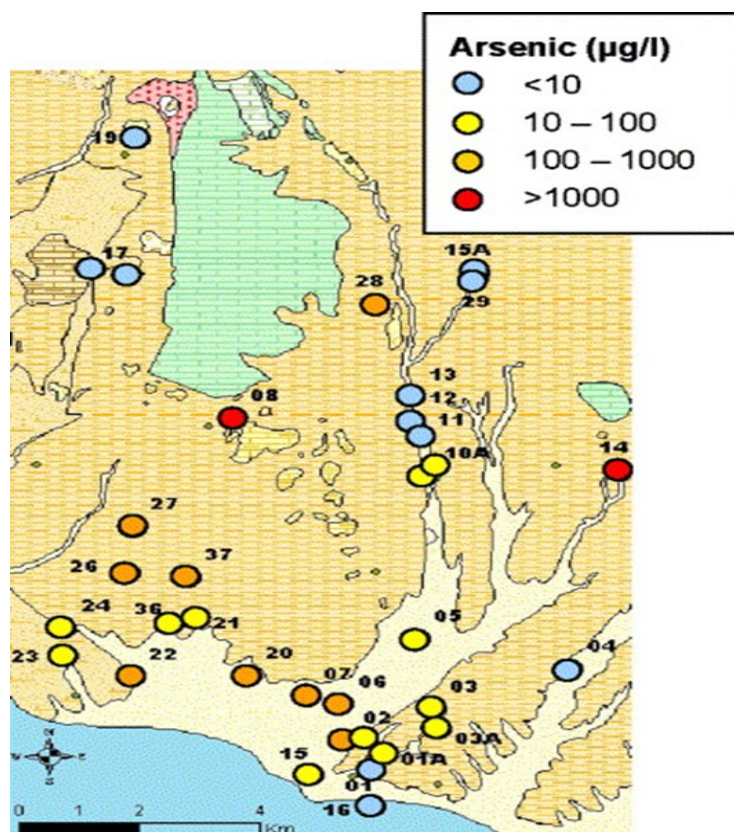
Υπόγεια ύδατα με σχετικά υψηλή συγκέντρωση αρσενικού, μεγαλύτερη από 0,050 mg/l και χαμηλής θερμοκρασίας, τα οποία έχουν σχετικά υψηλή συγκέντρωση σε σίδηρο και μαγγάνιο. Υπόγεια ύδατα με χαμηλή συγκέντρωση αρσενικού που χρησιμοποιούνται ως πόσιμο νερό (Kouras et al., 2007).



2.12 Γεωλογικός χάρτης περιοχής μελέτης των υπόγειων υδάτων στον Νομό Χαλκιδικής (Kouras et al., 2007).



Εικόνα 2.13 Σημεία καταγραφής της αγωγιμότητα και της θερμοκρασία των υπόγειων υδάτων στο Νομού Χαλκιδικής (Kourasetal, 2007).

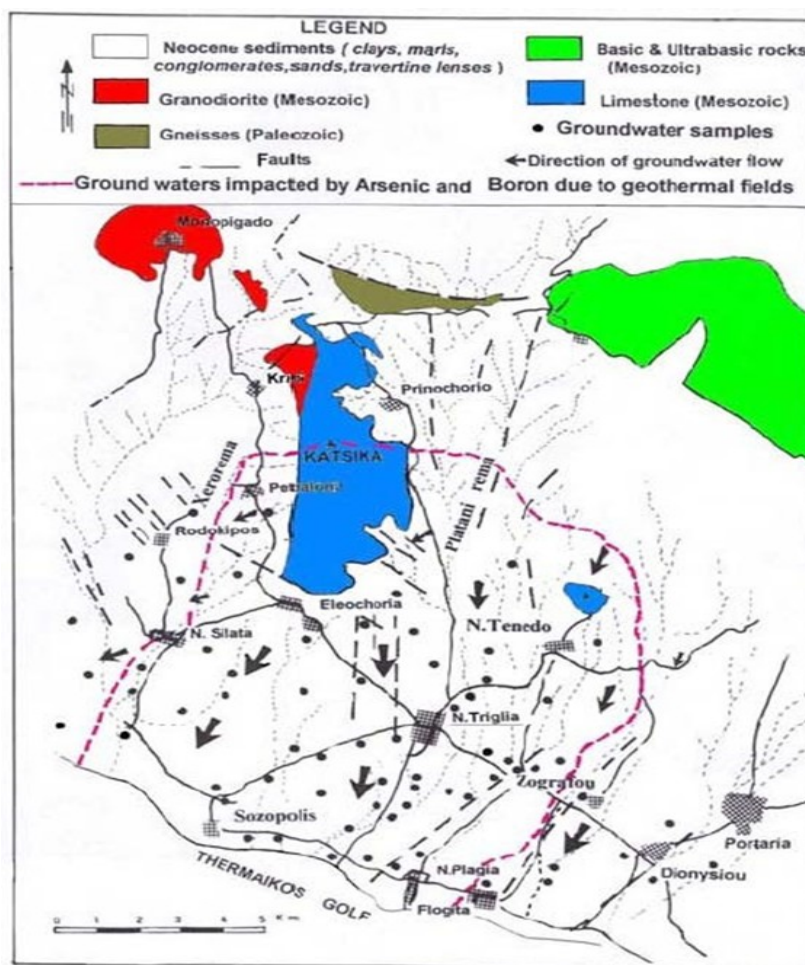


Εικόνα 2.14 Σημεία καταγραφής της συγκέντρωσης του αρσενικού στο Νομό Χαλκιδικής (Kourasetal, 2007).

Υπάρχουν διάφοροι λόγοι της αυξημένης συγκέντρωσης του αρσενικού στην ευρύτερη περιοχή της βορειοανατολικής Χαλκιδικής. Μια πιθανή αιτία είναι η αυξημένη μεταλλευτική δραστηριότητα στις περιοχές Στρατωνίου και Ολυμπιάδας. Άλλη μια σημαντική αιτία είναι η ύπαρξη γεωθερμικών πεδίων όπως αυτό στο όρος Κατσίκια (Εικόνα 2.15).

Υπάρχουν πολλοί επιστήμονες που πιστεύουν ότι η εμφάνιση του αρσενικού στο υπόγειο νερό οφείλεται στις μεταβολές του γεωχημικού περιβάλλοντος εξαιτίας της αυξημένης άρδευσης και της υπερβολικής χρήσης φωσφορικών λιπασμάτων (Smedley, 1995). Επιπλέον με την υπεράντληση γίνεται αύξηση του πάχους της ακόρεστης ζώνης, το άνω μέρος των υδροφόρων στρωμάτων μένει άνυδρο και έτσι απελευθερώνεται αρσενικό και μεταφέρεται στα υπόγειο ύδατα (Athavale, 1995).

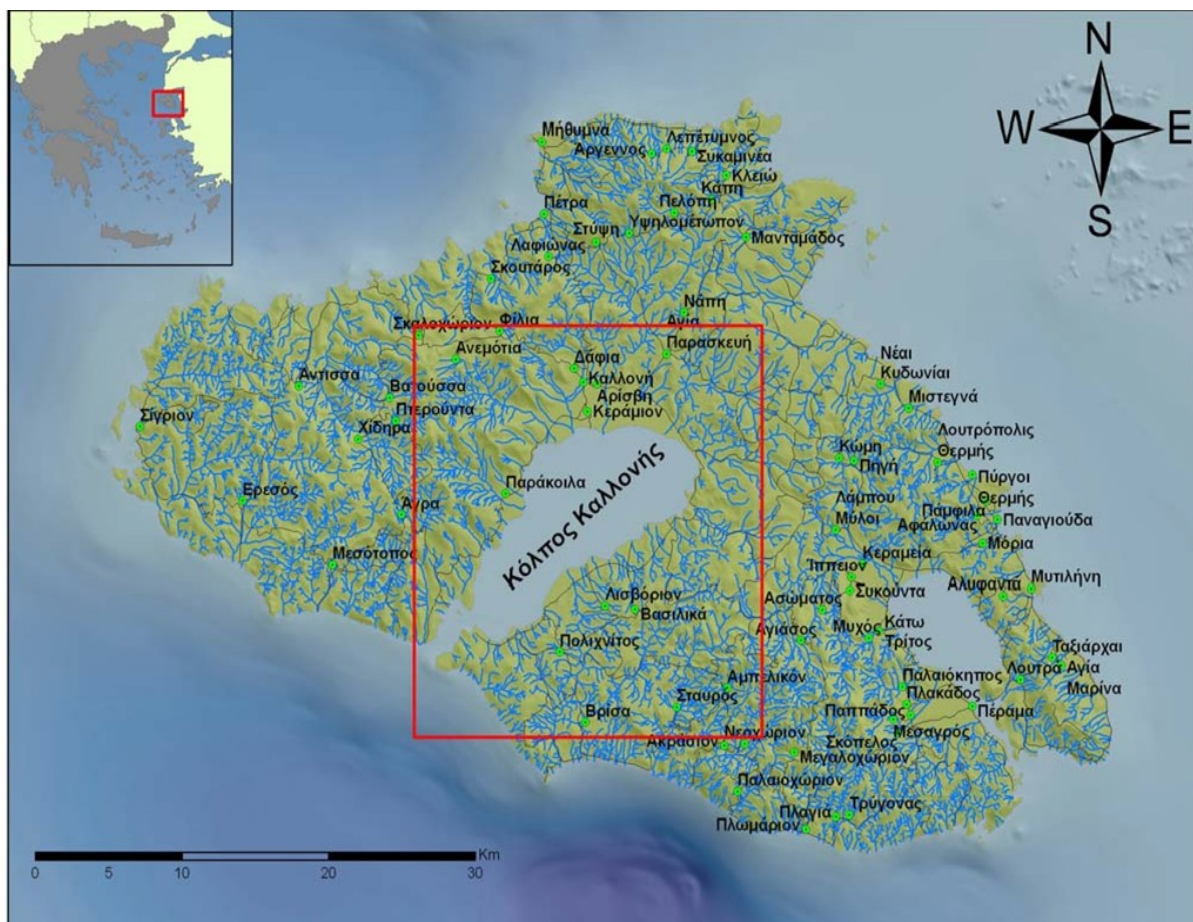
Η Χαλκιδική, γεωλογικά, καλύπτεται από μεταμορφωμένα πετρώματα της Σερβομακεδονικής μάζας, της ζώνης Παιονίας και της Περιοδοπικής. Επιπλέον συναντάμε παλαιογενή, νεογενή και τεταρτογενή ιζήματα τα οποία είναι συμπαγή, ημιχαλαρά και χαλαρά (Βεράνης, 1994).



Εικόνα 2.15 Γεωλογικός χάρτης της ΒΑ Χαλκιδικής (Tyrovolaela et al., 2006).

2.2.3 Εμφανίσεις του αρσενικού στο Νομό Λέσβου

Στο νησί της Λέσβου, η λεκάνη απορροής του κόλπου Καλλονής (Εικόνα 2.16) αποτελείται από ηφαιστειακούς σχηματισμούς στο Βόρειο και Δυτικό τμήμα και από παρουσία μεγάλου αριθμού θερμών εκδηλώσεων υπό μορφή πηγών στην περιοχή Πολύχνιτος και Λισβόριο στο Νότιο και Ανατολικό τμήμα, ενώ η έκταση του γεωθερμικού πεδίου φτάνει τα 10 Km², με θερμοκρασίες σε ορισμένες πηγές να αγγίζουν τους 87 °C. Αυτή η περιοχή είναι η πηγή του αρσενικού στη Λέσβο που εμπλουτίζει τα υπόγεια νερά, τα οποία είναι και η μόνη πηγή πόσιμου νερού στην περιοχή (Aloupi et al., 2009).

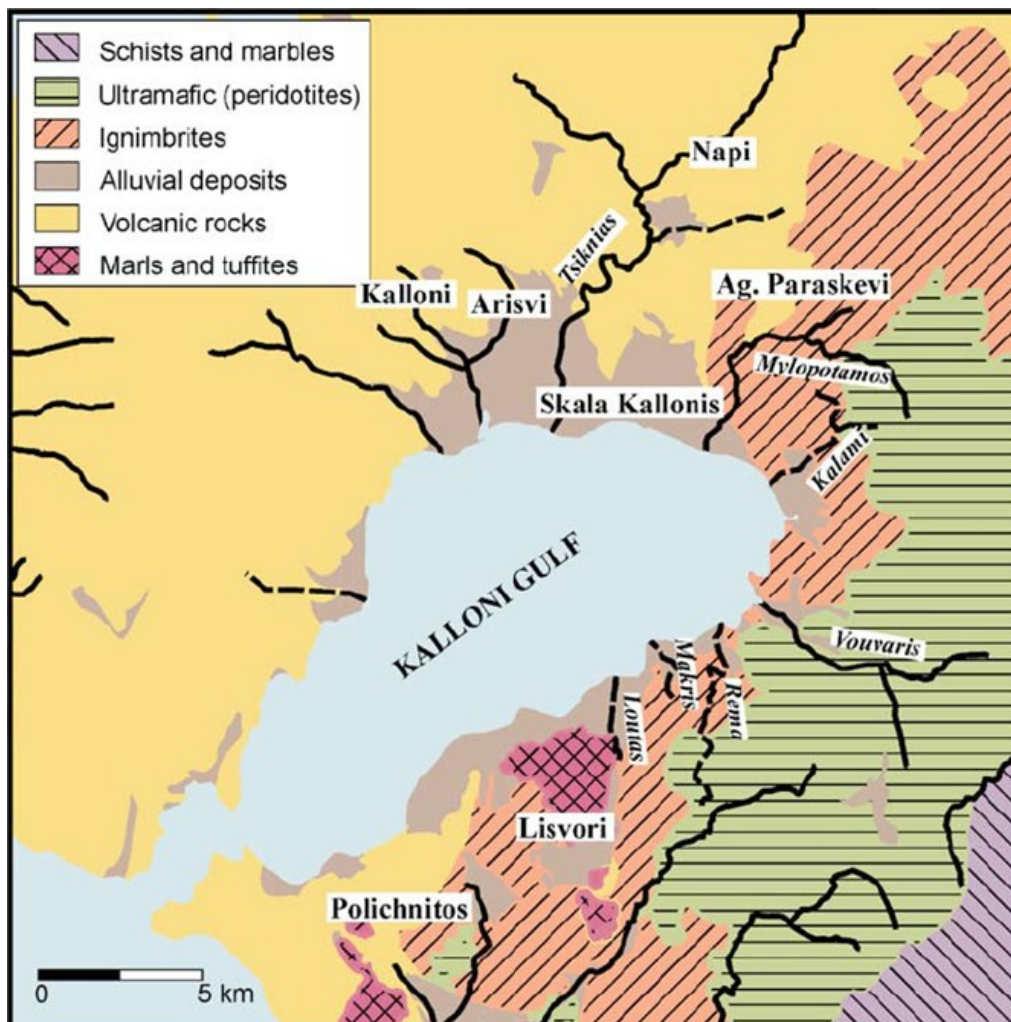


Εικόνα 2.16 Ο κόλπος Καλλονής στο Νομό Λέσβου.

Ο Κόλπος Καλλονής είναι μια ημι-κλειστή από τη θάλασσα λεκάνη στο κέντρο του νησιού της Λέσβου με μία είσοδο στην θάλασσα στο Βόρειο τμήμα. Είναι ο μεγαλύτερος από τους δύο κόλπους που έχει το νησί, του οποίου οι σχηματισμοί και ο προσανατολισμός οφείλονται σε τοπική τεκτονική. Η λεκάνη αποστράγγισης του κόλπου καλύπτει σχεδόν τη μισή επιφάνεια του νησιού, με την έκτασή της να φτάνει τα 110 Km².

Ο κόλπος καλύπτεται από πυκνό υδρολογικό δίκτυο (Novak & Soulakellis, 2000; Gavriiletal, 2002).

Η γεωλογία του κόλπου είναι περίπλοκη (Εικόνα 2.17). Το υπόβαθρο του νησιού αποτελείται κυρίως από Παλαιοζωικούς και Μεσοζωικούς φυλλίτες και σχιστόλιθους με παρεμβολές από ανθρακικά πετρώματα που αποκόπτονται κοντά στην Πολίχνιτο. Το ανατολικό τμήμα αποτελείται από υπερφεμικά οφιολιθικά πετρώματα, κυρίως περιδοτίτες και πυρόξενο-περιδοτίτες με ποικιλία σερπεντινιτών, τα οποία θεωρούνται ως μέρος του Νεολιθικού υποβάθρου. Το Ανατολικό και Βόρειο τμήμα καλύπτεται από νεογενείς ηφαιστειακούς σχηματισμούς πάχους 100 m, κυρίως πυροκλαστικά στρώματα και λάβες από την ηφαιστειακή δραστηριότητα του Άνω Μειόκαινου με Κάτω Πλειόκαινο (Novak & Soulakellis, 2000; Μουντράκης, 1985; Lamera et al., 2001).



Εικόνα 2.17 Η γεωλογία του Κόλπου Καλλονή του Νομού Λέσβου (Aloupi et al., 2009).

2.2.4 Εμφανίσεις του αρσενικού στο Νομό Θεσσαλονίκης

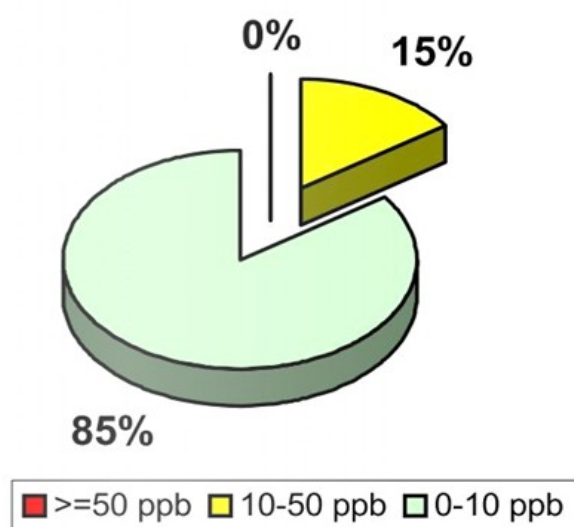
Ο νομός Θεσσαλονίκης περιλαμβάνει υπόγεια ύδατα, ποτάμια και λίμνες που ρυθμίζουν ιδιαίτερα την συνολική κατάσταση της Κεντρικής Μακεδονίας. Εντούτοις, υπάρχουν πολλές περιοχές που παρουσιάζουν σημαντικές συγκεντρώσεις αρσενικού που υπερβαίνουν το όριο των 10 $\mu\text{g/l}$.

Οι κύριες υδροφορίες του νομού εμφανίζονται σε τρεις λεκάνες:

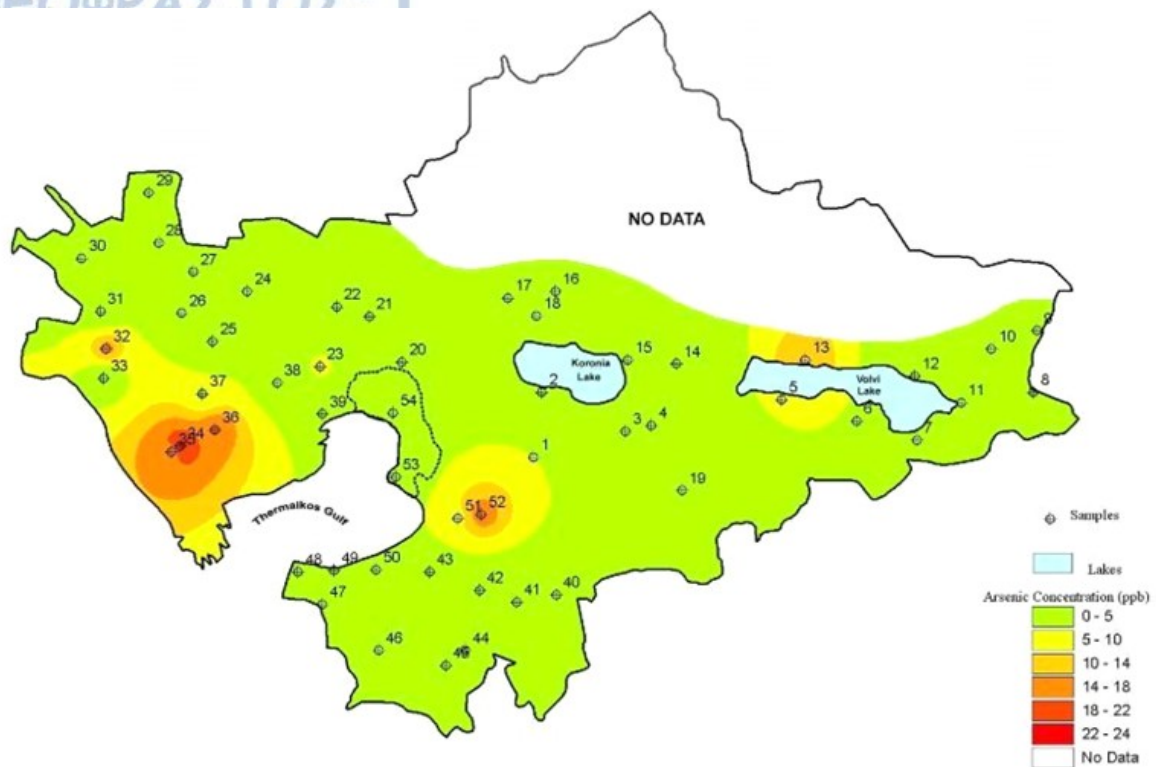
1. Τη λεκάνη των ποταμών Αξιού, Λουδία, και Γαλλικού.
2. Τη λεκάνη της Μυγδονίας με υδροφορείς στις περιοχές Σχολαρίου, Λαγκαδά και Απολλωνίας.
3. Τη λεκάνη του Ανθεμούντα έως την Επανομή.

Συμφώνα με έρευνες που πραγματοποιήθηκαν από τον Φυτιάνο & Χριστοφορίδη το 2002 στον νομό, το 13,5% των δειγμάτων νερού που αναλύθηκαν υπερέβαινε το μέγιστο όριο συγκέντρωσης του αρσενικού ($>10 \mu\text{g/l}$) (Εικόνα 2.18). Μερικές από τις σημαντικότερες περιοχές με αυξημένη συγκέντρωση είναι το Παρθένιο, η Βόλβη, τα Μάλγαρα, η Κυμίνα, το Τριάδι και η Χαλάστρα (Εικόνα 2.19).

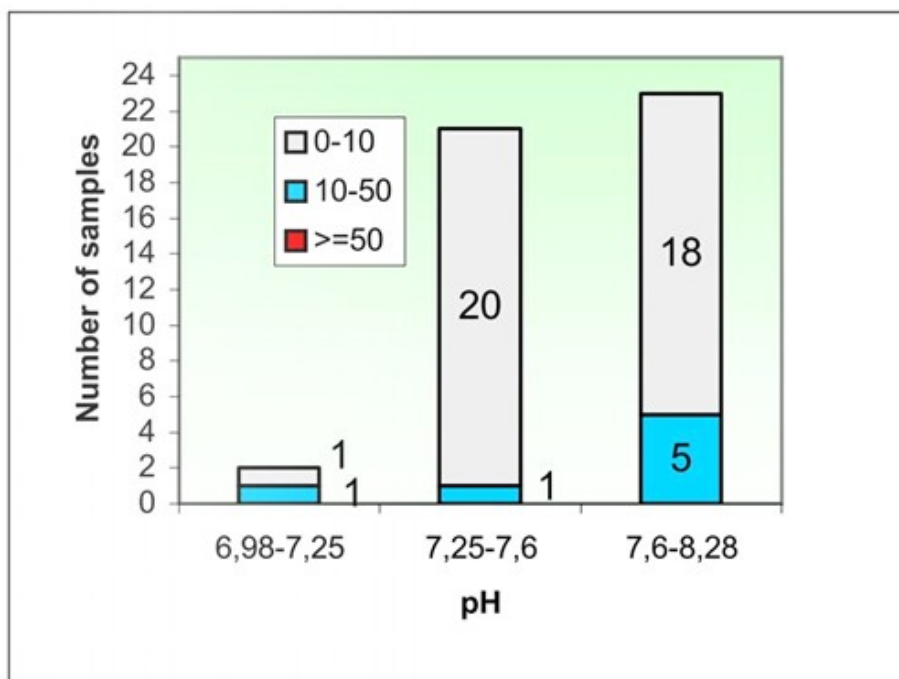
Στα δείγματα νερού που πήραν παρατήρησαν ότι αυτά που παρουσίαζαν μεγάλη συγκέντρωση αρσενικού είχαν χαμηλές τιμές pH (pH 7.6-8.3) (Εικόνα 2.20), πράγμα που υποδηλώνει ότι η παρουσία του αρσενικού οφείλεται σε φυσικά αίτια. Απορροφάται σε στερεό $\text{FeO}(\text{OH})$ που υπάρχει στα επιφανειακά ιζήματα του υδροφόρου (Φυτιάνος & Χριστοφορίδης, 2002).



Εικόνα 2.18 Η συγκέντρωση του αρσενικού σε δείγματα νερού του νομού Θεσσαλονίκης (Φυτιάνος & Χριστοφορίδης, 2002).



Εικόνα 2.19 Χάρτης του Νομού Θεσσαλονίκης με τις συγκεντρώσεις του αρσενικού σε περιοχές που έχουν παρθεί δείγματα νερού (Φυτιάνος & Χριστοφορίδης, 2002).



Εικόνα 2.20 Η συγκέντρωση του αρσενικού σε σχέση με τις τιμές του pH σε δείγματα νερού του Νομού Θεσσαλονίκης (Φυτιάνος & Χριστοφορίδης, 2002).

Κεφάλαιο 3: Επιπτώσεις του As στην υγεία του ανθρώπου

3.1 Γενικά

Το αρσενικό είναι από τις τοξικότερες ουσίες που απαντώνται στη φύση, και γιαυτό κατατάσσεται στις καρκινογόνες για τον άνθρωπο ουσίες. Οι επιπτώσεις της αυξημένης ποσότητας στον ανθρώπινο οργανισμό ποικίλουν και μπορούν να οδηγήσουν στον θάνατο. Η αυξημένη ύπαρξη στο πόσιμο νερό έχει επιφέρει δυσάρεστα αποτελέσματα, όπως καρκίνο του ήπατος, του πνεύμονα, του νεφρού, και άλλων εσωτερικών οργάνων. Επιπλέον, μπορεί να παρεμποδίσει τη λειτουργία των ενδοκρινών αδένων (Μήτρακας κ.ά., 2008).

Η μόλυνση του αρσενικού μπορεί να γίνει στα νερά, στο έδαφος και στην τροφή με την οποία έρχεται σε επαφή ο άνθρωπος, ενώ μπορεί να προσβληθεί είτε μέσω της μολυσμένης τροφής, είτε μέσω του πόσιμου νερού, είτε με την αναπνοή, αλλά ακόμα και δια μέσω των πόρων του δέρματος.

Οι επιπτώσεις της χρόνιας δηλητηρίασης με αρσενικό στην υγεία, μπορούν να διακριθούν σε 3 κατηγορίες (Ravenscroft et al., 2011):

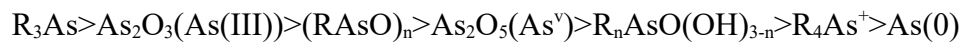
1. Δερματολογικές εκδηλώσεις.
2. Καρκινογόνες επιδράσεις.
3. Συστηματικές, μη καρκινογόνες επιδράσεις.

3.2 Η τοξικότητα του αρσενικού

Το αρσενικό θεωρείται από τις πιο τοξικές ουσίες, είναι για την ακρίβεια τέσσερις φορές πιο τοξικό από τον υδράργυρο και η μεγάλη συγκέντρωση του στους ανθρώπινους οργανισμούς επιφέρει βλαβερές συνέπειες.

Η τοξικότητα του αρσενικού οφείλεται στη δράση που ασκεί πάνω στα ανθρώπινα κύτταρα, στη συνολική ποσότητα που θα προσληφθεί και το σθένος του. Οι τοξικές μορφές αρσενικού είναι οι ανόργανες $As(III)$ και $As(IV)$ και η οργανική $As(CH_3)_3$.

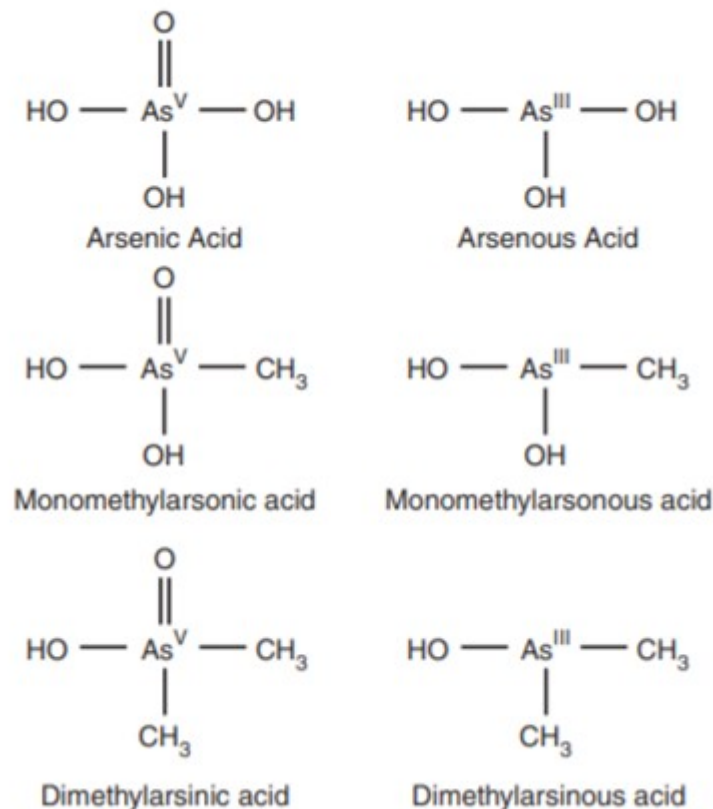
Παρακάτω παρουσιάζεται η σειρά τοξικότητας των σημαντικότερων ενώσεων του αρσενικού (Cullen & Reimer, 1989):



R= H, Me, Cl κτλ.

Η τρισθενής μορφή του αρσενικού είναι πιο τοξική από την πεντασθενή μορφή του. Η τοξικότητά του οφείλεται στο διαλυτό ανόργανο τρισθενές αρσενικό, η τοξικότητα του πεντασθενούς αρσενικού ισχύει μόνο σε περίπτωση αναγωγικών συνθηκών όπου το πεντασθενές αρσενικό μετατρέπεται σε τρισθενές (Δουλγέρης, 2007).

Οι δομές των πιο τοξικών ενώσεων του αρσενικού φαίνονται στη παρακάτω εικόνα (Εικόνα 3.1). Η τοξικότητα των πιο σημαντικών ενώσεων αρσενικού από διάφορα ζώα εργαστηρίου κατηγοριοποιούνται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.1).



Εικόνα 3.1 Οι δομές μερικών τοξικών ενώσεων αρσενικού (Hughes, 2002).

Πίνακας 3.1 Τοξικότητα αρσενικού σε ζώα εργαστηρίου (Hughes, 2002).

Χημικά	Είδη	Πηγή	Μέση θανατηφόρα δόση (LD ₅₀) [mg As/kg]
Τριοξείδιο του αρσενικού	Ποντίκι	Στόμα	26-48
Τριοξείδιο του αρσενικού	Αρουραίος	Στόμα	15
Αρσενίτης	Ποντίκι	Ενδομυϊκά	8
Αρσενίτης	Χάμστερ	Ενδοπεριτοναϊκά	8
Αρσενίτης	Ποντίκι	Ενδομυϊκά	22
Μονομεθυλαρσικό	Χάμστερ	Ενδοπεριτοναϊκά	2
Μονομεθυλαρσικό	Ποντίκι	Στόμα	916
Διμεθυλαρσινικός	Ποντίκι	Στόμα	648
Οξείδιο τριμεθυλαρσίνης	Ποντίκι	Στόμα	5500
Αρσеноβατεΐνη	Ποντίκι	Στόμα	>4260
Το LD₅₀ μετριέται σε mg As ανά Kg μάζας σώματος			

Η θανατηφόρα δόση για έναν ενήλικο ανθρώπινο οργανισμό υπολογίζεται στα 1 έως 5 mg/kg με βάρος 60 έως 75kg περίπου. Παρόλα αυτά, ακόμα και σε συγκεντρώσεις 100μg/L, όταν γίνεται χρόνια πρόσληψη, μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο γαστρεντερικό και στο νευρικό σύστημα, καρκίνο του πνεύμονα, του ήπατος και του δέρματος, καθώς και την πιο διαδεδομένη ασθένεια στην Ινδία και το Μπαγκλαντές, την ασθένεια του μαύρου ποδιού (Blackfoot disease) (Εικόνα 3.2) (Desesso et al., 1998; Hall, 2005).



Εικόνα 3.2 Blackfoot disease (www.betterlifelabs.org).

Μπορούν να διακριθούν τα εξής τέσσερα στάδια της χρόνιας δηλητηρίασης αρσενικού (Μήτρακας κ.ά., 2008):

- I. **Προκλινικό Στάδιο.** Σε αυτό το στάδιο ο ασθενής δεν παρουσιάζει κάποια συμπτώματα. Το αρσενικό ανιχνεύεται στο αίμα, τα ούρα και τους ιστούς.
- II. **Κλινικό Στάδιο.** Σε αυτό το στάδιο ο ασθενής εμφανίζει τα πρώτα συμπτώματα, κυρίως στο δέρμα: μελάνωματα στο σώμα (κυρίως στις παλάμες), μαύρες κηλίδες στην πλάτη και στα ούλα (Εικόνα 3.3).
- III. **Στάδιο Επιπλοκών.** Σε αυτό το στάδιο τα συμπτώματα του κλινικού σταδίου γίνονται όλο και πιο έντονα και επηρεάζουν εσωτερικά όργανα.
- IV. **Κακοήθες Στάδιο.** Στο στάδιο αυτό εμφανίζονται καρκινικοί όγκοι και καρκινώματα στο δέρμα και στα εσωτερικά όργανα.



Εικόνα 3.3 (a) διάχυτη μελάνωση (b) κηλίδες μελάνωσης (c) λευκομελάνωση (d) μελάνωση της γλώσσας (e) διάχυτη και οξώδη κεράτωση στην παλάμη (f) κεράτωση στην πατούσα (g) ραχιαία κεράτωση (Chakraborti, 2018).

3.3 Οξεία δηλητηρίαση

Η οξεία δηλητηρίαση από αρσενικό συνήθως συμβαίνει από κάποιο ατύχημα ή από σκόπιμη δηλητηρίαση, παρά από περιβαλλοντικά αίτια, είτε μέσω του φαγητού και του νερού.

Η οξεία δηλητηρίαση μπορεί να προσλάβει 2 μορφές, είτε οξύ γαστρεντερικό σύνδρομο, είτε οξύ παραλυτικό σύνδρομο.

Στο οξύ γαστρεντερικό σύνδρομο, έχουμε εκδήλωση έντονης διάρροιας, εμέτου, αφυδάτωσης και εσωτερικών ρήξεων, με αποτέλεσμα την καταστροφή πολλών εσωτερικών οργάνων και των θάνατο.

Στο οξύ παραλυτικό σύνδρομο είτε παραλύει το κεντρικό νευρικό σύστημα είτε επέρχεται καρδιαγγειακή κατάρρευση με αποτέλεσμα τον θάνατο μέσα σε λίγες ώρες (Ravenscroft et al., 2011).

3.4 Δερματολογικές εκδηλώσεις

Η πιο συχνή και ταυτόχρονα η πιο εύκολα αναγνωρίσιμη μορφή δηλητηρίασης από αρσενικό είναι η κεράτωση ή υπο/υπερχρωματισμός στο δέρμα (Εικόνα 3.4).

Η κεράτωση είναι μια υπερανάπτυξη του εξωτερικού στρώματος του δέρματος (περίπου 0.4-1.0cm) συνήθως στα χέρια και τα πόδια. Η κεράτωση παίρνει τις ακόλουθες μορφές:

- Μερική κεράτωση, μόνο στα πέλματα των ποδιών.
- Διάχυτη κεράτωση στις παλάμες και τα πέλματα.
- Σοβαρή κερατίωση, τόσο στις παλάμες όσο και στα πέλματα όσο.
- Σημειακή κεράτωση στα πέλματα και στις παλάμες με αυξημένο αριθμό και μέγεθος οζιδίων.
- Ραχιαία κεράτωση, στα άνω μέρη των ποδιών και των χεριών.

Ο υπερχρωματισμός παίρνει τις ακόλουθες μορφές:

- Λευκομελάνωση.
- Μελάνωση.
- Διάχυτη μελάνωση στις παλάμες.
- Γενικευμένη μελάνωση.

- Σημειακή μελάνωση στον κορμό (μελάγχρωση «σταγόνες βροχής»)
(Ravenscroft et al., 2011).



Εικόνα 3.4 Χαρακτηρίστηκα παραδείγματα δερματικών παθήσεων από αρσενικό σε διάφορες περιοχές της Ινδίας (Chakraborti, 2018).

3.5 Καρκινογένεση

Συμφώνα με έρευνες έχει αποδειχθεί ότι η μακροχρόνια έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού σε αρσενικό προκαλεί διάφορες μορφές καρκίνου, με συνηθέστερες τον καρκίνο του δέρματος και του πνεύμονα. Για την τελευταία μορφή καρκίνου, ενοχοποιείται κυρίως η ένωση As_2O_3 , η οποία πηγάζει από τα ορυχεία. Άλλες συνήθεις μορφές καρκίνου που οφείλονται στη μακροχρόνια έκθεση σε αρσενικό είναι στο ήπαρ, στο νεφρό και την ουροδόχο κύστη (Ravenscroft et al., 2011).

3.6 Μη καρκινογενείς επιδράσεις

Η έκθεση στο αρσενικό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα διάφορες, μη δερματολογικές και μη καρκινογόνες ιατρικές παθήσεις, τις οποίες μπορούμε να τις ανιχνεύσουμε πιο δύσκολα και με μικρότερη βεβαιότητα (Guha Mazumder, 2003).

Ορισμένες από τις πιο σημαντικές ασθένειες που έχουν συσχετιστεί με την έκθεση σε αρσενικό, συμπεριλαμβάνουν (Ravenscroft et al., 2011):

- Περιφερικές αγγειακές παθήσεις.
- Αναπνευστικές ασθένειες.
- Καρδιο- και εγκεφαλοαγγειακή νόσο.
- Περιφερική νευροπάθεια.
- Σακχαρώδης διαβήτης.
- Επιδράσεις στην εγκυμοσύνη.
- Νευροαισθητηριακές επιδράσεις.

Στα πρώτα στάδια της δηλητηρίασης από αρσενικό συνδέονται με:

- Λήθαργο.
- Μυϊκή αδυναμία.
- Αναιμία.

Το αρσενικό έχει επίσης συνδεθεί με άλλες επιδράσεις όπως:

- Επιπεφυκίτιδα.
- Ρινίτιδα (φλεγμονή των βλεννογόνων μύτη).
- Κερατίτιδα (φλεγμονή και πρήξιμο του κερατοειδούς).
- Αιματολογικές ανωμαλίες.
- Γαστρεντερική νόσος.
- Δυσοσμία (διαταραχή στην αίσθηση της οσμής).
- Καταρράκτης.
- Αντιληπτική απώλεια ακοής.
- Νεφροπάθεια.
- Ηπατομεγαλία (διεύρυνση του ήπατος).
- Στερεό οίδημα των άκρων (περίσσεια υγρού μεταξύ κύτταρα ιστού).

Κεφάλαιο4: Μέθοδοι και τεχνικές απομάκρυνσης του αρσενικού από τα ύδατα.

4.1 Εισαγωγή

Με την πάροδο των χρόνων έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες απομάκρυνσης του αρσενικού από τα ύδατα. Γνωρίζοντας τις σημαντικές επιπτώσεις που δημιουργεί η αυξημένη συγκέντρωση του αρσενικού στον ανθρώπινο οργανισμό έχουν ανακαλυφθεί διάφορες μέθοδοι και τεχνικές απομάκρυνσής του. Αυτές κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τον κύριο μηχανισμό τον οποίο χρησιμοποιούν για την απομάκρυνση του αρσενικού.

Γενικά είναι πιο δύσκολη και λιγότερο αποτελεσματική η απομάκρυνσή του As(III) από το As(V) και έχει αποδειχθεί ότι το As(V) απομακρύνεται με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα από το As(III) .

Η επιλογή της μεθόδου/τεχνικής που χρησιμοποιείται επιλέγεται ανάλογα με (Μήτρακας κ.ά., 2002):

- I. Τη συγκέντρωση του As καθώς και των υπόλοιπων συστατικών που περιέχουν τα ύδατα.
- II. Την παροχή.
- III. Την πολυπλοκότητα κάθε μεθόδου.
- IV. Το κόστος κάθε μεθόδου.
- V. Τα υπολείμματα που προκύπτουν από την εφαρμογή κάθε μέθοδο.

Οι μέθοδοι/τεχνικές μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε:

1. Συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας νερού και διεργασίες ρόφησης.
 - i. Κροκίδωση με θειϊκό αργίλιο ή με τρισθενή σίδηρο.
 - ii. Ταυτόχρονη απομάκρυνση Fe/Mn .
2. Διεργασίες χημικής αποσκλήρυνσης.
3. Διεργασίες ρόφησης.
 - i. Ιοντοεναλλαγή.
 - ii. Κλίνη ενεργού αλουμίνιας.
4. Διεργασίες μεμβρανών.

- i. Αντίστροφη ώσμωση.
 - ii. Μικροδιάλυση.
5. Υπόλοιπες μέθοδοι.
- i. Ζεόλιθος.
 - ii. Μεταλλικός σίδηρος.
 - iii.

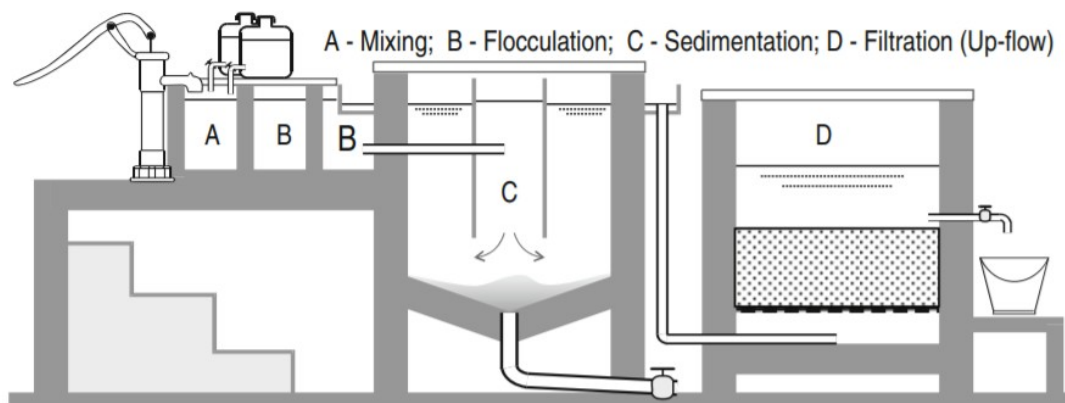
4.2 Συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας νερού και διεργασίες ρόφησης

4.2.1 Κροκίδωση με θειικό αργίλιο ή με τρισθενή σίδηρο.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στην κατεργασία του νερού για την απομάκρυνση κολλοειδών σωματιδίων (διαμέτρου $< 1\mu\text{m}$) και των αιωρούμενων στερεών. Με την εισαγωγή του κροκιδωτικού δημιουργείται ίζημα $\text{Al}(\text{OH})_3$ ή $\text{Fe}(\text{OH})_3$, σε αυτό παγιδεύεται το As και μετά την διήθηση του ιζήματος απομακρύνεται. Η παροχή ρυθμίζεται σε pH 6-7 έτσι ώστε να μειωθεί η διαλυτότητα του αργιλίου. Σε περίπτωση χρήσης του τρισθενούς σιδήρου δεν απαιτείται ρύθμιση pH. Αυτή η μέθοδος απομάκρυνσης αρσενικού είναι και η απλούστερη.

Μία συσκευή κροκίδωσης αποτελείται από τα εξής μέρη (Εικόνα 4.1) (Κατσογιάννης, 2002):

1. Τροφοδοτικό σύστημα.
2. Μηχανισμό ανάμειξης.
3. Προσθήκη κροκιδωτικών.
4. Δεξαμενή ταχείας ανάμειξης.
5. Φίλτρο διήθησης ή δεξαμενή καθίζησης.
6. Σύστημα επεξεργασίας λάσπης.



Εικόνα 4.1 Απλή συσκευή απομάκρυνσης αρσενικού με κροκίδωση (Whitacre, 2008).

4.2.2 Ταυτόχρονη απομάκρυνση Fe/Mn.

Στη μέθοδο αυτή, προστίθεται ένα οξειδωτικό μέσο, έτσι ώστε το περιεχόμενο Fe και Mn να σχηματίζει ίζημα με το αρσενικό και να απομακρύνεται μετά την διήθησή του. Μπορούμε να αυξήσουμε την απόδοση αυτής της διαδικασίας προσθέτοντας κροκιδωτικό (FeCl_3) ή γλαυκονίτη (Μήτρακας κ.ά., 2002).

4.3 Διεργασίες χημικής αποσκλήρυνσης

Σε αυτή τη μέθοδο δημιουργείται ίζημα του αρσενικού με το ασβέστιο και το μαγνήσιο, το οποίο απομακρύνεται μετά την διήθηση του. Μπορούμε να αυξήσουμε την απόδοση αυτής της μεθόδου με το να αυξήσουμε το pH ή με το να προσθέσουμε σίδηρο ως κροκιδωτικό (Μήτρακας κ.ά., 2002).

4.4 Διεργασίες ρόφησης

Οι διεργασίες της ρόφησης διαχωρίζονται στις διεργασίες προσρόφησης και στις διεργασίες απορρόφησης.

Στις διεργασίες προσρόφησης μια χημική ουσία δεσμεύεται στην επιφάνεια των στερεών σωμάτων. Ένα παράδειγμα αποτελούν τα αργιλικά ορυκτά των οποίων, στην ακόρεστη ζώνη, το πάχος τους είναι τόσο ώστε να λειτουργούν ως απορρυπαντές. Δημιουργούνται ηλεκτρικές δυνάμεις μεταξύ των κατιόντων και των αρνητικά φορτισμένων αργιλικών στρώσεων και έτσι δεσμεύονται διάφορα ιχνοστοιχεία, βαρέα μέταλλα, μέταλλα και χημικές ενώσεις.

Στις διεργασίες της απορρόφησης η χημική ουσία περνάει στο εσωτερικό των στερεών σωμάτων (Appelo & Postma, 1994).

Υπάρχουν δύο μηχανισμοί απομάκρυνσης του As με τις διαδικασίες της ρόφησης:

- 1) Η ιοντοεναλλαγή
- 2) Η κλίνη ενεργού αλουμίνας

4.4.1 Ιοντοεναλλαγή / Ιοντοανταλλαγή

Είναι μία διαδικασία κατά την οποία ανταλλάσσονται ιόντα μεταξύ του εδαφικού υλικού και των ρυπαντών. Τα ιχνοστοιχεία του αρσενικού μπορούν να δεσμευθούν στην επιφάνεια ορισμένων ορυκτών, για παράδειγμα το νερό διέρχεται μέσα από μια κλίνη ισχυρά αλκαλικής ιοντοεναλλακτικής ρητίνης με βάση το πολυστυρένιο και χλωριούχα στα σημεία ιονταλλαγής, έτσι το Cl^- αντικαθίσταται από αρσενικό. Χρησιμοποιούνται επιπλέον και άλλα διηθητικά μέσα όπως σφαιρίδια polyHire, πολυστυρενίου και αλγινικού ασβεστίου.

Η μέθοδος αυτή είναι μία φυσικοχημική διεργασία και στηρίζεται στην επικάλυψη κατάλληλου διηθητικού μέσου με συγκεκριμένο προσροφητικό, έτσι ώστε το τροποποιημένο πλέον μέσο να δρα και ως διηθητικό και ως προσροφητικό.

Η απόδοση της διεργασίας επηρεάζεται από τη συγκέντρωση θεικών ιόντων στο νερό, στα οποία η ρητίνη εμφανίζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα.

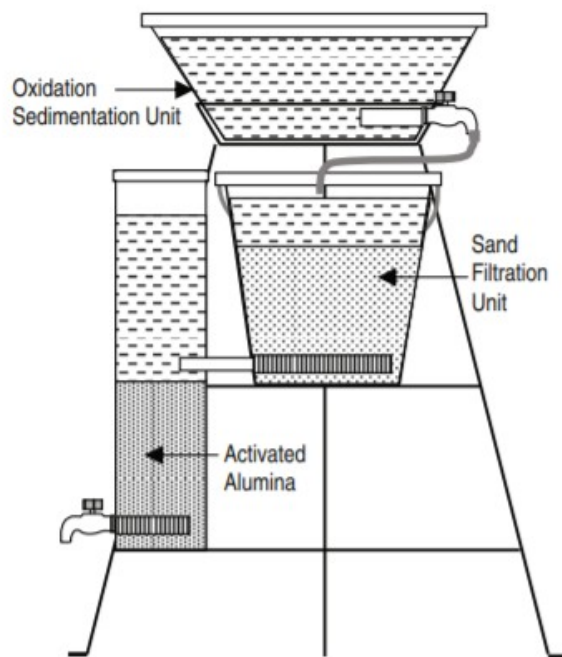
Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι η συνεχή ανάγκη για έλεγχο της απόδοσης της ρητίνης η οποία μειώνεται συνεχώς και η ανάγκη για αναγέννησή της με διάλυμα χλωριούχου νατρίου (Κατσογιάννης, 2002; Μήτρακας κ.ά., 2002).

4.4.2 Κλίνη ενεργού αλουμίνιας

Με την διέλευση των υδάτων από κλίνη ενεργού αλουμίνιας, το As προσροφάται στην επιφάνεια της και αντικαθιστά τα OH^- , έτσι τα ιόντα που βρίσκονται στο επεξεργασμένο νερό προσροφούνται στην οξειδωμένη επιφάνειά της. Παρόλο που ο μηχανισμός αυτής της μεθόδου θεωρείται ως προσροφητική διεργασία, οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι αντιδράσεις ανταλλαγής ιόντων (Εικόνα 4.2).

Μπορεί να γίνει αύξηση της απόδοσης αυτής της μεθόδου με την προσθήκη οξέος και την μείωση του pH σε 5,5-6.

Το κύριο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι δεν είναι εφικτός ο συνεχής έλεγχός της απόδοσης της αλουμίνιας που μειώνεται και έτσι απαιτείται αναγέννησή της με διάλυμα καυστικού νατρίου και έκλυσή της με θεικό οξύ, καθώς χρειάζεται και αντικατάσταση μετά από 3-4 αναγεννήσεις. Όταν τελειώσει δε η διαδικασία είναι απαραίτητη η διόρθωση του pH και η φθορίωση του νερού (Whitacre, 2008; Μήτρακας κ.ά., 2002).



Εικόνα 4.2 Μέθοδος κλίνης ενεργού αλουμίνιας (Whitacre, 2008).

4.5 Διεργασίες μεμβρανών

Οι διεργασίες των μεμβρανών μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κατηγορίες: στην αντίστροφη ώσμωση και στη μικροδιήθηση.

Οι μεμβράνες είναι εκλεκτικά φράγματα, τα οποία επιτρέπουν τη διέλευση κάποιων συστατικών από τους πόρους τους, ενώ εμποδίζουν τη διέλευση άλλων. Στις διεργασίες μεμβρανών, κύριο χαρακτηριστικό είναι ο τύπος της κινητήριας δύναμης, που μπορεί ονομαστικά να είναι η θερμοκρασία, η πίεση, η συγκέντρωση και το ηλεκτρικό δυναμικό (Μήτρακας κ.ά., 2002).

4.5.1 Αντίστροφη ώσμωση

Στην αντίστροφη ώσμωση εφαρμόζεται πίεση στην πλευρά της μεμβράνης, όπου το νερό έχει υψηλή περιεκτικότητα σε άλατα. Το αρσενικό μαζί με τα άλατα συσσωρεύεται στην επιφάνεια της μεμβράνης και διαχωρίζονται.

Επιπρόσθετα, το αρσενικό μπορεί να απομακρυνθεί με νανοδιήθηση, η οποία είναι μια σχετικά χαμηλής πίεσης διεργασία αντίστροφης ώσμωσης, που χρησιμεύει για την επιλεκτική αφαίρεση της σκληρότητας.

Το βασικό μειονέκτημα της αντίστροφης ώσμωσης είναι ότι μαζί με το αρσενικό αφαιρούνται σχεδόν όλα τα συστατικά του νερού. (Μήτρακας κ.ά., 2002).

4.5.2 Μικροδιήθηση

Η μέθοδος της μικροδιήθησης βασίζεται κυρίως στο μέγεθος των σωματιδίων στα οποία το αρσενικό μπορεί να προσροφηθεί.

Προσθέτοντας κροκιδωτικό δημιουργείται ίζημα $\text{Fe}(\text{OH})_3$, το αρσενικό παγιδεύεται σε αυτό το ίζημα και απομακρύνεται με μεμβράνη μικροδιήθησης.

Η διαφορά αυτής της μεθόδου με τις συμβατικές μεθόδους απομάκρυνσης αρσενικού είναι ότι χρησιμοποιεί μεμβράνες μικροδιήθησης για να συγκρατεί τα ιζήματα, αντί για τα κλασικά αμμόφιλτρα (Κατσογιάννης, 2002).

4.6 Υπόλοιπες μέθοδοι

4.6.1 Ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη αργυλοπυριτικά ορυκτά που χρησιμοποιούνται μεταξύ άλλων ως προσροφητικά και καταλύτες. Προκύπτει από την κρυστάλλωση του άλατος του αλουμινίου και αποτελούνται από τετραεδρικά γραμμομόρια τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με άτομα οξυγόνου.

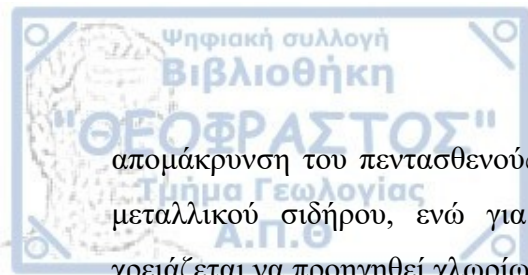
Οι ζεόλιθοι έχουν μεγάλη ιονταλλακτική ικανότητα. Βρίσκονται σε μεγάλα αποθέματα: στην Ελλάδα, στην Ιταλία, στην Αγγλία, στο Ιράν, στην Ιορδανία και στο Μεξικό. Λόγω του χαμηλού τους κόστους χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που έχουν ρυπανθεί με βαρέα μέταλλα. Επιπλέον ρυθμίζουν το pH των διαλυμάτων προς το ουδέτερο, μειώνοντας ή αυξάνοντας το ανάλογα με το πόσο βασικό ή όξινο είναι το νερό. Ο φυσικός ζεόλιθος χωρίζεται σε δύο είδη: τον clinoptilolite και τον chabazite (Φιλιππίδης, 2002).

4.6.2 Μεταλλικός σίδηρος

Η μέθοδος χρησιμοποιεί μεταλλικό σίδηρο για την απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό. Ο μεταλλικός σίδηρος μπορεί επιπλέον να απομακρύνει διάφορους ρύπους από τα νερά όπως νιτρικά, βαρέα μέταλλα κ.ά.

Συνήθως χρησιμοποιείται υπό τη μορφή σκόνης, κόκκων ή ρινισμάτων ως φίλτρο για τον καθαρισμό του πόσιμου νερού ή ως φράγματα για τον καθαρισμό των ρυπασμένων υδροφόρων.

Είναι φθηνό υλικό και δε χρειάζεται η ταυτόχρονη χρήση άλλων χημικών. Απομακρύνει και το τρισθενές αλλά και το πεντασθενές αρσενικό. Η ποσοτική



απομάκρυνση του πεντασθενούς αρσενικού είναι πιο αποτελεσματική με την χρήση του μεταλλικού σιδήρου, ενώ για την πλήρη απομάκρυνση του τρισθενούς αρσενικού χρειάζεται να προηγηθεί χλωρίωση ή όξυνση του δείγματος.

Το κύριο πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι το χαμηλό κόστος λειτουργίας και εγκατάστασης (Βουτσάς, 2003).

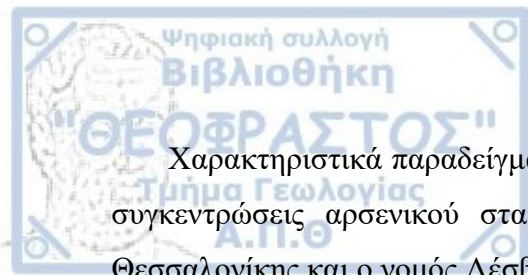
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα

Σε αυτή την προπτυχιακή διπλωματική εργασία μελετήθηκε η παρουσία και η κατανομή του αρσενικού (As) στην Ελλάδα και στο εξωτερικό, καθώς και οι επιπτώσεις αυτού στην ανθρώπινη υγεία όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις ή όταν γίνεται χρόνια κατανάλωσή του. Το αποτέλεσμα αυτών των επιβλαβών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία έχει οδηγήσει τους επιστήμονες τις τελευταίες δεκαετίες στο να διεξάγουν πολυάριθμες έρευνες γύρω από το στοιχείο του αρσενικού, αναλύοντας το διεξοδικά, προσδιορίζοντας τις συγκεντρώσεις του στα ύδατα και τις πηγές του, χαρτογραφώντας τις περιοχές εμφάνισής του στον κόσμο και ανακαλύπτοντας όλο και πιο σύγχρονες και αποτελεσματικές μεθόδους και μέσα απομάκρυνσής του, έτσι ώστε να μπορούν όλοι οι άνθρωποι να καταναλώνουν καθαρό πόσιμο νερό.

Με σκοπό την προφύλαξη από τις επιπτώσεις του αρσενικού, έχουν τεθεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) κάποια όρια συγκέντρωσης αρσενικού, έτσι ώστε να είναι το νερό πόσιμο και αυτό το όριο είναι $<10 \mu\text{g/L}$ αρσενικού στα νερά. Επίσης, η νέα Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΦΕΚ 3282/τεύχος Β'/19-09-2017) για την ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, η οποία ενσωματώνει τη νέα Ευρωπαϊκή Οδηγία 2015/1787/ΕΕ της 6^{ης}/10/2015 για την τροποποίηση της Οδηγίας 98/83/ΕΚ ορίζει όριο τα $10 \mu\text{g/L}$ αρσενικού στα νερά. Έχει τεθεί επιπλέον από τον OSHA (Occupational Safety and Health Administration) για τον εργασιακό χώρο όριο έκθεσης σε αρσενικό για οκτάωρη εργασία τα $10 \mu\text{g/m}^3$.

Όσον αφορά στις εμφανίσεις του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα, αυτές συνάγεται ότι έχουν περισσότερο φυσικά αίτια, παρά ανθρωπογενή. Οι κυριότερες φυσικές πηγές αρσενικού είναι οι μεταλλοφορίες και οι γεωθερμικές πηγές, καθώς και σε ορισμένες περιπτώσεις η εμφάνιση του αρσενικού οφείλεται και στις αναγωγικές συνθήκες.

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), το 22% του πληθυσμού της γης δεν έχει πρόσβαση σε καθαρό πόσιμο νερό. Το πρόβλημα της συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια νερά απασχολεί πολλές χώρες, εξ αυτών και η Ελλάδα, όπου σύμφωνα με τον WHO, 150.000 άνθρωποι περίπου καταναλώνουν νερό με μεγαλύτερη συγκέντρωση αρσενικού από το μέγιστο επιτρεπτό.



Χαρακτηριστικά παραδείγματα περιοχών στην Ελλάδα όπου έχουν εντοπιστεί υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού στα υπόγεια ύδατα είναι, ο νομός Χαλκιδικής, ο νομός Θεσσαλονίκης και ο νομός Λέσβου.

Για όλους τους παραπάνω λόγους είναι επιτακτική η ανάγκη για έρευνα των συγκεντρώσεων του αρσενικού στα νερά και η εύρεση καινούριων ή η βελτιστοποίηση παλιών τεχνικών κατεργασίας των υπόγειων νερών που χρησιμοποιούνται για ανθρώπινη κατανάλωση.

Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Βεράνης, Ν. (1994). Γεωλογική δομή και ορυκτές πρώτες ύλες στο νομό Χαλκιδικής, Ι.Γ.Μ.Ε. Θεσσαλονίκη, 9-25 σελ.
- Βουδούρης, Κ. (2009). Υδρογεωλογία Περιβάλλοντος- Υπόγεια νερά και Περιβάλλον. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Βουτσά, Δ. (2003). Απομάκρυνση του αρσενικού από το πόσιμο νερό με χρήση μεταλλικού σιδήρου. 3^ο Περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας.
- Δουλγέρης, Χ. (2007). Προσδιορισμός συγκεντρώσεων αρσενικού σε υπόγεια ύδατα της ευρύτερης περιοχής Θεσσαλονίκης. Ενδεχόμενες επιπτώσεις στη δημόσια υγεία, Διδακτορική διατριβή, Ιατρική Σχολή ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη.
- Κατσογιάννης, Ι. (2002). Απομάκρυνση αρσενικού από τα υπόγεια νερά με συνδυασμό εργασιών. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ.
- Κελεπερτζής, Α., Αλεξάκης, Δ., Σκορδάς, Κ., (2006). Αρσενικό, αντιμόνιο και άλλα τοξικά στοιχεία στο πόσιμο νερό της Α/κής Θεσσαλίας στην Ελλάδα και οι πιθανές επιπτώσεις του στην ανθρώπινη υγεία. Περιβαλλοντική Γεωλογία, 50 (1), 76-84.
- Μήτρακας, Μ., Μπουγιουκλής Γ., Στοϊλίδου Μ., (2002). Αρσενικό στο πόσιμο νερό : επίδραση στην υγεία και τεχνικές απομάκρυνσης 10^ο Περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας, Μάρτιος, Θεσσαλονίκη, 391-396 σελ.
- Μήτρακας, Μ., Παντελιάδης Π., Γεωργίου Ι., (2008). Επίδραση του αρσενικού στην υγεία και εξέλιξη στις τεχνικές απομάκρυνσης του. 2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο ΔΕΔΥΤ, 6-8 Ιουνίου, 49-56 σελ.
- Μουντράκης, Δ. (1985). Γεωλογία της Ελλάδας. Εκδόσεις University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
- Φιλιππίδης, Α. (2002). Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωχημεία. Εκδόσεις Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.
- Φυτιάνος, Κ., Χριστοφορίδης, Χ., (2002). Μελέτη της ρύπανσης των πόσιμων υδάτων του νομού Θεσσαλονίκης από νιτρικά, χλωριούχα και αρσενικό. Επεξεργασία των αποτελεσμάτων με γεωγραφικό σύστημα πληροφοριών (GIS) σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. 1^ο Περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας, Μάρτιος, Θεσσαλονίκη 162-169 σελ.

Διεθνής Βιβλιογραφία

- Aloupi, M., Angelidis, M. O., Gavriil, A. M. Koulousaris, M., & Varnavas, S. P. (2009). Influence of geology on arsenic concentrations in ground and surface water in central Lesbos, Greece. *Environmental monitoring and assessment*, 151(1), 383-396.
- Appelo, C. A. J., & Postma, D. (2004). *Geochemistry, groundwater and pollution*. CRC press.
- Athavale, R.N. (1995). Thoughts on the solutions to the problem of arsenic in ground waters of west Bengal, India, Calcutta, Jadavpur Un, 17-22 pp.
- Bentley, R., & Chasteen, T. G. (2002). Arsenic curiosa and humanity. *The Chemical Educator*, 7(2), 51-60.
- Chakraborti, D., Singh, S. K., Rahman, M. M., Dutta, R. N., Mukherjee, S. C., Pati, S., & Kar, P. B. (2018). Groundwater arsenic contamination in the ganga river basin: a future health danger. *International journal of environmental research and public health*, 15(2), 180.
- Cullen, W. R., & Reimer, K. J. (1989). Arsenic speciation in the environment. *Chemical reviews*, 89(4), 713-764.
- DeSesso, J., Jacobson, C., Scialli, A., Farr, C., & Holson, J. (1998). An assessment of the developmental toxicity of inorganic arsenic. *Reproductive toxicology*, 12(4), 385-433.
- Etterlin, F., Berg, M., & Rowland, H. (2008). Arsenic contamination in European groundwater resources.
- Ferguson, J.F., Gavis, J., 1972. A review of arsenic cycle in natural waters. *Water Res.* 6, 1259-1274.
- Gavriil, F. P., Kaspi, V. M., & Woods, P. M. (2002). Magnetar-like X-ray bursts from an anomalous X-ray pulsar. *Nature*, 419(6903), 142-144.
- Guha Mazumder, D.N. (2003). Criteria for case definitions of arsenicosis. In: Chappell, W.R., Abernathy, C.O., Calderon, R.L. & Thomas, D.J. (Eds) *Arsenic Exposure and Health Effects V*. Amsterdam: Elsevier, pp. 117–134.
- Hall, K.J. (2005). Arsenic in Groundwater in Coastal British Columbia. Conference on Arsenic in Groundwater: Bangladesh Experience, University of British Columbia, 24 October.
- Hughes, M.F. (2002). Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters* 133(1), 1–16.

- Kouras, A., Katsoyiannis, I., Voutsas, D. (2007). Distribution of arsenic in groundwater in the area of Chalkidiki, Northern Greece, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 890–899.
- Lamera, S., SEYMOUR, K.S., Vamvoukakis, C., KOUL, M., Paraskevas, E., & Pe-Piper, G. (2001). The Polychnitos ignimbrite of Lesvos island. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 34(3), 917-921.
- Matschullat, J. (2000). Arsenic in the geosphere - a review. *Sci. Total Environ.* 249, 297- 312.
- McArthur, J. M., Ravenscroft, P., Safiulla, S., & Thirlwall, M. F. (2001). Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh. *Water Resources Research*, 37(1), 109-117.
- Naidu, R., Smith, E., Owens, G., Bhattacharya, P. & Nadebaum, P. (Eds). (2006). *Managing Arsenic in the Environment: from Soil to Human Health*. Australia: CSIRO Publishing.
- Novak, I. D., & Soualakellis, N. (2000). Identifying geomorphic features using LANDSAT-5/TM data processing techniques on Lesvos, Greece. *Geomorphology*, 34(1-2), 101-109.
- Ravenscroft, P., Brammer, H., & Richards, K. (2011). *Arsenic pollution: a global synthesis* (Vol. 94). John Wiley & Sons.
- Sabina C. Grund, Kunibert Hanusch, Hans Uwe Wolf (2005). "Arsenic and Arsenic Compounds", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, doi:10.1002/14356007.a03_113.pub2.
- Smedley, P. & Kinniburgh, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517–568.
- Taylor, R. & K. Howard. (1994). A tectono-geomorphic model of the hydrogeology of deeply weathered crystalline rock: Evidence from Uganda. *Hydrogeology Journal* 8(3), 279–294.
- Tyrovola, K., Nikolaidis, N. P., Veranis, N., Kallithrakas-Kontos, N., & Koulouridakis, P. E. (2006). Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron—effect of temperature, phosphate and nitrate. *Water Research*, 40(12), 2375-2386.
- Voudouris, K., Melfos, V., Aidona, E., Kazakis, N., Giouri, K., Stratis, J. (2014): Arsenic concentration in groundwater and sediments of Velesino area, Thessaly, Central Greece. *Proceedings of the 10th International Hydrogeological Conference*, 8-10 October 2014, Thessaloniki, Vol. 1, 759-770.
- Whitacre, D. M. (Ed.). (2008). *Reviews of environmental contamination and toxicology* (Vol. 202). New York: Springer.



Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

- www.betterlifelabs.org
- www.britannica.com
- www.iupac.org
- www.mindat.org
- www.mixanitouxronou.gr
- www.tc.pbs.org
- www.water-research.net
- www.wuwm.com