



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΙΑΣΩΝ ΓΕΜΕΝΕΤΖΗΣ
ΑΕΜ 5534

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΕΛΗΝΙΟΥ ΣΤΟ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ.

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2024





ΙΑΣΩΝ ΓΕΜΕΝΕΤΖΗΣ

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΕΛΗΝΙΟΥ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ
ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ.

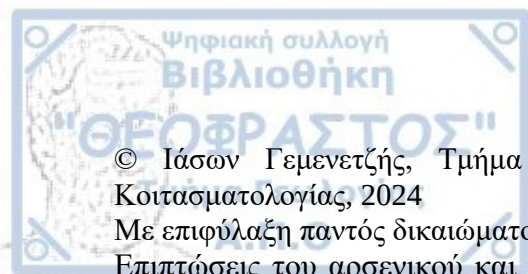
Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Λαμπρινή Παπαδοπούλου, Καθηγήτρια

© Ιάσων Γεμενετζής, 2024
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.





© Ιάσων Γεμενετζής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2024

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

Επιπτώσεις του αρσενικού και του σεληνίου στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία – Διπλωματική Εργασία

© Jason Gemenetis, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2024

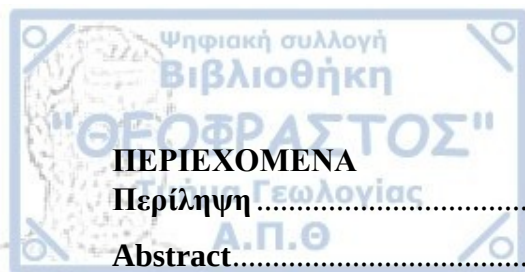
All rights reserved.

Effects of arsenic and selenium on the environment and human health – *Bachelor Thesis*

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Εικόνα Εξωφύλλου: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Arsenic_Poisoning.jpg



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	1
Abstract.....	2
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
1.1. Φθόριο	4
1.2. Αμίαντος.....	5
1.3. Μόλυβδος	5
1.4. Διοξείδιο του Πυριτίου	6
2. ΣΕΛΗΝΙΟ.....	7
2.1. Εισαγωγή.....	7
2.2. Χαρακτηριστικά του σεληνίου	7
2.3. Γεωλογία σεληνίου	9
2.4. Φυσικές Πηγές Σεληνίου	11
2.4.1. Μητρικά Πετρώματα	11
2.4.2. Ηφαιστειακή δραστηριότητα	11
2.5. Ανθρωπογενείς Πηγές Σεληνίου	12
2.5.1. Γεωργικές δραστηριότητες	12
2.5.2. Βιομηχανικές Διεργασίες.....	13
2.6. Χρήσεις σεληνίου	14
2.7. Σελήνιο και ανθρώπινη υγεία	15
2.8. Έκθεση του ανθρώπου στο σελήνιο.....	15
2.9. Βιοδιαθεσιμότητα σεληνίου.....	18
2.10. Έλλειψη σεληνίου στον ανθρώπινο οργανισμό, συμπτώματα, Keshan, Kashin-Beck	21
2.10.1. Νόσος Keshan.....	21
2.10.2. Νόσος Kashin-Beck.....	24
2.11. Τοξικότητα του Σεληνίου στον ανθρώπινο οργανισμό – Σεληνίωση	27
2.12. Σελήνιο και καρκίνος.....	29
2.13. Μέτρηση σεληνίου στον ανθρώπινο οργανισμό	31
3. ΑΡΣΕΝΙΚΟ	33
3.1. Εισαγωγή.....	33
3.2. Χαρακτηριστικά του αρσενικού.....	33
3.3. Γεωλογία αρσενικού.....	34

3.4. Παραγωγή και χρήσεις αρσενικού	37
3.5. Φυσικές Πηγές Αρσενικού.....	38
3.5.1. Οργανική Εξαέρωση.....	39
3.5.2. Ηφαιστειακή δραστηριότητα	40
3.5.3. Μητρικά Πετρώματα	41
3.5.4. Δασικές Πυρκαγιές και Θαλασσινό Αλάτι	42
3.6. Ανθρωπογενείς Πηγές Αρσενικού	42
3.6.1. Εξόρυξη και επεξεργασία μεταλλευμάτων.....	42
3.6.2. Ορυκτά καύσιμα	43
3.6.3 Γεωργικά Χημικά.....	44
3.6.4 Λιπάσματα	46
3.6.5. Καύση Ξύλου και Αποψίλωση Δασών	46
3.6.6. Συντηρητικά Ξύλων.....	47
3.6.7. Χημικά Όπλα	48
3.6.8. Ταριχευτικά υγρά.....	48
3.6.9. Χρωστικές και Βαφές	48
3.6.10. Κατασκευή Ημιαγωγών και Ηλεκτρικών Ειδών	49
3.7. Αρσενικό και ανθρώπινη υγεία.....	49
3.8. Έκθεση του ανθρώπου στο αρσενικό	50
3.9. Βιοδιαθεσιμότητα και βιοπροσβασιμότητα αρσενικού	55
3.10. Οι επιδράσεις του αρσενικού στον ανθρώπινο οργανισμό, οξεία και χρόνια έκθεση.....	56
3.10.1. Καρδιοαγγειακές Επιπτώσεις.....	58
3.10.2. Αναπνευστικές Επιπτώσεις.....	59
3.10.3. Γαστρεντερικές Επιπτώσεις.....	60
3.10.4. Νευρολογικές Επιπτώσεις.....	60
3.10.5. Οφθαλμικές Επιπτώσεις.....	61
3.10.6. Ενδοκρινικές Επιπτώσεις.....	61
3.10.7. Αναπτυξιακές Διαταραχές	62
3.11. Αρσενικό και καρκίνος	64
3.12. Μέτρηση αρσενικού στον ανθρώπινο οργανισμό	65
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	68
Βιβλιογραφία	70
Ιστοσελίδες	74

Περίληψη

Επιπτώσεις του αρσενικού και του σεληνίου στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία.

Ιάσων Γεμεντζής

Η περιβαλλοντική ορυκτολογία αποτελεί τον διεπιστημονικό κλάδο της ορυκτολογίας που εστιάζει, μεταξύ άλλων, στις επιπτώσεις των ορυκτών και χημικών στοιχείων στην ανθρώπινη υγεία και γενικότερα τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της γεώσφαιρας, της βιόσφαιρας, της υδρόσφαιρας και της ατμόσφαιρας. Ασχολείται επιπλέον με τις μεθόδους πρόληψης ή μετριασμού της εξάπλωσης των ρύπων που παράγονται από την ανθρωπογενή εκμετάλλευση των πόρων της Γης, με την κατανόηση των καθαρών συστημάτων και αυτών που ρυπαίνονται από ανθρώπινες δραστηριότητες, καθώς και διάφορα άλλα περιβαλλοντολογικά ή υγειονομικά θέματα. Ως εργαλεία για την επίτευξη των στόχων της περιβαλλοντικής ορυκτολογίας χρησιμοποιούνται: η γεωχημεία, η γεωμικροβιολογία, οι σύγχρονες αναλυτικές και θεωρητικές μέθοδοι μοριακής κλίμακας, καθώς και οι τεχνικές φασματοσκοπικής και υπολογιστικής μοντελοποίησης. Η περιβαλλοντική ορυκτολογία είναι ένας ιδιαίτερα πολύπλευρος, γεωεπιστημονικός κλάδος που συνδυάζει τις περιβαλλοντικές επιστήμες, την φυσική, την χημεία, και την βιολογία και μια πλήρης ανασκόπηση όλων των πτυχών της δεν είναι δυνατή σε αυτή την εργασία. Αντιθέτως, σκοπός αυτής της εργασίας είναι η εστίαση στις περιβαλλοντικές και υγειονομικές επιπτώσεις του σεληνίου και του αρσενικού, με έμφαση στις δυσμενείς βλάβες που προκαλούν τα δύο αυτά στοιχεία στον ανθρώπινο οργανισμό.



Abstract

Effects of arsenic and selenium on the environment and human health

Jason Gemenetzis

Environmental mineralogy is an interdisciplinary branch of mineralogy which focuses, inter alia, on the effects of minerals and chemical elements on human health and, more generally, the interactions between the geosphere, the biosphere, the hydrosphere and the atmosphere. Additionally, it deals with methods of preventing or reducing the spread of pollutants produced by anthropogenic exploitation of the Earth's resources, understanding of both pure systems and those contaminated by human activities, as well as various other environmental or health issues. Geochemistry, geomicrobiology, modern analytical and theoretical methods of molecular scale, as well as spectroscopic and computational modeling techniques are used as tools to achieve the goals of environmental mineralogy. It is a highly multifaceted, geoscientific discipline that combines environmental sciences, physics, chemistry, and biology and a complete review of all its aspects is not possible in this work. Instead, the aim of this work is to focus on the environmental and health effects of selenium and arsenic, with an emphasis on the adverse effects that these two elements have on the human body.



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το θέμα της παρούσας πτυχιακής διπλωματικής εργασίας μου ανατέθηκε τον Μάρτιο του 2022 από την Καθηγήτρια του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, κα. Λαμπρινή Παπαδοπούλου.

Εντός αυτής της διπλωματικής εργασίας σκοπεύω να εξετάσω τις επιδράσεις του σεληνίου και του αρσενικού στην ανθρώπινη υγεία, τους παράγοντες που συνεισφέρουν στην απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον, τη γεωλογία τους, καθώς και τη χρήση τους στη παγκόσμια βιομηχανία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτρια κα. Λαμπρινή Παπαδοπούλου, που ήταν η επιβλέπουσα της πτυχιακής αυτής εργασίας, για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, όπως και για την βοήθειά της κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Άρη-Ιανό Γεμεντζή, την Κωνσταντίνα Παπαγεωργίου, την Άννα Νισυραίου, την Αναστασία Παπαϊωάννου και την Alexandra Elbakyan για τη στήριξή τους σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η υγεία ενός ατόμου καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες διαβίωσης και ανάπτυξής του. Μέσω της εισπνοής, της κατάποσης και της δερματικής επαφής, χιλιάδες ορυκτά και δεκάδες χημικά στοιχεία μπορούν να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό και να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα. Οι επιπτώσεις αυτές των ορυκτών και χημικών στοιχείων στην ανθρώπινη υγεία, είτε αναστρέψιμες είτε μη, είναι αντικείμενο ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για την υγειονομική και γενικότερα την επιστημονική κοινότητα. Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά μερικά παραδείγματα στοιχείων και ορυκτών, θα εξεταστούν οι τρόποι πρόσληψής τους από τον ανθρώπινο οργανισμό καθώς και οι δυσμενείς επιπτώσεις τους σε αυτόν.

1.1. Φθόριο

Το φθόριο είναι ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο που επηρεάζει σημαντικά την υγεία του ανθρώπινου οργανισμού καθώς, σε αποδεκτά όρια, προάγει τον σχηματισμό οστών και μειώνει το ρίσκο ανάπτυξης της τερηδόνας των δοντιών (Bunnell et al. 2007). Στον γήινο φλοιό το φθόριο σπάνια συναντάται στην αυτοφυή μορφή του και κυρίως σχηματίζει ορυκτά όπως ο φθορίτης, ο απατίτης, ο κρυόλιθος, η κεροσίλβη και ο μοσχοβίτης. Το φθόριο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της κατάποσης νερού, τροφίμων και της εισπνοής σκόνης που περιέχουν φθόριο (Dissanayake and Chandrajith 2009, WHOa 2019). Η οξεία έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις φθορίου μπορεί άμεσα να προκαλέσει κοιλιακό άλγος, ναυτία και εμετό, ενώ επιληπτικές κρίσεις και μυϊκοί σπασμοί αποτελούν επιπλέον πιθανά συμπτώματα. Σε αυτή την περίπτωση είναι επίσης πιθανός ο θάνατος λόγω παράλυσης του αναπνευστικού συστήματος (WHOa 2019).

Η χρόνια έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις φθορίου, είτε μέσω κατάποσης είτε εισπνοής, οδηγεί στη οδοντική ή σκελετική φθορίωση. Η οδοντική φθορίωση εμφανίζεται μόνο σε παιδιά και οφείλεται στην έκθεση των δοντιών, κατά την περίοδο της ανάπτυξής τους, σε επιβλαβή επίπεδα φθορίου. Τα συμπτώματα της οδοντικής φθορίωσης ποικίλλουν ανάλογα με το ποσό φθορίου στο οποίο εκτέθηκε ο οργανισμός κατά τα αρχικά στάδια της παιδικής ηλικίας (Dissanayake and Chandrajith 2009). Στις πιο ήπιες περιπτώσεις οδοντικής φθορίωσης, χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση λευκών στιγμάτων στα δόντια, ενώ στις πιο σοβαρές μορφές παρατηρείται ένας καφέ αποχρωματισμός των δοντιών και η καταστροφή του σμάλτου (Dissanayake and Chandrajith 2009). Η σκελετική φθορίωση προκαλείται από την συσσώρευση φθορίου στα οστά κατά τη διάρκεια πολλών ετών. Τα αρχικά συμπτώματα περιλαμβάνουν ακαμψία και πόνο στις αρθρώσεις. Οι πιο σοβαρές μορφές της σκελετικής

φθορίωσης συνδέονται με οστεοσκλήρυνση, ασβεστοποίηση τενόντων και συνδετικών ιστών και επίσης με παραμορφώσεις των οστών (WHOa 2019).

1.2. Αμύαντος

Ο αμύαντος αποτελεί μια ομάδα ινωδών, πυριτικών ορυκτών, με κύρια μέλη της τον χρυσοτίλη (λευκός αμύαντος) και τον κροκιδόλιθο (μπλε αμύαντος). Η ομάδα αυτή παρουσιάζει ιδιαίτερη αντοχή στον εφελκυσμό και την τριβή, χαμηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, αντοχή στην θερμική, χημική και βιολογική διάσπαση και επίσης ακουστική μόνωση (IARC 2012). Λόγω αυτών των ιδιοτήτων, ο αμύαντος έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή άφλεκτων υφασμάτων, δομικών υλικών όπως τσιμέντα, μονωτικά υλικά, σωληνώσεις και πλακάκια, ακόμα και επενδύσεις φρένων σε αυτοκίνητα (Mukherjee 2011). Ταυτόχρονα όμως, όλες οι μορφές αμύαντου είναι καρκινογόνες, καθώς σχηματίζουν ινώδεις δομές και όταν οι ίνες αυτές εισπνέονται, μπορεί να παγιδευτούν μέσα στους πνεύμονες. Σε σημαντικές ποσότητες, οι ίνες αυτές μπορούν να προκαλέσουν την πνευμονική ασθένεια «αμιάντωση», μεσοθηλίωμα και καρκίνο του πνεύμονα (Dupré et al. 1984). Οι πιο ευάλωτες ομάδες στην έκθεση στον αμύαντο είναι: οι εργάτες σε ορυχεία αμύαντου, οι εργάτες σε εργοστάσια παρασκευής και χρήσης προϊόντων αμύαντου, οι οικοδόμοι και εργάτες συντήρησης που δουλεύουν μέσα σε κτήρια κατασκευασμένα από υλικά αμύαντου, καθώς και οι μόνιμοι κάτοικοι των οικοδομών αυτών. Ίνες αμύαντου μπορούν να βρεθούν και στο περιβάλλον, στο έδαφος, στο νερό και στον αέρα, αλλά πάντα σε συγκεντρώσεις που θεωρούνται αμελητέες για τον ανθρώπινο οργανισμό (Mukherjee 2011).

1.3. Μόλυβδος

Ο μόλυβδος είναι ένα βαρύ μέταλλο, τοξικό για το άνθρωπο και ένα από τα λίγα χημικά στοιχεία που δεν έχει καμία γνωστή χρήση για τον ανθρώπινο οργανισμό. Το πιο σημαντικό ορυκτό του μόλυβδου είναι ο γαληνίτης, όμως συναντάται και σε άλλα ορυκτά όπως ο κερουσίτης, το μίνιο και ο λιθάργυρος (Mukherjee 2011). Ο μόλυβδος εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό συνήθως μέσω της εισπνοής και της κατάποσης σκόνης, νερού ή τροφής που παρουσιάζει υψηλή συγκέντρωση σε μόλυβδο. Η χρήση παραδοσιακών καλλυντικών και φαρμάκων πλούσιων σε μόλυβδο αποτελεί μια επιπλέον οδό εισχώρησης του μετάλλου στο ανθρώπινο σώμα (WHO 2023). Δεν έχουν βρεθεί τα ασφαλή όρια της συγκέντρωσης μόλυβδου στον ανθρώπινο οργανισμό και οι επιπτώσεις του μόλυβδου στην ανθρώπινη υγεία

είναι τόσο σοβαρές όσο και ποικίλες. Μέχρι σήμερα η δηλητηρίαση από μόλυβδο έχει συνδεθεί με αρνητικές επιδράσεις στο νευρικό σύστημα (και την ανάπτυξη και στην λειτουργία του), στο καρδιαγγειακό σύστημα, στη λειτουργία των νεφρών, στο ανοσοποιητικό σύστημα και στο αναπαραγωγικό σύστημα (ATSDR 2020).

Ιδιαίτερα ευάλωτα στην έκθεση μόλυβδου είναι τα μικρά παιδιά, καθώς, μέσω της κατάποσης, ο οργανισμός τους απορροφά περισσότερο μόλυβδο σε σχέση με έναν ενήλικα, ενώ η τάση τους να βάζουν αντικείμενα μέσα στο στόμα τους αυξάνει σημαντικά την πιθανότητα έκθεσης (WHO 2023).

1.4. Διοξείδιο του Πυριτίου

Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) μπορεί, στην κρυσταλλική μορφή του, να προκαλέσει σοβαρές βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό, μέσω της εισπνοής σωματιδίων SiO_2 μικροσκοπικού μεγέθους ($<10 \mu\text{m}$). Οι κόκκοι αυτοί προκαλούν φθορά στο εσωτερικό των πνευμόνων η οποία, με την χρόνια έκθεση, εξελίσσεται σε πυριτίαση (Mukherjee 2011). Η πυριτίαση μπορεί να συνεχίσει να εξελίσσεται ακόμα και όταν η έκθεση σε πυριτική σκόνη έχει σταματήσει, ενώ ανάλογα με την ένταση, συχνότητα και διάρκεια της έκθεσης, τα συμπτώματα κυμαίνονται από σχετικά ήπια σε σοβαρά (Roney et al. 2019). Στη περίπτωση ήπιας έκθεσης παρατηρείται βήχας, δύσπνοια κατά την άσκηση και μερικός τραυματισμός του πνεύμονα, ενώ οι σοβαρότερες περιπτώσεις χαρακτηρίζονται από αναπνευστική ανεπάρκεια και θάνατο (Mukherjee 2011). Η πυριτίαση χαρακτηρίζεται ως μια επαγγελματική ασθένεια, χωρίς γνωστή θεραπεία, που πλήττει συχνά εργάτες σε ορυχεία, λατομεία και γενικά εργάτες σε βιομηχανίες εξόρυξης και επεξεργασίας ορυκτών πρώτων υλών. Η σκόνη διοξειδίου του πυριτίου που παρατηρείται σε χαμηλές ποσότητες στο περιβάλλον (π.χ. στις παραλίες) ή σκόνη SiO_2 μεγαλύτερου μεγέθους από $10 \mu\text{m}$ δεν αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία (Roney et al. 2019). Εκτός από την πυριτίαση, η εισπνοή σκόνης κρυσταλλικού SiO_2 έχει επίσης συσχετισθεί με σοβαρές επιπτώσεις για τα νεφρά (π.χ. πειραματονεφρίτιδα), το συκώτι, τη σπλήνα, ενώ συσχετίζεται και με την εμφάνιση αυτοάνοσων νοσημάτων, όπως προοδευτική συστηματική σκλήρυνση, σκληρόδερμα και ρευματοειδή αρθρίτιδα (Mukherjee 2011).

2. ΣΕΛΗΝΙΟ

2.1. Εισαγωγή

Το Σελήνιο είναι ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο (πιο σπάνια αναφέρεται ως ημιμέταλλο στην βιβλιογραφία) με ατομικό αριθμό 34. Βρίσκεται στη 4^η περίοδο και 16^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, ανάμεσα στο θείο και το τελλούριο και ανακαλύφθηκε το 1817 από τον Σουηδό χημικό Jöns Jacob Berzelius. Καθώς το σελήνιο ανήκει στην ομάδα των χαλκόφιλων, μαζί με το θείο (S) και το τελλούριο (Te), παρουσιάζει ομοιότητες με τα υπόλοιπα χαλκόφιλα στοιχεία, όσον αφορά τις χημικές και φυσικές του ιδιότητες. Μάλιστα, η ονομασία του σεληνίου οφείλεται στις ομοιότητες αυτές: το όνομα προήλθε από την αρχαιοελληνική θεά σελήνη, καθώς ο Jöns Jacob Berzelius παρατήρησε τις ομοιότητες μεταξύ του νέου στοιχείου και του τελλουρίου, οπότε επέλεξε να τα συνδέσει ονομαστικά (στα λατινικά η λέξη «tellur» σημαίνει γη) (Stillings et al. 2017).

2.2. Χαρακτηριστικά του σεληνίου

Στη φύση το σελήνιο παρουσιάζει έξι σταθερά ισότοπα (^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{80}Se , ^{82}Se) με το ισότοπο ^{80}Se να χαρακτηρίζεται ως το πιο κοινό. Το ισότοπο ^{82}Se , αν και τεχνικά δεν είναι σταθερό, θεωρείται σταθερό επειδή παρουσιάζει ιδιαίτερα μεγάλο χρόνο ημιζωής (περίπου 10^{20} χρόνια). Τα κύρια χημικά σθένη του σεληνίου είναι -2, 0, +4 και +6 (Kieliszek 2021). Το σελήνιο έχει φωτοβολταϊκές ιδιότητες, δηλαδή μπορεί να μετατρέψει την φωτεινή ενέργεια σε ηλεκτρική. Είναι επίσης και φωταγωγικό, που σημαίνει πως η αύξηση της έντασης φωτός στο οποίο εκτίθεται συνεπάγεται αύξηση της ηλεκτρικής του αγωγιμότητάς (Stillings et al. 2017). Το σελήνιο επίσης παρουσιάζει αλλοτροπία, δηλαδή μπορεί να εμφανιστεί σε διαφορετικές μορφές με διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Στη σχετική βιβλιογραφία αναφέρονται τουλάχιστον 8 διαφορετικές αλλοτροπίες του σεληνίου, όμως οι πιο κοινές είναι η άμορφη, κόκκινη σκόνη και το γκρι, κρυσταλλικό στερεό (Σχ. 1, 2). Η άμορφη αλλοτροπία διακρίνεται σε δύο τύπους που παρουσιάζουν κάποιες μακροσκοπικές διαφορές (λόγω των διαφορετικών τρόπων παρασκευής τους) παρόλο που σε μικροσκοπικό επίπεδο είναι πανομοιότυποι. Η γκρι μορφή του σεληνίου κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα, είναι εύθραυστη και έχει σκληρότητα 2 στη κλίμακα Mohs, ειδικό βάρος 4,79 και σημείο τήξης 221°C . Η μορφή αυτή είναι επίσης η πιο θερμοδυναμικά σταθερή από όλες. Οι υπόλοιπες αλλοτροπίες μπορούν, μέσω τήξης ή κάποιας χημικής αντίδρασης, να μετατραπούν στην μορφή αυτή. Για παράδειγμα η άμορφη αλλοτροπία σεληνίου μετατρέπεται αυθόρμητα

στην γκρι σε θερμοκρασίες 70–120°C, ενώ με παρόμοιο τρόπο η μετατροπή των μονοκλινών μορφών σεληνίου στην γκρι πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες >110°C (Butterman and Brown 2004, Perrone et al. 2015).



Σχήμα 1: Κόκκινη σκόνη άμορφου σεληνίου

(<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:SeBlackRed.jpg>).



Σχήμα 2: Γκρι μεταλλικό στερεό σελήνιο (http://www.periodictable.ru/034Se/Se_en.html)

2.3. Γεωλογία σεληνίου

Το σελήνιο είναι το 69ο πιο κοινό στοιχείο του φλοιού της γης και συνήθως εμφανίζεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις (της τάξης, το πολύ, των μερικών mg/kg), ενώ στα κοιτάσματα άνθρακα και πετρελαίου οι συγκεντρώσεις είναι υψηλότερες (της τάξης των μερικών εκατοντάδων mg/kg) (Janz 2011). Καθώς η μέση συγκέντρωσή του στον φλοιό της γης είναι σχετικά χαμηλή (μεταξύ 0,05 και 0,09 mg/kg) το σελήνιο θεωρείται ιχνοστοιχείο. Συνήθως τα ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σεληνίου από τα πυριγενή, αν και τα επίπεδα του στοιχείου στους ψαμμίτες και ασβεστόλιθους σπάνια ξεπερνούν τα 0,1 mg/kg. Το σελήνιο παρουσιάζει μια συσχέτιση με την άργιλο στα ιζήματα και οι συγκεντρώσεις του σε πετρώματα όπως οι σχιστόλιθοι (0,06 mg/kg) είναι σχετικά μεγαλύτερες από τους ασβεστόλιθους ή τους ψαμμίτες. Περιβάλλοντα φτωχά σε σελήνιο είναι αρκετά πιο διαδεδομένα από αυτά με επαρκή ή τοξικά επίπεδα σεληνίου. Βέβαια προκύπτουν εξαιρέσεις σε περιπτώσεις συγκεκριμένων πετρωμάτων και κοιτασμάτων (Alloway et al. 2013).

Οι σημαντικότερες συγκεντρώσεις συνδέονται με υπερβασικά και βασικά πετρώματα, σε κυρίως υδροθερμικά κοιτάσματα χαλκοπυρίτη-πεντλανδίτη-μαγνητοπυρίτης και ιδιαίτερα σε φλέβες σουλφιδίων που σχηματίζονται στα τελευταία στάδια της κρυστάλλωσης. Το σελήνιο επίσης εμφανίζεται σε σημαντικές ποσότητες σε κοιτάσματα σιδηροπυρίτη, ενώ παράλληλα εμφανίζεται και σε κοιτάσματα χαλκού-μολυβδαινίου και πολυμεταλλικά κοιτάσματα μολύβδου-ψευδαργύρου. Επιπλέον, πιθανόν να παρατηρηθεί σε κοιτάσματα χρυσού, κοιτάσματα χαλαζία-βολφραμίτη-βισμούθιου και κασσίτερου, κοιτάσματα κοβαλτίνη-σεληνιδίου-τελλουριδίου, κοιτάσματα ουρανίου και κοιτάσματα κινναβαρίτη-αντιμονίτη (Stillings et al. 2017). Το σελήνιο διαφεύγει κατά την ηφαιστειακή δραστηριότητα ως αέριο, με αποτέλεσμα τα ηφαιστειακά πετρώματα, όπως βασάλτες και ρυόλιθοι, να χαρακτηρίζονται συνήθως από πολύ χαμηλά επίπεδα του στοιχείου (Alloway et al. 2013). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις σεληνίου σε ηφαιστειακά πετρώματα παρατηρούνται στους βασάλτες (Malisa 2001), ενώ το σελήνιο επίσης εντοπίζεται σε κλαστικά πετρώματα, όπως ηφαιστειακοί τόφοι (Luttrell 1959). Υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου μπορούν να εντοπιστούν και σε ορισμένα φωσφορικά πετρώματα, σε πλούσιους σε οργανική ύλη μαύρους σχιστόλιθους και κοιτάσματα άνθρακα (Alloway et al. 2013). Ωστόσο η ανάκτηση του σεληνίου από τον άνθρακα δεν είναι οικονομικά ωφέλιμη (Stillings et al. 2017). Οι περισσότεροι άλλοι τύποι πετρωμάτων περιέχουν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του στοιχείου (Alloway et al. 2013).

Στο φλοιό της Γης, το σελήνιο εμφανίζεται σε σεληνίδια (Se^{-2}), σε σεληνικές (SeO_4^{-2}) ενώσεις, σε σεληνώδη (SeO_3^{-2}) άλατα, ενώ επίσης αντικαθιστά το θείο σε σουλφίδια. Σύμφωνα με τη Διεθνή Ορυκτολογική Ένωση (International Mineralogical Association), μέχρι σήμερα έχουν ταυτοποιηθεί 144 ορυκτά σεληνίου, αλλά οι πιο κοινές ορυκτές μορφές είναι ο κρουκεσίτης, ο κλαουσταλίτης, ο βερζελιανίτης και ο τιεμαννίτης. Ωστόσο, τα κοιτάσματα που περιέχουν ορυκτά σεληνίου είναι σπάνια. Πιο συχνά το σελήνιο αντικαθιστά το θείο σε κοιτάσματα σουλφιδίων μέσω ισόμορφης αντικατάστασης, καθώς τα δύο έχουν παρόμοιες ιοντικές ακτίνες. Μάλιστα, το μεγαλύτερο μέρος (80%) του σεληνίου που παράγεται σήμερα, προέρχεται από πορφυριτικά κοιτάσματα χαλκού, ενώ μικρές ποσότητες έχουν ανακτηθεί στο παρελθόν από ορυκτά μόλυβδου, νικελίου και ψευδαργύρου. Η απόσπαση του σεληνίου από τις θειούχες αυτές ενώσεις πραγματοποιείται κατά την επεξεργασία του μεταλλεύματος μέσω ηλεκτρόλυσης. Σημαντικό είναι να σημειωθεί πως το σελήνιο δε μπορεί να ανακτηθεί με τη χρήση άλλων μεθόδων διύλισης χαλκού, που σημαίνει πως η διαθεσιμότητα του σεληνίου εξαρτάται άμεσα από την εξόρυξη και επεξεργασία χαλκού. Οι μεγαλύτεροι παραγωγοί σεληνίου το 2015 ήταν η Ιαπωνία και η Γερμανία, ενώ τα παγκόσμια αποθέματα κυμαίνονται στους 120.000 μετρικούς τόνους, με σχεδόν το 60% να βρίσκεται στη Χίλη, την Κίνα και τη Ρωσία (Stillings et al. 2017).

Οι συγκεντρώσεις σεληνίου σε εδάφη και ιζήματα ποικίλλουν σε όλο τον κόσμο ανάλογα με το μητρικό πέτρωμα της περιοχής, με τα περισσότερα εδάφη να χαρακτηρίζονται από χαμηλά έως μέτρια επίπεδα. Αν και η ατμοσφαιρική εναπόθεση σεληνίου, μαζί με τη διάβρωση πετρωμάτων και εδαφών πλούσια σε σελήνιο, συμβάλλουν στην κατανομή του στοιχείου στο περιβάλλον, οι σημαντικότερες πηγές σεληνίου προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες και όχι από φυσικές διεργασίες (Janz 2011). Συνολικά υπολογίζεται πως κάθε χρόνο απελευθερώνονται 76.000–88.000 τόνοι σεληνίου στο περιβάλλον, ενώ οι φυσικές εκπομπές φτάνουν μόνο τους 4.500 τόνους ετησίως (Alloway et al. 2013). Παρακάτω αναφέρονται αναλυτικότερα οι φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές σεληνίου στο περιβάλλον.

2.4. Φυσικές Πηγές Σεληνίου

2.4.1. Μητρικά Πετρώματα

Το σελήνιο αποδεσμεύεται από πετρώματα ξενιστές μέσω της διάβρωσης και διάφορων άλλων πολύπλοκων βιογεωχημικών διεργασιών. Ως αποτέλεσμα δεν κατανέμεται ομοιόμορφα σε ολόκληρο τον πλανήτη και τα επίπεδά του διαφέρουν ανάλογα με τις τοπικές συνθήκες κάθε περιοχής. Συχνά παρατηρείται υψηλή συσχέτιση συγκεντρώσεων σεληνίου μεταξύ μητρικών πετρωμάτων και των εδαφών που σχηματίζονται από αυτά (Alloway et al. 2013). Σύμφωνα με μια έρευνα που εξέτασε την περιεκτικότητα και κατανομή του σεληνίου σε μια περιοχή της Κίνας, «Η μέση περιεκτικότητα σε Se στο προφίλ του εδάφους αυξάνεται με την περιεκτικότητα σε Se στο μητρικό υλικό.» (Yonghua et al. 2008). Οι Ιουρασικοί ψαμμίτες και ιλύολιθοι στην περιοχή Enshi της Κίνας είναι γενικά χαμηλοί σε σελήνιο, ενώ υψηλές συγκεντρώσεις εμφανίζονται σε περιοχές που καλύπτονται από Περμιακά ανθρακικά στρώματα. Επίσης υψηλές συγκεντρώσεις παρουσιάζονται σε πλούσια σε αργίλιο ιζηματογενή πετρώματα, όπως πηλίτες και σχιστόλιθοι, λόγω της συγγένειας του σεληνίου με τα αργιλικά ορυκτά. Στην Κορέα, τα υπερκείμενα εδάφη μαύρων σχιστόλιθων παρουσιάζουν διπλάσια συγκέντρωση σεληνίου από τους ασβεστόλιθους και φυλλίτες. Ταυτόχρονα επειδή το σελήνιο μπορεί να αντικαταστήσει το θείο σε σουλφίδια μέσω ισόμορφης αντικατάστασης, η αποσάθρωση μητρικών πετρωμάτων όπως ανθρακικοί σχιστόλιθοι μπορεί επίσης να αυξήσει τη συγκέντρωση του σεληνίου στο έδαφος (Saha et al. 2017). Παρόλα αυτά τα επίπεδα σεληνίου στο έδαφος είναι συνήθως αρκετά χαμηλά (0,01–2 mg/kg) με τον παγκόσμιο μέσο όρο να είναι 0,4 mg/kg, αν και έχουν παρατηρηθεί συγκεντρώσεις μέχρι 1.200 mg/kg σε κάποιες περιοχές (Alloway et al. 2013).

2.4.2. Ηφαιστειακή δραστηριότητα

Τα ηφαίστεια αποτελούν μια σημαντική πηγή ανόργανου σεληνίου, καθώς κάθε χρόνο 400–1200 τόνοι σεληνίου απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα λόγω ηφαιστειακής δραστηριότητας. Σύμφωνα με θερμοδυναμικά μοντέλα υψηλής θερμοκρασίας, τα ηφαιστειακά αέρια αποτελούνται από σεληνίδιο του υδρογόνου (H_2Se), στοιχειακό Se και διοξείδιο του σεληνίου (SeO_2) που στην ατμόσφαιρα μετατρέπονται στα ανιόντα SeO_2^{-4} και SeO_2^{-3} μέσω διαδικασιών οξειδωσης και ψύξης. Τα ηφαίστεια μπορούν επίσης να εμπλουτίσουν τα τριγύρω εδάφη τους με σελήνιο. Στη Χαβάη υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου (6–15 mg/kg) εμφανίζονται στα εδάφη γύρω από ηφαίστεια, σημαντικά υψηλότερες από τον παγκόσμιο μέσο

όρο (0,4 mg/kg). Λόγω της παρουσίας οξειδίων του σιδήρου και του αργιλίου στα ηφαιστειακά αυτά εδάφη, η κινητικότητα του σεληνίου είναι χαμηλή. Ωστόσο μπορεί να αυξηθεί μετά από όξινη βροχόπτωση, η οποία ίσως προκληθεί από αλληλεπίδραση μεταξύ ηφαιστειακών αερίων και υδρατμών στην ατμόσφαιρα, οδηγώντας στην έκπλυση και είσοδο του σεληνίου στον υδροφόρο ορίζοντα (Saha et al.2017).

2.5. Ανθρωπογενείς Πηγές Σεληνίου

2.5.1. Γεωργικές δραστηριότητες

Η άρδευση, η χρήση κοπριάς, φωσφορικών λιπασμάτων και λυματολάσπης αυξάνουν το σεληνικό φορτίο στα γεωργικά εδάφη. Η άρδευση, όπως και η βροχόπτωση, μπορεί να αυξήσει το ρυθμό διάλυσης σελινοφόρων ορυκτών στα μητρικά πετρώματα μιας περιοχής και επιπλέον να κινητοποιήσει το σελήνιο, πράγμα που οδηγεί στην είσοδό του στα υπόγεια ύδατα, ειδικά στις ημίξηρες περιοχές. Επίσης, αν το νερό που χρησιμοποιείται για την άρδευση γεωργικών εδαφών είναι πλούσιο σε σελήνιο, τότε αυξάνεται άμεσα η περιεκτικότητα σεληνίου στο έδαφος και κατ' επέκταση στα υπόγεια ύδατα, όπως έχει παρατηρηθεί στη Νοτιοδυτική Ινδία. Η μακροχρόνια χρήση οργανικών ή ανόργανων λιπασμάτων συμβάλει επίσης στην αύξηση του σεληνικού φορτίου, ιδιαίτερα στην περίπτωση χρήσης φωσφορικών λιπασμάτων. Για τη παραγωγή των λιπασμάτων αυτών χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες φωσφορικά πετρώματα, στα οποία εντοπίζεται το σελήνιο σε συγκεντρώσεις μεταξύ 2 και 9 mg/kg. Σύμφωνα με μια παλαιότερη έρευνα, η χρήση φωσφορικών λιπασμάτων οδήγησε στην αύξηση της βιοδιαθεσιμότητας του σεληνίου για τα φυτά και στην αύξηση της ολικής περιεκτικότητας σεληνίου στο έδαφος. Επιπλέον, τα νιτρικά άλατα που περιέχονται σε διάφορα λιπάσματα διαλύονται από τη βροχόπτωση ή την άρδευση και αναστέλλουν την αναγωγή του σεληνίου, που οδηγεί στην αυξημένη συγκέντρωσή του στα υπόγεια ύδατα. Η χρήση λυματολάσπης ως λίπασμα αποτελεί έναν επιπρόσθετο παράγοντα, καθώς περιέχει περισσότερο σελήνιο σε σχέση με εμπορικά λιπάσματα και κομπόστ. Ακόμα και η ζωική κοπριά είναι προβληματική, διότι διατροφικά συμπληρώματα σεληνίου προστίθενται συχνά στη δίαιτα των ζώων με αποτέλεσμα τα κόπρανά τους να παρουσιάζουν επίσης υψηλή συγκέντρωση του στοιχείου (Saha et al.2017).

2.5.2. Βιομηχανικές Διεργασίες

Ορισμένες βιομηχανικές διεργασίες και βιομηχανικά απόβλητα μπορεί να συμβάλλουν στον εμπλουτισμό του περιβάλλοντος σε σελήνιο. Η καύση ορυκτών καυσίμων, η εξόρυξη, η τήξη και η διάθεση βιομηχανικών αποβλήτων όπως και η επεξεργασία πυρηνικών καυσίμων μπορεί να αυξήσουν τα επίπεδα Se στο περιβάλλον (Saha et al.2017). Μάλιστα, το μεγαλύτερο ποσοστό ανθρωπογενών εκπομπών σεληνίου στην ατμόσφαιρα προέρχεται από την καύση άνθρακα και πετρελαίου (50% και 10%, αντίστοιχα), ενώ σημαντική πηγή αποτελεί επίσης η παραγωγή βασικών μετάλλων όπως χαλκού, ψευδαργύρου και μολύβδου (20%, 4% και 4%, αντίστοιχα) (Stillings et al. 2017). Μέσω της καύσης άνθρακα απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα σωματιδιακές και πτητικές μορφές σεληνίου, που στη συνέχεια μεταφέρονται και εναποτίθενται αλλού μέσω ξηρής ή υγρής εναπόθεσης. Ομοίως, η τήξη μεταλλευμάτων επίσης οδηγεί στην απελευθέρωση και εναπόθεση αυτών των μορφών σεληνίου στο περιβάλλον. Επιπλέον οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα παράγουν ιπτάμενη τέφρα η οποία περιέχει σελήνιο που μετέπειτα μεταφέρεται και καθιζάνει σε λίμνες. Τα λύματα των λιμνών αυτών απελευθερώνονται σε τοπικά υδατικά συστήματα και μολύνουν το περιβάλλον με σελήνιο (Janz 2011).

Σημαντικό είναι να σημειωθεί πως τα κοιτάσματα άνθρακα περιέχουν σελήνιο σε συγκεντρώσεις 5 με 300 φορές μεγαλύτερες από τα μέσα ιζηματογενή και ηφαιστειακά πετρώματα και 82 φορές μεγαλύτερες από τον μέσο όρο συγκέντρωσης σεληνίου στον φλοιό της γης. Επιπλέον, η ποσότητα σεληνίου στα κοιτάσματα άνθρακα εκτιμάται να είναι κατά δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή των κοιτασμάτων χαλκού. Η ιπτάμενη τέφρα που παράγεται από την καύση άνθρακα μπορεί να περιέχει συγκεντρώσεις σεληνίου 10 έως 25 φορές μεγαλύτερες από την αρχική του συγκέντρωση στον άνθρακα (Stillings et al. 2017). Ομοίως το αργό πετρέλαιο που εξορύσσεται από θαλάσσιους σχιστόλιθους συχνά περιέχει υψηλά επίπεδα σεληνίου. Το σελήνιο αυτό καταλήγει να συγκεντρώνεται στα λύματα κατά τη διαδικασία διύλισης, ενώ το τελικό προϊόν της επεξεργασίας εξακολουθεί να περιέχει αυξημένες ποσότητες σεληνίου (Saha et al.2017).

Κάποια βιομηχανικά απόβλητα μπορεί επίσης να αποτελέσουν πηγή σεληνίου στο περιβάλλον. Το σελήνιο είναι κομμάτι πολλών ηλεκτρονικών ειδών και περιφερειακών συσκευών για υπολογιστές, όπως πυκνωτές, προϊόντα εκτυπωτών, φωτοτυπικά μηχανήματα, ενώ επίσης χρησιμοποιείται στη κατασκευή διάφορων άλλων προϊόντων (κεραμικών, γυαλιού, φωτοηλεκτρικών στοιχείων, χρωστικών, ανορθωτών, ημιαγωγών κλπ). Όλα αυτά τα προϊόντα παράγουν απόβλητα, τα οποία διατίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής και αποτεφρωτήρες

απορριμμάτων, επιβαρύνοντας το περιβάλλον. Επιπλέον μπορεί να δημιουργηθούν εκπλύματα σε αυτές τις περιοχές με υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου, οδηγώντας στην περαιτέρω ρύπανση του περιβάλλοντος (Saha et al.2017).

Μια επιπρόσθετη πηγή σεληνίου παρουσιάζεται στον τομέα της πυρηνικής ενέργειας. Το σελήνιο-79 ($^{79}\text{Se}_{34}$) είναι ένα ραδιοϊσότοπο του σεληνίου που εντοπίζεται σε αναλωμένα πυρηνικά καύσιμα και στα απόβλητα που προκύπτουν από την επανεπεξεργασία τους. Η παράπλευρη απελευθέρωση του ισότοπου ^{79}Se στο περιβάλλον από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής ή αποθήκες πυρηνικών αποβλήτων μπορεί να οδηγήσει στη μεταφορά του σε εδάφη, φυτά, ακόμα και στην τροφική αλυσίδα (Saha et al.2017).

Τέλος, η αποτέφρωση λάστιχων, χαρτιού και αστικών απορριμμάτων είναι μια ακόμα πηγή ατμοσφαιρικού σεληνίου. Η συγκέντρωση σεληνίου στα λάστιχα αυτοκινήτων έχει υπολογιστεί ως 1,3 mg/kg, ενώ το στοιχείο έχει εντοπιστεί σε 70 διαφορετικά είδη χαρτιού. Η καύση αστικών στερεών αποβλήτων είναι επίσης προβληματική, εκπέμποντας 0,44–0,98 γραμμάρια σεληνίου ανά τόνο απορριμμάτων (Risher et al. 2003).

2.6. Χρήσεις σεληνίου

Το σελήνιο χρησιμοποιείται κυρίως ως βαφή κατά την παρασκευή γυαλιού, πλαστικών, κεραμικών ειδών και χρωστικών (Janz 2011). Η ευρύτερη χρήση του παρατηρείται στη βιομηχανία γυαλιού, όπου αντισταθμίζει χρωματισμούς που προκύπτουν από τις προσμίξεις σιδήρου στο γυαλί. Λόγω της ημιαγωγιμότητας και των φωτοηλεκτρικών ιδιοτήτων του, το σελήνιο χρησιμοποιείται επίσης στην κατασκευή φωτοβολταϊκών συστημάτων, φωτόμετρων και στην κατασκευή ανορθωτών. Επίσης, το σελήνιο χρησιμοποιείται για την επίστρωση μεταλλικών κυλίνδρων από τους οποίους μεταφέρεται μια φωτογραφική εικόνα στην ξηρογραφία. Η χρήση του επεκτείνεται και στην φαρμακοβιομηχανία για την παρασκευή φαρμάκων και διατροφικών συμπληρωμάτων σεληνίου, στα αντιπιτυριδικά σαμπουάν, στα μυκητοκτόνα και φυτοφάρμακα, ως επιταχυντής και βουλκανιστικός παράγοντας στη βιομηχανία καουτσούκ και ως πρόσθετο θρεπτικό συστατικό σε ζωοτροφές και λιπάσματα. Τέλος, το ραδιενεργό σελήνιο (^{75}Se) αξιοποιείται για την ανίχνευση και μελέτη δυσέυρετων όγκων καρκίνου (Risher et al. 2003).

2.7. Σελήνιο και ανθρώπινη υγεία

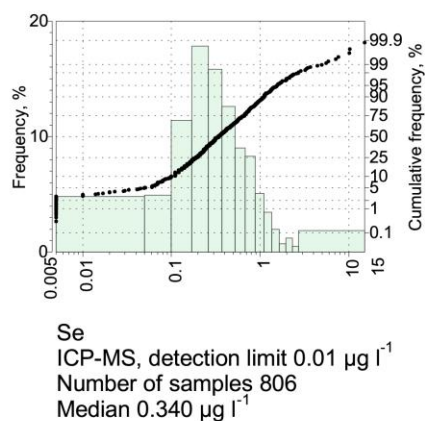
Το σελήνιο είναι ένα ιχνοστοιχείο κρίσιμο για την ανθρώπινη υγεία, ιδιαίτερα για τον μεταβολισμό των ορμονών του θυρεοειδούς, για τους αντιοξειδωτικούς αμυντικούς μηχανισμούς και για τις λειτουργίες του ανοσοποιητικού συστήματος. Ο βασικός ρόλος του σεληνίου είναι να προστατεύει τα κύτταρα από την οξειδωτική καταπόνηση, καθώς προλαμβάνει το σχηματισμό ελεύθερων ριζών και αντιδρώντων ειδών οξυγόνου και έτσι αποτρέπει την ανάπτυξη πολλών χρόνιων ασθενειών. Επίσης αποτελεί συστατικό σεληνοπρωτεϊνών με βιολογικές λειτουργίες, συμβάλει στη ρύθμιση της ανοσολογικής απόκρισης σε φλεγμονώδη νοσήματα, προάγει την παραγωγή αντισωμάτων και δρα ως συμπαράγοντας ενζύμων, συμπεριλαμβανομένης της υπεροξειδάσης της γλουταθειόνης. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, η συνιστώμενη ημερήσια δόση σεληνίου για κάθε ενήλικα κυμαίνεται στα 30–40μg, ενώ η μέγιστη ημερήσια δόση δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη των 400μg (Kieliszek 2021). Ταυτόχρονα, πρέπει να σημειωθεί πως ορισμένες έρευνες διαπιστώνουν ότι δόσεις σεληνίου μεγαλύτερες από 75 μg/ημέρα μπορεί να είναι ήπια τοξικές και να σχετίζονται με αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης διαβήτη. Σε δόσεις μεγαλύτερες των 400 μg/ημέρα, το σελήνιο είναι οξεία τοξικό και μπορεί να οδηγήσει σε οξεία αναπνευστική δυσχέρεια, καρδιακή ανεπάρκεια, νεφρική ανεπάρκεια, έμφραγμα του μυοκαρδίου, σοβαρά γαστρεντερικά και νευρολογικά συμπτώματα, ακόμη και σε θάνατο (Stillings et al. 2017).

2.8. Έκθεση του ανθρώπου στο σελήνιο

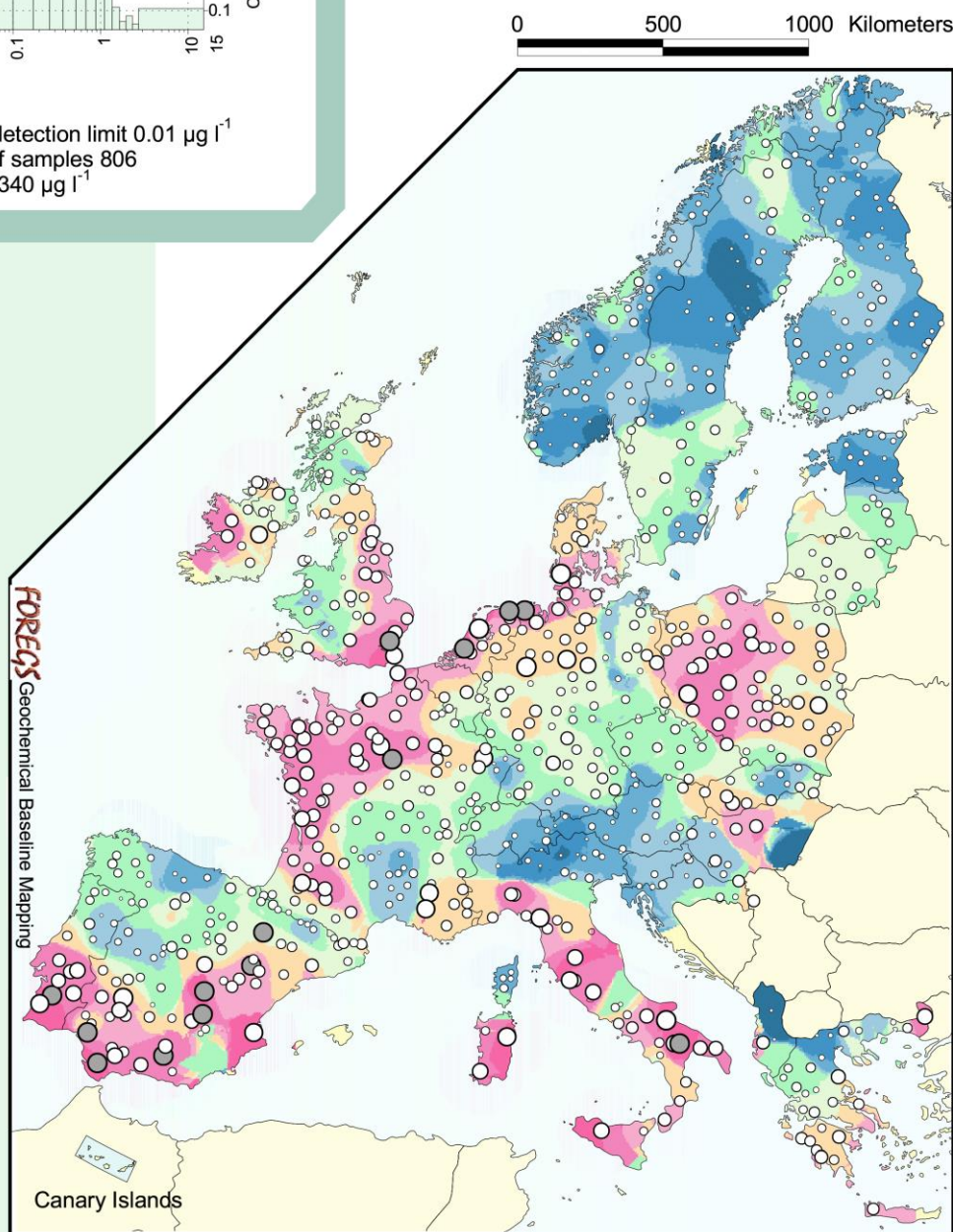
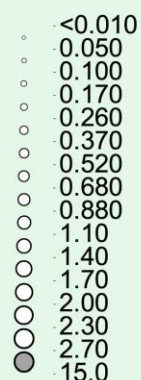
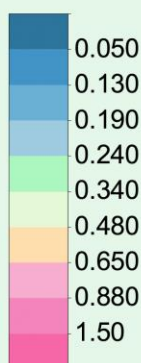
Το σελήνιο εισέρχεται στο ανθρώπινο σώμα, κυρίως μέσω της διατροφής, με την κατάποση των οργανικών και ανόργανων μορφών του. Για τον άνθρωπο, το μεγαλύτερο μέρος της διατροφικής πρόσληψης προέρχεται από τις οργανικές μορφές σεληνίου, κυρίως τα αμινοξέα σεληνομεθειονίνη και σεληνυστεΐνη, οι οποίες περιέχονται σε όσπρια, δημητριακά και κτηνοτροφικές καλλιέργειες. Οι κύριες ανόργανες πηγές σεληνίου στην ανθρώπινη διατροφή είναι τα ανιόντα SeO_3^{2-} και SeO_4^{2-} , που απορροφούνται λιγότερο από τις οργανικές μορφές. Άλλοι λιγότερο σημαντικοί τρόποι έκθεσης είναι μέσω του αέρα (π.χ. εισπνοή σκόνης σεληνίου) και του νερού (π.χ. κατάποση νερού πλούσιου σε σελήνιο) (Risher et al. 2003).

Εξετάζοντας τα διάφορα είδη τροφίμων, οι υψηλότερες περιεκτικότητες σε σελήνιο παρουσιάζονται στα κρέατα οργάνων (όπως συκώτι ή νεφρά ζώων) και σε κάποια θαλασσινά. Τα κρέατα μυών είναι επίσης σημαντικές πηγές σεληνίου, αλλά όχι τόσο όσο τα κρέατα οργάνων ή τα θαλασσινά (WHO 1987). Γενικά στα προϊόντα ζωικής προέλευσης το σελήνιο

ποικίλλει ανάλογα με τη χορηγούμενη ζωοτροφή και το είδος του ζώου. Για φρούτα, λαχανικά και δημητριακά το περιεχόμενο τους σε σεληνίο καθορίζεται από την ικανότητά τους να απορροφούν και να συσσωρεύουν το στοιχείο, καθώς και από τη χημική σύσταση των εδαφών στα οποία καλλιεργήθηκαν. Τα περισσότερα φρούτα και λαχανικά είναι φτωχές πηγές σεληνίου, ωστόσο υπάρχουν ορισμένα λαχανικά που είναι εξαιρετικά πλούσια σε σεληνίο, όπως το σκόρδο, το μπρόκολο και το λάχανο. Ιδιαίτερα πλούσια σε σεληνίο είναι επίσης τα καρύδια Βραζιλίας (Kieliszek 2021). Τα επίπεδα διατροφικής πρόσληψης σεληνίου παρουσιάζουν τεράστια γεωγραφική διακύμανση και εξαρτώνται από τις γεωχημικές συνθήκες του περιβάλλοντος στο οποίο παράχθηκε η τροφή, καθώς και από τις ποικίλες διατροφικές συνήθειες διαφορετικών πληθυσμών. Για παράδειγμα, πριν το 1985, τα δημητριακά αντιπροσώπευαν το 75% της συνολικής πρόσληψης σεληνίου (149 mg ανά ημέρα) στον Καναδά, αλλά μόνο το 10% της ημερήσιας πρόσληψης στη Φινλανδία (30 mg ανά ημέρα). Στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα τα επίπεδα σεληνίου κυμαίνονται στα 0,06 με 400 $\mu\text{g/L}$, αν και σε μερικές περιοχές φτάνουν τα 6000 $\mu\text{g/L}$. Η συγκέντρωση του σεληνίου επηρεάζεται και από το pH των υδάτων, καθώς ανάλογα με την τιμή pH σχηματίζονται περισσότερο ή λιγότερο υδατοδιαλυτές ενώσεις σεληνίου, με τα υψηλότερα επίπεδα να συσχετίζονται και με ψηλές και με χαμηλές τιμές pH. Τα επίπεδα στο νερό βρύσης είναι συνήθως αρκετά χαμηλότερα των 10 $\mu\text{g/L}$ (Σχ. 3), αν και υπάρχουν εξαιρέσεις σε περιοχές με ιδιαίτερα υψηλή περιεκτικότητα σε σεληνίο. Γενικά το πόσιμο νερό δεν αποτελεί σημαντική πηγή έκθεσης για τον άνθρωπο, καθώς ακόμα και σε περιοχές πλούσιες σε σεληνίο η σχετική συνεισφορά του σεληνίου από το πόσιμο νερό μπορεί να είναι μικρή σε σύγκριση με αυτή από τοπικά παραγόμενα τρόφιμα (WHO 1996).



Selenium
Stream water



Σχήμα 3: Κατανομή του σεληνίου στα ποτάμια ύδατα της Ευρώπης (http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php)

Η συμβολή του αερομεταφερόμενου σεληνίου στη μέση ημερήσια πρόσληψη του γενικού πληθυσμού είναι αμελητέα. Τα επίπεδα ατμοσφαιρικού σεληνίου στις περισσότερες αστικές περιοχές ποικίλλουν από 0,1 έως 10 ng/m^3 . Υποθέτοντας ότι ένα άτομο αναπνέει 20

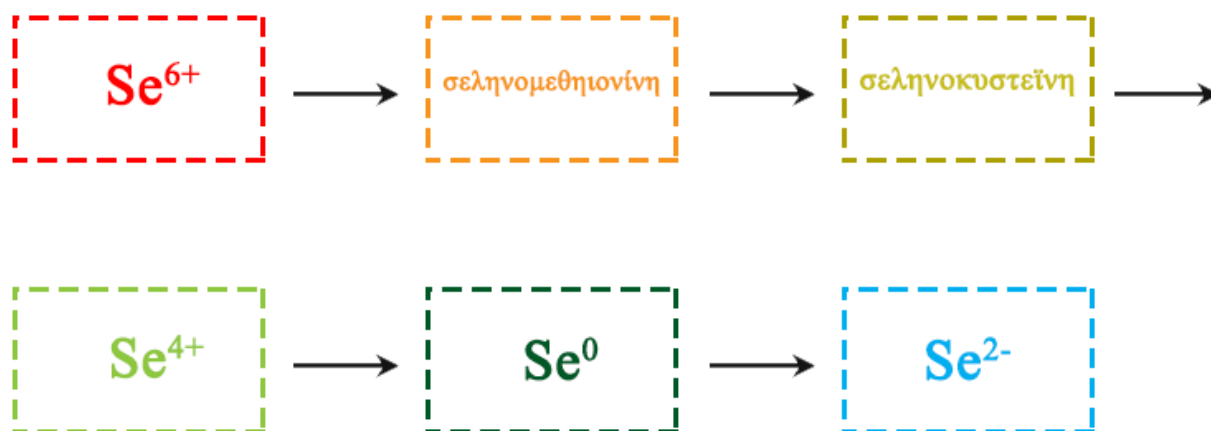
m^3 αέρα καθημερινά, το σελήνιο που λαμβάνει ο οργανισμός του μέσω της εισπνοής είναι 0,2 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$ ή λιγότερο. Βέβαια τα επίπεδα ατμοσφαιρικού σεληνίου είναι υψηλότερα (της τάξης μερικών $\mu\text{g}/\text{m}^3$) σε βιομηχανικές περιοχές όπου χρησιμοποιείται σελήνιο και συνεπώς ορισμένοι εργάτες βιομηχανικών εγκαταστάσεων εκτίθενται σε μεγαλύτερες ποσότητες ατμοσφαιρικού σεληνίου από ότι ο υπόλοιπος πληθυσμός (WHO 1987). Πιο συγκεκριμένα, τα επαγγέλματα αυτά συμπεριλαμβάνουν μηχανικούς βαρέων εξοπλισμών, βαφείς, κατασκευαστές χρωμάτων, μηχανικούς σε πρατήρια καυσίμων, ειδικούς εργολάβους και εργάτες που ασχολούνται με τις βιομηχανίες μετάλλων και διαδικασίες ανάκτησης σεληνίου (Risher et al. 2003). Υποθέτοντας ότι τα επίπεδα ατμοσφαιρικού σεληνίου στις βιομηχανικές αυτές περιοχές κυμαίνονται στα 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, τότε η έκθεση στο σελήνιο μέσω του αέρα για το εργατικό δυναμικό αυτών των βιομηχανιών θα είναι 60 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$, ή 300 φορές περισσότερο σε σύγκριση με τον γενικό πληθυσμό (WHO 1987).

Μια επιπλέον, αν και λιγότερο σημαντική, πηγή έκθεσης για τον γενικό πληθυσμό είναι η οικιακή σκόνη. Σύμφωνα μια έρευνα που εξέτασε τη συγκέντρωση σεληνίου σε σπίτια του νομαρχιακού διαμερίσματος Miyagi της Ιαπωνίας, η μέση συγκέντρωση του σεληνίου στα δείγματα οικιακής σκόνης ήταν 0,35 $\mu\text{g}/\text{g}$ ενώ η συγκέντρωση στη δίαιτα των κατοίκων ήταν 0,033 $\mu\text{g}/\text{g}$. Σημαντικό είναι να σημειωθεί πως δεν εξετάστηκε η βιοδιαθεσιμότητα του σεληνίου σε αυτά τα δείγματα. Η ίδια έρευνα υπολόγισε πως η μέση ημερήσια ποσότητα σεληνίου που εισερχόταν στον οργανισμό των κατοίκων ήταν περίπου 0,94 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{ημέρα}$, όμως τουλάχιστον το 99% της ποσότητας αυτής προερχόταν αποκλειστικά από την δίαιτα των κατοίκων. Δηλαδή, όλες οι υπόλοιπες πηγές σεληνίου για τον ανθρώπινο οργανισμό που εξετάστηκαν στην έρευνα (έδαφος, οικιακή σκόνη, αέρας εσωτερικού χώρου) συνολικά αντιπροσώπευαν λιγότερο από το 0,01% της πρόσληψης σεληνίου για τους εξεταζόμενους (Ma et al. 2020). Μια άλλη έρευνα που εξέτασε τη χημική σύσταση σκόνης στην τρίτη πιο πυκνοκατοικημένη πόλη της Τουρκίας υπολόγισε τη μέση συγκέντρωση του σεληνίου στη σκόνη ως 0,51 mg/kg (ή 0,51 mg/g) ξηρού βάρους. Παραδόξως, παρόλο που οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του στοιχείου εντοπίστηκαν κυρίως σε ζώνες αστικής κυκλοφορίας, η ανάλυση των δεδομένων υπέδειξε πως η σκόνη σεληνίου στη πόλη σχετίζεται με την καύση ξύλου και άνθρακα για τη θέρμανση κατοικιών (Kara 2020).

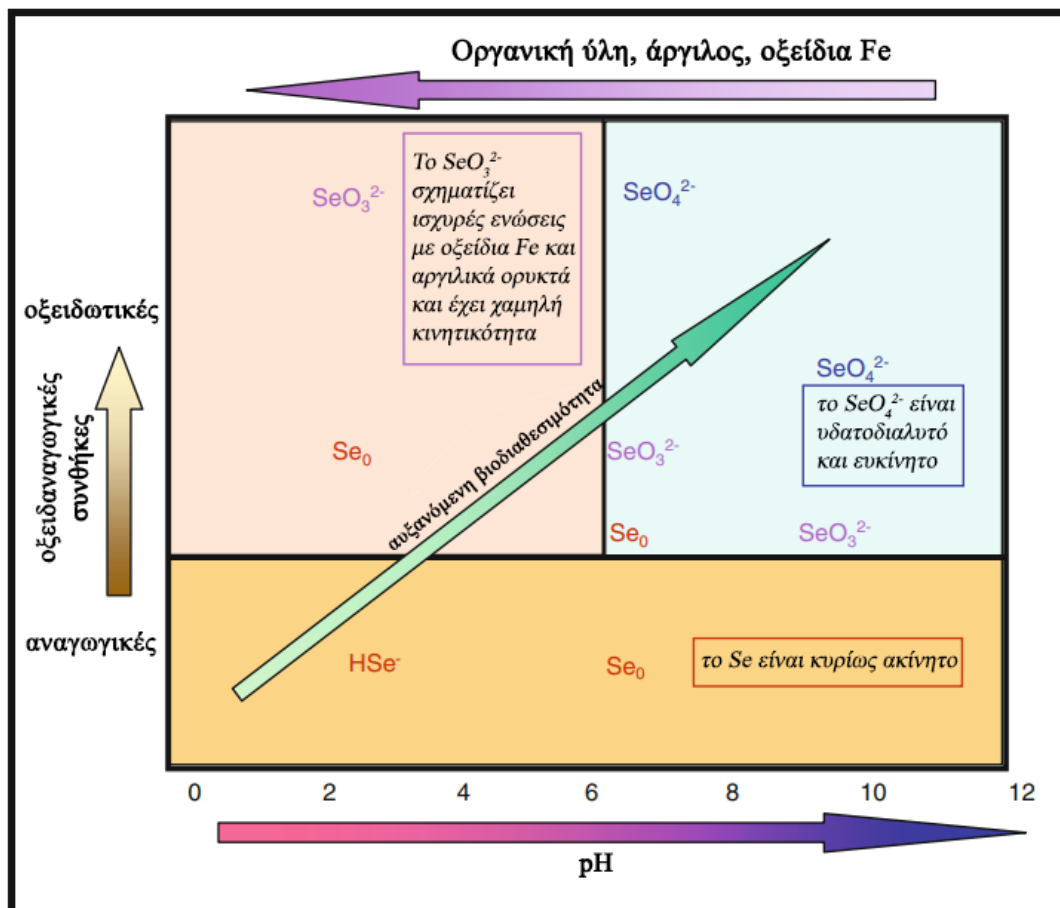
2.9. Βιοδιαθεσιμότητα σεληνίου

Ο όρος «βιοδιαθεσιμότητα» αναφέρεται στην χημική κινητικότητα μίας ουσίας και το βαθμό στον οποίον μπορεί να προσληφθεί από φυτά και ζώα. Το έδαφος μιας περιοχής μπορεί να είναι πλούσιο σε σελήνιο, οι μορφές του οποίου όμως μπορεί να μην είναι απορροφήσιμες

από άλλους οργανισμούς. Για παράδειγμα, υγρά λατεριτικά εδάφη στη Χαβάη διαθέτουν έως και 20 mg/kg ολικού σεληνίου, χωρίς όμως να παρατηρούνται προβλήματα στη βλάστηση ή στα ζώα, επειδή το στοιχείο συγκρατείται σε συσσωματώματα αργιλίου και σιδήρου. Αντιθέτως στη βόρεια μεσοδυτική Αμερική παρατηρήθηκαν προβλήματα τοξικότητας σε περιοχές υπερκείμενες κρητιδικών σχιστόλιθων με περιεχόμενο 1–10 mg/kg ολικού σεληνίου, επειδή έως και 60% του στοιχείου ήταν σε υδατοδιαλυτή και άμεσα βιοδιαθέσιμη μορφή σε ένα ημίξηρο αλκαλικό περιβάλλον. Οι επιπτώσεις του σεληνίου στην ανθρώπινη υγεία δεν εξαρτώνται δηλαδή μόνο από τη συνολική συγκέντρωση του στοιχείου στο περιβάλλον, αλλά και από το βιοδιαθέσιμο σελήνιο, δηλαδή το ποσοστό που προσλαμβάνεται από φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς. Η βιοδιαθεσιμότητα του σεληνίου καθορίζεται από μια σειρά βιοφυσικοχημικών παραμέτρων. Στο έδαφος οι κυρίαρχοι παράγοντες είναι το pH και οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες, οι τιμές των οποίων καθορίζουν ποιες ενώσεις σεληνίου θα σχηματιστούν (Σχ. 5). Η βιοδιαθεσιμότητα των διαφορετικών ενώσεων σεληνίου συνοψίζεται στο σχήμα 4.



Σχήμα 4: Φθίνουσα σειρά διαθεσιμότητας των διαφορετικών μορφών σεληνίου στο έδαφος (Alloway et al. 2013).



Σχήμα 5: Παράγοντες που επηρεάζουν την χημική διαφοροποίηση και βιοδιαθεσιμότητα του σεληνίου στο έδαφος (Alloway et al. 2013).

Συνοπτικά, το SeO_4^{2-} κυριαρχεί σε οξειδωτικές συνθήκες χαμηλού pH και είναι πιο ευκίνητο, διαλυτό και λιγότερο απορροφήσιμο από το SeO_3^{2-} , που κυριαρχεί σε οξειδωτικές συνθήκες υψηλού pH. Αντιθέτως το στοιχειακό σελήνιο (Se^0), τα σεληνίδια και τα άλατα θεικού σεληνίου συνήθως υπάρχουν σε αναγωγικά, όξινα περιβάλλοντα που είναι πλούσια σε οργανική ύλη. Δηλαδή το σελήνιο είναι περισσότερο βιοδιαθέσιμο κάτω από οξειδωτικές αλκαλικές συνθήκες και λιγότερο βιοδιαθέσιμο υπό αναγωγικές όξινες συνθήκες. Η οξείδωση και αναγωγή του σεληνίου στο έδαφος επηρεάζεται και από μικροβιακές δραστηριότητες. Για παράδειγμα το βακτήριο *Bacillus megaterium* μπορεί να οξειδώσει το στοιχειακό σελήνιο σε σεληνική ρίζα (SeO_4^{2-}). Επιπλέον η βιοδιαθεσιμότητα του σεληνίου στο έδαφος παρουσιάζει μια αντιστρόφως ανάλογη σχέση με την περιεκτικότητα του εδάφους σε αργίλιο· η πρόσληψη σεληνίου στα φυτά που καλλιεργούνται σε αργιλώδη εδάφη μπορεί να είναι η μισή από εκείνη των φυτών που καλλιεργούνται σε αμμώδη εδάφη. Ο σίδηρος έχει επίσης καθοριστικό ρόλο στην κινητικότητα του σεληνίου, καθώς οι ενώσεις σιδήρου μπορούν να προσροφήσουν το σελήνιο σε μεγαλύτερο βαθμό από τις ενώσεις αργιλίου. Οι ιδιότητες αυτές του σιδήρου και

του αργιλίου μειώνονται με την αύξηση του pH, φτάνοντας ένα μέγιστο όταν $3 < \text{pH} < 5$. Η παρουσία οργανικής ύλης μπορεί επίσης να μειώσει την βιοδιαθεσιμότητα του σεληνίου. Η φυτική πρόσληψη SeO_4^{2-} σε εδάφη εμπλουτισμένα με οργανική ύλη είναι έως και 10 φορές μικρότερη από ότι σε ανόργανα εδάφη (Alloway et al. 2013).

2.10. Έλλειψη σεληνίου στον ανθρώπινο οργανισμό, συμπτώματα, Keshan, Kashin-Beck

2.10.1. Νόσος Keshan

Η νόσος Keshan (Keshan Disease, ή KD) είναι μια ενδημική μυοκαρδιοπάθεια που πλήττει κυρίως παιδιά και γυναίκες σε αναπαραγωγική ηλικία στην Κίνα. Η ακριβής αιτιολογία της νόσου δεν είναι πλήρως κατανοητή, αλλά φαίνεται να σχετίζεται με έλλειψη σεληνίου στον ανθρώπινο οργανισμό. Η νόσος Keshan έχει εμφανιστεί σε μια ευρεία ζώνη σε ολόκληρη την Κίνα, αλλά όλες οι πληγείσες περιοχές είναι απομακρυσμένες και χαρακτηρίζονται από εδάφη και καλλιέργειες με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε σελήνιο. Επίσης οι περιοχές αυτές κατοικούνται σε μεγάλο βαθμό από γεωργούς οι οποίοι εξαρτώνται σημαντικά από το τοπικό τους περιβάλλον για την επιβίωση και σίτισή τους. Πιο συγκεκριμένα, οι καλλιέργειες σιτηρών περιέχουν $<0,04 \text{ mg/kg}$ σεληνίου και συνεπώς η ποσότητα Se που λαμβάνουν οι κάτοικοι μέσω της διατροφής τους είναι εξαιρετικά χαμηλή, μεταξύ 10 και 15 μg την ημέρα. Οι προσβεβλημένοι πληθυσμοί χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σεληνίου στον οργανισμό τους, που υποδεικνύεται από την χαμηλή ποσότητα σεληνίου στα μαλλιά τους ($<0,12 \text{ mg/kg}$ σεληνίου) (Alloway et al. 2013). Κλινικά, η νόσος Keshan εκδηλώνεται κυρίως ως συμφορητική καρδιακή ανεπάρκεια, οξεία καρδιακή ανεπάρκεια και καρδιακή αρρυθμία. Επιπλέον χωρίζεται σε τέσσερις τύπους, ανάλογα με τον χρόνο εμφάνισης της νόσου, την καρδιακή λειτουργία του ασθενή, τις κλινικές εκδηλώσεις ή τα παθολογικά αποτελέσματα: οξεία, υποξεία, χρόνια και λανθάνουσα (Shi et al. 2021).

Οξεία KD: Στη περίπτωση οξείας KD ο χρόνος εμφάνισης είναι πολύ μικρός. Οι ασθενείς παρουσιάζουν οξεία καρδιακή ανεπάρκεια, σοβαρή αρρυθμία, καρδιογενές σοκ, καρδιογενή λιποθυμία, οξεία πνευμονικά συμπτώματα, καρδιομεγαλία (Shi et al. 2021), ναυτία, έμετο κιτρινωπού υγρού και νέκρωση του μυοκαρδίου (Risher et al. 2003). Τα κυριότερα συμπτώματα αυτού του τύπου είναι αυτά που προκαλούνται από καρδιογενές σοκ, δηλαδή ωχρότητα, φλεβική στένωση των άκρων και χαμηλή αρτηριακή πίεση (Shi et al. 2021).

Υποξεία KD: Ο τύπος αυτός εμφανίζεται συχνά σε παιδιά ηλικίας από 2 έως 5 ετών. Η έναρξη είναι πιο αργή από αυτή της οξείας KD και οι ασθενείς μπορεί να υποστούν συμφορητική καρδιακή ανεπάρκεια ή καρδιογενές σοκ λίγο μετά την εμφάνιση υποξείας KD. Τα συμπτώματα μπορεί να είναι παρόμοια με εκείνα της κοινής καρδιακής υπερτροφίας και της έντονης επέκτασης της καρδιάς (marked heart expansion), αλλά η νέκρωση του μυοκαρδίου δεν είναι τόσο σοβαρή και συχνή όσο στη περίπτωση της οξείας KD (Shi et al. 2021).

Χρόνια KD: Χαρακτηρίζεται συνήθως από ύπουλη έναρξη και αργή εξέλιξη. Χρόνιες περιπτώσεις μπορεί να εμφανιστούν αυθόρμητα ή ως συνέπεια οξείων και υποξείων τύπων. Τα συμπτώματα της χρόνιας KD συνήθως ποικίλλουν ανάλογα με το βαθμό της καρδιακής ανεπάρκειας και κυρίως περιλαμβάνουν απώλεια των αισθήσεων, βήχα με αιμόπτυση, δύσπνοια, ολιγουρία και οίδημα. Οι ασθενείς παρουσιάζουν επίσης χρόνια καρδιακή ανεπάρκεια, συμφορητική καρδιακή ανεπάρκεια, διεσταλμένους θαλάμους της καρδιάς και σοβαρή ίνωση του μυοκαρδίου (Shi et al. 2021).

Λανθάνουσα KD: Τα τελευταία χρόνια, η χρόνια και η λανθάνουσα KD αποτελούν τους δύο πιο διαδεδομένους τύπους της νόσου που έχουν καταγραφεί. Στη περίπτωση λανθάνουσας KD ο ασθενής μπορεί να μην έχει καν επίγνωση της νόσου μέχρι το θάνατο, η οποία, αν ανακαλυφθεί, θα ανακαλυφθεί μόνο ως τυχαίο εύρημα μετά την αυτοψία. Τα πιο συνηθισμένα συμπτώματα είναι ζάλη, κόπωση και αίσθημα παλμών μετά από σωματική δραστηριότητα ή εργασία. Παρόλο που στη λανθάνουσα KD εμφανίζονται πάντα κάποιες μικρές καρδιακές ανωμαλίες, με αντισταθμιστική καρδιακή

λειτουργία, η καρδιομεγαλία σπάνια παρατηρείται σε αυτόν τον τύπο και οι ασθενείς έχουν συνήθως καλή καρδιακή λειτουργία (Shi et al. 2021).

Μια ενδιαφέρουσα πτυχή της μελέτης αυτής της ασθένειας είναι η εποχιακή διακύμανση της έξαρσής της. Τα κρούσματα της οξείας KD στη Κίνα κορυφώνονται το χειμώνα ή την άνοιξη στις βορειοανατολικές αγροτικές περιοχές και το καλοκαίρι στις νοτιοδυτικές αγροτικές περιοχές. Τα δεδομένα αυτά υποδεικνύουν πως η έλλειψη σεληνίου στον οργανισμό των ασθενών ίσως να μην συνδέεται άμεσα με την εμφάνιση της KD ή τουλάχιστον ότι δεν αποτελεί τη μοναδική αιτιολογία της νόσου. Μάλιστα ορισμένοι ειδικοί έχουν υποθέσει ότι η έξαρση της νόσου Keshan μπορεί να επιταχυνθεί ανάλογα με την θερμοκρασία. Ωστόσο, γιατροί στο Ιατρικό Κολέγιο Jilin ανέφεραν ότι οι θάνατοι που προκύπτουν λόγω οξείας KD (και νεοσχηματισμένων παθολογικών αλλαγών στην καρδιά) εντοπίζονται όλο το χρόνο, μια ένδειξη ότι η έναρξη της νόσου Keshan δεν εξαρτάται μόνο από τις εποχιακές αλλαγές (Shi et al. 2021).

Από το έτος 1974 έως το 1977 πραγματοποιήθηκε μια έρευνα στην κομητεία Mianning της επαρχίας Sichuan. Σε 36.603 παιδιά, ηλικίας ενός έως εννιά ετών, χορηγήθηκαν δισκία σεληνώδους νατρίου 0,5–1,0 mg την εβδομάδα, ενώ σε 9.642 παιδιά χορηγήθηκαν δισκία εικονικού φαρμάκου. Κατά τη διάρκεια της έρευνας σημειώθηκαν 21 περιπτώσεις της νόσου και 3 θάνατοι στην ομάδα που λάμβανε το συμπλήρωμα σεληνίου και 107 περιπτώσεις και 53 θάνατοι στην ομάδα ελέγχου. Από το 1977 όλα τα παιδιά λάμβαναν συμπληρώματα σεληνίου και η ασθένεια δεν ήταν πλέον διαδεδομένη σε καμία από τις δύο ομάδες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα συμπληρώματα 50 μg SeO_3^{2-} ανά ημέρα ήταν ικανά να αποτρέψουν τη νόσο, αλλά εάν ήταν ήδη εμφανής τότε το σελήνιο δεν είχε καμία θεραπευτική αξία. Αποδείχθηκε δηλαδή πως η νόσος Keshan ανταποκρίνεται στο σελήνιο.

Ωστόσο ο ακριβής βιολογικός ρόλος του στοιχείου στην παθογένεση παρέμεινε ασαφής και η εποχιακή διακύμανση του επιπολασμού της νόσου υποδήλωνε την συσχέτιση ενός ιού με την αιτιολογία της ασθένειας (Alloway et al. 2013). Η ανεπάρκεια Se μπορεί επίσης, σε οξεία και υποξεία τύπου λοίμωξης, να συμβάλλει στην ανάπτυξη μυοκαρδίτιδας, επαγόμενη από τον ιό Cocksackie B3 (CVB3) (Shi et al. 2021). Σύμφωνα με μια έρευνα από την Beck (1999) διαπιστώθηκε πως ένα καλοήθες στέλεχος Cocksackie B3 (CVB3/0) μεταλλάσσεται και γίνεται λοιμογόνο σε ποντίκια με έλλειψη σεληνίου ή έλλειψη βιταμίνης E στον οργανισμό τους, ενώ επιπλέον ακόμη και ποντίκια με φυσιολογικά επίπεδα σεληνίου καθίστανται

ευάλωτα στη νόσο Keshan μόλις ολοκληρωθεί η μετάλλαξη του ιού. Η μετάλλαξη αυτή πιστεύεται πως οφείλεται σε οξειδωτικό στρες λόγω χαμηλών επιπέδων βιταμίνης E και σεληνίου. Διάφορες άλλες μελέτες έχουν καταδείξει παρουσία του ιού Coxsackie B σε νοσούντες από KD, υπογραμμίζοντας τον βαθμό στον οποίο επηρεάζει η έλλειψη σεληνίου την ανοσοκαταστολή του ξενιστή αλλά και επισημαίνοντας την τοξικότητα του ιού (Alloway et al. 2013). Πολλές περεταίρω αιτιολογίες έχουν προταθεί για να εξηγήσουν την εξέλιξη της νόσου, όπως η δηλητηρίαση του οργανισμού από μυκοτοξίνες ή περιβαλλοντικές τοξίνες και η ανεπάρκεια μαγνησίου, σιδήρου ή θειαμίνης (Shi et al. 2021). Σήμερα η έλλειψη σεληνίου θεωρείται η πιο πειστική εξήγηση· η νόσος Keshan πιθανότατα είναι πολυπαραγοντική, αλλά ακόμα κι αν η ανεπάρκεια σεληνίου δεν είναι η κύρια αιτία της, φαίνεται να αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα (Alloway et al. 2013, Shi et al. 2021).

2.10.2. Νόσος Kashin-Beck

Η νόσος Kashin-Beck (Kashin-Beck Disease, ή KBD), είναι μια ενδημική οστεοαρθροπάθεια που εμφανίζεται στη Σιβηρία, Κίνα, Βόρεια Κορέα και πιθανώς στην Αφρική, η οποία προκαλεί παραμορφώσεις στις αρθρώσεις του ανθρώπινου σώματος. Όπως και για τη νόσο Keshan, η ακριβής αιτιολογία της νόσου Kashin-Beck δεν είναι πλήρως κατανοητή, αλλά σχετίζεται με την έλλειψη σεληνίου στον ανθρώπινο οργανισμό (Alloway et al. 2013). Η εμφάνιση της νόσου συμπίπτει γεωγραφικά με την φτώχη σε σεληνίο ζώνη που εκτείνεται από το Θιβέτ μέχρι την επαρχία Heilongjiang της Κίνας. Τα επίπεδα σεληνίου στον ορό αίματος των πληθυσμών αυτής της ζώνης ήταν περίπου 20 ng/ml, ενώ τα φυσιολογικά επίπεδα για τον άνθρωπο κυμαίνονται στα 120–160 ng/ml (Yao et al. 2011, Wimmer et al. 2014). Επιπλέον μία έρευνα στην κομητεία Rangtang της επαρχίας Sichuan της Κίνας, έδειξε ότι η συγκέντρωση σεληνίου σε εδάφη, δημητριακά και πόσιμο νερό ήταν αρκετά χαμηλή σε όλα τα χωριά που πλήττονταν από KBD, ειδικά στα χωριά που παρουσίασαν τα υψηλότερα ποσοστά επιπολασμού της νόσου. Τα επίπεδα σεληνίου παρουσίασαν μια στενή αντιστρόφως ανάλογη σχέση με τη σφοδρότητα της KBD, καθώς τα κρούσματα της νόσου αυξήθηκαν με την πτώση της ποσότητας σεληνίου στα καλλιεργήσιμα εδάφη και στο κριθάρι της περιοχής (Yao et al. 2011). Στο πρώιμο στάδιο της νόσου η πλειονότητα των ασθενών δεν εμφανίζουν συμπτώματα, αν και υπό ακτινογραφία μπορεί να εντοπιστεί η πάχυνση χόνδρων σε δάχτυλα, καρπούς, αγκώνες, πόδια, αστραγάλους ή γόνατα. Μερικοί ασθενείς μπορεί επίσης να παρουσιάσουν μη ειδικά συμπτώματα, όπως αδυναμία, κόπωση, ανορεξία, μυϊκό πόνο, μούδιασμα, μυρμήγκιασμα, δυσκαμψία των αρθρώσεων νωρίς το πρωί, ή και αρθριτικό πόνο

(Wang et al. 2020). Σε μια έρευνα που εξέτασε τα συμπτώματα 1.992 νοσούντων από KBD, ο πόνος στις αρθρώσεις γονάτων και αστραγάλων, χωρίς ταυτόχρονη φλεγμονή, ήταν το πιο κοινό σύμπτωμα, ενώ ο συνολικός αριθμός συμπτωμάτων ήταν μεγαλύτερος στους ενήλικες παρά σε παιδιά (Xiong 2001). Η νόσος Kashin-Beck χαρακτηρίζεται από χρόνια εκφυλιστική οστεοαρθρίτιδα που προσβάλλει τις περιφερικές αρθρώσεις και τη σπονδυλική στήλη με απόπτωση των ιστών του υαλώδους χόνδρου. Η διαταραχή της κίνησης στα άκρα ακολουθείται συνήθως από διαταραχές στην ανάπτυξη των οστών, όπως βράχυνση δαχτύλων σε χέρια και πόδια, ενώ σε πιο ακραίες περιπτώσεις εξελίσσεται σε νανισμό. Το κύριο χαρακτηριστικό, μάλιστα, της KBD είναι το κοντό ανάστημα των ασθενών, που προκαλείται από πολλαπλή εστιακή απόπτωση στην πλάκα ανάπτυξης των σωληνοειδών οστών (Alloway et al. 2013). Τα κλινικά συμπτώματα, όπως οι παραμορφωμένες αρθρώσεις σε δάχτυλα και πόδια αρχίζουν να εμφανίζονται ήδη από την ηλικία των 5 ετών ή και νωρίτερα, ενώ πιθανή είναι και η ανάπτυξη κακοσχηματισμένων ποδιών. Επιπλέον, η ασθένεια δεν επηρεάζει μόνο χόνδρους, αλλά μπορεί επίσης να βλάψει τον καρδιακό και τον σκελετικό μυ, τον μυελό των οστών, τα τοιχώματα των αιμοφόρων αγγείων, το στομάχι, τους ενδοκρινείς αδένες και τα περιφερικά νεύρα (Guo et al. 2014).

Παρόλο που το σελήνιο έχει επιβεβαιωθεί ως σημαντικός παράγοντας για την πρόληψη της, τα αποτελέσματα διάφορων ερευνών υποδηλώνουν ότι η νόσος Kashin-Beck είναι πολυπαραγοντική και εξελίσσεται ως συνέπεια της οξειδωτικής βλάβης στα κύτταρα χόνδρων και οστών, μετά από εξασθένηση της αντιοξειδωτικής άμυνας του ανθρώπινου οργανισμού. Εδώ και χρόνια είναι γνωστή η μόλυνση των σιτηρών στις πληγείσες περιοχές της Κίνας από μύκητες και Ρώσοι ερευνητές έχουν προτείνει πως η ασθένεια οφείλεται σε μυκοτοξίνες στη διατροφή των κατοίκων. Άλλες έρευνες στην Κίνα έχουν αναφέρει την κατάποση μολυσμένου νερού ως πιθανή αιτία (Alloway et al. 2013). Η ανεπάρκεια σεληνίου στον ανθρώπινο οργανισμό δεν μπορεί να προκαλέσει από μόνη της την KBD. Μπορεί ωστόσο να καταστήσει ευάλωτα τα χονδροκύτταρα σε οξειδωτικό στρες από φορείς ελεύθερων ριζών, όπως οι μυκοτοξίνες από μολυσμένα σιτηρά (Wang et al. 2020). Υπάρχουν επίσης ομοιότητες μεταξύ της νόσου Kashin-Beck και του συνδρόμου ανεπάρκειας ιωδίου (κρετινισμός), ενώ σε πολλές περιοχές όπου επικρατεί ανεπάρκεια ιωδίου παρατηρείται επίσης έλλειψη σεληνίου, όπως στην Κίνα, στη Σρι Λάνκα, στην Ινδία, στην Αφρική και στη Νότια Αμερική. Διάφορες μελέτες έχουν διεξαχθεί με στόχο να διαπιστωθεί μια σχέση μεταξύ της KBD και της ανεπάρκειας σεληνίου και ιωδίου. Μια έρευνα του 2001 εξέτασε 575 παιδιά (μεταξύ 5 και 15 ετών) από 12 χωριά του Θιβέτ και παρατήρησαν μια σχέση μεταξύ παιδιών με χαμηλά επίπεδα ιωδίου στα

ούρα τους και έναν αυξημένο κίνδυνο προσβολής τους από τη νόσο Kashin-Beck. Μία παρόμοια έρευνα που εξέτασε 353 μαθητές αγροτικών σχολείων (ηλικίας 5–14 ετών) στη περιφέρεια Yulin της Κίνας διαπίστωσε πως οι συγκεντρώσεις σεληνίου και ιωδίου στα μαλλιά και ούρα, αντιστοίχως, ήταν χαμηλότερες στις οικογένειες που έπασχαν από τη νόσο από ότι στις ομάδες ελέγχου, ενώ επίσης η μόλυνση από μύκητες που καταγράφηκε σε αποθήκες σιτηρών ήταν σημαντικότερη στις περιοχές ενδημικού KBD από ότι σε χωριά μη ενδημικών περιοχών. Ωστόσο, η έλλειψη ιωδίου δεν συσχετίστηκε σημαντικά με τον αυξημένο κίνδυνο για KBD (Alloway et al. 2013). Η απόκλιση αυτή υποδεικνύει ότι πρέπει να διεξαχθούν περισσότερες μελέτες με πιο αξιόπιστα μεγέθη δειγμάτων για να εξεταστεί η φύση και εγκυρότητα της συσχέτισης της έλλειψης ιωδίου με την KBD.

Στην Κίνα τα κρούσματα της νόσου Kashin-Beck έχουν μειωθεί σημαντικά. Από τη δεκαετία του '90 εφαρμόζεται μια σειρά από μέτρα για τον έλεγχο της KBD, με τη συμμετοχή περισσότερων από 300 εκατομμυρίων πολιτών (Wang et al. 2020). Τα μέτρα αντιμετώπισης και πρόληψης της νόσου συμπεριέλαβαν τον διαμοιρασμό συμπληρωμάτων διατροφής σεληνίου, την βελτίωση της ποιότητας τροφής, νερού και του περιβάλλοντος διαβίωσης των κατοίκων στις ενδημικές περιοχές ή ακόμα και την μετεγκατάσταση ολόκληρων χωριών. Η χρήση των συμπληρωμάτων διατροφής έχει αυξήσει την περιεκτικότητα σε σελήνιο στα μαλλιά κατοίκων στις ενδημικές περιοχές, με ταυτόχρονη μείωση του επιπολασμού της KBD. Βέβαια η λήψη των συμπληρωμάτων σεληνίου έχει προληπτική (και όχι θεραπευτική) δράση, η οποία μάλιστα δεν είναι πάντα επαρκής καθώς η νόσος μπορεί να εμφανιστεί χωρίς καμία αλλαγή των επιπέδων του σεληνίου στο περιβάλλον. Έτσι, ο ρόλος του σεληνίου για τη KBD είναι ακόμα αβέβαιος (Guo et al. 2014). Τα εθνικά κρούσματα της Κίνας ήταν στο 22,1% το 1990, 16% το 1995, 12,3% το 2000, 5,5% το 2005, 0,38% το 2010 και 0,18% το 2015, αντίστοιχα. Παρά τη συνεχόμενη αυτή ετήσια μείωση των νέων ασθενών, η KBD εξακολουθεί να επηρεάζει τον πληθυσμό της Κίνας μέχρι σήμερα, με καταγραφές 22.567.600 κατοίκων και 574.925 ασθενών να πάσχουν από τη νόσο το 2016 (Wang et al. 2020).

Σήμερα η KBD σε παιδιά είναι υπό έλεγχο και έχει σχεδόν εξαλειφθεί, όμως για τους ενήλικες εξακολουθεί να αποτελεί σοβαρό πρόβλημα λόγω των υψηλών ποσοστών εμφάνισης της νόσου στην Κίνα τον περασμένο αιώνα. Προς το παρόν, δεν υπάρχουν αποτελεσματικά κλινικά μέτρα για την αποκατάσταση των κατεστραμμένων χόνδρων ή την επανόρθωση σωματικών παραμορφώσεων που οφείλονται στην νόσο Kashin-Beck. Μέσω της αρθροπλαστικής, ο κατεστραμμένος αρθρικός χόνδρος μπορεί να αφαιρεθεί πλήρως και να αντικατασταθεί από τεχνητές αρθρώσεις, γεγονός που βελτιώνει τη λειτουργία της άρθρωσης

και μειώνει τον πόνο των ασθενών. Ωστόσο, οι ασθενείς με KBD ζουν σε φτωχές, απομακρυσμένες, ορεινές και αγροτικές περιοχές και δεν μπορούν να καλύψουν το υψηλό κόστος της επέμβασης. Άλλες προσπάθειες για την ανακούφιση του πόνου και των συμπτωμάτων περιλαμβάνουν την ενδοαρθρική ένεση υαλουρονικού νατρίου σε πάσχοντες, που φαίνεται να είναι μια αποτελεσματική και ασφαλής θεραπεία για την αντιμετώπιση δυσλειτουργίας της άρθρωσης του γόνατος, του πόνου στις αρθρώσεις και της πρωινής δυσκαμψίας που προκαλούνται από KBD (Guo et al. 2014).

2.11. Τοξικότητα του Σεληνίου στον ανθρώπινο οργανισμό – Σεληνίωση

Παρόλο που αποτελεί ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό, η έκθεση σε υψηλά επίπεδα σεληνίου (μέσω κατάποσης ή εισπνοής) μπορεί να προκαλέσει σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Για να αξιολογηθεί η τοξικότητα των ενώσεων σεληνίου πρέπει να ληφθούν υπόψιν αρκετοί παράγοντες, όπως η καθαρότητα και η ποιότητα της εξεταζόμενης ουσίας. Η διαλυτότητα και το μέγεθος των σωματιδίων των ενώσεων σεληνίου μπορούν επίσης να επηρεάσουν την τοξικότητά τους (Risher et al. 2003). Η τοξικότητα του σεληνίου παρουσιάζει επιπλέον μια αντιστρόφως ανάλογη σχέση με τα επίπεδα βιταμίνης E σε έναν οργανισμό. Επιπρόσθετα η δράση του σεληνίου επηρεάζεται και από διάφορες άλλες χημικές ενώσεις. Το θειικό ιόν SO_2^{-4} εξουδετερώνει την τοξικότητα του SeO_2^{-4} αλλά όχι του SeO_2^{-3} ή του οργανικού σεληνίου και ταυτόχρονα αυξάνει την απέκκριση του σεληνίου μέσω της ούρησης, ενώ η τοξικότητα των μεθυλιωμένων ενώσεων σεληνίου εξαρτάται όχι μόνο από τη δόση αλλά και από το προηγούμενο επίπεδο πρόσληψης σεληνίου (Alloway et al. 2013).

Η πιο τοξική χημική ένωση του σεληνίου είναι το υδροσελήνιο (H_2Se) που, σε θερμοκρασία δωματίου, παίρνει την μορφή ενός εύφλεκτου, άχρωμου αερίου. Η οξεία (βραχυπρόθεσμη) έκθεση ανθρώπων στο αέριο αυτό προκαλεί ερεθισμό των βλεννογόνων μεμβρανών, πνευμονικό οίδημα και σοβαρή βρογχίτιδα. Βέβαια οι περιπτώσεις έκθεσης στο υδροσελήνιο περιορίζονται σε βιομηχανικά εργοστάσια επεξεργασίας μετάλλων, ανάκτησης σεληνίου και βαφής και όχι στο φυσικό ατμοσφαιρικό περιβάλλον. Σε βιομηχανικό περιβάλλον σημαντική είναι και η έκθεση σε αέριο διοξείδιο του σεληνίου, καθώς μπορεί να μετατραπεί σε σεληνιώδες οξύ (H_2SeO_3) όταν έρθει σε επαφή με νερό ή ιδρώτα, προκαλώντας εγκαύματα, δερματίτιδα και αλλεργικά εξανθήματα στο σώμα. Η κατάποση του σεληνιώδους οξέως προκαλεί θάνατο, που προηγείται από λήθαργο, αρτηριακή υπέρταση και υποαερισμό.

Η εισπνοή σκόνης σεληνίου μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό των μεμβρανών στη μύτη και στο λαιμό, βρογχικούς σπασμούς και χημική πνευμονία (Alloway et al. 2013). Η οξεία, λόγω κατάποσης, έκθεση των ανθρώπων στο σελήνιο έχει επίσης περιστασιακά προκαλέσει καρδιαγγειακά συμπτώματα, όπως ταχυκαρδία, αν και δεν έχουν βρεθεί ηλεκτροκαρδιογραφικές ανωμαλίες σε ανθρώπινους πληθυσμούς που εκτίθενται χρόνια στο σελήνιο (Risher et al. 2003). Εργάτες που εκτέθηκαν σε υψηλές συγκεντρώσεις σκόνης Se αισθάνθηκαν πόνο στο στομάχι και πονοκεφάλους, ενώ εργάτες που εκτέθηκαν για λίγο σε υψηλά επίπεδα σκόνης SeO_2 παρουσίασαν αναπνευστικά συμπτώματα όπως πνευμονικό οίδημα, βρογχικούς σπασμούς, συμπτώματα ασφυξίας, επίμονη βρογχίτιδα και επίσης αυξημένους παλμούς, μειωμένη αρτηριακή πίεση, εμετό, ναυτία και ευερεθιστότητα (Risher et al. 2003). Δυσπεψία, ναυτία, καρδιαγγειακά συμπτώματα, πονοκέφαλοι, ζάλη, αδιαθεσία και ερεθισμός των ματιών έχουν επίσης αναφερθεί ως επιπτώσεις της έκθεσης του ανθρώπου σε σελήνιο (Alloway et al. 2013).

Η έκθεση σε επικίνδυνα υψηλές ποσότητες σεληνίου μπορεί να συμβεί και μέσω της διατροφής. Χρόνια λήψη πολύ υψηλών ποσοτήτων σεληνίου (10–20 φορές περισσότερο από το κανονικό) επιφέρει σεληνίωση στους ανθρώπους, προκαλώντας δερματικά και νευρολογικά συμπτώματα (Risher et al. 2003). Το 1960 σε δύο διαφορετικές επαρχίες της Κίνας καταγράφηκαν περιστατικά ενδημικής ανθρώπινης σεληνίωσης που συσχετίστηκαν με την κατανάλωση σπαρτών πλούσια σε σελήνιο. Οι σοδειές αυτές είχαν καλλιεργηθεί σε εδάφη που σχηματίστηκαν από την αποσάθρωση κοιτασμάτων άνθρακα με μέσο όρο περιεκτικότητας σεληνίου $>300 \text{ mg/kg}$. Την περίοδο του υψηλότερου επιπολασμού της σεληνίωσης (1961–1964) η θνησιμότητα στα χωριά που επλήγησαν περισσότερο έφτασε το 50%. Όλοι αυτοί οι οικισμοί βρίσκονταν σε απομακρυσμένες περιοχές με πληθυσμούς αυτοσυντηρούμενων αγροτών. Τα κύρια συμπτώματα της σεληνίωσης των κατοίκων ήταν η απώλεια μαλλιών και νυχιών, αλλά αναφέρθηκαν και διαταραχές του νευρικού συστήματος, παράλυση, δερματικές παθήσεις και επίσης δυσοσμία του στόματος (garlic breath). Το τελευταίο θεωρείται χαρακτηριστικό σύμπτωμα της σεληνίωσης και προκύπτει από την υπερφόρτωση της ουρικής οδού με σελήνιο και την μετέπειτα παραγωγή και εκπνοή διμεθυλοσεληνιδίου ($\text{C}_2\text{H}_6\text{Se}$) από τον οργανισμό. Υγειονομικές μελέτες δεν πραγματοποιήθηκαν στη περιοχή εκείνη την περίοδο, διεξάχθηκαν όμως την επόμενη δεκαετία και διαπιστώθηκε πως η καθημερινή διατροφική πρόσληψη σεληνίου ήταν πάρα πολύ υψηλή για αυτούς τους πληθυσμούς (3,2–6,8 mg ημερησίως, υπενθυμίζεται ότι σύμφωνα με τον ΠΟΥ το μέγιστο επιτρεπτό όριο πρόσληψης κυμαίνεται στα 400μg ημερησίως). Παράλληλα εντοπίστηκαν αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις

σεληνίου στο αίμα των κατοίκων (1,3–7,5 mg/L) (Alloway et al. 2013). Έχει αναφερθεί πως το πρόβλημα της σεληνίωσης στην Κίνα πρωτοεμφανίστηκε όταν κάτοικοι άρχισαν να χρησιμοποιούν ως κύρια πηγή καυσίμου άνθρακα με σημαντικά υψηλά επίπεδα σεληνίου. Συνεπώς μαγείρευαν το φαγητό τους πάνω από ανοιχτή φωτιά και ανέπνεαν μεγάλες ποσότητες καπνού, αν και η ποσοστιαία συμβολή του εξατμισμένου σεληνίου στη συνολική δόση σεληνίου που δέχονταν οι κάτοικοι δεν έχει διερευνηθεί επαρκώς. Τέλος, η στάχτη από τα κάρβουνα χρησιμοποιήθηκε και ως λίπασμα στα χωράφια των αγροτών. Τα επίπεδα σεληνίου στο έδαφος για περιοχές με χαμηλή, μέτρια και υψηλή πρόσληψη του στοιχείου από τους κατοίκους ήταν 0,37–0,48, 0,73–5,66, και 7,06–12,08 mg/kg, ενώ τα επίπεδα στα ύδατα ήταν 370, 1.720, και 12.270 μg/L, αντιστοίχως. Σύμφωνα με τον ΠΟΥ, το ασφαλές όριο περιεκτικότητας σεληνίου στο πόσιμο νερό είναι 40 μg/L (Risher et al. 2003).

Έχουν επίσης αναφερθεί περιστατικά σεληνίωσης στην Αμερική. Το 1984 καταγράφηκαν 12 τέτοιες περιπτώσεις όπου συμπληρώματα διατροφής σεληνίου βρέθηκαν να περιέχουν περίπου 180 φορές περισσότερο σεληνίο από την ποσότητα που επισημαίνονταν στην ετικέτα τους. Ως αποτέλεσμα μετά από 77 μέρες οι χρήστες υπέστησαν ναυτία, έμετο, βλάβες ονύχων, απώλεια μαλλιών, κόπωση, ευερεθιστότητα, κοιλιακές κράμπες, υδαρή διάρροια, ερεθισμό του δέρματος και δυσοσμία του στόματος. Η τριχόπτωση και η βλάβη ονύχων είναι οι πιο συχνές και σταθερές κλινικές ενδείξεις της πάθησης και εμφανίζονται όταν η ημερήσια διατροφική πρόσληψη σεληνίου ξεπεράσει τα 900 μg, όταν τα επίπεδα πλάσματος του αίματος ξεπεράσουν το 1 mg/L και όταν οι συγκεντρώσεις ολικού αίματος ξεπεράσουν τα 0,813 mg/L. Η σεληνίωση έχει επίσης συσχετιστεί με την εμφάνιση τερηδόνας στους νοσούντες, αλλά οι σχετικές μελέτες που εξέτασαν τέτοιες περιπτώσεις δεν έλαβαν υπόψιν άλλους παράγοντες, όπως τα επίπεδα φθορίου στις περιοχές μελέτης. Συνεπώς η σχέση του σεληνίου με την οδοντική υγεία είναι αμφιλεγόμενη (Alloway et al. 2013).

2.12. Σελήνιο και καρκίνος

Σύμφωνα με μια σχετικά πρόσφατη ανασκόπηση 83 ερευνών που εξέτασαν τη σχέση μεταξύ καρκίνου και σεληνίου στον ανθρώπινο οργανισμό, δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία που να υποδηλώνουν ότι η αύξηση της πρόσληψης σεληνίου μέσω της διατροφής ή χρήσης συμπληρωμάτων συνεισφέρει στην πρόληψη του καρκίνου (Brinkman 2011). Παρόλο που υπάρχουν ορισμένα στοιχεία που υποδεικνύουν ότι το σεληνίο έχει προστατευτική δράση έναντι του καρκίνου της ουροδόχου κύστης, του παχέος εντέρου, του πνεύμονα και του

προστάτη, τα αποτελέσματα των ερευνών μέχρι σήμερα είναι αμφίσημα. Μελέτες σε ανθρώπους έχουν διαπιστώσει πως ασθενείς που πάσχουν από καρκίνο γαστρεντερικού, καρκίνο του προστάτη ή λέμφωμα non-Hodgkin, έχουν χαμηλά επίπεδα σεληνίου στο αίμα τους. Ταυτόχρονα υπάρχουν ορισμένα στοιχεία που υποδηλώνουν ότι το σελήνιο αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου στο πάγκρεας και στο δέρμα. Κάποιες έρευνες αναφέρουν μια αντιστρόφως ανάλογη σχέση μεταξύ σεληνίου και κινδύνου εμφάνισης μελανώματος και σύμφωνα με άλλες δεν υπάρχει κάποια σχέση μεταξύ σεληνίου και μη μελανωματικού καρκίνου του δέρματος. Μια μελέτη Διατροφικής Πρόληψης του Καρκίνου το 1996 εξέτασε ασθενείς με ιστορικό βασικού ή ακανθοκυτταρικού καρκίνου δέρματος. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η πρόσληψη 200 μg σεληνίου την ημέρα μείωσε τη θνησιμότητα από όλους τους καρκίνους και μείωσε επίσης τη συχνότητα εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα, του παχέος εντέρου και του προστάτη. Ωστόσο, δεν απέτρεψε την εμφάνιση καρκίνου του δέρματος (Alloway et al. 2013).

Αφετέρου, σύμφωνα με κάποιες μελέτες, το σελήνιο μπορεί να προάγει τον καρκίνο με βάση τις προοξειδωτικές μεταλλαξιογόνες και ανοσοκατασταλτικές δράσεις ορισμένων ενώσεών του. Έχει αποδειχθεί πως το θειούχο σελήνιο είναι καρκινογόνο για τα ζώα και για αυτό έχει ταξινομηθεί ως ένωση της Ομάδας B2 του Διεθνούς Οργανισμού Έρευνας για τον Καρκίνο—δηλαδή ως ένα πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο (Alloway et al. 2013). Το θειούχο σελήνιο δεν υπάρχει σε τρόφιμα και αποτελεί μια πολύ διαφορετική ουσία από τις οργανικές και ανόργανες ενώσεις σεληνίου που βρίσκονται στα τρόφιμα και στο περιβάλλον. Επιπλέον δεν διαλύεται εύκολα στο νερό, δεν μπορεί να απορροφηθεί από το δέρμα και δεσμεύεται από το έδαφος, μειώνοντας περαιτέρω κάθε πιθανότητα έκθεσης (Risher et al. 2003).

Μια ενδιαφέρουσα περιοχή μελέτης είναι η Φινλανδία, καθώς το 1984 η κυβέρνηση ξεκίνησε ένα εθνικό πρόγραμμα για την αύξηση της περιεκτικότητας σεληνίου στα φιλανδικά τρόφιμα, προσθέτοντας λιπάσματα σεληνικού νατρίου στις καλλιέργειες. Η μέση ημερήσια πρόσληψη αυξήθηκε από 45 μg (το 1980), σε 110–120 μg (μεταξύ 1987 και 1990) και 90 μg (το 1992). Ωστόσο, σύμφωνα με μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στη Φινλανδία, τη Σουηδία και τη Νορβηγία κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου δεν παρατηρήθηκε μείωση του καρκίνου του παχέος εντέρου, του λεμφώματος non-Hodgkin ή του μελανώματος στη Φινλανδία, ενώ αντιστρόφως σημειώθηκε αύξηση των ποσοστών καρκίνου του μαστού και του προστάτη σε σύγκριση με τις άλλες δύο χώρες (Alloway et al. 2013).

Συμπερασματικά, ο ακριβής ρόλος του σεληνίου στην πρόληψη ή πρόκληση του καρκίνου στον άνθρωπο είναι ακόμα ασαφής.

2.13. Μέτρηση σεληνίου στον ανθρώπινο οργανισμό

Ανεξάρτητα από το είδος του δείγματος, είτε είναι έδαφος, φαγητό, αίμα, νερό κλπ., τα επίπεδα σεληνίου προσδιορίζονται και συγκρίνονται με ένα σύνολο ορίων και κανονιστικών τιμών που έχουν καθοριστεί εξετάζοντας τα επίπεδα στα οποία εμφανίζονται συμπτώματα σε φυτά, ζώα και ανθρώπους. Στη περίπτωση ζώων και ανθρώπων έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι βιολογικοί δείκτες για την μέτρηση των επιπέδων σεληνίου στους οργανισμούς τους, όπως η υπεροξειδάση γλουταθειόνης (GPx). Η υπεροξειδάση γλουταθειόνης είναι μία οικογένεια διαφορετικών ενζύμων και η δραστηριότητά τους παρουσιάζει μια στενή σχέση με τα επίπεδα διατροφικής πρόσληψης σεληνίου σε έναν οργανισμό. Ωστόσο, παρόλο που αποτελεί μια σχετικά εύκολη μέθοδο διαπίστωσης επιπέδων σεληνίου σε έναν οργανισμό, η δραστηριότητα GPx μπορεί να επηρεαστεί και από άλλους παράγοντες. Ταυτόχρονα υπάρχει ένα ένζυμο GPx μη εξαρτώμενο από το σελήνιο, ενώ επιπλέον η ενζυμική δραστηριότητα GPx μπορεί μεν να παρέχει μια ένδειξη της συγκέντρωσης σεληνίου σε χαμηλότερα επίπεδα πρόσληψης, αλλά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις γίνεται κορεσμένη και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένδειξη σεληνίωσης. Κάποιο άλλοι δείκτες είναι το περιεχόμενο σεληνίου σε μαλλιά, αίμα, πλάσμα, ορό αίματος, νύχια και ούρα. Η μέτρηση σεληνίου από μαλλιά έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς λόγω της ευκολίας δειγματοληψίας, αλλά απαιτείται προσοχή κατά την δειγματοληψία καθώς τα δείγματα μπορεί να είναι μολυσμένα με υπολείμματα από σαμπουάν που περιέχουν σελήνιο. Επιπρόσθετα σημειώνεται πως το σελήνιο στα ούρα δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μετρήσει την έκθεση μέσω εισπνοής αερίου υδροσεληνίου, οξυχλωρίδιο σεληνίου ή ενώσεις οργανικού σεληνίου, καθώς σε τέτοιες περιπτώσεις προκαλείται σοβαρή βλάβη στους πνεύμονες πριν αυξηθούν τα επίπεδα σεληνίου στα ούρα. Μια άλλη συχνή μέθοδος είναι η χρήση διατροφικών ερωτηματολογίων. Τα επίπεδα ημερήσιας πρόσληψης σεληνίου παρουσιάζουν συνήθως μεγάλο εύρος σε βάθος χρόνου (0,6–221 μg την ημέρα), οπότε οι μονοήμερες διατροφικές έρευνες μπορούν να παρουσιάσουν τιμές σφάλματος έως και 90%. Καλύτερες εκτιμήσεις δίνονται από διατροφικές έρευνες 3 εβδομάδων, παρουσιάζοντας σφάλμα εντός του 20%. Έρευνες στην Κίνα χρησιμοποίησαν τα επίπεδα σεληνίου σε ανθρώπινα μαλλιά για να τοποθετήσουν τα όρια τοξικότητας και ανεπάρκειας στα $>3 \text{ mg/kg}$ και $0,2 \text{ mg/kg}$ αντίστοιχα, ενώ ο Π.Ο.Υ έχει προτείνει όρια ημερήσιας διατροφικής πρόσληψης μεταξύ 40 και 400 μg (Alloway et al. 2013).



3. ΑΡΣΕΝΙΚΟ

3.1. Εισαγωγή

Το Αρσενικό είναι ένα μεταλλοειδές χημικό στοιχείο, αν και συχνά αναφέρεται ως μέταλλο στη βιβλιογραφία, με ατομικό αριθμό 33. Βρίσκεται στη 4η περίοδο και 15η ομάδα του περιοδικού πίνακα και είναι γνωστό από την αρχαιότητα (Chou et al. 2007, Grund et al. 2000). Στη στοιχειακή μορφή του έχει ατσάλινο γκρι χρώμα, είναι πολύ εύθραυστο και όταν θερμαίνεται οξειδώνεται γρήγορα σε As_2O_3 , συνοδευόμενο από τη μυρωδιά του σκόρδου (Lide et al. 2004). Η ονομασία του στοιχείου πιθανώς προέρχεται από την περσική λέξη «αζ-ζαρνικ» ή άλλες ομόρριζες της λέξης «ζαρ» που σήμαινε κίτρινο ή χρυσό στολίδι. Η λέξη υιοθετήθηκε ως «άρρενικό» και μετέπειτα ως «άρσενικόν» στην αρχαία Ελλάδα (Henke et al. 2009).

3.2. Χαρακτηριστικά του αρσενικού

Συνολικά είναι γνωστά 33 ισότοπα του αρσενικού (^{60}As - ^{92}As) όμως το μόνο σταθερό (μη ραδιενεργό) και φυσικά απαντώμενο είναι το ^{75}As . Τα κύρια χημικά σθένη του αρσενικού είναι -3, 0, +3 και +5 και το ισότοπο με τον μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής είναι το ^{73}As (80,3 μέρες) (Lide et al. 2004, Henke et al. 2009). Το αρσενικό σχηματίζει χημικές ενώσεις με άτομα άνθρακα και υδρογόνου (οργανικές) και άτομα οξυγόνου, θείου, χλωρίου κ.α. (ανόργανες). Συνήθως οι ανόργανες ενώσεις του αρσενικού είναι σημαντικά πιο τοξικές για τον άνθρωπο από τις οργανικές (Chou et al. 2007).

Το αρσενικό έχει διάφορες αλλοτροπικές μορφές, με τις σημαντικότερες να είναι το κίτρινο αρσενικό, το γκρι ή μεταλλικό αρσενικό (Σχ. 6) και το μαύρο αρσενικό. Το κίτρινο αρσενικό αποτελεί την πιο ασταθή και τοξική μορφή του αρσενικού, σχηματιζόμενο από τετράεδρα As_4 που αποσυντίθεται πολύ εύκολα, ειδικά όταν εκτίθενται σε ακτινοβολία (Pichon 2013). Είναι μονωτικό, κηρώδες, η μόνη διαλυτή μορφή του αρσενικού, ενώ επίσης μετατρέπεται στη γκρι μορφή σε θερμοκρασίες άνω των 20°C . Το γκρι αρσενικό είναι μεταλλικό, αποτελεί την πιο θερμοδυναμικά σταθερή μορφή του αρσενικού σε θερμοκρασία δωματίου (Chen et al. 2018, Seidl et al. 2019) καθώς και την πιο κοινή μορφή του αρσενικού στη φύση (Burford et al. 2010). Η μορφή αυτή έχει ρομβοεδρική δομή, εξαχνώνεται στους 616°C και μπορεί να μετατραπεί σε κίτρινο αρσενικό μέσω της συμπύκνωσης ατμών αρσενικού πάνω σε ψυχρή ($<200\text{K}$) επιφάνεια. Αντιθέτως, η συμπύκνωση ατμών αρσενικού σε θερμή επιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό άμορφου, μαύρου αρσενικού. Συγκριτικά λίγες μελέτες έχουν διεξαχθεί για το μαύρο, άμορφο αρσενικό, το οποίο έχει μια

παρόμοια δομή με το κόκκινο φώσφορο και πιθανώς μπορεί να λειτουργήσει ως ημιαγωγός. Μέσω της ανόπτησης το άμορφο μαύρο αρσενικό μπορεί να μετατραπεί σε ρομβοεδρικό γκρίζο αρσενικό (Chen et al. 2018, Seidl et al. 2019).



Σχήμα 6: Μεταλλικό γκρι αρσενικό (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Arsen_1a.jpg).

3.3. Γεωλογία αρσενικού

Το αρσενικό είναι το 20ο πιο άφθονο στοιχείο στη Γη, η μέση συγκέντρωσή του στον φλοιό της γης είναι περίπου 1,5 mg/kg και 2–5 mg/kg στο έδαφος. Απαντάται σε πάνω από 200 διαφορετικά ορυκτά (π.χ. σουλφίδια και διάφορα οξείδια) ως κύριο συστατικό, με τα πιο κοινά ορυκτά σε μεταλλευτικές ζώνες να είναι ο αρσενικούχος σιδηροπυρίτης ($\text{Fe}(\text{S},\text{As})_2$), ο αρσеноπυρίτης (FeAsS), ο λολινγκίτης (FeAs_2), η κόκκινη σανδαράχη (AsS), η κίτρινη σανδαράχη (As_2S_3), ο κοβαλτίνης (CoAsS), ο νικελίνης (NiAs) και σκοροδίτης ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Μάλιστα ο αρσενικούχος σιδηροπυρίτης ($\text{Fe}(\text{As},\text{S})_2$) είναι ίσως η πιο σημαντική πηγή αρσενικού στις ζώνες μεταλλευμάτων. Υπάρχουν επίσης διάφορα άλλα πετρογενετικά σουλφίδια, όπως ο χαλκοπυρίτης (CuFeS_2) και ο γαληνίτης (PbS), που εμφανίζουν συχνά υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού, όμως το αρσενικό ανακτάται κυρίως μέσω της εξόρυξης μεταλλευμάτων χαλκού, μολύβδου, κοβαλτίου και χρυσού (McIntyre and Linton 2011, Alloway et al. 2013).

Τα πυριγενή πετρώματα συνήθως περιέχουν αρσενικό σε συγκεντρώσεις $< 5 \text{ mg/kg}$, ενώ για το ηφαιστειακό γυαλί ο μέσος όρος κυμαίνεται στα 6 mg/kg (Alloway et al. 2013). Γενικότερα τα πυριγενή πετρώματα συνήθως παρουσιάζουν χαμηλές συγκεντρώσεις αρσενικού, με εξαίρεση κάποιους βασάλτες που μπορούν να φτάσουν σε συγκεντρώσεις μέχρι και 118 mg/kg (Garelick et al. 2008, Henke et al. 2009). Τα επίπεδα αρσενικού στους γάββρους

παρουσιάζουν ένα εύρος τιμών, 0,06–28 mg/kg, αλλά ο μέσος όρος έχει υπολογιστεί στα 0,7 mg/kg. Στους γρανίτες και γρανοδιორίτες το περιεχόμενο είναι συνήθως 3 mg/kg (Henke et al. 2009). Τα μεταμορφωμένα πετρώματα τείνουν να διατηρούν τα επίπεδα αρσενικού των πρωτολίθων τους και συνήθως δεν ξεπερνούν τα 5 mg/kg. Υψηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στα μεταπηλινικά πετρώματα (π.χ. φυλλίτες), όπου ο μέσος όρος του αρσενικού φτάνει τα 18 mg/kg (Alloway et al. 2013). Επιπρόσθετα, το περιεχόμενο σε αρσενικό των μεταμορφωμένων πετρωμάτων μπορεί να αυξηθεί από την δράση πλούσιων σε αρσενικό υδροθερμικών (ή μη) ρευστών και συνεπώς την εναπόθεση ορυκτού αρσενοπυρίτη, αρσενικούχου σιδηροπυρίτη και άλλων σουλφιδίων. Ωστόσο η συγκέντρωση αρσενικού εμφανίζει μια αντιστρόφως ανάλογη σχέση με τον βαθμό της μεταμόρφωσης, καθώς το αρσενικό απελευθερώνεται από τα πετρώματα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Μεταμορφωμένα πετρώματα που σχηματίστηκαν σε βάθος <45 km σε μια αρχαία ζώνη βύθισης στην Καλιφόρνια έχασαν περίπου το 80–85% του αρσενικού τους καθώς η θερμοκρασία και η πίεση αυξήθηκαν από περίπου 275°C και 0,5 kbar σε περίπου 750°C και 12 kbar (Henke et al. 2009).

Στα ιζηματογενή πετρώματα οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται στα 5–10 mg/kg, με τις χαμηλότερες τιμές να εμφανίζονται σε άμμους και ψαμμίτες (Alloway et al. 2013). Τα περισσότερα ψαμμιτικά και επίσης ανθρακικά πετρώματα αποτελούνται σχεδόν εξολοκλήρου από ορυκτά τα οποία περιέχουν πολύ λίγο αρσενικό, όπως ο χαλαζίας στους ψαμμίτες και ο ασβεστίτης ή ο δολομίτης στους ασβεστόλιθους. Ομοίως τα κροκαλοπαγή πετρώματα αποτελούνται από αστρίους και χαλαζίες που δεν είναι πλούσιοι σε αρσενικό. Μάλιστα τα περισσότερα ορυκτά που φέρουν αρσενικό δεν συσσωρεύονται σε άμμους ή χαλίκια, καθώς είτε αποσαθρώνονται πολύ εύκολα, είτε είναι πάρα πολύ λεπτόκοκκα (Henke et al. 2009). Κατά μέσο όρο τα επίπεδα αρσενικού στους ψαμμίτες φτάνουν τα 4 mg/kg και στους ασβεστόλιθους 1–1,5 mg/kg (Henke et al. 2009, Alloway et al. 2013). Ωστόσο υπάρχουν και περιπτώσεις ψαμμιτών, ανθρακικών και κλαστικών ιζηματογενών πετρωμάτων που είναι εμπλουτισμένα σε αρσενικό, λόγω της δράσης υδροθερμικών ρευστών ή επειδή περιέχουν σουφλίδια. Στα περισσότερα κοιτάσματα ανυδρίτη και γύψου το αρσενικό δε ξεπερνά τα 10 mg/kg, αν και το πεντασθενές αρσενικό μπορεί να αντικαταστήσει μερικώς το θείο σε αυτά τα ορυκτά. Σε σύγκριση με τη χαλαζιακή άμμο, η οργανική ύλη και τα αργιλικά ορυκτά προσροφούν το αρσενικό σε μεγαλύτερο βαθμό (Henke et al. 2009). Ως αποτέλεσμα, πετρώματα με αργιλικά ορυκτά, όπως οι σχιστόλιθοι, έχουν ένα μεγαλύτερο εύρος τιμών συγκέντρωσης αρσενικού από ότι οι ψαμμίτες, με τον μέσο όρο να είναι περίπου 13 mg/kg, αφενός λόγω της μεγαλύτερης

αναλογίας οργανικής ύλης και αργιλικών ορυκτών, αλλά επίσης λόγω της σημαντικότερης παρουσίας σουλφιδίων και οξειδίων (Alloway et al. 2013). Έχει επίσης παρατηρηθεί πως τα θαλάσσιας προέλευσης πηλικά πετρώματα συνήθως έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις αρσενικού από τα μη θαλάσσιας προέλευσης, καθώς ένα τέτοιο περιβάλλον επιτρέπει στα πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια μεγάλης επιφάνειας να προσροφούν το αρσενικό, να καθιζάνουν και να συσσωρεύονται (Henke et al. 2009), ενώ ένας επιπρόσθετος παράγοντας μπορεί να είναι η μεγαλύτερη ποσότητα σιδηροπυρίτη σε πελαγικά ιζήματα. Οι μαύροι σχιστόλιθοι για παράδειγμα παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού για αυτόν ακριβώς τον λόγο. Στη Γερμανία έχουν βρεθεί σχιστόλιθοι, πλούσιοι σε οργανική ύλη, με συγκεντρώσεις 100–900 mg/kg (Alloway et al. 2013).

Υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού εντοπίζονται σε κάποια κοιτάσματα άνθρακα, με τις υψηλότερες τιμές να φτάνουν τα 35.000 mg/kg, αλλά συνήθως το αρσενικό κυμαίνεται στα 2,5–17 mg/kg (Alloway et al. 2013). Η συσσώρευση του στοιχείου σε αυτά τα κοιτάσματα πραγματοποιείται μέσω εναπόθεσης αρσενικού σε τύρφη, μέσω εμπλουτισμού από υπόγεια ύδατα κατά τη διάρκεια της ενανθράκωσης και από υδροθερμικά ρευστά μετά τον σχηματισμό του άνθρακα. Υπάρχουν ακόμη περιπτώσεις όπου το αρσενικό προήλθε από την διάβρωση γειτονικών σχηματισμών: οι λιγνίτες της βόρειας Ελλάδας φέρουν αρσενικό σε υψηλές συγκεντρώσεις (μέχρι 207 mg/kg) και πιθανώς εμπλουτίστηκαν από σουλφίδια της ανατολικής μάζας Ροδόπης, ή από υδροθερμικά ρευστά Παλαιογενούς ηφαιστειακής δραστηριότητας (Henke et al. 2009). Σημαντικά υψηλές συγκεντρώσεις εμφανίζονται και σε πετρώματα πλούσια σε σίδηρο, όπου το αρσενικό μπορεί να βρεθεί σε ποσότητες της τάξης των 2.900 mg/kg (Alloway et al. 2013). Οι σχηματισμοί αυτοί αποτελούνται κυρίως από αιματίτη και άλλα (οξυ)(υδρ)οξείδια σιδήρου που προσροφούν εύκολα το αρσενικό (Henke et al. 2009). Οι φωσφορίτες, παρουσιάζοντας συγκεντρώσεις έως 400 mg/kg, είναι επίσης εμπλουτισμένοι σε αρσενικό, καθώς το ιόν AsO_3^{-4} αντικαθιστά τη φωσφορική ρίζα PO_3^{-4} . Ωστόσο έχουν βρεθεί και φωσφορίτες με σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (7–9 mg/kg) όπου το αρσενικό σχετίζεται περισσότερο με αργιλικά υλικά και ασβεστανοθρακικά ορυκτά, παρά με φωσφορικές ενώσεις (Henke et al. 2009, Alloway et al. 2013).

3.4. Παραγωγή και χρήσεις αρσενικού

Το αρσενικό προκύπτει ως υποπροϊόν της επεξεργασίας μεταλλευμάτων χαλκού, μόλυβδου, κοβαλτίου και χρυσού. Το τριοξείδιο του αρσενικού (As_2O_3) εξατμίζεται κατά την τήξη των μετάλλων και συσσωρεύεται σε μορφή σκόνης, η οποία μπορεί να περιέχει έως και 30% τριοξείδιο του αρσενικού. Αν αναμιχθεί με μικρές ποσότητες γαληνίτη ή σιδηροπυρίτη και έπειτα ψηθεί, η καθαρότητα της σκόνης μπορεί να βελτιωθεί μέχρι η περιεκτικότητα σε τριοξείδιο του αρσενικού να φτάσει το 90–95%. Ακόμη, με περαιτέρω διαδοχικές εξαχνώσεις, μπορεί να επιτευχθεί καθαρότητα 99%. Μέσω αναγωγής οξειδίων του αρσενικού με ξυλάνθρακα, μπορεί να παραχθεί αρσενικό και στην στοιχειακή μορφή του, αν και η ζήτηση για αυτή τη μορφή είναι περιορισμένη (Chou et al. 2007). Σήμερα οι μεγαλύτεροι παραγωγοί αρσενικού είναι, με φθίνουσα σειρά, το Περού, η Κίνα και το Μαρόκο, αντιπροσωπεύοντας μαζί το 93% της παγκόσμιας παραγωγής για το έτος 2022 (USGS 2023).

Το αρσενικό και οι ενώσεις του έχουν στο παρελθόν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή χρωστικών, βαφών, συντηρητικών δέρματος και ξύλου, δηλητηριωδών δολωμάτων, σε καταλύτες, πυροτεχνικά, αντιρρυπαντικές βαφές, σε φαρμακευτικές ουσίες, σαπούνια, κεραμικά, και στην ηλεκτροφωτογραφία. Σήμερα χρησιμοποιείται ως συστατικό συγκεκριμένων φαρμάκων, εντομοκτόνων και φυτοφαρμάκων, σε διάφορα χημικά που αξιοποιούνται από την βιομηχανία επεξεργασίας μετάλλων, στη βιομηχανία παρασκευής γυαλιού και σε διάφορα ηλεκτρικά προϊόντα (Grund et al. 2000).

Στην στοιχειακή μορφή του, το αρσενικό χρησιμοποιείται για την κατασκευή κραμάτων, ιδιαίτερα κράματα μόλυβδου (σε μπαταρίες μόλυβδου-οξέος) και χαλκού. Κράματα του αρσενικού χρησιμοποιούνται επίσης για πυρομαχικά και καλάι, ενώ η στοιχειακή μορφή επεξεργάζεται και σε αντιτριβικά για μεταλλικά έδρανα (Chou et al. 2007). Το αρσενίδιο του γαλλίου παρουσιάζει διάφορες ιδιότητες (υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, εκπομπή φωτός, ηλεκτρομαγνητικότητα, φωτοβολταϊκές ιδιότητες) που το καθιστούν κατάλληλο υλικό για συσκευές ημιαγωγών υψηλής ταχύτητας, συσκευές μικροκυμάτων και χιλιοστών κυμάτων υψηλής ισχύος και για οπτικοηλεκτρονικές συσκευές, συμπεριλαμβανομένων των οπτικών ινών και ανιχνευτών. Γενικότερα το αρσενίδιο του γαλλίου (GaAs) καθώς και η αρσίνη (AsH_3) χρησιμοποιούνται ευρέως στη παραγωγή ημιαγωγών και ηλεκτρικών ειδών. Η αρσίνη χρησιμοποιείται επίσης ως πρόσθετο στην κατασκευή κρυστάλλων για οπτικές ίνες και τσιπ υπολογιστών (Grund et al. 2000, IARC 2012).

3.5. Φυσικές Πηγές Αρσενικού

Δυστυχώς, ένα σημαντικό κομμάτι των δεδομένων που έχουν συλλεχθεί για το αρσενικό και τους παράγοντες εκπομπής του είναι αναξιόπιστο. Πέρα από προβλήματα σχετικά με την ανάλυση των δεδομένων, υπάρχει ενδεχόμενο ύπαρξης σοβαρών μεθοδολογικών σφαλμάτων που σχετίζονται με την δειγματοληψία, ιδιαίτερα για μετρήσεις που αφορούν δείγματα νερού. Αρκετά δεδομένα είναι αντιπροσωπευτικά μόνο σε τοπικό επίπεδο και δεν είναι εφαρμόσιμα σε παγκόσμια κλίμακα. Οποιαδήποτε προσπάθεια να γίνουν συνολικές εκτιμήσεις χρειάζεται όχι μόνο μια αξιόπιστη βάση δεδομένων που σχετίζεται με τις συγκεντρώσεις και τις ροές αρσενικού, αλλά και ακριβείς πληροφορίες για τις σχετικές δεξαμενές στις οποίες συσσωρεύεται. Ακόμη και αυτό το βασικό προαπαιτούμενο συχνά δεν μπορεί να ικανοποιηθεί με την επιθυμητή ακρίβεια και σε πολλές περιπτώσεις, μπορούν να γίνουν μόνο πιθανές εκτιμήσεις (Matschullat 2000).

Επιπλέον, μεγάλο ποσοστό της βιβλιογραφίας αναφέρεται κυρίως σε μία μελέτη του 1987 από τους Chilvers and Peterson, η οποία προφανώς δεν είναι απόλυτη, δεν είναι επίκαιρη και αποτελεί απλά έναν γενικό υπολογισμό των εκπομπών αρσενικού στο περιβάλλον, περισσότερο ως σημείο αναφοράς. Η ίδια η μελέτη μάλιστα σημειώνει πως οι υπολογισμοί της παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση από άλλες, της τότε εποχής έρευνες, πως οι μετρήσεις ηφαιστειακών εκπομπών αρσενικού μπορεί να διαφέρουν μεταξύ τους κατά περισσότερο από δύο τάξεις μεγέθους και πως ο ποσοτικός προσδιορισμός της φυσικής εξαέρωσης σε χαμηλή θερμοκρασία των οργανο-αρσενικών ενώσεων από το έδαφος είναι ιδιαίτερα δύσκολο να πραγματοποιηθεί με ακρίβεια.

Η ανεπικαιρότητα της μελέτης των Chilvers and Peterson (1987) θέτει υπό αμφισβήτηση συγκεκριμένες θεωρήσεις που αναπαράγονται συχνά στην βιβλιογραφία. Για παράδειγμα η αναλογία των φυσικών και ανθρωπογενών ατμοσφαιρικών εκπομπών του αρσενικού υπολογίζεται από τους Chilvers and Peterson (1987) ως 60/40, δείχνοντας δηλαδή πως το 60% των εκπομπών αρσενικού παγκοσμίως οφείλεται σε φυσικές διεργασίες. Ωστόσο άλλες μελέτες παρουσιάζουν την ακριβώς αντίθετη εικόνα, υπολογίζοντας πως οι ανθρώπινες δραστηριότητες συνεισφέρουν τρεις φορές περισσότερο αρσενικό στο περιβάλλον από ότι η φύση (Mandal and Suzuki 2002).

Άλλοι συγγραφείς αναφέρουν πως οι τωρινές ετήσιες φυσικές εκπομπές αρσενικού που οφείλονται σε ηφαιστειακή δραστηριότητα είναι υποτιμημένες (Matschullat 2000). Η αναντιστοιχία αυτή φανερώνει την ανεπάρκεια των μέχρι στιγμής διαθέσιμων ερευνών που

εξετάζουν τις εκπομπές αρσενικού στο περιβάλλον, καθώς και την εγγενή δυσκολία πραγματοποίησης ενός, έστω και σχετικά, ακριβούς υπολογισμού των φυσικών και ανθρωπογενών εκπομπών ενός χημικού στοιχείου. Τέλος υπογραμμίζεται πως το 1987 η παγκόσμια παραγωγή του τριοξειδίου του αρσενικού υπολογιζόταν στους 50.000 τόνους ετησίως, ενώ πλέον έχει φτάσει τους 61.000 τόνους ετησίως (Chilvers and Peterson 1987, USGS 2023). Πρόδηλο είναι ότι, εφόσον η εξόρυξη και επεξεργασία του στοιχείου έχει αυξηθεί, σίγουρα θα έχει αυξηθεί και το ποσό αρσενικού που απελευθερώνεται κάθε χρόνο στο περιβάλλον από ανθρωπογενείς παράγοντες. Ταυτόχρονα, όπως θα αναφερθεί στην επόμενη ενότητα, διάφορα αρσενικούχα προϊόντα, όπως φυτοφάρμακα ή συντηρητικά ξύλου, έχουν σταδιακά αποσυρθεί τις τελευταίες δεκαετίες, που σημαίνει ότι η φύση και αιτιολογία των ανθρωπογενών εκπομπών έχει επίσης μεταβληθεί τα τελευταία 36 χρόνια (Henke et al. 2009).

Παρόλα αυτά, παρακάτω αναγράφονται οι τιμές εκπομπής αρσενικού που θεωρούνται επιστημονικά αποδεκτές σήμερα.

3.5.1. Οργανική Εξαέρωση

Οι Chilvers and Peterson (1987) υπολόγισαν πως, σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας, απελευθερώνονται από το έδαφος 26.200 τόνοι αρσενικού το χρόνο, δηλαδή το 57,6% των φυσικών εκπομπών ή περίπου το 35% των συνολικών εκπομπών αρσενικού παγκοσμίως. Μάλιστα η τιμή αυτή θα μπορούσε να ερμηνευθεί ως το κατώτερο όριο των πραγματικών εκπομπών, καθώς υπολογίστηκε με βάση την θεώρηση ότι μόνο το 0,126% του αρσενικού στο έδαφος εξαερώνεται ετησίως. Η μεθυλίωση και η επακόλουθη εξαέρωση του αρσενικού στην ατμόσφαιρα από το έδαφος εξαρτάται από την παρουσία μικροβίων, οργανικής ύλης, καθώς και τη διαθεσιμότητα ασταθούς αρσενικού. Παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η υγρασία και ο αερισμός του εδάφους μπορούν επίσης να επηρεάσουν τις εκπομπές (Chilvers and Peterson 1987). Μεγάλο μέρος αυτής της εξαέρωσης οφείλεται σε μικροβιακές δραστηριότητες. Μύκητες και άλλοι μικροοργανισμοί στο έδαφος μπορούν, υπό αναγωγικές συνθήκες, να παράγουν αέρια αρσίνη και μεθυλιωμένες αρσίνες, όπως η μεθυλαρσίνη, η διμεθυλαρσίνη και η τριμεθυλαρσίνη (Henke et al. 2009). Η μεθυλίωση του αρσενικού πραγματοποιείται και στην επιπελαγική ζώνη της θάλασσας από φυτοπλαγκτόν (Matschullat 2000).

3.5.2. Ηφαιστειακή δραστηριότητα

Σύμφωνα με τους Chilvers and Peterson (1987) οι ηφαιστειακές εκρήξεις αποτελούν μια από τις δύο σημαντικότερες πηγές αρσενικού στην ατμόσφαιρα, καθώς συνεισφέρουν περίπου 17.150 τόνους αρσενικού ετησίως, δηλαδή το 37,7% των φυσικών εκπομπών ή το 23% των συνολικών εκπομπών παγκοσμίως. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι μετρήσεις ηφαιστειακών εκπομπών αρσενικού μπορεί να διαφέρουν μεταξύ τους κατά περισσότερο από δύο τάξεις μεγέθους, ακόμα και όταν πρόκειται για διαδοχικές τιμές αερίων του ίδιου ηφαιστείου, γεγονός που καθιστά ιδιαίτερα δύσκολο τον υπολογισμό ετήσιων εκπομπών παγκοσμίως. Στο ηφαίστειο Βουλκάνο της Ιταλίας έχουν πραγματοποιηθεί μετρήσεις αερίων που παρουσίασαν συγκεντρώσεις αρσενικού 1,20–30 mg/kg, ενώ τα ηφαιστειακά αέρια από το Νησί της Απάτης (Deception Island), βόρεια της Ανταρκτικής, έχουν συγκεντρώσεις από <0,006 έως 0,80 mg/kg (Henke et al. 2009).

Ένας επιπρόσθετος παράγοντας που δυσχεραίνει τους υπολογισμούς είναι το μεταβαλλόμενο μέγεθος και συχνότητα των εκρήξεων. Η τιμή των 17.150 τόνων αρσενικού ανά έτος θα μπορούσε να ερμηνευθεί ως ένα κατώτερο όριο των πραγματικών εκπομπών, καθώς υπολογίστηκε κατά τη διάρκεια ενός έτους όπου δεν παρατηρήθηκαν εκρήξεις μεγάλου μεγέθους (Chilvers and Peterson 1987).

Σημαντική μόλυνση των φυσικών υδάτων προκύπτει όταν πλούσια σε αρσενικό γεωθερμικά ρευστά έρχονται σε επαφή με αυτά. Οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στα γεωθερμικά ρευστά κυμαίνονται από <0,1 έως σχεδόν 50 mg/kg, αν και συνήθως τα επίπεδα διατηρούνται στο υψηλότερο άκρο του φάσματος. Η διακύμανση αυτή αποδίδεται στην τοπική φυσικοχημεία του νερού (χαμηλή ή υψηλή περιεκτικότητα σουλφιδίων), την αλατότητα, τη θερμοκρασία των ρευστών και τη σύσταση των πετρωμάτων ξενιστών. Ιδιαίτερα ευάλωτα στη μόλυνση είναι τα επιφανειακά ύδατα σε σχέση με τα αντίστοιχα υπόγεια (Garellick et al. 2008). Οι συγκεντρώσεις αρσενικού στα ποτάμια ύδατα από γεωθερμικές περιοχές καταγράφονται συνήθως στα 10–70 µg/L αν και έχουν βρεθεί και υψηλότερες συγκεντρώσεις. Για παράδειγμα, μετρήσεις στον ποταμό Madison της Αμερικής έδειξαν την συγκέντρωση να είναι 370 µg/L, λόγω των γεωθερμικών εισροών από το γεωθερμικό σύστημα Yellowstone. Ορισμένα ποτάμια παρουσιάζουν ευδιάκριτες εποχιακές διακυμάνσεις στη συγκέντρωση As. Ο ποταμός Madison παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αρσενικού όταν η ροή του είναι χαμηλή, πιθανώς επειδή το αρσενικό των γεωθερμικών ρευστών δεν αραιώνεται τόσο από ύδατα της πηγής. Ομοίως οι μετρήσεις αρσενικού στον ποταμό Waikato της Νέας Ζηλανδίας είναι υψηλότερες τους καλοκαιρινούς μήνες, αλλά σε αντίθεση με τον Madison, η μεταβολή αυτή έχει συνδεθεί

με μικροβιακή αναγωγή του As(V) σε As(III), λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας, και επακόλουθη αυξημένη κινητικότητα του As(III).

Αυξημένες συγκεντρώσεις αρσενικού εξαιτίας της δράσης γεωθερμικών ρευστών εντοπίζονται και σε λίμνες, όπου έχουν βρεθεί συγκεντρώσεις μέχρι 1.000 $\mu\text{g/L}$. Υψηλές συγκεντρώσεις As εμφανίζονται επίσης σε ορισμένες αλκαλικές λίμνες κλειστής λεκάνης ως αποτέλεσμα εξάτμισης ή/και γεωθερμικών εισροών. Η λίμνη Mono της Καλιφόρνιας φέρει αρσενικό σε ποσότητες της τάξης των 10.000–20.000 $\mu\text{g/L}$, εξαιτίας των γεωθερμικών εισροών και της διάβρωσης γειτονικών ηφαιστειακών πετρωμάτων. Αρσενικό που σχετίζεται με γεωθερμικά ρευστά έχει επίσης αναφερθεί σε πολλές περιοχές, συμπεριλαμβανομένων των θερμών πηγών από περιοχές της Αργεντινής, της Ιαπωνίας, της Νέας Ζηλανδίας, της Χιλής, της Καμτσάτκα, της Ισλανδίας, της Γαλλίας, της Δομίνικας και των ΗΠΑ (Smedley and Kinniburgh 2002). Στις περιοχές αυτές εμφανίζεται και μερική επιμόλυνση του εδάφους, η οποία τείνει να είναι τοπική. Όμως μέσω του νερού των επιφανειακών και υπόγειων λεκανών απορροής το αρσενικό μπορεί να μεταφερθεί εκτός των ορίων γεωθερμικά ενεργών περιοχών (Garelick et al. 2008).

3.5.3. Μητρικά Πετρώματα

Η διάβρωση γεωλογικών σχηματισμών και κοιτασμάτων πλούσιων σε αρσενικό συνεισφέρει επίσης στην επιμόλυνση του περιβάλλοντος. Σε παγκόσμια κλίμακα παρατηρούνται συχνά επιμολύνσεις του υδροφόρου ορίζοντα (και κατά επέκταση του πόσιμου νερού) διαφόρων περιοχών και κοινοτήτων. Παρόλο που η δράση γεωθερμικών ρευστών, η εξόρυξη ορυκτών πόρων καθώς και διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες μπορούν να προκαλέσουν μόλυνση φυσικών υδάτων, οι περισσότερες περιπτώσεις υπόγειων υδάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε αρσενικό προκύπτουν από φυσικούς παράγοντες. Στη Χιλή, τεταρτογενή ηφαιστειογενή ιζήματα, ορυκτά και εδάφη πλούσια σε αρσενικό έχουν συνδεθεί με την επιμόλυνση του ποταμού Tocance, ενώ οι μετρήσεις κυμαίνονται από <100 έως >800 $\mu\text{g As/L}$. Στο Μεξικό στην επαρχία Πάμπα της Κόρδοβα έχει παρατηρηθεί φυσική επιμόλυνση του υδροφόρου ορίζοντα από τη διάβρωση σχηματισμών Loess (με συγκεντρώσεις αρσενικού 5,5–37,3 mg/kg) και ηφαιστειακού γυαλιού (με συγκεντρώσεις αρσενικού 6,8–10,4 mg/kg) (Mandal and Suzuki 2002).

Στις ερήμους, εξαιτίας της χαμηλής βλάστησης και της δράσης ισχυρών ανέμων, εκτοπίζονται μεγάλες ποσότητες πλούσιας σε αρσενικό σκόνης. Αν η σκόνη αυτή είναι

ιδιαίτερα λεπτόκοκκη, μπορεί να ταξιδέψει και να εναποτεθεί ακόμα και σε άλλες ηπείρους. Δείγματα σκόνης από την έρημο Σαχάρα που περιείχαν τουλάχιστον 17 mg As/kg πιθανώς συνεισφέραν στην επιμόλυνση στερνών στην Καραϊβική και ανατολική Αμερική. Στα παράλια της λίμνης Owens της Καλιφόρνιας έχουν συλλεχθεί δείγματα σκόνης με διάμετρο $<10\ \mu\text{m}$ και συγκεντρώσεις αρσενικού μέχρι 50 mg/kg. Ο αέρας σε αυτή τη περιοχή μπορεί να περιέχει μέχρι $400\ \text{ng As/m}^3$, ή 13 φορές περισσότερο αρσενικό από τα φυσιολογικά ατμοσφαιρικά επίπεδα (Mandal and Suzuki 2002, Henke et al. 2009). Σύμφωνα με τους Chilvers and Peterson (1987) η αιολική διάβρωση πετρωμάτων και εδαφών απελευθερώνει 1.980 τόνους αρσενικού ετησίως στην ατμόσφαιρα.

3.5.4. Δασικές Πυρκαγιές και Θαλασσινό Αλάτι

Λιγότερο σημαντικές είναι οι ατμοσφαιρικές εκπομπές που προκύπτουν από την καύση φυτικής ύλης και την αιολική μεταφορά θαλασσινού αλατιού. Οι Chilvers and Peterson (1987) υπολόγισαν πως 125 τόνοι αρσενικού εκπέμπονται ετησίως εξαιτίας των φυσικών δασικών πυρκαγιών και άλλοι 26,5 τόνοι που οφείλονται στη διασπορά σωματιδίων θαλασσινού αλατιού. Στη μελέτη τους ανέφεραν επίσης πως η συγκέντρωση του αρσενικού στο θαλασσινό νερό είναι περίπου $1,6\ \mu\text{g/L}$ και υπολόγισαν πως τα επίπεδα στο θαλασσινό αλάτι είναι $0,053\ \mu\text{g As/g}$.

3.6. Ανθρωπογενείς Πηγές Αρσενικού

3.6.1. Εξόρυξη και επεξεργασία μεταλλευμάτων

Οι διεργασίες εξόρυξης, τήξης και εμπλουτισμού μεταλλευμάτων συνεισφέρουν σημαντικά στην επιμόλυνση του περιβάλλοντος με αρσενικό. Προσμίξεις αρσενικού εντοπίζονται σε κοιτάσματα μόλυβδου, ψευδαργύρου, χαλκού και χρυσού και συνεπώς η εξόρυξη ή επεξεργασία αυτών των μεταλλευμάτων μπορεί να οδηγήσει στη μόλυνση ιζημάτων, εδαφών και του υδροφόρου ορίζοντα μιας περιοχής. Συχνά αυτή η επιμόλυνση προκύπτει από τη διάβρωση σουλφιδίων (όπως ο αρσеноπυρίτης) που εκτίθενται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (Garelick et al. 2008). Στην Ελλάδα δείγματα από την περιοχή του Λαυρίου παρουσίασαν εκτεταμένη μόλυνση του περιβάλλοντος με αρσενικό και μόλυβδο, η οποία προέκυψε από τα αρχαία ορυχεία του Λαυρίου. Οι συγκεντρώσεις αρσενικού σε κήπους και οικιακές σκόνες έφταναν μέχρι $14.800\ \text{mg/kg}$ και $3.800\ \text{mg/kg}$, αντιστοίχως (Mandal and Suzuki 2002). Ιδιαίτερη σημασία έχει η εξόρυξη χρυσού, καθώς το αρσενικό σχετίζεται με

κοιτάσματα χρυσού, τα οποία μάλιστα αναγνωρίζονται ως η κύρια πηγή του στοιχείου σε πολλές περιοχές. Παράδειγμα αποτελούν οι χώροι διάθεσης εξορυκτικών απόβλητων της πολιτείας Βικτώρια της Αυστραλίας, όπου τα επίπεδα του αρσενικού κυμαίνονταν από 280 έως 15.000 mg/kg. Στην Γκάνα ο χρυσός στην περιοχή Ashanti σχετίζεται ιδίως με αρσеноπυρίτη και άλλα σουλφίδια. Το αρσενικό αποσπάται από αυτά τα ορυκτά μέσω της οξείδωσης που είτε προκαλείται είτε επιδεινώνεται από την εξόρυξή τους. Σημαντικές συγκεντρώσεις του στοιχείου εντοπίστηκαν σε εδάφη και ποταμούς κοντά στα ορυχεία (Garellick et al. 2008).

Η επεξεργασία των μεταλλευμάτων, είτε γίνει επί τόπου στο ορυχείο είτε σε εργοστάσιο, μπορεί επίσης να απελευθερώσει αρσενικό στο περιβάλλον. Μη μολυσμένα εδάφη περιέχουν συνήθως 5–10 mg As/kg ωστόσο, σε μολυσμένα εδάφη, οι συγκεντρώσεις εύκολα υπερβαίνουν τα 10.000 mg As/kg. Αν και τέτοιες επιμολύνσεις είναι τοπικές, το αρσενικό μπορεί να επιμείνει στα εδάφη αυτά για χρόνια. Επιπλέον, μέσω της δράσης των ποταμών, τα εξορυκτικά απόβλητα ενός ορυχείου ξεπλένονται και τα περιεχόμενά τους μεταφέρονται μέχρι και εκατοντάδες χιλιόμετρα από την αρχική πηγή τους (Henke et al. 2009). Οι Chilvers and Peterson (1987) υπολόγισαν πως κάθε χρόνο απελευθερώνονται 73.350 τόνοι αρσενικού στο έδαφος, περίπου 28.405 τόνοι σε ύδατα και 14.350 τόνοι στην ατμόσφαιρα, ως αποτέλεσμα της βιομηχανικής επεξεργασίας χαλκού, μολύβδου, ψευδαργύρου και ατσαλιού.

3.6.2. Ορυκτά καύσιμα

Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω της καύσης ορυκτού άνθρακα συνεισφέρει επίσης στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος με αρσενικό. Τα κοιτάσματα άνθρακα περιέχουν σημαντικές ποσότητες σουλφιδίων (ειδικά σιδηροπυρίτη) και οργανικής ύλης, δηλαδή υλικά που δεσμεύουν εύκολα αρσενικό. Στη περίπτωση που η κύρια πηγή αρσενικού στο κοιτάσμα είναι ο σιδηροπυρίτης, το ορυκτό μπορεί να αφαιρεθεί από τον άνθρακα και έτσι να μειωθούν σημαντικά οι ατμοσφαιρικές εκπομπές του αρσενικού. Ωστόσο αν το αρσενικό προέρχεται κυρίως από την οργανική φάση του άνθρακα, τότε η αφαίρεση του σιδηροπυρίτη δεν επηρεάζει τις εκπομπές. Πέρα από τη συνολική συγκέντρωση ή ορυκτολογία του αρσενικού σε ένα κοιτάσμα άνθρακα, οι περιβαλλοντικές και υγειονομικές επιπτώσεις των εκπομπών αρσενικού καθορίζονται και από τα συστήματα καύσης ή φιλτραρίσματος αερίων στο εργοστάσιο ηλεκτροπαραγωγής καθώς και από το τοπικό κλίμα, την υδρολογία και γεωλογία της περιοχής όπου βρίσκεται το εργοστάσιο (Henke et al. 2009). Όταν βρίσκεται σε πτητική μορφή, το αρσενικό μπορεί να σχηματίσει ορυκτά στην ατμόσφαιρα (όπως κόκκινη σανδαράχη, αρσενόλιθο και κίτρινη σανδαράχη) τα οποία στη συνέχεια πέφτουν στο έδαφος ή/και

εισέρχονται στον υδροφόρο ορίζοντα, ανάλογα με τις τοπικές περιβαλλοντικές και γεωλογικές συνθήκες. Κατά την καύση του άνθρακα σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής, το μεγαλύτερο μέρος του αρσενικού δεσμεύεται από την ιπτάμενη τέφρα. Επειδή το 97%–99% της ιπτάμενης τέφρας συλλέγεται από ηλεκτροστατικούς κατακρημνιστές, η ατμοσφαιρική εκπομπή αρσενικού (στερεής και αέριας φάσης) θεωρείται συνήθως ελάχιστη, δηλαδή 10%–30% των αρχικών επιπέδων αρσενικού στον άνθρακα. Ωστόσο ακόμα και αυτή η μικρή ποσότητα μπορεί να αποτελέσει σοβαρό περιβαλλοντικό κίνδυνο (Garelick et al. 2008). Επιπρόσθετα έχει παρατηρηθεί πως η αποτελεσματικότητα των ηλεκτροστατικών κατακρημνιστών μειώνεται με το χρόνο, που μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση των εκπομπών αρσενικού από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής (Chilvers and Peterson 1987).

Σύμφωνα με υπολογισμούς των Chilvers and Peterson (1987) κάθε χρόνο απελευθερώνονται 6.240 τόνοι αρσενικού στην ατμόσφαιρα και επιπλέον 35.100 τόνοι στο έδαφος λόγω της καύσης άνθρακα παγκοσμίως. Ωστόσο οι ίδιοι αναφέρουν πως τα ποσά αυτά είναι πιθανώς υποτιμημένα, ενώ ταυτόχρονα η χρήση του άνθρακα, μαζί με τα υπόλοιπα ορυκτά καύσιμα, έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία 40 χρόνια (Ritchie and Rosado 2017). Πιο πρόσφατες μελέτες υπολογίζουν πως 2%–47% του αρσενικού στον άνθρακα απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα λόγω της ηλεκτροπαραγωγής, που αποτελεί βέβαια ένα πολύ μεγάλο εύρος τιμών (Henke et al. 2009).

Αρσενικό εντοπίζεται σε συγκεντρώσεις από 2,4 έως 1.630 $\mu\text{g/kg}$ και στα κοιτάσματα πετρελαίου, με τον μέσο όρο να είναι περίπου 15 $\mu\text{g As/kg}$. Συνεπώς οι εγκαταστάσεις πετρελαίου μπορούν να επιμολύνουν εδάφη, ιζήματα και φυσικά ύδατα με σημαντικές ποσότητες αρσενικού. Το φυσικό αέριο συχνά επίσης περιέχει ίχνη πτητικών ενώσεων αρσίνης και ιδιαίτερα τριμεθυλαρσίνης, τα οποία πρέπει να αφαιρεθούν για να χρησιμοποιηθεί το αέριο (Henke et al. 2009).

3.6.3 Γεωργικά Χημικά

Το αρσενικό έχει χρησιμοποιηθεί για την χημική σύνθεση διαφόρων φυτοφαρμάκων, και εντομοκτόνων, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ευρέως σε πολλές χώρες από τα τέλη του 19^{ου} αιώνα μέχρι την αντικατάστασή τους τις αρχές του 1960 από το διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιο (DDT). Το αρσενικό έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως συστατικό διαφόρων γεωργικών προϊόντων όπως ζιζανιοκτόνων, αποξηραντικών βαμβακιού αποφυλλωτικών και απολυμαντικών εδάφους (Garelick et al. 2008, IARC 2012). Ο

διαχρονικός διαποτισμός των γεωργικών εδαφών με αυτά τα χημικά οδηγεί στην επιμόλυνσή τους με αρσενικό, τμήμα του οποίου μπορεί μετέπειτα να καταλήξει στα ύδατα του υδροφόρου ορίζοντα, ή ακόμα και να απορροφηθεί από τα φυτά. Στα εδάφη της Αυστραλίας παρατηρήθηκε εκτεταμένη μόλυνση με αρσενικό όπου οι συγκεντρώσεις ήταν έως και 30 φορές υψηλότερες από τα φυσικά επίπεδα (από $<0,5$ έως 115 mgAs/kg) (Garelick et al. 2008). Η χρήση μετα-αρσενικόδους νατρίου (NaAsO_2) για την καταπολέμηση υδρόβιων ζιζανίων στη λίμνη Ροτορούα της Νέας Ζηλανδίας συνέσφερε σημαντικά στην αύξηση των επιπέδων αρσενικού στα επιφανειακά ιζήματα ($540\text{--}780 \text{ mg/kg}$) και υδρόβια φυτά ($193\text{--}1200 \text{ mg/kg}$) της λίμνης. Μάλιστα σε σύγκριση με μετρήσεις από μη μολυσμένες λίμνες της Νέας Ζηλανδίας, τα επίπεδα As της λίμνης Ροτορούα είναι έως και 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερα (Tanner and Clayton 1990). Η επίδραση αρσενικούχων φυτοφαρμάκων σημειώθηκε και στον αμερικανικό καπνό, όπου οι συγκεντρώσεις αρσενικού αυξήθηκαν από 10 mg/kg το 1917 σε 50 mg/kg το 1952. Στη Μινεσότα 11 άνθρωποι δηλητηριάστηκαν λόγω κατάποσης νερού μολυσμένο από αρσενικούχα ζιζανιοκτόνα. Παρόμοια υγειονομικά και περιβαλλοντικά περιστατικά οδήγησαν στην απαγόρευση χρήσης του αρσενικού για την παρασκευή αμερικάνικων φυτοφαρμάκων τη δεκαετία του '80 και '90 (Henke et al. 2009). Οι Chilvers and Peterson (1987) υπολόγισαν πως κάθε χρόνο απελευθερώνονται 3.440 τόνοι αρσενικού στην ατμόσφαιρα λόγω της χρήσης γεωργικών χημικών. Ωστόσο, η χρήση αυτών των ενώσεων σε φυτοφάρμακα και εντομοκτόνα έχει περιοριστεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες και πλέον το As χρησιμοποιείται κυρίως σε φυτοφάρμακα για σοδιές βαμβακιού (IARC 2012), οπότε αυτή η τιμή πιθανότατα να μην είναι πλέον αντιπροσωπευτική.

Οργανικές ενώσεις αρσενικού εντοπίζονται σε συμπληρώματα τροφής ζώων, ιδιαίτερα στη τροφή πουλερικών, με κύριο παράδειγμα την ροξαρσόνη ($\text{C}_6\text{H}_6\text{AsNO}_6$). Η ουσία αυτή αποβάλλεται από τον οργανισμό των ζώων και εμπλουτίζει τα περιττώματα τους με $10\text{--}50 \text{ mg As/kg}$, το οποίο κυρίως παραμένει στη μορφή ροξαρσόνης κατά τον μεταβολισμό. Μέσω της δράσης μικροοργανισμών υπό οξειδωτικές συνθήκες, η ροξαρσόνη διασπάται σε ανόργανο, και πιο τοξικό, As(V) . Αντιθέτως, σε αναγωγικές συνθήκες, η ροξαρσόνη μετατρέπεται στη σημαντικά πιο τοξική τρισθενή μορφή του αρσενικού και, σε μικρότερο βαθμό, σε As(V) . Σε αυτή τη μορφή το αρσενικό που προέκυψε από τη βιοδιάσπαση ροξαρσόνης μπορεί να επιμολύνει το έδαφος και, μέσω της βροχόπτωσης, να στραγγιστεί σε υπόγεια ύδατα, καθώς περίπου το 70–90% είναι υδατοδιαλυτό. Τα περιττώματα πουλερικών συχνά χρησιμοποιούνται ως λιπάσματα για γεωργικές καλλιέργειες, εκθέτοντας επίσης τοπικούς ζώικους και φυτικούς οργανισμούς σε κίνδυνο δηλητηρίασης με αρσενικό (Henke et al. 2009). Η Αμερικανική

Γεωλογική Υπηρεσία (USGS) εντόπισε συγκεντρώσεις αρσενικού σε ποτάμια και ιλύ, γύρω από κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις, που ήταν υψηλότερες από τις αντίστοιχες μέσες συγκεντρώσεις για τις ΗΠΑ. Στη πολιτεία Αρκάνσας η σκόνη κοντά σε αποθήκες περιττωμάτων πουλερικών είχε συγκεντρώσεις αρσενικού 10,7–130 mg/kg, ενώ ακόμα και το κρέας κοτόπουλων μπορεί να κατακρατήσει αρσενικό σε χαμηλές ποσότητες (Liu et al. 2022).

Η ροξαρσόνη έχει χρησιμοποιηθεί για πάνω από 60 χρόνια σε μεγάλη κλίμακα παγκοσμίως, για παράδειγμα το 2000 το 70% των κοτόπουλων της Αμερικής (περίπου 5,8 δισεκατομμύρια ζώα) κατανάλωσαν ροξαρσόνη μαζί με την τροφή τους (Henke et al. 2009). Σύμφωνα με υπολογισμούς των Mangalgiri et al. (2015), μια γεωγραφική περιοχή με 100.000.000 κοτόπουλα, το 70% των οποίων δέχονται ροξαρσόνη στην τροφή τους, παράγει ετησίως 4,3 τόνους αρσενικού σε μορφή απορριμμάτων. Μετά από δεκαετίες συνεχής χρήσης, τα συμπληρώματα αυτά έχουν συνεισφέρει σημαντική ποσότητα As, που πλέον έχει συσσωρευτεί στο περιβάλλον. Παρόλο που χώρες όπως οι Η.Π.Α, η Κίνα καθώς και η Ε.Ε έχουν, σχετικά πρόσφατα, απαγορεύσει την χρήση ουσιών όπως τη ροξαρσόνη, άλλες, όπως η Βραζιλία, η Αυστραλία και η Ινδία, εξακολουθούν να επιτρέπουν την χρήση τους (Liu et al. 2022).

3.6.4 Λιπάσματα

Το ανόργανο As(V) και ο φώσφορος έχουν παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες, ενώ συχνά ίχνη As(V) απαντώνται σε ορυκτά φωσφόρου, τα οποία έπειτα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή λιπασμάτων (Henke et al. 2009). Μια σχετικά πρόσφατη μελέτη εξέτασε τα επίπεδα αρσενικού σε τέσσερα διαφορετικά, συνθετικά λιπάσματα, που κυμαίνονταν από $0,86 \pm 0,01$ mg/kg μέχρι $13,42 \pm 0,06$ mg/kg. Η ίδια μελέτη διαπίστωσε πως, παρόλο που το περιεχόμενο σε αρσενικό των λιπασμάτων επιβαρύνει σαφώς το περιβάλλον, ο φώσφορος μπορεί να κινητοποιήσει το προϋπάρχων αρσενικό, καταλήγοντας στην περαιτέρω επιμόλυνση του υδροφόρου ορίζοντα (Campos 2002).

3.6.5. Καύση Ξύλου και Αποψίλωση Δασών

Σύμφωνα με τους; Chilvers and Peterson (1987) κάθε χρόνο χρησιμοποιούνται $850 \cdot 10^6$ τόνοι ξύλου ως καύσιμο, απελευθερώνοντας 425 τόνους αρσενικού ετησίως στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον υπολόγισαν πως η αποψίλωση δασικών εκτάσεων και λιβαδιών για αγροτικούς σκοπούς συνολικά συνεισφέρει 2.920 τόνους αρσενικού ετησίως στην ατμόσφαιρα.

3.6.6. Συντηρητικά Ξύλων

Ο χρωμιωμένος αρσενικός χαλκός (chromated copper arsenate, ή CCA) είναι το όνομα μίας ουσίας που στην πραγματικότητα αποτελείται από μία σειρά χημικών, όπως οξείδια αρσενικού, χρωμίου και χαλκού, και χρησιμοποιείται ως συντηρητικό για ξύλα. Το CCA έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα στην Ευρώπη και Βόρεια Αμερική για τουλάχιστον 60 χρόνια, με σκοπό να ενισχύσει την αντοχή του ξύλου στην φθορά από μύκητες, μαλάκια και καρκινοειδή. Το 1993, περίπου το 80% της ξυλείας των ΗΠΑ υποβλήθηκε σε αυτή την επεξεργασία. Συνήθως η συγκέντρωση του αρσενικού σε ξύλα επεξεργασμένα με CCA είναι $1,41 \text{ kg As(V)/m}^3$ και η διάρκεια ζωής των ξύλων αυτών είναι 30 χρόνια σε χερσαία περιβάλλοντα και περίπου 15 χρόνια σε αλμυρά υδάτινα περιβάλλοντα. Όμως με την πάροδο του χρόνου το αρσενικό μπορεί να απελευθερωθεί από το ξύλο, είτε λόγω φυσικής φθοράς, είτε λόγω αποτέφρωσης, υγειονομικής ταφής ή ανακύκλωσης. Επιπλέον το στοιχείο μπορεί, μέσω αναγωγής, να μετατραπεί από τη πεντασθενή μορφή του στην πολύ πιο τοξική και ευκίνητη τρισθενή μορφή, καθιστώντας το CCA ακόμα πιο σοβαρό κίνδυνο για το περιβάλλον. Πολλές περιοχές γύρω από εγκαταστάσεις επεξεργασίας και απόρριψης ξυλείας είναι πλέον επιμολυσμένες με αρσενικό, καθώς και περιοχές όπου απλά χρησιμοποιήθηκαν σε κατασκευές ξύλα επεξεργασμένα με CCA. Τα λύματα των συντηρητικών ξύλων έχουν επίσης αναγνωριστεί ως σημαντική πηγή αρσενικού σε υδάτινα και χερσαία περιβάλλοντα. Οι φυσικές καταστροφές που πλήττουν δομές κατασκευασμένες από τέτοιας επεξεργασίας ξύλα αποτελούν έναν ακόμα παράγοντα. Το 2005 ο τυφώνας Κατρίνα σάρωσε την Νέα Ορλεάνη, δημιουργώντας περίπου $12 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ σε συντρίμια ξύλου, που περιείχαν 1.740 μετρικούς τόνους αρσενικού. Οι περιβαλλοντικοί και υγειονομικοί κίνδυνοι της χρήσης επεξεργασμένου με CCA ξύλου τελικά κατέληξαν στην απαγόρευσή του για οικιακούς σκοπούς το 2003 για την Αμερική και το 2004 για την ΕΕ. Όμως, εφόσον πληρούνται συγκεκριμένες προϋποθέσεις, η χρήση αυτών των υλικών επιτρέπεται για διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές (Garelick et al. 2008, Henke et al. 2009), ενώ δεν υπάρχει καμία πρόβλεψη για την αντικατάσταση των δομών που χτίστηκαν με ξύλα επεξεργασμένα με CCA (European Commission 2003). Οι Chilvers and Peterson (1987) ανέφεραν πως η απόσυρση επεξεργασμένων με CCA ξύλων συνήθως πραγματοποιείται μέσω της καύσης τους και υπολόγισαν πως κάθε χρόνο απελευθερώνονται 150 τόνοι αρσενικού στο περιβάλλον από αυτή τη πρακτική. Οι ίδιοι συγγραφείς σημείωσαν πως η σχετικά χαμηλή αυτή ποσότητα θα μπορούσε να αυξηθεί στο μέλλον παράλληλα με την αυξανόμενη απόσυρση των επεξεργασμένων με CCA ξύλων. Ωστόσο υπάρχουν ενδείξεις πως

ακόμα και η ταφή σε χωματερές δεν είναι περιβαλλοντικά και υγειονομικά ασφαλής τρόπος διαχείρισης αυτών των ξύλων. Σχετικά πρόσφατες μελέτες σε χωματερές της Αμερικής έδειξαν πως, για το 60% της δειγματοληψίας, το αρσενικό από τα ξύλα υπερέβη το ρυθμιστικό όριο των 5 mg/L (Garelick et al. 2008).

3.6.7. Χημικά Όπλα

Εδώ και αιώνες το αρσενικό χρησιμοποιείται ως συστατικό σε χημικά όπλα. Στην αρχαία Κίνα σουλφίδια αρσενικού χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή καπνογόνων βομβίδων. Τον 19^ο αιώνα Βρετανοί έποικοι διέπραξαν γενοκτονία κατά των Αβορίγινων, δηλητηριάζοντας την τροφή τους με αρσενικό. Κατά την διάρκεια του 1^{ου} Παγκοσμίου Πολέμου χρησιμοποιήθηκε ο λεβισίτης, μια αέρια μορφή αρσίνης που προκαλεί εγκαύματα στο δέρμα και πλήττει το αναπνευστικό σύστημα. Στο πρόσφατο παρελθόν λιγότερο τοξικές αέριες ενώσεις αρσενικού έχουν χρησιμοποιηθεί ως δακρυγόνα ενάντια διαδηλωτών. Γενικότερα η ανάπτυξη, κατασκευή, αποθήκευση και απόρριψη διαφόρων χημικών όπλων έχει συνεισφέρει στην επιμόλυνση των εδαφών και κατ' επέκταση του υπόγειων υδάτων με αρσενικό (Henke et al. 2009).

3.6.8. Ταριχευτικά υγρά

Από το 650 μ.Χ. μέχρι τις αρχές του 20^{ου} αιώνα, διάφορα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν για την συντήρηση σορών περιείχαν αρσενικό. Στην Αμερική του 19^{ου} αιώνα το αρσενικό ήταν ιδιαίτερα δημοφιλές συστατικό στα ταριχευτικά υγρά. Οι άνθρωποι σοροί έπρεπε να διατηρηθούν για χρήση από ιατρικές σχολές ή μέχρι να παραδοθούν σε συγγενείς και να ταφούν. Σε ορισμένες περιπτώσεις η ποσότητα αρσενικού που προθέτονταν σε κάθε πτώμα έφτανε τα 1,4 kg. Οι Η.Π.Α απαγόρευσαν τη χρήση αρσενικού σε ταριχευτικά υγρά το 1910, ωστόσο η εκτεταμένη χρήση του στην Αμερική και σε άλλες χώρες θα μπορούσε να οδηγήσει σε σημαντική μόλυνση των εδαφών, των ιζημάτων και των υπόγειων υδάτων σε ορισμένα νεκροταφεία (Henke et al. 2009).

3.6.9. Χρωστικές και Βαφές

Η χρήση του αρσενικού για την δημιουργία βαφών είναι καταγεγραμμένη από την αρχαιότητα, για παράδειγμα οι αρχαίοι Έλληνες χρησιμοποιούσαν κόκκινη και κίτρινη

σανδαράχη για να συνθέσουν κόκκινες και κίτρινες χρωστικές, αντιστοίχως. Από τον 19^ο αιώνα και την βιομηχανική επανάσταση ανακαλυφθήκαν διάφορες επιπλέον ενώσεις αρσενικού (CuKAsO_4 , CuHAsO_3) οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή χρωστικών σε μεγαλύτερη κλίμακα. Μέχρι και τον 20^ο αιώνα χρωστικές αρσενικού χρησιμοποιούνταν σε χριστουγεννιάτικα στολίδια, βιβλία, περιοδικά, κεριά, αμπαζούρ, ποτήρια, υφάσματα, χαρτιά περιτυλίγματος, παιχνίδια, ταπετσαρίες, ρούχα, τρόφιμα και βαφές. Μάλιστα στη Σκωτία οι δηλητηριάσεις αρσενικού από χρωστικές τροφίμων ήταν τόσο συχνές που οι πολίτες ανέπτυξαν μια απέχθεια στα πρασινόχρωμα τρόφιμα μέχρι και τον 20^ο αιώνα. Στην Ευρώπη η χρήση ταπετσαριών με ελκυστικά, φωτεινά χρώματα και 25–35 g As/m² έγινε ιδιαίτερα δημοφιλής τον 19^ο αιώνα, οδηγώντας επίσης σε πολλές δηλητηριάσεις και θανάτους. Παρόλο που σήμερα δεν χρησιμοποιούνται τέτοιου είδους χρωστικές, η εκτεταμένη χρήση τους στο παρελθόν σε μια τόσο ευρεία γκάμα προϊόντων αποτελεί μία επιπλέον επιβάρυνση του περιβάλλοντος με αρσενικό (Henke et al. 2009).

3.6.10. Κατασκευή Ημιαγωγών και Ηλεκτρικών Ειδών

Για τη κατασκευή συγκεκριμένων ημιαγωγών απαραίτητη είναι η χρήση ενός εξαιρετικά τοξικού αερίου αρσίνης (AsH_3). Μικρές ποσότητες αυτού του αερίου απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από εργοστάσια, όπου οξειδώνεται σε As_4O_6 . Σε αυτή τη μορφή το αρσενικό μπορεί έπειτα να εισπνευστεί (Henke et al. 2009). Γενικά τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα που περιέχουν αρσενικό, όπως διακόπτες, ρελέ και πλακέτες κυκλωμάτων καταλήγουν σε χώρους επικίνδυνων αποβλήτων, συχνά χωρίς να ανακτάται από αυτά το στοιχειακό αρσενικό (Chou et al. 2007).

3.7. Αρσενικό και ανθρώπινη υγεία

Το αρσενικό είναι επιβλαβές για τον ανθρώπινο οργανισμό και χαρακτηρίζεται ως καρκινογόνο από τον Διεθνή Οργανισμό Ερευνών για τον Καρκίνο (WHO 2017). Μέχρι στιγμής δεν υπάρχουν δεδομένα που να δείχνουν ότι το αρσενικό είναι απαραίτητο για τον άνθρωπο, ωστόσο συγκεκριμένες ενώσεις του στοιχείου μπορεί να έχουν ευεργετική δράση για την ανθρώπινη υγεία, με κύριο παράδειγμα τη χρήση τριοξειδίου του αρσενικού για την καταπολέμηση της οξείας προμυελοκυτταρικής λευχαιμίας (Chou et al. 2007, WHO 2017). Σύμφωνα με τον Π.Ο.Υ. το ανώτατο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης αρσενικού στο πόσιμο νερό είναι 10 μg/L, ενώ το ανώτατο όριο στα τρόφιμα είναι 0,1 mg/kg. Όμως πολλές χώρες, είτε

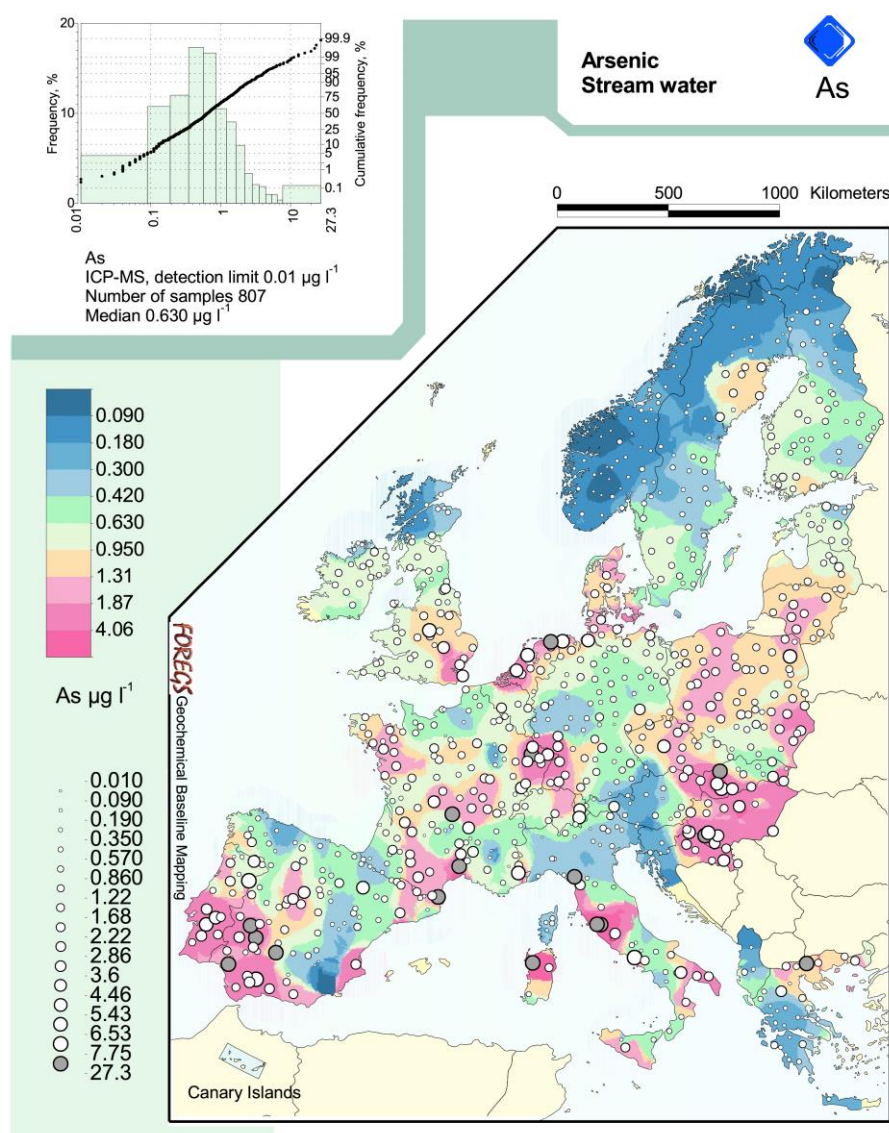
λόγω δυσκολίας να συμμορφωθούν με αυτόν τον κανονισμό είτε επειδή δυσκολεύονται να ανιχνεύσουν τόσο χαμηλές ποσότητες αρσενικού στο πόσιμο νερό, εξακολουθούν να χρησιμοποιούν την κατευθυντήρια τιμή των 50 $\mu\text{g As/L}$ που ίσχυε πριν από το 1993 (Alloway et al. 2013, Liu et al. 2022). Είναι δύσκολο να εξακριβωθεί ένα σαφές όριο για την έκθεση δια στόματος για το αρσενικό, κάτω από το οποίο δεν παρατηρούνται αρνητικές επιπτώσεις για τον άνθρωπο. Όμως μετά από πολλές μελέτες έχει διαπιστωθεί πως στις περιπτώσεις οξείας έκθεσης σε ανόργανο αρσενικό (διάρκεια έκθεσης ≤ 14 ημερών) υπάρχει ένα όριο των 0,005 mg As/kg/day κάτω από το οποίο δεν παρατηρείται αξιόλογος κίνδυνος αρνητικών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Ομοίως, για την περίπτωση χρόνιας έκθεσης σε ανόργανο αρσενικό (διάρκεια έκθεσης ≥ 365 ημερών) το όριο είναι 0,0003 mg As/kg/day . Οι τιμές αυτές ισχύουν μόνο για μη-καρκινογόνα συμπτώματα ενώ, λόγω έλλειψης επαρκών δεδομένων, δεν υπάρχουν αντίστοιχα όρια για την έκθεση σε οργανικές ενώσεις αρσενικού, ούτε για την έκθεση μέσω εισπνοής αρσενικού (Chou et al. 2007).

3.8. Έκθεση του ανθρώπου στο αρσενικό

Το αρσενικό εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό, κυρίως μέσω της κατανάλωσης τροφής ή μολυσμένου νερού, ενώ η έκθεση μέσω της εισπνοής μολυσμένου αέρα είναι συνήθως αμελητέα (Chou et al. 2007). Η ανθρώπινη έκθεση σε υψηλά επίπεδα ανόργανου αρσενικού, της μορφής δηλαδή που αποτελεί τον μεγαλύτερο κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, συμβαίνει κυρίως μέσω της κατάποσης μολυσμένων (κυρίως υπόγειων) υδάτων, μέσω της κατανάλωσης τροφίμων που παρασκευάζονται με αυτό το νερό και μέσω καλλιεργειών που αρδεύονται με νερό που εμφανίζει υψηλά επίπεδα αρσενικού. Γενικότερα, από όλες τις πηγές αρσενικού, το πόσιμο νερό αποτελεί την πιο επικίνδυνη για την δημόσια υγεία. Το 2002 υπολογίστηκε ότι τουλάχιστον 140 εκατομμύρια άνθρωποι σε 50 χώρες πίνουν νερό με συγκεντρώσεις αρσενικού υψηλότερες των 10 $\mu\text{g As/L}$ (WHO 2019). Παρόλο που τόσο τα επιφανειακά όσο και τα υπόγεια ύδατα μπορεί να παρουσιάσουν υψηλές συγκεντρώσεις σε αρσενικό, είναι πολύ πιο πιθανό υψηλές συγκεντρώσεις να εμφανιστούν στα υπόγεια ύδατα (Chou et al. 2007). Οι προσχωσιγενείς και δελταϊκές πεδιάδες, οι ιζηματογενείς λεκάνες της ενδοχώρας (ιδιαίτερα σε άνυδρες και ημίξηρες περιοχές), όπως και οι υδροφόροι ορίζοντες που σχηματίστηκαν το Τεταρτογενές, εμφανίζουν την μεγαλύτερη πιθανότητα ανάπτυξης και διατήρησης πλούσιων σε αρσενικό υπόγειων υδάτων (Alloway et al. 2013). Επιπλέον, με βάση δεδομένα από προηγούμενες έρευνες, σχεδόν όλο το αρσενικό που εντοπίζεται σε ύδατα θεωρείται ότι βρίσκεται σε ανόργανη μορφή (EFSA 2009).

Το έτος 2001 ο πληθυσμός του Μπαγκλαντές αναγνωρίστηκε ως αυτός που έχει πληγεί περισσότερο από κάθε άλλον, παγκοσμίως, από την επιμόλυνση πόσιμου νερού με αρσενικό. Πιο συγκεκριμένα, η Βρετανική Γεωλογική Υπηρεσία σε συνεργασία με το Τμήμα Μηχανικών Δημόσιας Υγείας του Μπαγκλαντές υπολόγισαν το 2001 πως έως και 35 εκατομμύρια άνθρωποι έπιναν νερό με συγκεντρώσεις $>50 \mu\text{g As/L}$ και 57 εκατομμύρια επιπλέον άνθρωποι έπιναν νερό με $>10 \mu\text{g As/L}$. Σύμφωνα με σχετικά πρόσφατες έρευνες από το Πρόγραμμα Μετριασμού Αρσενικού και Παροχής Νερού στο Μπαγκλαντές (Bangladesh Arsenic Mitigation and Water Supply Program ή BAMWSP), μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 2000 εξετάστηκαν περίπου 5 εκατομμύρια πηγές νερού, το 30% των οποίων παρουσίασαν συγκεντρώσεις αρσενικού $>50 \mu\text{g/L}$. Το μεγαλύτερο κομμάτι αυτών των υπερβάσεων εντοπίστηκε σε υπόγεια ύδατα των νότιων και νοτιοανατολικών τμημάτων της Ινδίας. Μία επιπρόσθετη έρευνα της UNICEF και του Τμήματος Μηχανικών Δημόσιας Υγείας του Μπαγκλαντές από το 2004, εξέτασε περίπου 317.000 πηγές νερού, από τις οποίες το 66% εμφάνισε συγκεντρώσεις αρσενικού $>50 \mu\text{g/L}$, ενώ μόνο στο 10% εντοπίστηκαν επίπεδα αρσενικού $<10 \mu\text{g/L}$ (Alloway et al. 2013).

Υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού έχουν σημειωθεί και σε ευρωπαϊκά υπόγεια ύδατα (Σχ. 7). Στο νότιο τμήμα της Μεγάλης Ουγγρικής Πεδιάδας στη λεκάνη της Παννονίας έχουν βρεθεί υπόγεια ύδατα με συγκεντρώσεις αρσενικού μέχρι και 150 $\mu\text{g/L}$, με τον μέσο όρο των μετρήσεων να κυμαίνεται στα 32 $\mu\text{g As/L}$. Ομοίως στη Ρουμανία τα επίπεδα αρσενικού σε υδροφόρους ορίζοντες έχουν φτάσει τα 176 $\mu\text{g/L}$. Καινοζωικοί υδροφόροι ορίζοντες στη βορειοκεντρική Ισπανία παρουσιάζουν επίσης σημαντικά υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού μέχρι 613 $\mu\text{g/L}$, που συσχετίζονται με επιπρόσθετες συγκεντρώσεις βαναδίου, βολφραμίου και ουρανίου (Alloway et al. 2013).



Σχήμα 7: Κατανομή του σεληνίου στα ποτάμια ύδατα της Ευρώπης (http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php)

Νεβάδα, για παράδειγμα, έχουν παρατηρηθεί συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 100 $\mu\text{g As/L}$ σε υπόγεια ύδατα ιδιωτικής χρήσης. Μάλιστα στην έρημο Carson της πολιτείας οι τιμές

Στην Αμερική οι μετρήσεις υπόγειων υδάτων από «πηγάδια δημόσιου ανεφοδιασμού» είναι συνήθως χαμηλές και εντός των επιτρεπτών υγειονομικών ορίων. Από 20.000 δείγματα πηγών δημόσιας προμήθειας νερού το έτος 2000, μόνο το 2% των μετρήσεων υπερέβη το όριο των 50 $\mu\text{g As/L}$ και επίσης μόνο το 11% των δειγμάτων είχε συγκεντρώσεις >10 $\mu\text{g As/L}$ (Alloway et al. 2013). Η συνολική πρόσληψη αρσενικού για Αμερικανούς ενήλικες που πίνουν 2 λίτρα νερού την ημέρα υπολογίζεται πως είναι περίπου 5 $\mu\text{g As/day}$ (EFSA 2009). Ωστόσο έχουν σημειωθεί και υψηλότερες συγκεντρώσεις, ιδιαίτερα στις νοτιοδυτικές πολιτείες. Στη

αρσενικού σε υπόγεια ύδατα έχουν φτάσει τα 2.600 $\mu\text{g/L}$. Για τα υπόγεια ύδατα της λεκάνης Tulare στη Καλιφόρνια έχει καταγραφεί ένα εύρος τιμών από <1 έως 2.600 $\mu\text{g As/L}$. Υδροφόροι ορίζοντες σε διάφορες άλλες πολιτείες (Μέιν, Μίσιγκαν, Μινεσότα, Νότια Ντακότα, Όρεγκον, Τέξας, Οκλαχόμα και Ουισκόνσιν) φέρουν υπόγεια ύδατα με συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τα 10 $\mu\text{g As/L}$ (Alloway et al. 2013).

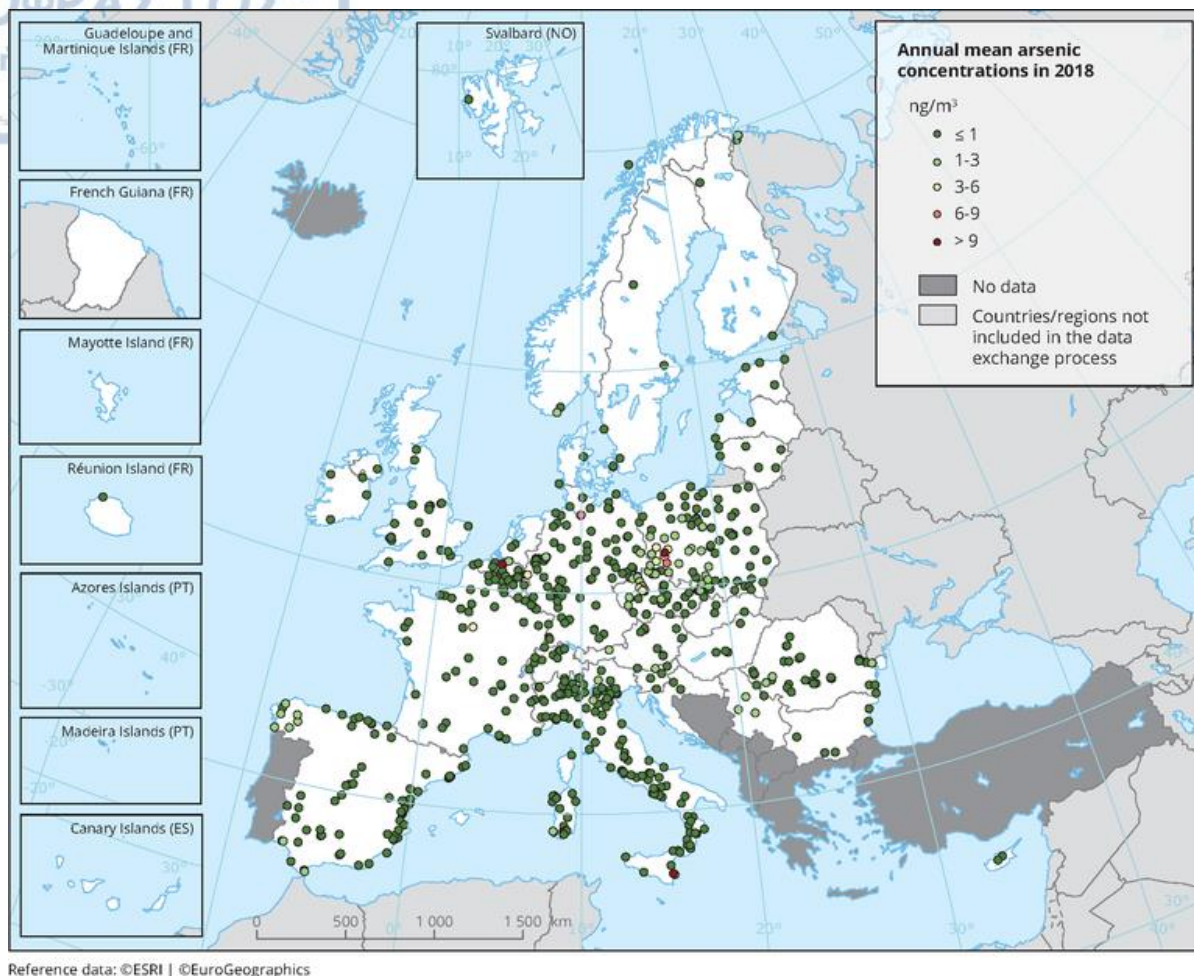
Τα επίπεδα του αρσενικού στο νερό επηρεάζονται επίσης από φυσικοχημικές συνθήκες, όπως την οξύτητα των υδάτων. Η κινητοποίηση του αρσενικού ευνοείται ιδιαίτερα υπό έντονες οξειδωτικές ή έντονες αναγωγικές συνθήκες. Η συγκέντρωση του στοιχείου μπορεί επίσης να αυξηθεί μέσω της εξάτμισης νερού, ένα φαινόμενο που παρατηρείται σε ορισμένες ξηρές περιοχές (Alloway et al. 2013). Το θαλασσινό νερό συνήθως περιέχει 1–8 $\mu\text{g As/L}$, καθώς αιωρούμενα σωματίδια απορροφούν μεγάλες ποσότητες του στοιχείου, με αποτέλεσμα να μη παραμένει ελεύθερο στο διάλυμα. Η συγκέντρωση του αρσενικού σε μη μολυσμένα γλυκά νερά συνήθως είναι 1–10 $\mu\text{g As/L}$. Αυτή η τιμή ανέρχεται στα 100–5.000 $\mu\text{g As/L}$ σε περιοχές όπου παρατηρείται ορυκτογένεση και εξόρυξη σουλφιδίων. Υψηλές είναι και οι συγκεντρώσεις αρσενικού στα γεωθερμικά ύδατα, ή και σε περιοχές που παρουσιάζουν αυξημένη γεωθερμική δραστηριότητα (Mandal and Suzuki 2002). Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, τα επίπεδα αρσενικού σε ποτάμια ύδατα γεωθερμικά δραστήριων περιοχών συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 10 και 70 $\mu\text{g/L}$, παρόλο που έχουν καταγραφεί περιπτώσεις πολύ υψηλότερων τιμών (Smedley and Kinniburgh 2002). Στη Νέα Ζηλανδία, ύδατα σε περιοχές με αυξημένη γεωθερμική δραστηριότητα παρουσίασαν συγκεντρώσεις μέχρι και 8,5 mg As/L (Mandal and Suzuki 2002). Τα νερά λιμνών σε γεωθερμικές περιοχές μπορεί να παρουσιάσουν επίσης υψηλές συγκεντρώσεις, μέχρι και 1.000 $\mu\text{g As/L}$. Τα επιφανειακά αυτά ύδατα μπορεί να καταναλωθούν από ανθρώπους ή να χρησιμοποιηθούν για αγροτικούς σκοπούς, αποτελώντας δηλαδή μια επιπρόσθετη οδό έκθεσης σε αρσενικό για κατοίκους γεωθερμικών περιοχών. Παρόμοιους κινδύνους αντιμετωπίζουν και οι κάτοικοι περιοχών όπου πραγματοποιούνται εξορύξεις (Smedley and Kinniburgh 2002, Henke et al. 2009).

Στη περίπτωση που το πόσιμο νερό μιας περιοχής παρουσιάζει συγκεντρώσεις αρσενικού εντός των επιτρεπτών ορίων ($<10 \mu\text{g As/L}$), τότε η επόμενη σημαντικότερη πηγή έκθεσης για τον άνθρωπο είναι η διατροφή. Τα θαλασσινά φέρουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις και ακολουθούν το ρύζι, τα δημητριακά από ρύζι, τα μανιτάρια και τα πουλερικά. Ωστόσο, σε ψάρια και οστρακοειδή, το αρσενικό συναντάται κυρίως ως αρσеноβεταΐνη, μια οργανική (και δηλαδή λιγότερο επιβλαβή) ένωση του στοιχείου.

Αντιθέτως, ορισμένα φύκια μπορεί να περιέχουν πιο επιβλαβείς, ανόργανες μορφές αρσενικού (Chou et al. 2007). Σύμφωνα με τον Π.Ο.Υ. συμπτώματα που σχετίζονται με την αυξημένη πρόσληψη αρσενικού είναι πιο πιθανό να εμφανιστούν λόγω της κατανάλωσης νερού μολυσμένου με αρσενικό. Συγκριτικά η διατροφική έκθεση είναι πολύ χαμηλότερη και γενικότερα η πρόσληψη αρσενικού από την κατανάλωση θαλασσινών δεν αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία (WHO 2019).

Συνολικά η ημερήσια ποσότητα As που λαμβάνει ένας άνθρωπος από την διατροφή του είναι περίπου 50 μg , από τα οποία 3,5 μg είναι σε ανόργανη μορφή. Συγκεκριμένες διατροφικές συνήθειες μπορούν να επηρεάσουν αυτές τις τιμές (Chou et al. 2007). Σύμφωνα με μια σχετικά πρόσφατη έκθεση της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των Τροφίμων, ορισμένες δίαιτες μπορούν μέχρι και να διπλασιάσουν την μέση έκθεση σε ανόργανο αρσενικό για τον άνθρωπο, ενώ η διατροφική έκθεση για παιδιά μικρότερα των 3 ετών εκτιμάται πως είναι από 2 έως 3 φορές μεγαλύτερη αυτής των ενηλίκων (EFSA 2009). Επιπλέον λόγω της τάσης τους να βάζουν τα χέρια τους ή διάφορα αντικείμενα στο στόμα τους, τα μικρά παιδιά μπορεί να εκτεθούν στο αρσενικό επίσης από χώμα, σκόνη ή ακόμα παιχνίδια και ξύλινα αντικείμενα που έχουν επεξεργαστεί με CCA (Chou et al. 2007).

Η έκθεση λόγω εισπνοής είναι γενικά πολύ χαμηλή, καθώς οι συγκεντρώσεις αρσενικού στην ατμόσφαιρα κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,4 με 30 ng/m^3 (Σχ. 8). Ανάλογα με την τοποθεσία, τις καιρικές συνθήκες και την βιομηχανική δραστηριότητα μιας περιοχής, οι συγκεντρώσεις μπορούν να φτάσουν μέχρι και 2.000 $\text{ng As}/\text{m}^3$. Στην Ευρώπη οι τιμές αρσενικού στην ατμόσφαιρα υπολογίζονται συνήθως ως 0,2–1,5 ng/m^3 σε αγροτικές περιοχές, 0,5–3 ng/m^3 σε αστικές περιοχές και <50 ng/m^3 στις βιομηχανικές περιοχές. Σύμφωνα μάλιστα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών, εκτιμάται πως το ευρύτερο μέρος του πληθυσμού εκτίθεται περίπου σε 40–90 $\text{ng As}/\text{day}$ μέσω του αναπνευστικού συστήματος (Mandal and Suzuki 2002, Chou et al. 2007). Σύμφωνα με τον Π.Ο.Υ δεν μπορεί να καθοριστεί ένα όριο ασφαλούς συγκέντρωσης αρσενικού στον αέρα (WHO 2019).



Σχήμα 8: Κατανομή ατμοσφαιρικού αρσενικού (σε ng/m³) το 2018 στην Ευρώπη. Με ανοιχτό γκρι είναι οι περιοχές που δεν συμμετείχαν στην έρευνα και με σκούρο οι περιοχές για τις οποίες δεν υπάρχουν δεδομένα (<https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/annual-mean-arsenic-concentrations-in-3>).

Στο παρελθόν σημαντική πηγή έκθεσης για τον άνθρωπο ήταν επίσης το κάπνισμα, όμως τα τσιγάρα που πωλούνται σήμερα συνεισφέρουν από 0,01 έως 0,1 μg As ανά κομμάτι. Με τον υπολογισμό ότι ένας μέσος καπνιστής καταναλώνει 20 τσιγάρα την ημέρα, η συνεισφορά από το κάπνισμα θα μπορούσε να είναι 0,2–2 μg As την ημέρα (EFSA 2009).

3.9. Βιοδιαθεσιμότητα και βιοπροσβασιμότητα αρσενικού

Ο όρος «βιοπροσβασιμότητα» αναφέρεται στην ποσότητα μιας χημικής ουσίας που απελευθερώνεται από ένα γεύμα κατά την πέψη και μπορεί ύστερα να απορροφηθεί από το λεπτό έντερο ή να βιομετασχηματιστεί από τη μικροχλωρίδα του εντέρου. Η βιοδιαθεσιμότητα είναι μια πιο γενική έννοια που αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, όμως ένας πιο συγκεκριμένος ορισμός της βιοδιαθεσιμότητας είναι η ποσότητα χημικών ενώσεων που, αφού

περάσουν από το πεπτικό σύστημα, καταλήγουν στους ιστούς-στόχους ενός οργανισμού, σε μεταβολισμένη ή μη-μεταβολισμένη μορφή (Rodrigues et al. 2022). Δηλαδή ο όρος της βιοδιαθεσιμότητας εμπεριέχει τον όρο της βιοπροσβασιμότητας.

Η βιοδιαθεσιμότητα του ανόργανου αρσενικού που καταναλώνει ένας άνθρωπος εξαρτάται από την μορφή στην οποία βρίσκεται (νερό, ποτά, φαγητό, έδαφος), από τη διαλυτότητα των συγκεκριμένων ενώσεων του αρσενικού και από την παρουσία άλλων τροφών ή θρεπτικών συστατικών στο γαστρεντερικό σωλήνα. Στο παρελθόν έχουν διεξαχθεί μελέτες που υπέδειξαν ότι η τρισθενής και η πεντασθενής μορφή του αρσενικού απορροφώνται καλά από τη γαστρεντερική οδό. Άλλες μελέτες εξέτασαν ζώα για να διαπιστώσουν το βαθμό βιοδιαθεσιμότητας του αρσενικού στο έδαφος. Από τα ευρήματά τους φαίνεται πως η δια στόματος βιοδιαθεσιμότητα του αρσενικού για έδαφος ή σκόνη είναι σημαντικά χαμηλότερη, σε σύγκριση με τη βιοδιαθεσιμότητα διαλυτών αλάτων αρσενικού που χρησιμοποιούνται συνήθως σε μελέτες τοξικότητας. Πιο πρόσφατα ερευνητές έχουν προσπαθήσει να συγκρίνουν το σχετικό βαθμό προσρόφησης, οξείδωσης και βιοπροσβασιμότητας ανόργανων μορφών τρισθενούς και πεντασθενούς αρσενικού. Εν τέλει κατέληξαν στο ότι το η τρισθενής μορφή είναι περισσότερο βιοπροσβάσιμη από τη πεντασθενή (Henke et al. 2009).

3.10. Οι επιδράσεις του αρσενικού στον ανθρώπινο οργανισμό, οξεία και χρόνια έκθεση

Σύμφωνα με τον Π.Ο.Υ το αρσενικό δεν αποτελεί ιχνοστοιχείο απαραίτητο για την λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού, ενώ η τοξικότητα των ενώσεών του είναι κυρίως αποτέλεσμα του ρυθμού αποβολής τους από το ανθρώπινο σώμα. Πιο τοξική μορφή του αρσενικού θεωρείται η αρσίνη και ακολουθούν τα αρσενικόδη (AsO_3^{-4}), τα αρσενικικά (AsO_3^{-3}) και οι οργανικές ενώσεις αρσενικού (WHO 2017). Οι περισσότερες οργανικές και ανόργανες ενώσεις του αρσενικού έχουν τη μορφή λευκής ή άχρωμης σκόνης που δεν εξατμίζεται, δεν έχει κάποια ιδιαίτερη γεύση και είναι άοσμη. Δηλαδή η παρουσία του αρσενικού στο φαγητό, στο νερό και στην ατμόσφαιρα συνήθως δεν είναι αισθητή για τον άνθρωπο. Μάλιστα, από την αρχαιότητα το ανόργανο αρσενικό ήταν γνωστό ως ένα δηλητήριο για τον άνθρωπο, καθώς η κατάποση σημαντικών ποσοτήτων (τουλάχιστον 60 ppm ή 60 mg/L, για το νερό) οδηγεί στο θάνατο. Η κατάποση μικρότερων ποσοτήτων (0,3–30 ppm ή 0,3–30 mg/L, για το νερό) μπορεί να ερεθίσει το στομάχι και τα έντερα του ανθρώπου, προκαλώντας στομαχόπονο, ναυτία, εμετό και διάρροια. Κάποια επιπρόσθετα πιθανά συμπτώματα είναι η

μειωμένη παραγωγή ερυθρών και λευκών αιμοσφαιρίων (που μπορεί να προκαλέσει κόπωση), ο μη φυσιολογικός καρδιακός ρυθμός, η βλάβη στα αιμοφόρα αγγεία και η διαταραχή της σωστής νευρικής λειτουργίας, που προκαλεί στα άκρα μια αίσθηση μυρμηγκιάσματος ("pins and needles sensation") (Chou et al. 2007).

Η οξεία έκθεση στο στοιχείο προκύπτει κυρίως λόγω κατάποσης ή εισπνοής ανόργανων τρισθενών (συνήθως) ενώσεων όπως το τριοξείδιο του αρσενικού. Συμπτώματα όπως ο εμετός, η διάρροια, η βλάβη του εντερικού σωλήνα, οι μυϊκές κράμπες, το πρήξιμο στο πρόσωπο, οι καρδιακές ανωμαλίες, η αφυδάτωση και συνεπώς το σοκ προκύπτουν μέσα σε μερικά λεπτά, ή ακόμα και αρκετές ώρες, μετά από την αρχική έκθεση. Τα συμπτώματα αυτά οφείλονται κυρίως στη παράλυση των τριχοειδών αγγείων, που ακολουθείται από τοπικές μεταβολές στους ιστούς και την διαστολή των αιμοφόρων αγγείων. Στη περίπτωση εισπνοής διαφόρων ενώσεων αρσενικού, όπως το τριχλωριούχο αρσενικό, προκαλείται βήχας, δύσπνοια, πόνος στο στήθος, σοβαρή ζημιά στο αναπνευστικό σύστημα, πονοκέφαλος, αδυναμία, ναυτία, εμετός και διάρροια (Grund et al. 2000). Η άμεση δερματική επαφή με ανόργανες ενώσεις αρσενικού μπορεί επίσης να προκαλέσει προβλήματα στο ανθρώπινο δέρμα, τα οποία μεν περιορίζονται σε ήπια συμπτώματα (ερύθημα και πρήξιμο), αλλά ταυτόχρονα μπορεί να εξελιχθούν σε βλατίδες, κυστίδια ή (σε ακραίες περιπτώσεις) νεκρωτικές βλάβες. Εάν σταματήσει η έκθεση, τα συμπτώματα αυτά συνήθως υποχωρούν χωρίς να είναι απαραίτητη κάποια θεραπεία (Chou et al. 2007). Η απορρόφηση όμως του τριχλωριούχου αρσενικού από το δέρμα μπορεί να είναι θανατηφόρα (Grund et al. 2000).

Η χρόνια έκθεση παρουσιάζει παρόμοια αλλά και πιο γενικά συμπτώματα, όπως ναυτία, κόπωση, απώλεια όρεξης και βάρους, διάρροια, δυσκοιλιότητα, γαστρίτιδα και βρογχίτιδα. Επίσης μπορεί να παρατηρηθεί ισχαιμία του μυοκαρδίου, υπέρταση, αρτηριοσκλήρυνση, ηπατικές δυσλειτουργίες, αιματολογικές αλλαγές και αγγειακές διαταραχές που οδηγούν σε γάγγραινα των κάτω άκρων (Grund et al. 2000, Henke et al. 2009). Το πιο χαρακτηριστικό σύμπτωμα της μακροχρόνιας δια στόματος έκθεσης σε ανόργανο αρσενικό είναι η εμφάνιση δερματικών βλαβών. Οι τρεις πιο συνήθεις τύποι που συνδέονται με την μακροχρόνια έκθεση σε ανόργανο αρσενικό είναι η υπερκεράτωση του δέρματος (ιδιαίτερα στις παλάμες και τις πατούσες, συχνά χαρακτηρίζεται από πάχυνση, ξήρανση και σκάσιμο του δέρματος), ο σχηματισμός πολλαπλών υπερκερατινοποιημένων κονδυλωμάτων και η υπερμελάγχρωση του δέρματος με διάσπαρτες κηλίδες υπομελάγχρωσης (Chou et al. 2007). Η υπερμελάγχρωση μπορεί να εμφανιστεί σε οποιοδήποτε σημείο του σώματος, ακόμα και σε περιοχές που είναι πιο χρωματισμένες, όπως η θηλαία άλω ή η βουβωνική χώρα. Μερικά άτομα αναπτύσσουν

περιοχές δέρματος με υπομελάγχρωση δίνοντας την εμφάνιση «σταγόνων βροχής» ("raindrops") (Henke et al. 2009). Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό σύμπτωμα είναι ο αποχρωματισμός (λευκοδερμία) των μελαγχρωματικών περιοχών του σώματος και η εμφάνιση λευκών ραβδώσεων στα νύχια των χεριών και ποδιών («γραμμές Mees») (Grund et al. 2000). Όλες αυτές οι βλάβες μπορεί να αναπτυχθούν από 3 έως 30 χρόνια μετά την έκθεση σε ανόργανο αρσενικό (Henke et al. 2009) και χρησιμοποιούνται συχνά ως διαγνωστικά κριτήρια για την αρσενικίωση, δηλαδή την δηλητηρίαση του ανθρώπου με αρσενικό. Πολυάριθμες μελέτες μακροχρόνιας, αλλά χαμηλού επιπέδου, έκθεσης σε ανόργανο αρσενικό έχουν παρατηρήσει την παρουσία αυτών των βλαβών στον άνθρωπο. Κυρίως εκδηλώνονται σε περιπτώσεις χρόνιας έκθεσης με επίπεδα $>0,02 \text{ mg As/kg/ημέρα}$. Έρευνες που εξέτασαν περιστατικά μακροχρόνιας έκθεσης χαμηλότερων επιπέδων, δηλαδή από $0,0004$ έως $0,01 \text{ mg As/kg/ημέρα}$, γενικά δεν ανέφεραν δερματικά συμπτώματα. Ωστόσο έχουν υπάρξει περιστατικά όπου οι δερματικές βλάβες αυτές προέκυψαν μετά από έκθεση σε επίπεδα χαμηλότερα από $0,0004 \text{ mg As/kg/ημέρα}$. Παρόλο που εμφανίζονται αρκετά συχνά στον άνθρωπο, τα δερματικά συμπτώματα αυτά δεν έχουν παρατηρηθεί σε αντίστοιχες μελέτες σε ζώα. Κατά συνέπεια δεν έχει διαπιστωθεί ακόμα ο μηχανισμός με τον οποίο το ανόργανο αρσενικό προκαλεί αυτές τις αλλαγές στο δέρμα (Chou et al. 2007).

Συμπτώματα όπως η μεταβληθείσα μελάγχρωση του δέρματος και η υπερκεράτωση έχουν επίσης αναφερθεί σε μελέτες οι οποίες εξέτασαν ανθρώπους που εκτέθηκαν σε ανόργανο αρσενικό μέσω της εισπνοής, αν και τα επίπεδα έκθεσης ποίκιλλαν σημαντικά. Αρκετοί εργάτες που εκτέθηκαν σε αέριο αρσενικό ανέπτυξαν δερματίτιδα, όμως τα επίπεδα έκθεσης που προκαλούν αυτό το σύμπτωμα δεν είναι καλά τεκμηριωμένα (Chou et al. 2007).

Παρακάτω παρουσιάζονται πιο αναλυτικά οι επιπτώσεις του αρσενικού στον ανθρώπινο οργανισμό.

3.10.1. Καρδιοαγγειακές Επιπτώσεις

Η αρσενικίωση προκαλεί καρδιοαγγειακές παθήσεις στον ανθρώπινο οργανισμό, οι οποίες περιλαμβάνουν την μεταβολή εκπόλωσης του μυοκαρδίου, την ισχαιμική καρδιακή νόσο και καρδιακές αρρυθμίες. Αυτές οι παθήσεις προκαλούνται από την πρόσληψη ανόργανου αρσενικού ανεξαρτήτως της διάρκειας έκθεσης, ενώ επίσης σημειώνονται και ως παρενέργειες μετά από ενδοφλέβια θεραπεία με τριοξείδιο του αρσενικού για άτομα που πάσχουν από οξεία προμυελοκυτταρική λευχαιμία. Η χρόνια έκθεση σε As μπορεί επιπλέον

να πλήξει το αγγειακό σύστημα και να οδηγήσει στην εμφάνιση της νόσου των μαύρων ποδιών ("Blackfoot disease" ή BFD). Η νόσος αυτή είναι ενδημική στην Ταιβάν και προκαλείται από προοδευτική αρτηριακή απόφραξη κυρίως στα κάτω, αλλά και στα άνω, άκρα. Η συγκεκριμένη περιοχή στην οποία εμφανίζεται η BFD χαρακτηρίζεται από αρτεσιανά πηγάδια μολυσμένα με 0,17–0,80 ppm αρσενικού, που αντιστοιχεί σε δόσεις περίπου 0,014–0,065 mg As/kg/ημέρα. Τα αρχικά συμπτώματα της BFD είναι το μούδιασμα, η κρύα αίσθηση και η διαλείπουσα χωλότητα στα άκρα ή η απουσία περιφερικών παλμών. Τα συμπτώματα αυτά μπορεί μετέπειτα να εξελιχθούν σε έλκος, γάγγραινα, νέκρωση, μέχρι και αυθόρμητο ακρωτηριασμό του προσβεβλημένου άκρου (Chou et al. 2007, Henke et al. 2009).

Η έκθεση σε As στην Ταιβάν έχει επίσης συσχετιστεί με αυξημένη συχνότητα εμφάνισης εγκεφαλοαγγειακών και μικροαγγειακών παθήσεων καθώς και ισχαιμικής καρδιακής νόσου. Άλλα περιστατικά που παρατηρούνται σε περιοχές με υψηλά επίπεδα αρσενικού είναι η αύξηση των περιπτώσεων της νόσου Ρεϊνό και της κυάνωσης των χεριών και των ποδιών, η υπέρταση, η πάχυνση και αγγειακή απόφραξη των αιμοφόρων αγγείων καθώς και άλλες απροσδιόριστες καρδιαγγειακές παθήσεις. Ο μηχανισμός με τον οποίον το αρσενικό προκαλεί αυτά τα προβλήματα υγείας ίσως συνδέεται και με τη λειτουργία του ανθρώπινου μεταβολισμού, καθώς κάποιες μελέτες υποδεικνύουν ότι άτομα με χαμηλότερη ικανότητα να μεθυλιώνουν ανόργανο αρσενικό σε διμεθυλαρσενικό οξύ (DMA) βρίσκονται σε υψηλότερο κίνδυνο να αναπτύξουν περιφερική αγγειακή νόσο (Chou et al. 2007, Henke et al. 2009). Πέρα από την επιδείνωση της ανθρώπινης υγείας, η χρόνια έκθεση σε αρσενικό μπορεί να οδηγήσει ακόμα και στον θάνατο. Η μακροχρόνια κατανάλωση νερού με τιμές από 50 έως 900 $\mu\text{g As/L}$ σχετίζεται με υψηλότερες πιθανότητες θανάτου από καρδιαγγειακά προβλήματα. Σύμφωνα με μια άλλη έρευνα που εξέτασε την επίδραση του αρσενικού σε κατοίκους του Μπαγκλαντές, παρατηρήθηκε αυξημένος κίνδυνος θανάτου λόγω εγκεφαλικού επεισοδίου στις γυναίκες, αλλά όχι στους άνδρες, σε συγκεντρώσεις $>50 \mu\text{g As/L}$ στο πόσιμο νερό. Ομοίως, μια μικρότερη έρευνα στην Αμερική συσχέτισε τιμές στα ούρα $>15,7 \mu\text{g As/g}$ κρεατινίνης με έναν αυξημένο κίνδυνο θανάτου από εγκεφαλικό στις γυναίκες (ATSRD 2015).

3.10.2. Αναπνευστικές Επιπτώσεις

Η οξεία έκθεση δια στόματος σε αρσενικό μπορεί να προκαλέσει επιπτώσεις και στο αναπνευστικό σύστημα. Η πρόσληψη ποσοτήτων $\geq 8 \text{ mg As/kg}$ μπορεί να προκαλέσει σοβαρές αναπνευστικές παθήσεις, συμπεριλαμβανομένης της αναπνευστικής δυσχέρειας, της αιμορραγικής βρογχίτιδας και του πνευμονικού οιδήματος. Δεν είναι σαφές ωστόσο αν τα

συμπτώματα αυτά είναι πρωτογενή ή αν προκύπτουν από βλάβες του πνευμονικού αγγειακού συστήματος. Σχετικά με τη χρόνια έκθεση, μερικές μελέτες έχουν παρατηρήσει ήσσοнос σημασίας αναπνευστικά συμπτώματα, όπως βήχας, πτύελα, ρινόρροια ή πονόλαιμος, σε άτομα με χρόνια δια στόματος έκθεση σε 0,03–0,05 mg As/kg/ημέρα. Πιο σοβαρά συμπτώματα, όπως βρογχίτιδα, βρογχεκτασίες και βρογχοπνευμονία έχουν επίσης παρατηρηθεί σε ασθενείς που εκτέθηκαν μακροπρόθεσμα σε αρσενικό, όμως γενικά δεν υπάρχει κάποια ευρύτερη συσχέτιση μεταξύ αναπνευστικών παθήσεων και τη χρόνια δια στόματος έκθεση σε χαμηλές δόσεις As (Chou et al. 2007).

Μέχρι σήμερα έχουν πραγματοποιηθεί λίγες συστηματικές έρευνες που εξέτασαν τις αναπνευστικές επιπτώσεις στη περίπτωση έκθεσης μέσω εισπνοής σε As. Εργάτες που έχουν εκτεθεί σε αιωρούμενη σκόνη αρσενικού εμφανίζουν συχνά ερεθισμό στους βλεννογόνους της μύτης και του λαιμού, που μπορεί να εξελιχθεί σε λαρυγγίτιδα, βρογχίτιδα ή ρινίτιδα. Η έκθεση σε πάρα πολύ υψηλά επίπεδα As μέσω εισπνοής μπορεί να προκαλέσει ακόμα και τη διάτρηση του ρινικού διαφράγματος (Chou et al. 2007).

3.10.3. Γαστρεντερικές Επιπτώσεις

Ανεξάρτητα από τον χρόνο έκθεσης, η πρόσληψη ανόργανου αρσενικού δια στόματος ερεθίζει το γαστρεντερικό σύστημα. Αρκετές μελέτες οξείας έκθεσης σε υψηλή δόση As αναφέρουν ναυτία, έμετο, διάρροια και κοιλιακό άλγος, αν και δεν έχουν διευκρινιστεί ακόμα οι αντίστοιχες δοσολογίες που προκαλούν αυτά τα συμπτώματα. Η χρόνια δια στόματος έκθεση σε 0,01 mg As/kg/ημέρα συνδέεται με παρόμοια προβλήματα υγείας, αλλά και στις δύο περιπτώσεις τα συμπτώματα υποχωρούν μετά την διακοπή της έκθεσης. Συγκρίσιμες αναφορές επίσης υπάρχουν μετά από εκθέσεις στον χώρο εργασίας βιομηχανικών εργατών, αλλά παραμένει ασαφές αν τα συμπτώματα οφείλονταν στην απορρόφηση του αρσενικού από την αναπνευστική οδό ή από την κάθαρση του βλεννογόνου με αποτέλεσμα την τελική έκθεση δια στόματος (Chou et al. 2007).

3.10.4. Νευρολογικές Επιπτώσεις

Από επιδημιολογικές μελέτες υπάρχουν στοιχεία ότι η εισπνοή ή κατάποση ανόργανου αρσενικού μπορεί να προκαλέσει νευρολογικές βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό. Εκτεθειμένοι εργάτες από εργοστάσια φυτοφαρμάκων ή χυτήρια εμφανίζουν αυξημένη

συχνότητα νευρολογικών αλλαγών, όπως είναι η μεταβαλλόμενη ταχύτητα της νευρικής αγωγιμότητας και η περιφερική νευροπάθεια. Στη περίπτωση οξείας δια στόματος έκθεσης (>2 mg As/kg/ημέρα) σημειώνεται πονοκέφαλος, λήθαργος, διανοητική σύγχυση, παραισθήσεις, επιληπτικές κρίσεις και κώμα. Στη περίπτωση χρόνιας δια στόματος έκθεσης σε $0,03\text{--}0,1$ mg As/kg/ημέρα, παρατηρείται περιφερική νευροπάθεια που χαρακτηρίζεται αρχικά από μούδιασμα των χεριών και των ποδιών και αίσθηση μυρμηγκιάσματος ("pins and needles sensation"), αλλά ύστερα εξελίσσεται σε μυϊκή αδυναμία, πτώση καρπού ή αστραγάλου, μειωμένη ευαισθησία και αλλοιωμένη αντανακλαστική δράση. Ο μηχανισμός ή πιθανώς οι μηχανισμοί μέσω των οποίων το αρσενικό προκαλεί νευροπάθεια στον άνθρωπο δεν έχουν προσδιοριστεί. Αυτό το σύμπτωμα της αρσενικίωσης είναι μόνο εν μέρει αναστρέψιμο μετά την διακοπή έκθεσης και ο ρυθμός ανάρρωσης είναι γενικά αργός. Υπάρχουν διαφορές, ασυνεπείς μεταξύ τους, αναφορές νευρολογικών παθήσεων και σε χαμηλότερα επίπεδα αρσενικού ($0,004\text{--}0,006$ mg As/kg/ημέρα), με ορισμένες ανθρώπινες μελέτες να αναφέρονται σε κόπωση, πονοκέφαλο, κατάθλιψη, ζάλη, αϋπνία, εφιάλτες και μούδιασμα. Άλλες μελέτες ωστόσο δεν αναφέρουν κανένα νευρολογικού τύπου σύμπτωμα (Chou et al. 2007).

3.10.5. Οφθαλμικές Επιπτώσεις

Έχει επίσης εξετασθεί η συσχέτιση της έκθεσης του ανθρώπου σε ανόργανο As, μέσω πόσιμου νερού, με τον αυξημένο κίνδυνος εμφάνισης οφθαλμικών παθήσεων, όπως είναι η επιπεφυκίτιδα, ο καταρράκτης και το περύγιο του ματιού. Αυξημένος κίνδυνος ανάπτυξης επιπεφυκίτιδας έχει συσχετιστεί με μέσα επίπεδα ανόργανου αρσενικού στο νερό $>39,94$ $\mu\text{g/L}$. Επιπρόσθετα, μία συγχρονική μελέτη σε 223 ενήλικες στη Ταϊβάν έχει συσχετίσει την αυξημένη αθροιστική έκθεση σε αρσενικό με τη συχνότερη εμφάνιση του περύγιου ματιού στον εξεταζόμενο πληθυσμό (ATSRD 2015).

3.10.6. Ενδοκρινικές Επιπτώσεις

Η χρόνια έκθεση στο αρσενικό, κυρίως μέσω νερού, έχει επιπλέον συσχετισθεί με την ανάπτυξη διαβήτη τύπου 2 σε ενήλικες. Σχετικές έρευνες έχουν διεξαχθεί στη Ταϊβάν και το Μπαγκλαντές για να διαπιστώσουν την εγκυρότητα αυτού του φαινομένου. Σύμφωνα με μια παλαιότερη μελέτη, η συχνότητα εμφάνισης του σακχαρώδους διαβήτη ήταν δύο φορές υψηλότερη σε χωριά του Μπαγκλαντές από ότι στον γενικό πληθυσμό της Ταϊβάν (Henke et al. 2009). Μία άλλη προοπτική μελέτη σειράς στο Μαϊάμι αξιολόγησε τη συσχέτιση μεταξύ

της έκθεσης σε As και της μειωμένης ανοχής στη γλυκόζη κατά την εγκυμοσύνη (ATSRD 2015). Ωστόσο άλλοι ερευνητές υποστηρίζουν πως τα σχετικά στοιχεία μέχρι σήμερα δεν επαρκούν για να αποδείξουν το ρόλο του αρσενικού στην ανάπτυξη του σακχαρώδους διαβήτη (Henke et al. 2009).

3.10.7. Αναπτυξιακές Διαταραχές

Έχουν βρεθεί στοιχεία σύμφωνα με τα οποία η έκθεση σε ανόργανο αρσενικό συσχετίζεται και με την εμφάνιση αναπτυξιακών διαταραχών, όπως οι συγγενείς καρδιακές ανωμαλίες, οι καθυστερήσεις στην νευρολογική ανάπτυξη, η αυξημένη ευαισθησία σε λοιμώξεις και ακόμα ο θάνατος εμβρύων και βρεφών (ATSRD 2015). Η έκθεση του βρέφους πραγματοποιείται κατά την εγκυμοσύνη καθώς το αρσενικό μπορεί να μεταφερθεί από το μητρικό αίμα στον πλακούντα και εν τέλει στο αναπτυσσόμενο έμβρυο. Η έκθεση μέσω θηλασμού είναι συγκριτικά αμελητέα (Henke et al. 2009, EFSA 2009). Πιο συγκεκριμένα, η κατάποση νερού με συγκεντρώσεις αρσενικού $>10 \mu\text{g/L}$ έχει συσχετιστεί με αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης εμβρυϊκών καρδιακών ανωμαλιών, ενώ επίπεδα $>222\text{--}408 \mu\text{g As/L}$ στο πόσιμο νερό ή $>261 \mu\text{g As/L}$ στα ούρα της μητέρας έχουν συσχετιστεί με αυξημένο κίνδυνο εμβρυϊκού ή βρεφικού θανάτου. Συγκεντρώσεις αρσενικού στα ούρα της μητέρας $>39 \mu\text{g/L}$ έχουν επίσης συσχετιστεί με αυξημένο κίνδυνο ανάπτυξης βρεφικών αναπνευστικών λοιμώξεων. Μια μεγάλη μελέτη σειράς που εξέτασε πάνω από 29.000 έγκυες γυναίκες στο Μπαγκλαντές σημείωσε αυξημένο κίνδυνο εμβρυϊκού θανάτου και βρεφικού θανάτου (ηλικίας από >28 ημερών έως <12 μηνών) σε περιοχές με επίπεδα ανόργανου αρσενικού στο πόσιμο νερό μεταξύ 227 και $408 \mu\text{g/L}$ (ATSRD 2015). Βρέφη με μητέρες που έπιναν νερό με επίπεδα αρσενικού $>164\text{--}275 \mu\text{g/L}$ κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης παρουσίασαν σημαντικά αυξημένη θνησιμότητα κατά τον πρώτο χρόνο της ζωής τους (EFSA 2009). Μια μικρότερη μελέτη (που εξέτασε σχεδόν 3.000 γυναίκες) στο Μπαγκλαντές συσχέτισε τιμές $>268 \mu\text{g As/L}$ στα ούρα εγκύων με τον αυξημένο κίνδυνο βρεφικού θανάτου. Μια διαφορετική μελέτη περίπτωσης ελέγχου στην Ουγγαρία διαπίστωσε πως υπήρχε αυξημένος κίνδυνος ανάπτυξης συγγενών καρδιακών ανωμαλιών σε βρέφη σε σχέση με επίπεδα αρσενικού στο πόσιμο νερό $>10,1 \mu\text{g/L}$. Άλλη μια έρευνα στο Μπαγκλαντές διαπίστωσε πως η αύξηση των τιμών αρσενικού στα ούρα των μητέρων συσχετίζεται με σημαντικές μειώσεις του σωματικού βάρους, της περιφέρειας της κεφαλής και της περιφέρειας του θώρακα νεογέννητων βρεφών. Αντίστοιχοι συσχετισμοί έχουν μελετηθεί μεταξύ της χρόνιας έκθεσης μητέρων σε ανόργανο αρσενικό και της ευαισθησίας σε λοιμώξεις και της λειτουργίας του θύμου αδένα των βρεφών, τον αυξημένο

κίνδυνο λοίμωξης του αναπνευστικού, τον αυξημένο κίνδυνο αρρώστιας κατά τους πρώτους 12 μεταγεννητικούς μήνες, καθώς και την αυξημένη συχνότητα βρεφικής διάρροιας (ATSRD 2015).

Εκτός από τις επιπτώσεις σε συγκεκριμένα όργανα του ανθρώπινου σώματος, το αρσενικό προκαλεί τη δυσλειτουργία του οργανισμού και με άλλους τρόπους. Η πεντασθενής μορφή του ανόργανου αρσενικού έχει παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες με το φωσφορικό. Για αυτό το λόγο μελέτες *in vitro* έχουν καταγράψει πως το As(V) μπορεί να αντικαταστήσει το φωσφορικό σε διάφορες βιοχημικές αντιδράσεις, όπως για παράδειγμα στην αντλία νατρίου-καλίου. Έτσι η παρουσία του αρσενικού μπορεί να οδηγήσει στη διάλυση της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP), μέσω ενός μηχανισμού που λέγεται αρσενόλυση, και στην ανάπτυξη αρνητικών επιπτώσεων για τα κύτταρα του σώματος. Το αρσενικό μπορεί επίσης να δυσχεραίνει την εύρυθμη λειτουργία των ενζύμων, ή ακόμα και να τα απενεργοποιήσει πλήρως. Η τρισθενής ανόργανη μορφή του στοιχείου, καθώς και άλλες ενώσεις αρσενικού με το ίδιο χημικό σθένος, αντιδρά με σουλφυδρυλικές ομάδες, οι οποίες είναι κρίσιμες για την καταλυτική δράση των ενζύμων. Ένα παράδειγμα είναι η θειορεδοξίνη αναγωγάση (Thioredoxin reductase ή TrxR), ένα από τα πολλά ένζυμα που ρυθμίζουν την κυτταρική απόκριση στο οξειδωτικό στρες. Κατ' επέκταση το αρσενικό προκαλεί και οξειδωτικό στρες, που μπορεί να οδηγήσει στη βλάβη των πρωτεϊνών, των λιπιδίων, του RNA και του δεοξυριβονουκλεϊκού οξέος (DNA) του ανθρώπινου οργανισμού (Henke et al. 2009).

3.11. Αρσενικό και καρκίνος

Το αρσενικό αποτελεί ένα πλέον γνωστό καρκινογόνο στοιχείο για τον άνθρωπο, είτε εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω του αναπνευστικού συστήματος, είτε μέσω του πεπτικού. Ο Διεθνής Οργανισμός Ερευνών για τον Καρκίνο (IARC) έχει κατατάξει τις ανόργανες ενώσεις αρσενικού στη κατηγορία 1 του συστήματος τους: καρκινογόνες για τον άνθρωπο. Η λανθάνουσα περίοδος από την αρχική έκθεση σε αρσενικό και την εμφάνιση καρκίνου έχει υπολογιστεί ότι είναι περίπου 35 με 40 χρόνια (Grund et al. 2000, WHO 2017). Στη περίπτωση έκθεσης μέσω εισπνοής αναπτύσσονται κυρίως καρκίνοι του αναπνευστικού συστήματος, όμως σε μερικές περιπτώσεις έχει σημειωθεί ταυτόχρονα μια αυξημένη συχνότητα εμφάνισης όγκων και σε άλλα μέρη όπως το ήπαρ, το δέρμα και το πεπτικό σύστημα. Στη περίπτωση έκθεσης μέσω κατάποσης, αναπτύσσονται συνήθως καρκίνοι του δέρματος (Chou et al. 2007). Γενικότερα οι συνηθέστεροι καρκίνοι που σχετίζονται με την ανθρώπινη έκθεση σε αρσενικό εμφανίζονται στο δέρμα, στους πνεύμονες και στην ουροδόχο κύστη, ενώ άλλα όργανα που μπορεί επίσης να επηρεαστούν είναι το ήπαρ, τα νεφρά και ο προστάτης (Henke et al. 2009). Ιδιαίτερα κοινά είναι τα ακανθοκυτταρικά καρκινώματα, τα οποία αναπτύσσονται από υπερκερατωτικά κονδυλώματα ("hyperkeratotic warts or corns"), που αποτελούν το πιο χαρακτηριστικό σύμπτωμα της χρόνιας έκθεσης σε ανόργανο αρσενικό (Chou et al. 2007). Σύμφωνα με πιο πρόσφατες έρευνες, η πρόσληψη ανόργανου αρσενικού από τον άνθρωπο συσχετίζεται με την εμφάνιση καρκίνου και στα νεφρά, στο πάγκρεας και στους λαρυγγικούς και ρινοφαρυγγικούς ιστούς (ATSRD 2015).

Υπάρχουν πολλές αναφορές περιστατικών και επιδημιολογικές μελέτες που δείχνουν ότι η κατάποση αρσενικού αυξάνει γενικότερα τον κίνδυνο εμφάνισης όγκων (Chou et al. 2007). Σημαντικός κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου έχει συσχετισθεί με την κατάποση νερού με συγκεντρώσεις χαμηλότερες των 50 $\mu\text{g As/L}$, ωστόσο εξακολουθεί να υπάρχει αρκετή αβεβαιότητα πάνω σε αυτό το θέμα. Ορισμένες μελέτες σε περιοχές με συγκεντρώσεις αρσενικού ελαφρώς υψηλότερες των 50 $\mu\text{g/L}$ δεν έχουν διακρίνει επιπτώσεις στην υγεία των κατοίκων που να σχετίζονται με το αρσενικό. Υπάρχει πάντα το πιθανό ενδεχόμενο ότι οι εκτιμήσεις του κινδύνου εμφάνισης καρκίνου, λόγω πρόσληψης αρσενικού από τον άνθρωπο, είναι υπερεκτιμημένες. Βέβαια δεν έχουν ακόμα διαπιστωθεί απόλυτα ασφαλή επίπεδα για το αρσενικό στο πόσιμο νερό (όσον αφορά τα καρκινογόνα συμπτώματα) κάτω από τα οποία δεν μπορούν να παρατηρηθούν επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Η τιμή των 10 $\mu\text{g As/L}$ που προτείνει ο Π.Ο.Υ παραμένει μία προσωρινή κατευθυντήρια τιμή, που ίσως αναθεωρηθεί με μελλοντικές μελέτες. Το ακριβές όριο κυμαίνεται πιθανότατα ανάμεσα στα 1–10 $\mu\text{g As/L}$,

όμως μέχρι σήμερα η απομάκρυνση συγκεντρώσεων αρσενικού χαμηλότερων των 10 $\mu\text{g/L}$ είναι τεχνικά δύσκολη. Επιπλέον εξακολουθεί να υπάρχει η επείγουσα ανάγκη για τον προσδιορισμό του μηχανισμού με τον οποίο το αρσενικό προκαλεί καρκίνο στον άνθρωπο, ο οποίος επίσης δεν έχει πλήρως διευκρινιστεί (WHO 2017).

3.12. Μέτρηση αρσενικού στον ανθρώπινο οργανισμό

Τα επίπεδα του αρσενικού στο αίμα, στα ούρα, στις τρίχες και στα νύχια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοδείκτες έκθεσης του ανθρώπου στο στοιχείο. Ωστόσο αυτοί οι δείκτες δεν είναι όλοι το ίδιο αντιπροσωπευτικοί. Για παράδειγμα η μέτρηση των επιπέδων αρσενικού στο αίμα δεν αποτελεί καλό δείκτη μακροχρόνιας έκθεσης, καθώς το αρσενικό απομακρύνεται από το αίμα μέσα σε λίγες ώρες, οπότε οι μετρήσεις αρσενικού στο αίμα αντικατοπτρίζουν μόνο τις πολύ πρόσφατες προσλήψεις. Συνεπώς η μέτρηση του αρσενικού στο αίμα δεν θεωρείται γενικά αξιόπιστη μέθοδος εξακρίβωσης της έκθεσης ανθρώπινων πληθυσμών σε αυτό. Τα επίπεδα αρσενικού στο αίμα μη-εκτεθειμένων ατόμων είναι $< 1\mu\text{g/L}$, όμως στη περίπτωση χρήσης φαρμάκων που περιέχουν αρσενικό αυτή η τιμή ανέρχεται στα 100–250 $\mu\text{g/L}$. Για άτομα που έχουν υποστεί οξείες τοξικές ή ακόμα και θανατηφόρες εκθέσεις, τα επίπεδα αρσενικού στο αίμα μπορεί να είναι $\geq 1.000\mu\text{g/L}$ (Chou et al. 2007). Οι τιμές στο αίμα αποτελούν πιο χρήσιμο βιοδείκτη στις περιπτώσεις χρόνιας έκθεσης σε υψηλές ποσότητες ανόργανου αρσενικού, αλλά όχι για χρόνια έκθεση σε χαμηλές ποσότητες. Μία έρευνα που εξέτασε 1.152 άτομα στο Μπαγκλαντές σημείωσε μια σημαντική συσχέτιση του συνολικού αρσενικού (οργανικού και ανόργανου) στο αίμα (1,6–63,9 $\mu\text{g/L}$) και του αρσενικού στο νερό που έπιναν οι κάτοικοι (0,1–564 $\mu\text{g/L}$), καθώς και του αρσενικού στα ούρα. Η ίδια έρευνα παρατήρησε μια σχέση δόσης–απόκρισης μεταξύ του κινδύνου εμφάνισης δερματικών προβλημάτων και των επιπέδων αρσενικού στο νερό πηγών, στο αίμα, στα ούρα και στον χρονικά σταθμισμένο βαθμό πρόσληψης αρσενικού (EFSA 2009).

Ένας επιπλέον βιοδείκτης έκθεσης είναι τα επίπεδα του αρσενικού στις τρίχες και στα νύχια ανθρώπων. Το αρσενικό συσσωρεύεται σε μαλλιά και νύχια καθώς αυτά αποτελούνται από κερατίνη, η οποία περιέχει σουλφυδρυλικές ομάδες που δεσμεύουν ανιόντα τρισθενούς αρσενικού. Επειδή οι τρίχες και τα νύχια μεγαλώνουν σχετικά αργά, θεωρείται ότι αποτελούν αξιόπιστους βιοδείκτες για χρόνια έκθεση του ανθρώπου στο αρσενικό. Επιπρόσθετα το αρσενικό που συσσωρεύεται στα νύχια και στις τρίχες βρίσκεται κυρίως σε ανόργανη μορφή,

καθώς το οργανικό κλάσμα τους αποτελεί συνήθως λιγότερο από το 20% του συνολικού αρσενικού που φέρουν (EFSA 2009).

Τα φυσιολογικά επίπεδα αρσενικού στα μαλλιά είναι ≤ 1 ppm. Αυτή η τιμή μπορεί να αυξηθεί μέχρι και κατά δύο τάξεις μεγέθους μετά από έκθεση του ανθρώπου στο στοιχείο και μπορεί επίσης να παραμείνει υψηλή για 6 με 12 μήνες. Δεν έχουν διαπιστωθεί ακόμα ξεκάθαρα όρια έκθεσης, πάνω από τα οποία παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης αρσενικού στα νύχια και στις τρίχες του ανθρώπου. Σύμφωνα με μια παλιότερη μελέτη η πρόσληψη 50–120 ppb As δεν επηρέασε σημαντικά τα επίπεδα αρσενικού σε τρίχες κατοίκων, αλλά μια ξεκάθαρη αύξηση παρατηρήθηκε μετά την πρόσληψη 339 ppb As (Chou et al. 2007).

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα νύχια και οι τρίχες μπορούν να απορροφήσουν αρσενικό και από εξωγενείς πηγές, δηλαδή όχι μόνο από την διατροφή του ανθρώπου. Μία μέθοδος για την αφαίρεση εξωγενούς αρσενικού είναι το καλό ξέπλυμα των δειγμάτων και, για τις τρίχες, η συλλογή δειγμάτων κοντά στο τριχωτό της κεφαλής ή από μη εκτεθειμένες περιοχές (Chou et al. 2007). Μέχρι και σήμερα δεν είναι εφικτή η διάκριση μεταξύ αρσενικού εσωτερικής και εξωτερικής προέλευσης, πράγμα που είναι προβληματικό όσον αφορά τη χρήση τριχών και νυχιών ως βιοδείκτες έκθεσης αρσενικού. Γενικότερα τα νύχια είναι προτιμότερα από τα μαλλιά, καθώς τα μαλλιά μπορούν να απορροφήσουν μέχρι και 16% εξωγενές ανόργανο αρσενικό από την ατμόσφαιρα, ενώ η μόλυνση των νυχιών από τον αέρα είναι αμελητέα. Πάλι όμως, τα νύχια μπορούν να απορροφήσουν αρσενικό όταν έρθουν σε επαφή με μολυσμένο νερό ή έδαφος (EFSA 2009). Ταυτόχρονα η μέτρηση αρσενικού σε τρίχες και νύχια είναι μια διαδικασία που δεν είναι δυνατή σε πολλές κλινικές (Chou et al. 2007).

Γενικά είναι αποδεκτό πως ο πιο αξιόπιστος δείκτης πρόσφατης έκθεσης σε αρσενικό είναι η μέτρηση της συγκέντρωσης του As σε ούρα. Το μεγαλύτερο τμήμα του αρσενικού που απορροφάται από τους πνεύμονες ή το γαστρεντερικό σύστημα αποβάλλεται, κυρίως μέσα σε 1–2 μέρες, από τα ούρα. Επιπλέον, διάφοροι ερευνητές έχουν διαπιστώσει στο παρελθόν πως υπάρχει μια καλή ποσοτική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης αρσενικού στον αέρα του χώρου εργασίας και της συγκέντρωσης As στα ούρα εκτεθειμένων εργατών (Chou et al. 2007). Όμως επειδή τα θαλασσινά μπορεί να περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών ενώσεων αρσενικού, πιο συγκεκριμένα αρσеноβεταΐνη, η κατανάλωση ακόμη και μικρών ποσοτήτων τέτοιων τροφών μπορεί να αυξήσει σημαντικά τις συνολικές συγκεντρώσεις αρσενικού στα ούρα, οδηγώντας δηλαδή σε υπερεκτίμηση της έκθεσης στο ανόργανο αρσενικό (EFSA 2009). Οι οργανικές ενώσεις σε αυτά τα τρόφιμα (γνωστές και ως «fish arsenic» στη βιβλιογραφία)

είναι ουσιαστικά μη τοξικές, σε αντίθεση με άλλα είδη αρσενικού που είναι επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία (Chou et al. 2007). Μετά τη χώνεψη θαλασσινών, η ποσότητα του αρσενικού στα ούρα μπορεί να ξεπεράσει ακόμα και το 1 mg/L για τις επόμενες 24 ώρες (WHO 1981). Μόνο άμα υπάρχουν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις συνολικού αρσενικού στα ούρα μπορεί να θεωρηθεί ότι η έκθεση σε ανόργανο As είναι επίσης χαμηλή (EFSA 2009). Ωστόσο σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (1981) η διάκριση μεταξύ ενώσεων ανόργανου αρσενικού και οργανικών ενώσεων αρσενικού που προέρχονται από θαλασσινά τρόφιμα είναι δυνατή στα ούρα.

Οι τιμές που αναφέρονται στη σχετική βιβλιογραφία για τα φυσιολογικά επίπεδα αρσενικού στα ούρα καλύπτουν ένα αρκετά μεγάλο εύρος, πιθανώς λόγω της επιρροής των διαφορετικών διατροφικών συνηθειών και των διαφορών στις αναλυτικές μεθόδους (WHO 1981). Σε ευρωπαϊκούς πληθυσμούς αναφοράς χωρίς επαγγελματική έκθεση σε αρσενικό, χωρίς κατανάλωση θαλασσινών τουλάχιστον 48 ώρες πριν από τη δειγματοληψία ούρων και με συγκεντρώσεις αρσενικού στο πόσιμο νερό τους πολύ κάτω από τα 10 μg/L, οι μέσες συγκεντρώσεις ανόργανου αρσενικού και σχετικών μεταβολιτών στα ούρα ήταν περίπου 5–6 μg/L. Αν θεωρήσουμε δεδομένη μια απέκκριση 1–2 L ούρων την ημέρα, τότε μια συγκέντρωση ανόργανου αρσενικού και σχετικών μεταβολιτών 10 μg/L θα αντιστοιχούσε σε πρόσληψη περίπου 10–20 μg ανόργανου As την ημέρα (EFSA 2009). Υπάρχουν επίσης κάποιες ενδείξεις ότι το αρσενικό στα ούρα μπορεί να υποδείξει την έκταση προηγούμενης, αθροιστικής έκθεσης στο στοιχείο (Chou et al. 2007). Ενδείξεις οξείας δηλητηρίασης αποτελούν οι συγκεντρώσεις >200 μg As/L στα ούρα και 1mg As/100gr στις τρίχες, ενώ τιμές αρσενικού από 0,1 έως 0,5 mg/100g στις τρίχες αποτελούν ένδειξη χρόνιας δηλητηρίασης (Καραπαναγιωτίδης 2020).

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το αρσενικό και το σελήνιο είναι δύο στοιχεία που ακόμα και σε σχετικά μικρές ποσότητες μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα στον άνθρωπο. Ως ιχνοστοιχείο το σελήνιο είναι απαραίτητο για την εύρυθμη λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού, αλλά αν η ανθρώπινη ημερήσια πρόσληψη ξεπεράσει τα συνιστώμενα όρια, τότε το σελήνιο μπορεί να προκαλέσει δερματικά, νευρολογικά, αναπνευστικά και ανοσολογικά συμπτώματα. Ταυτόχρονα αν η ημερήσια πρόσληψη είναι ιδιαίτερα χαμηλή τότε, σε βάθος χρόνου, αναπτύσσονται κυρίως καρδιακές, νευρολογικές και αναπτυξιακές διαταραχές στους προσβεβλημένους πληθυσμούς. Οι KBD και KD είναι δύο ενδημικές νόσοι της Κίνας που αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της στέρησης, αν και η εξέλιξή τους μπορεί να είναι πολυπαραγοντική καθώς δεν συσχετίζεται μόνο με τα επίπεδα σεληνίου των νοσούντων.

Σε αντίθεση με το σελήνιο, το αρσενικό δεν αποτελεί ζωτικό στοιχείο για την ευημερία του ανθρώπου. Αν η ανθρώπινη ημερήσια πρόσληψη αρσενικού ξεπεράσει τα επιτρεπτά όρια, τότε εξελίσσεται μια σειρά σοβαρών παθήσεων που πλήττουν το ανθρώπινο νευρικό, καρδιακό, αναπνευστικό, γαστρεντερικό και ενδοκρινικό σύστημα. Ωστόσο, λόγω της καρκινογόνου δράσης του αρσενικού, δεν έχει βρεθεί ακόμη κάποια απόλυτα ασφαλής τιμή πρόσληψης As που δεν σχετίζεται με σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία.

Στην περίπτωση και των δύο στοιχείων, η έκθεση καθορίζεται από τις συγκεντρώσεις στην τροφή και στο πόσιμο νερό που καταναλώνει το κάθε άτομο. Ανάλογα με την τοποθεσία ή τις συγκεκριμένες διατροφικές του συνήθειες, ο κάθε άνθρωπος εκτίθεται σε διαφορετικά επίπεδα σεληνίου και αρσενικού κατά τη διάρκεια της ζωής του. Πιθανή είναι και η έκθεση μέσω εισπνοής ή ακόμα και δερματικής απορρόφησης των στοιχείων στον χώρο εργασίας, αλλά αυτές οι περιπτώσεις είναι περιορισμένες και πλέον σπάνιες. Βέβαια, εξαιτίας της διαχρονικής χρήσης του αρσενικού στην παραγωγή αμέτρητων οικιακών αγαθών, η αρσενικίωση αποτελεί συγκριτικά ίσως πιο τετριμμένο φαινόμενο από την αντίστοιχη σεληνίωση. Σήμερα το αρσενικό χρησιμοποιείται συχνότερα από διάφορες βιομηχανίες που παράγουν γυαλιά, ηλεκτρικά προϊόντα ή φυτοφάρμακα καθώς και στην επεξεργασία μετάλλων, ενώ ομοίως το σελήνιο χρησιμοποιείται κυρίως από τις βιομηχανίες παρασκευής βαφών, φωτοβολταϊκών, ηλεκτρικών ειδών και επίσης στη βιομηχανία γυαλιού.

Γεωλογικά το σελήνιο δεν παρατηρείται συχνά σε υψηλές συγκεντρώσεις στον φλοιό ή στα εδάφη της Γης και οι περισσότεροι τύποι πετρωμάτων είναι φτωχές πηγές αυτού του στοιχείου. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του παρατηρούνται σε φωσφορικά πετρώματα, σε

μαύρους σχιστόλιθους, σε υπερβασικά πετρώματα, σε κάποια κοιτάσματα άνθρακα και συγκεκριμένα μεταλλικά κοιτάσματα, όμως η ανάκτησή του πραγματοποιείται κυρίως από πορφυριτικά κοιτάσματα χαλκού. Το αρσενικό απαντάται στην υπερτριπλάσια ποσότητα του σεληνίου στον φλοιό και στο έδαφος, ειδικά σε μαύρους σχιστόλιθους, πελαγικά ιζήματα, σιδηρούχα πετρώματα, φωσφορικά πετρώματα, υδροθερμικά κοιτάσματα, κοιτάσματα αρσενικούχου σιδηροπυρίτη και σε κοιτάσματα άνθρακα. Συνήθως προκύπτει ως υποπροϊόν της επεξεργασίας μεταλλευμάτων χαλκού, μόλυβδου, κοβαλτίου και χρυσού και υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία ώστε να μεγιστοποιηθεί η καθαρότητά του για βιομηχανική χρήση. Λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας οι ανθρωπογενείς ρύποι σεληνίου στο περιβάλλον είναι δραματικά υψηλότεροι από τις αντίστοιχες φυσικές εκπομπές και, παρόλο που η βιβλιογραφία δεν είναι ξεκάθαρη πάνω στο ζήτημα, πιθανότατα το ίδιο ισχύει και για το αρσενικό.

Βιβλιογραφία

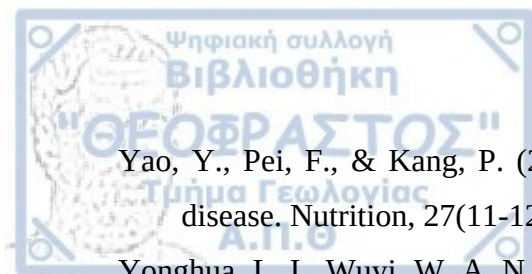
- Καραπαναγιωτίδης, Δ. Π. (2020). Δηλητηρίαση από βαρέα μέταλλα–Ανασκόπηση Περιστατικών–Κλινική Εικόνα–Διάγνωση–Θεραπεία (Doctoral dissertation, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης). 128, 129
- Alloway, B., Centeno, J. A., Finkelman, R. B., Fuge, R., Lindh, U., & Smedley, P. (2013). Essentials of medical geology: revised edition (Vol. 805). O. Selinus (Ed.). Springer Netherlands. 279-310, 375–416.
- ATSDR. (2016). Addendum to the Toxicological Profile for Arsenic. 12, 27, 32, 44-45, 58, 74-75, 78
- ATSDR. (2020). Toxicological profile for lead. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <https://doi.org/10.15620/cdc:95222>. 3, 4
- Beck, M.A. (1999) "Selenium and host defence towards viruses," Proceedings of the Nutrition Society, 58(3), pp. 707–711. Available at: <https://doi.org/10.1017/s0029665199000920>.
- Brinkman, M. (2011), Selenium for preventing cancer. Journal of Evidence-Based Medicine, 4: 195-195. <https://doi.org/10.1111/j.1756-5391.2011.01150.x>.
- Bunnell, J. E., Finkelman, R. B., Centeno, J. A., & Selinus, O. (2007). Medical Geology: a globally emerging discipline. Geologica Acta, 5(3), 277.
- Burford, N., Carpenter, Y. Y., Conrad, E., & Saunders, C. D. (2010). The chemistry of arsenic, antimony and bismuth. Wiley: Hoboken, NJ. 1-17
- Butterman, W. C., and R. D. Brown Jr. Mineral Commodity Profiles: Selenium. No. 2003-18. 2004. 5
- Campos, V. (2002). Arsenic in groundwater affected by phosphate fertilizers at Sao Paulo, Brazil. Environmental Geology, 42, 83-87
- Chen, Y., Chen, C., Kealhofer, R., Liu, H., Yuan, Z., Jiang, L., ... & Wu, J. (2018). Black arsenic: a layered semiconductor with extreme in-plane anisotropy. Advanced materials, 30(30), 1800754. 2
- Chilvers, D. C., & Peterson, P. J. (1987). Global cycling of arsenic. Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment, 31, 279-301.
- Chou, C. H., & Harper, C. (2007). Toxicological profile for arsenic. 4, 5, 7, 19-23, 57-60, 64, 175, 188-190, 258-261, 291, 303, 310, 311, 312
- D. Perrone, M. Monteiro, and J. C. Nunes, in Selenium: Chemistry, Analysis, Function and Effects, ed. V. R. Preedy, The Royal Society of Chemistry, 2015, 4

- Dissanayake, C. B., & Chandrajith, R. (2009). Introduction to medical geology. Springer science & business media. 59-95
- Dupré, J., Mustard, J. F., & Uffen, R. J. (1984). Report of the Royal Commission on Matters of Health and Safety Arising from the Use of Asbestos in Ontario, Volume 1–3. Toronto: Ministry of the Attorney General, Province of Ontario. 6-7
- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). (2009). Scientific opinion on arsenic in food. EFSA Journal, 7(10), 1351. 61, 75, 76, 98-100, 116
- European Commission (2003) Commission Directive 2003/2/EC of 6 January 2003 relating to restrictions on the marketing and use of arsenic (tenth adaptation to technical progress to Council Directive 76/769/EEC). Official Journal of the European Communities, Brussels.
- Garelick, H., Jones, H., Dybowska, A., & Valsami-Jones, E. (2008). Arsenic pollution sources. Reviews of environmental contamination volume 197: International perspectives on arsenic pollution and remediation. 24-51.
- Grund, S. C., Hanusch, K., & Wolf, H. U. (2000). Arsenic and arsenic compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 43, 200, 227, 231, 232
- Guo, X., Ma, W. J., Zhang, F., Ren, F. L., Qu, C. J., & Lammi, M. J. (2014). Recent advances in the research of an endemic osteochondropathy in China: Kashin-Beck disease. Osteoarthritis and Cartilage, 22(11), 1774. doi:10.1016/j.joca.2014.07.023.
- Henke, K. (2009). Arsenic: environmental chemistry, health threats and waste treatment. John Wiley & Sons. 2, 10, 94, 117, 168, 169, 172, 178-181, 190, 195-198, 241-242, 255-259, 280-286
- IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. (2012). Arsenic, metals, fibres, and dusts. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, 100(PT C), 11. 42
- Janz D. M., 2011. Homeostasis and Toxicology of Essential Metals: Volume 31A. Chapter 7: 332-334 [http://dx.doi.org/10.1016/S1546-5098\(11\)31007-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1546-5098(11)31007-2)
- Kara, M. (2020). Assessment of sources and pollution state of trace and toxic elements in street dust in a metropolitan city. Environmental Geochemistry and Health, 42, 3213–3229 Available at: <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00560-z>.
- Kieliszek, M. (2021). Selenium. The Latest Research and Development of Minerals in Human Nutrition, 417–426. doi:10.1016/bs.afnr.2021.02.019
- Lide, D. R. (Ed.). (2004). CRC handbook of chemistry and physics (Vol. 85). CRC press. 1929, 1930

Liu Y, Wen M, Wu L, Cao S, Li Y. Environmental Behavior and Remediation Methods of Roxarsone. *Applied Sciences*. 2022; 12(15): 7591. <https://doi.org/10.3390/app12157591> (1-4)

- Luttrell, G. L. W. (1959). Annotated bibliography on the geology of selenium (No. 1019). US Government Printing Office. 870
- Ma, C., Iwai-Shimada, M., Tatsuta, N., Nakai, K., Isobe, T., Takagi, M., ... & Nakayama, S. F. (2020). Health risk assessment and source apportionment of mercury, lead, cadmium, selenium, and manganese in Japanese women: an adjunct study to the Japan environment and children's study. *International journal of environmental research and public health*, 17(7), 2231-2240. Available at: <https://doi.org/10.3390/ijerph17072231>.
- Malisa, E. P. (2001). The behaviour of selenium in geological processes. *Environmental geochemistry and health*, 23, 137-158.
- Mandal, B. K., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58(1), 201-235.
- Mangalgiri, K. P., Adak, A., & Blaney, L. (2015). Organoarsenicals in poultry litter: detection, fate, and toxicity. *Environment International*, 75, 68-80
- Matschullat, J. (2000). Arsenic in the geosphere—a review. *Science of the Total Environment*, 249(1-3), 297-312.
- McIntyre, D.O. and Linton, T.K. (2011) 'Arsenic', *Fish Physiology*, 31A, 303. doi:10.1016/s1546-5098(11)31028-x.
- Mukherjee, S. (2011) *Applied Mineralogy Applications in industry and environment*. Dordrecht: Springer Netherlands. 511, 514, 550, 551
- Pichon, A. (2013). Mellow yellow. *Nature Chemistry*, 5(2), 78.
- Risher, J. et al. (2003). Toxicological profile for selenium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 6, 15, 24, 98, 230, 237
- Rodrigues, D. B., Marques, M. C., Hacke, A., Loubet Filho, P. S., Cazarin, C. B. B., & Mariutti, L. R. B. (2022). Trust your gut: Bioavailability and bioaccessibility of dietary compounds. *Current Research in Food Science*, 5, 229.
- Roney, N., Faroon, O., Williams, M., Jones, D. G., Klotzbach, J. M., Kawa, M., & Zaccaria, K. (2019). Toxicological profile for silica. 1, 11
- Saha, U., Fayiga, A., & Sonon, L. (2017). Selenium in the soil-plant environment: A review. *International Journal of Applied Agricultural Sciences*, 3(1), 1-18. doi:10.11648/j.ijaas.20170301.11.

- Seidl, M., Balázs, G., & Scheer, M. (2019). The chemistry of yellow arsenic. *Chemical reviews*, 119(14), 8406-8410.
- Shi, Y., Yang, W., Tang, X., Yan, Q., Cai, X., & Wu, F. (2021). Keshan Disease: A potentially fatal endemic cardiomyopathy in remote mountains of China. *Frontiers in pediatrics*, 9, 576916. 1, 2, 4, 6, 7 Available at: <https://doi.org/10.3389/fped.2021.576916>.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*, 17(5), 517-524.
- Stillings, L.L., 2017, Selenium, chap. Q of Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., eds., *Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply*: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, Q11–14, Q17–42, <https://doi.org/10.3133/pp1802Q>
- Tanner, C. C., & Clayton, J. S. (1990). Persistence of arsenic 24 years after sodium arsenite herbicide application to Lake Rotoroa, Hamilton, New Zealand. *New Zealand journal of marine and freshwater research*, 24(2), 173-179.
- Trace elements in human nutrition and health (1996). Geneva: World Health Organization. 111
- USGS (2023) Mineral Commodity Summaries 2023 [Preprint]. United States Geological Survey, Reston, Washington, DC. doi:10.3133/mcs2023. 34-35
- Wang, K., Yu, J., Liu, H., Liu, Y., Liu, N., Cao, Y., ... & Sun, D. (2020, April). Endemic Kashin–Beck disease: A food-sourced osteoarthropathy. In *Seminars in Arthritis and Rheumatism* (Vol. 50, No. 2, 366-369). WB Saunders. doi:10.1016/j.semarthrit.2019.07.014.
- WHO (1981). Arsenic. Geneva: World Health Organization. 60
- WHO (1987). Selenium. Geneva: World Health Organization. 28
- WHO (1996). Guidelines for drinking water quality. 2nd edition, II. 329–333.
- WHO (2019). Preventing disease through healthy environments: exposure to arsenic: a major public health concern (No. WHO/CED/PHE/EPE/19.4. 1). World Health Organization. (1-6)
- Wimmer, I., Hartmann, T., Brustbauer, R., Minear, G., & Dam, K. (2014). Selenium levels in patients with autoimmune thyroiditis and controls in lower Austria. *Hormone and Metabolic Research*, 707–709. doi:10.1055/s-0034-1377029.
- World Health Organization. (2017). Guidelines for drinking-water quality: first addendum to the fourth edition. 313-318
- Xiong, G. (2001). Diagnostic, clinical and radiological characteristics of Kashin-Beck disease in Shaanxi Province, PR China. *International orthopaedics*, 25, 148–149.



Yao, Y., Pei, F., & Kang, P. (2011). Selenium, iodine, and the relation with Kashin-Beck disease. *Nutrition*, 27(11-12), 1095–1096. doi:10.1016/j.nut.2011.03.002.

Yonghua, L. I., Wuyi, W. A. N. G., Kunli, L. U. O., & Hairong, L. I. (2008). Environmental behaviors of selenium in soil of typical selenosis area, China. *Journal of Environmental Sciences*, 20(7) 859–864

Ιστοσελίδες

File:SeBlackRed.jpg. (2023, July 31). Wikimedia Commons. Retrieved 17:42, February 1, 2024 from <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:SeBlackRed.jpg&oldid=788796360>.

http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php

<http://woelen.homescience.net/science/index.html> Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported license

http://www.periodictable.ru/034Se/Se_en.html

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Arsen_1a.jpg

<https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/annual-mean-arsenic-concentrations-in-3>

Ritchie, H. and Rosado, P. (2017) - “Fossil Fuels” Published online at OurWorldInData.org. Retrieved from: '<https://ourworldindata.org/fossil-fuels>' [Online Resource]

WHO (2023) Lead poisoning, World Health Organization. Available at: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health> (Accessed: 18 August 2023).

WHOa (2019) Inadequate or excess fluoride, World Health Organization. Available at: <https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/chemical-safety-and-health/health-impacts/chemicals/inadequate-or-excess-fluoride> (Accessed: 18 August 2023).