

1 Δ ΤΑΝΕ 2005



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
«Θεοφράστειο» Π.Μ.Σ Περιβαλλοντική και
Οικολογική Μηχανική

Αρ. 216. 24

Πτυχιακή εργασία της Δέσποινας Στεφάνου με θέμα:

«ΑΡΣΕΝΙΚΟ ΣΤΟ ΝΕΡΟ»



115644

Επιβλέπων Καθηγητής: Μιχάλης Αγγελίδης

ΜΥΤΙΛΗΝΗ 2004

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
«Θεοφράστειο» Π.Μ.Σ Περιβαλλοντική και Οικολογική Μηχανική

Τριμελής επιτροπή:

Μιχάλης Αγγελίδης
Τριαντάφυλλος Ακρυώτης
Γαβριήλ Αποστόλης

Αφιερωμένο στον Ντικράν

Ευχαριστίες

Η ολοκλήρωση του μεταπτυχιακού προγράμματος ήταν ένας στόχος για την επίτευξη του οποίου συνέβαλαν οι κοντινοί μου άνθρωποι με ποικίλους τρόπους.

Κατ' αρχάς ευχαριστώ τους δασκάλους μου και ιδιαίτερα τον υπεύθυνο καθηγητή Μιχάλη Αγγελίδη και τους συνεργάτες του Μαρία Αλούπη, Αποστόλη Γαβριήλ και Μιχάλη Κουλουσάρη για την βοήθεια και τις χρήσιμες υποδείξεις τους.

Ευχαριστώ τη Βενετία που με ώθησε να ξεκινήσω το πρόγραμμα και κατά την πορεία του ήταν στο πλευρό μου με χρήσιμες συμβουλές.

Την Μελίνα, τη Σοφία, τον Κώστα και τον Ντικράν για τη βοήθεια τους.

Τον Παντελή για τη βοήθεια του ως περιβαλλοντολόγο κατά τη μελέτη.

Τον Γιώργο για την μεγάλη ηθική υποστήριξη που μου πρόσφερε.

Όλους τους φίλους που πίστευαν ότι θα τα καταφέρω και με ανέχτηκαν παρότι δεν μου έμενε χρόνος να ασχοληθώ μαζί τους.

Την οικογένεια μου και τα ανίψια μου για την ηθική και πρακτική υποστήριξη τους.

Περιεχόμενα

1.1	Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ	8
1.2	Η έκταση του προβλήματος	9
1.3	Η φύση και τα αίτια του προβλήματος	10
2.1	ΕΘΝΙΚΑ ΟΡΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ	11
3.1	ΔΙΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΦΥΣΙΚΑ ΝΕΡΑ	12
3.2	Το αρσενικό στο νερό της βροχής	12
3.3	Νερό ποταμών	13
3.4	Νερό λιμνών	15
3.5	Νερό της θάλασσας και των εκβολών	16
3.6	Υπόγεια νερά	17
3.7	Αποξήρανση ορυχείων	22
3.8	Νερό στους πόρους των ιζημάτων	22
4.1	ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ	23
4.2	Τοξικότητα του As	23
4.3	Επιπτώσεις στην υγεία	27
5.1	ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	28
5.2	Αναλυτικότερα η παρουσίαση της διαδικασίας του φιλτραρίσματος και της οξίνισης των υγρών δειγμάτων.	29
5.3	Οξειδωση και αναγωγή του As	30
5.4	Μικροοργανισμοί	31
5.5	Πείραμα για την σταθερότητα της αναλογίας As(III) /As(V)	32
5.5.1	Πείραμα για την σταθερότητα της αναλογίας As(III) /As(V) παρουσία Fe(III)	32
5.5.2	Πείραμα για την σταθερότητα της αναλογίας As(III) /As(V) σε φυσικά δείγματα.	34
5.5.3	Συμπεράσματα	37
5.6	Παρατηρήσεις για τη συντήρηση δειγμάτων	38
6.1	SPECIATION ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ	40
6.2	Γενικότερα για το speciation	40
6.3	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ	45
6.3.1	Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)	46
6.3.2	Ιοντική χρωματογραφία	47
6.3.3	Ιοντική χρωματογραφία ζεύγους ιόντων	47
6.3.4	Χρωματογραφία ιονταλλαγής	48
6.3.5	Χρωματογραφία ιονικού αποκλεισμού και αποκλεισμού μεγέθους	49

6.3.6	Πολυδιάστατη χρωματογραφία	50
6.3.7	Τριχοειδής ηλεκτροφόρηση (CE)	50
6.3.8	Αέρια χρωματογραφία GH	51
6.3.9	Άλλες τεχνικές διαχωρισμού	51
6.4	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ	52
6.4.1	Ατομική απορρόφηση (AS) και φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής με πηγή διέγερσης επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES)	52
6.4.2	Φασματοσκοπία μάζας με πηγή διέγερσης επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ICP-MS	58
6.4.3	Γένεση υδριδίων (HG) με φασματομετρία	58
6.4.4	Φασματοσκοπία μάζας MS	61
6.4.5	Άλλες τεχνικές ανίχνευσης	62
6.5	Προσδιορισμός συνολικού αρσενικού	62
7.1	ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΝΕΡΟ	63
8.1	ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ	65
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	67

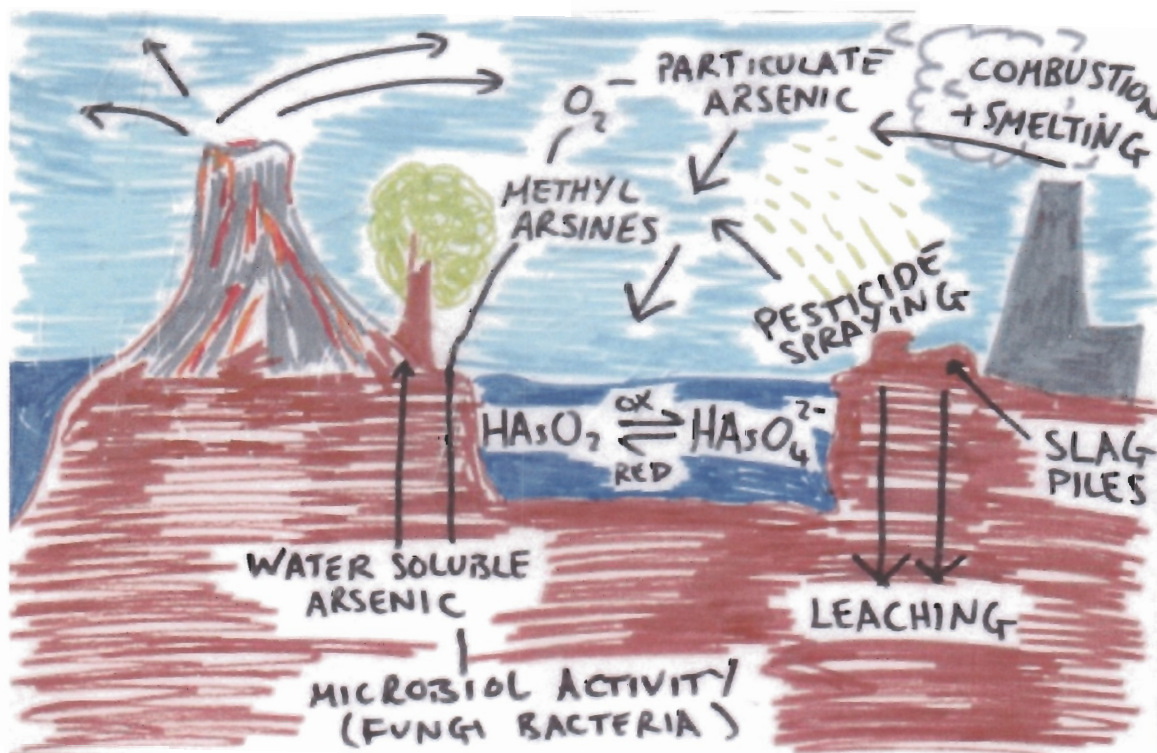
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

AAS	Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης
AFS	Φασματοσκοπία ατομικού φθορισμού
AsB	Αρσеноβηταΐνη
ATP	Αδενοσινωτριφωσφορικό οξύ
CE	Τριχοειδής ηλεκτροφόρηση
CZE	Τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης ζώνης
DMA	Διμεθυλαρσενικό οξύ
EOF	Ηλεκτροοσμωτική ροή
EPA(US)	Αντιπροσωπεία Προστασίας Περιβάλλοντος(Ηνωμένων Πολιτειών)
FIAS	Ατομική απορρόφηση συνεχούς ροής
GC	Αέρια χρωματογραφία
GFAAS	Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη
HG	Παραγωγή υδρίδιων
HFO	Ενυδρο οξείδιο του σιδήρου
HPLC	Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης
IC	Ιονική χρωματογραφία
ICP	Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα
ICPAES	Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με πηγή διέγερσης επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα
MMA	Μονομεθυλαρσενικό οξύ
MS	Φασματοσκοπία μάζας
NADPH	Φωσφορυλιωμένο -νικοτιναμίδο-αδενίνο-δινουκλεοτίδιο
PTFE	Πολυτετραφθοροαιθυλένιο
SFC	Χρωματογραφία υπερκρίσιμου ρευστού
TEAH	Υδροξείδιο τετραιθυλοαμμωνίου
WHO	Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας

1.1 Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ

Το αρσενικό είναι ένα από τα γνωστά δηλητήρια. Ιστορικά, έχει χρησιμοποιηθεί με αυτή του την ιδιότητα για αυτοκτονία και δολοφονία ανθρώπων τόσο στην πραγματικότητα όσο και στη μυθιστοριογραφία. Η θανατηφόρα ποσότητα για τον άνθρωπο είναι τα 125 mg. (<http://www.thewaterpage.com> 06/07/04) Το πλεονέκτημα του απέναντι σε άλλα δηλητήρια ήταν ότι δεν αφήνει κανένα ανιχνεύσιμο ίχνος, ιδιότητα που καθιστούσε το αρσενικό ένα εξαιρετικά δημοφιλές δηλητήριο. Αυτό το πλεονέκτημα αποτελεί ταυτόχρονα και μειονέκτημα αφού η ανάλυση του ήταν και συνεχίζει να είναι δύσκολη.

Το αρσενικό είναι το τριακοστό τρίτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και ανήκει στα ημιμέταλλα. Σε αφθονία, είναι το εικοστό στοιχείο στον εξωτερικό φλοιό της γης, το δέκατο τέταρτο στο θαλάσσιο νερό και το δωδέκατο στο ανθρώπινο σώμα (Woolson E.A. 1975). Όταν διαλύεται στο νερό, δεν έχει χρώμα, γεύση ή μυρωδιά. Είναι ένα πανταχού παρόν στοιχείο που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα, στο έδαφος και τα πετρώματα, στο φυσικό νερό και στους οργανισμούς. Κινητοποιείται στο περιβάλλον μέσω ενός συνδυασμού φυσικών διαδικασιών όπως αντιδράσεις διάβρωσης, βιολογική δραστηριότητα και ηφαιστειακές εκπομπές καθώς επίσης και μέσω μιας σειράς ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Τα περισσότερα περιβαλλοντικά προβλήματα από το αρσενικό είναι αποτέλεσμα της κινητοποίησης του στη φύση αλλά ο άνθρωπος έχει επηρεάσει σημαντικά τη διάδοση του μέσω των δραστηριοτήτων όπως μεταλλουργία, καύση των υγρών καυσίμων, χρήση αρσενικούχων φυτοφαρμάκων και ζιζανιοκτόνων και της χρήσης του αρσενικού ως πρόσθετη ουσία σε ζωοτροφές, ιδιαίτερα για τα πουλερικά (σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1 : Ο κύκλος του αρσενικού στο περιβάλλον

Αν και η χρήση αρσενικούχων προϊόντων όπως τα φυτοφάρμακα και τα ζιζανιοκτόνα έχουν μειωθεί σημαντικά στις τελευταίες δεκαετίες, εντούτοις είναι ακόμα κοινή η χρήση του για την συντήρηση του ξύλου. Ο αντίκτυπος της χρήσης ενώσεων του αρσενικού, παραμένουν για μερικά έτη.

Ο άνθρωπος εκτίθεται στο αρσενικό μέσω του αέρα, της τροφής και του νερού. Από τις διάφορες πηγές αρσενικού στο περιβάλλον, το πόσιμο νερό αποτελεί πιθανώς τη μέγιστη απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Το αερομεταφερόμενο αρσενικό, ιδιαίτερα μέσω της επαγγελματικής έκθεσης, έχει επίσης προκαλέσει γνωστά προβλήματα υγείας σε μερικές περιοχές.

Το πόσιμο νερό προέρχεται από ποικίλες πηγές ανάλογα με την διαθεσιμότητα της περιοχής: επιφανειακό νερό (ποταμοί, λίμνες, δεξαμενές), υπόγεια νερά (υδροφόρα στρώματα) και νερό βροχής. Ο κίνδυνος μόλυνσης των πηγών αυτών από αρσενικό διαφέρει. Υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού ωστόσο βρίσκονται εκτός από τα προφανή σημεία μόλυνσης και στα υπόγεια νερά. Εκεί βρίσκεται ο μέγιστος αριθμός πηγών αρσενικού (μέχρι τώρα μη αναγνωρισμένων) γι αυτό εστιάζεται και το ενδιαφέρον για τον έλεγχο των παραγόντων που καθορίζουν τη συγκέντρωση του αρσενικού στα υπόγεια νερά.

1.2 Η έκταση του προβλήματος

Το πρόβλημα του νερού με αυξημένη περιεκτικότητα σε αρσενικό πρωτοεμφανίστηκε στην Αργεντινή και άρχισε να ερευνάται το 1938 (<http://www.thewaterpage.com>, 06/04). Ωστόσο σοβαρές περιπτώσεις δηλητηρίασης από φυσικό αρσενικό στο πόσιμο νερό έχουν αναφερθεί στην Ταϊβάν, τη Χιλή, το Μεξικό, την Κίνα και πιο πρόσφατα τη Δυτική Βεγγάλη (Ινδία) και το Μπανγκλαντές. Στην περίπτωση του Μπανγκλαντές (Smedley 2001), το πρόβλημα δεν είχε εντοπισθεί για χρόνια εφόσον η χώρα δε διέθετε κατάλληλα εργαστήρια για τη μέτρηση του αρσενικού. Μόλις το 1983 έγινε γνωστό αφότου παρατήρησαν οι γιατροί στη δυτική Βεγγάλη της Ινδίας έναν αυξανόμενο αριθμό δερματικών ασθενειών που οφείλονταν στο αρσενικό. Σε πλήθος 1,5 εκατομμυρίου ανθρώπων που εκτέθηκαν σε μολυσμένο με αρσενικό νερό βρέθηκαν περισσότερες από 200.000 περιπτώσεις δηλητηρίασης. Για τα τελευταία 20 χρόνια περίπου, στο Μπαγκλαντές έχουν γίνει γεωτρήσεις σε βάθος λιγότερο των 200 μέτρων σε μια προσπάθεια να παρασχεθεί καθαρό πόσιμο νερό. Αποτελεί ειρωνεία το γεγονός ότι οι γεωτρήσεις οι οποίες αποτελούσαν τη λύση στο πρόβλημα της έλλειψης πόσιμου νερού έφεραν στις πηγές κατανάλωσης νερό επιβαρημένο με αρσενικό. Έτσι ο μεγάλος αριθμός γεωτρήσεων, οι οποίες εκτιμάται ότι φτάνουν τα 6-11 εκατομμύρια κάνουν οξύτερο το πρόβλημα στην περιοχή. Σημειώνεται ότι οι περισσότερες από αυτές τις γεωτρήσεις είναι χειροκίνητες και φτάνουν σε βάθος από 10 έως 70 μέτρα.

Από πληθυσμιακή άποψη, όμως, το πρόβλημα είναι μεγαλύτερο στη Λεκάνη της Βεγγάλης όπου περίπου 40 εκατομμύρια κάτοικοι πίνουν νερό υψηλής περιεκτικότητας σε

αρσενικό. Είναι φανερό ότι το πρόβλημα είναι σοβαρότερο στις χώρες όπου η κακή οικονομική κατάσταση δεν επιτρέπει την απόκτηση υποδομής για την άμεση αντιμετώπιση του.

Όσον αφορά την Ελλάδα, συστηματικές δειγματοληψίες από χώμα και σκόνη στα μεταλλεία της περιοχής του Λαβρίου έδειξαν εκτενή μόλυνση από αρσενικό, οπότε έγιναν και μελέτες για τις πιθανές επιπτώσεις στην υγεία των κατοίκων της περιοχής (Stavrakis 1994). Οι συγκεντρώσεις στο χώμα έφτασαν τις 14880 mg kg⁻¹ και στη σκόνη τα 3800 mg kg⁻¹.

1.3 Η φύση και τα αίτια του προβλήματος

Το εύρος των συγκεντρώσεων του αρσενικού που απαντά σε φυσικά νερά είναι ασυνήθιστα μεγάλο και κυμαίνεται από 0.5 μg l⁻¹ έως και πάνω από 5000 μg l⁻¹, ένα εύρος που διαφέρει κατά τέσσερις τάξεις μεγέθους. Οι τυπικές συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται στο γλυκό νερό είναι μικρότερες από 10 μg l⁻¹ και συχνά ακόμα μικρότερες από 1 μg l⁻¹ (Smedley 2002). Σπανιότερα, είναι δυνατόν να βρεθούν και πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις, και τότε εντοπίζονται περιοχές που έχουν πρόβλημα με το αρσενικό. Σε τέτοιες περιοχές το ποσοστό των 'προβληματικών' γεωτρήσεων (με συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 50 μg l⁻¹) μπορεί να ξεπεράσει το 10% του συνόλου, ενώ στη χειρότερη περίπτωση μπορεί να ξεπεράσει και το 90% του συνόλου των γεωτρήσεων.

Οι προβληματικές αυτές περιοχές βρίσκονται παντού ανά την υφήλιο αλλά τείνουν να είναι περιορισμένες σε δύο είδη περιβάλλοντος. Πρώτον: εσωτερικές ή κλειστές λεκάνες σε ξηρές ή ημι-άγονες περιοχές, και δεύτερον υδροφόρα στρώματα που εξαντλούνται ταχύτατα. Και οι δύο τύποι των ευαίσθητων αυτών περιοχών περιέχουν συνήθως ιζήματα πολύ νεαρής ηλικίας τα οποία βρίσκονται σε επίπεδες περιοχές χαμηλού υψομέτρου με αποτέλεσμα η υπόγεια ροή του νερού μέσα από αυτά να είναι ιδιαίτερα αργή. Το νερό στα υδροφόρα αυτά στρώματα ανανεώνεται δύσκολα με αποτέλεσμα το αρσενικό που απελευθερώνεται από τα ιζήματα, να συγκεντρώνεται στο υδροφόρο στρώμα. Υπόγεια νερά ρυπασμένα με αρσενικό απαντούν επίσης σε περιοχές με γεωθερμικά πεδία, ενώ περισσότερο εντοπισμένα βρίσκονται σε περιοχές με ορυχεία ή εκεί που λαμβάνει χώρα οξείδωση σουλφιδίων. Είναι πιθανόν να υπάρχουν και άλλα γνωστά προβλήματα που να συνδέονται με την αποξήρανση ορυχείων (acid mine drainage, AMD) καθώς και με νερά που είναι πλούσια σε μέταλλα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι πηγές αυτές των μετάλλων δεν αποτελούν σοβαρή απειλή για τα αποθέματα του πόσιμου νερού. Αντίθετα αξιολογούνται ως ιδιαίτερα επικίνδυνες οι πηγές γεωθερμικού ύδατος.

Παρόλο που η διαδικασία σχηματισμού των υπόγειων νερών πλούσιων σε αρσενικό δεν έχει ακόμα κατανοηθεί πλήρως, αξίζει ωστόσο να τονισθούν μερικά βασικά στοιχεία. Δύο διαφορετικοί τρόποι απελευθέρωσης του αρσενικού από τα υλικά του υδροφόρου στρώματος έχουν υιοθετηθεί. Ο πρώτος είναι η ανάπτυξη συνθηκών με υψηλό pH (>8.5) σε ξηρές ή ημι-άγονες περιοχές, ως αποτέλεσμα του συνδυασμού της διάβρωσης ορυκτών καθώς και των υψηλών ποσοστών εξάτμισης. Η αλλαγή αυτή στο pH οδηγεί είτε στην εκρόφιση του

προσροφημένου αρσενικού (ιδιαίτερα με τη μορφή αρσενικικών) από τα φυσικά ορυκτά οξείδια, είτε αποτρέπει εντελώς την προσρόφηση του αρσενικού. Ο δεύτερος τρόπος είναι η ανάπτυξη ισχυρά οξειδωτικών συνθηκών με σχεδόν ουδέτερες τιμές για το pH που οδηγεί στην αναγωγική εκρόφηση του αρσενικού από τα φυσικά οξείδια των μετάλλων καθώς και στην αναγωγική διάλυση του σιδήρου και των οξειδίων του μαγγανίου, που επίσης οδηγεί στην απελευθέρωση του αρσενικού. Και οι δύο αποτελούν αντιδράσεις που συμβαίνουν σε ένα γεωθερμικό περιβάλλον.

Αν και δεν υπάρχουν αρκετές πληροφορίες που να στηρίζουν ότι οι δύο αυτοί μηχανισμοί απελευθέρωσης αρσενικού λαμβάνουν χώρα και στους υδροφόρους ορίζοντες, εντούτοις τα στοιχεία που εμφανίζονται περιστασιακά τους επαληθεύουν απόλυτα. Λεπτομερείς παρατηρήσεις από παραπλήσια υδατικά περιβάλλοντα, όπως τα ιζήματα και τα χώματα των λιμνών και των ωκεανών καθώς και από εργαστηριακά πειράματα με καθαρά μέταλλα, προσδίδουν στους μηχανισμούς αυτούς ακόμα περισσότερη αξιοπιστία.

Ένας παράγοντας που μπορεί να ενισχύσει την κινητικότητα του αρσενικού στο νερό, μέσω του ανταγωνισμού για τις επιφάνειες προσρόφησης, είναι οι υψηλές συγκεντρώσεις φωσφορικού άλατος, διτανθρακικού άλατος, και πυριτικού άλατος και ενδεχομένως οργανικής ουσίας, είτε ξεχωριστά είτε σε συνδυασμό (Smedley 2002).

Τέλος υπάρχει η δυνατότητα απελευθέρωσης αρσενικού στα υπόγεια νερά και μέσω της οξείδωσης σουλφιδίων των μετάλλων, ιδιαίτερα του πυρίτη. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω του αερισμού του υδροφόρου στρώματος, για παράδειγμα όταν γίνεται υπεράντληση νερού. Ωστόσο, σε σχέση με την 'υπόθεση της οξείδωσης του οξειδίου του σιδήρου', η 'υπόθεση της οξείδωσης του πυρίτη' δεν αποτελεί επαρκή μηχανισμό για την απελευθέρωση του αρσενικού εφόσον αυτό επαναπροσροφάται από τα οξείδια του σιδήρου (III) που κατακρημνίζονται κατά μήκος της ροής του υπόγειου νερού.

2.1 ΕΘΝΙΚΑ ΟΡΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ

Κάθε χώρα ορίζει τη μέγιστη συγκέντρωση του αρσενικού που επιτρέπεται στο πόσιμο νερό. Επίσημως, αυτή καθορίζεται από ένα εθνικό ανώτατο όριο. Μετά από τη συσσώρευση των στοιχείων για τα χρόνια τοξικολογικά αποτελέσματα του αρσενικού στην ανθρώπινη υγεία κατά την κατανάλωση του νερού, πολλές αρχές αναγκάστηκαν να μειώσουν τα όρια αυτά. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) στην οδηγία για το πόσιμο νερό μείωσε προσωρινά το 1993 την προαιρετική ενδεικτική τιμή των 50 $\mu\text{g/l}$ σε 10 $\mu\text{g/l}$. Η νέα τιμή εξαρτάται κατά ένα μεγάλο μέρος από την αναλυτική ικανότητα. Εάν η τυποποιημένη βάση για την αξιολόγηση του κινδύνου στις βιομηχανικές χημικές ουσίες εφαρμόζοταν στο αρσενικό, υποστηρίζεται ότι η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση θα ήταν ακόμα χαμηλότερη εξαιτίας της χρόνιας ή μακροπρόθεσμης τοξικότητας του αρσενικού. Το όριο της US- EPA μειώθηκε επίσης από 50 $\mu\text{g l}^{-1}$ σε 10 $\mu\text{g l}^{-1}$ τον Ιανουάριο του 2001. Η μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωση του As για το πόσιμο

νερό στην Ευρωπαϊκή Ένωση έχει επίσης μειωθεί σε 10 $\mu\text{g/l}$. Το ιαπωνικό όριο για το πόσιμο νερό είναι 10 $\mu\text{g/l}$ και η προσωρινή μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωση για τον Καναδά στο πόσιμο νερό είναι 25 $\mu\text{g/l}$ (Smedley, 2002). Ενώ πολλές εθνικές αρχές επιδιώκουν να μειώσουν τα όριά τους σύμφωνα με τις τιμές της οδηγίας WHO, πολλές χώρες και κυρίως όλες οι επηρεασθείσες αναπτυσσόμενες χώρες, όπως η Ινδία και το Μπανγκλαντές, λειτουργούν ακόμα αυτή τη στιγμή στα πρότυπα των 50 $\mu\text{g/l}$. Ένας βασικός λόγος για αυτό είναι η έλλειψη επαρκών εργαστηριακών εγκαταστάσεων για τον προσδιορισμό χαμηλότερων συγκεντρώσεων.

Μέχρι σήμερα, το αρσενικό δεν ήταν συχνά στον κατάλογο αναλύσεων των συστατικών του πόσιμου νερού που πραγματοποιούνται από τα εθνικά εργαστήρια και έτσι το σύνολο των πληροφοριών για τη διανομή του στο πόσιμο νερό δεν είναι τόσο μεγάλο και διαδεδομένο όσο για πολλά άλλα συστατικά του πόσιμου νερού. Τα τελευταία χρόνια, έχει γίνει προφανές ότι τόσο οι τιμές της οδηγίας WHO όσο και τα εθνικά πρότυπα αρκετά συχνά ξεπερνιούνται στις πηγές πόσιμου νερού, συχνά μαλιστα απροσδόκητα.

Πράγματι, το αρσενικό και τα φθοριούχα αναγνωρίζονται τώρα ως σοβαρότεροι ανόργανοι μολυσματικοί παράγοντες του πόσιμου νερού σε παγκόσμια βάση. Καθότι στη διατροφή το πόσιμο νερό παρέχει ενδεχομένως τη σημαντικότερη πηγή αρσενικού, γίνεται προφανές ότι η έγκαιρη ανίχνευσή των υψηλών συγκεντρώσεων του είναι μεγάλης σπουδαιότητας.

3.1 ΔΙΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΦΥΣΙΚΑ ΝΕΡΑ

Οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στο γλυκό νερό ποικίλλουν ανάλογα με την πηγή αρσενικού, το ποσό διαθεσιμότητας του και την γεωχημεία της περιοχής. Κάτω από φυσικές συνθήκες, η μέγιστη διακύμανση και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του αρσενικού βρίσκονται στα υπόγεια νερά ως αποτέλεσμα της ισχυρής επιρροής των αλληλεπιδράσεων νερού-πετρώματος. Επίσης οι φυσικές και γεωχημικές καταστάσεις των υδροφόρων στρωμάτων παρουσιάζουν μεγάλη τάση να είναι ευνοϊκές ως προς την κινητοποίηση και συσσώρευση του αρσενικού. Η διακύμανση των συγκεντρώσεων για πολλές κατηγορίες φυσικών νερών είναι μεγάλη και ως εκ τούτου είναι δύσκολο να παραχθούν «χαρακτηριστικές» τιμές. Πολλές μελέτες του αρσενικού που έχουν δημοσιευτεί αναφέρονται σε γνωστές προβληματικές περιοχές και ως εκ τούτου οι αναφερόμενες τιμές είναι συχνά ακραίες και μη αντιπροσωπευτικές των φυσικών νερών συνολικά. Εν τούτοις, τα στοιχεία που ακολουθούν για τις συγκεντρώσεις του αρσενικού που βρίσκονται στα διάφορα μέρη της υδρόσφαιρας και της λιθόσφαιρας δίνουν μία ένδειξη των αναμενόμενων συγκεντρώσεων και της παραλλαγής τους στο περιβάλλον.

3.2 Το αρσενικό στο νερό της βροχής

Το αρσενικό περνά στην ατμόσφαιρα μέσω της διάβρωσης που προκαλείται από τον άνεμο, τις ηφαιστειακές εκπομπές, την πτητικοποίηση του από το χώμα σε χαμηλή θερμοκρασία,

τα σταγονίδια θαλασσινού νερού στην ατμόσφαιρα και τη ρύπανση και επιστρέφει στην επιφάνεια της γης μέσω της υγρής και ξηρής απόθεσης. Οι σημαντικότερες πηγές που οφείλονται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι τα χυτήρια και η καύση των υγρών καυσίμων τα φυτοφάρμακα και τα ζιζανιοκτόνα. Το αρσενικό εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή σωματιδιακής σκόνης $As(III)O_3$ (Cullen & Reimer 1989). Έχει υπολογιστεί ότι περίπου 30% του αρσενικού στην ατμόσφαιρα προκύπτει από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (περίπου 18.800 τόνοι ανά έτος) (Nriagu & Pacyna 1988). Οι πηγές αυτές επιδρούν σημαντικά στο σχηματισμό του αρσενικού στην ατμόσφαιρα, εντούτοις η επίδραση τους στο συνολικό κύκλο του αρσενικού δεν έχει προσδιοριστεί με ακρίβεια.

Τα συνήθη επίπεδα του αρσενικού στη βροχή και το χιόνι αγροτικών περιοχών είναι χαμηλά με συγκεντρώσεις μικρότερες από $0,03 \mu g/l$ (πίνακας 3.1). Τα επίπεδα είναι γενικά υψηλότερα σε περιοχές που δέχονται την επίδραση χυτηρίων, καύσης άνθρακα και ηφαιστειακών εκπομπών. Σε νερό βροχής που είχε πιθανόν επηρεασθεί από την τήξη και το κάψιμο άνθρακα, εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις αρσενικού με τιμή περίπου $0,5 \mu g/l$ (Andreae 1980) (πίνακας 3.1), αν και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις (μέση τιμή $16 \mu g/l$) έχουν βρεθεί σε βρόχινο νερό που συλλέχθηκε από το Σιάτλ και σε απόσταση περίπου 35Km από ένα χυτήριο χαλκού (Crecelius 1975). Οι συγκεντρώσεις που έχουν μετρηθεί σε αποθέσεις χιονιού στην Αριζόνα (Πίνακας 3.1 Barbaris & Betterton 1996) είναι ενδεχομένως και αυτές υψηλότερες από τα συνήθη επίπεδα, πιθανών λόγω της εισαγωγής αερομεταφερόμενου As από χυτήρια, εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας και σκόνης του εδάφους. Γενικώς ωστόσο, οι πηγές αερομεταφερόμενου As στα περισσότερα βιομηχανοποιημένα κράτη είναι περιορισμένες, ως αποτέλεσμα των ελέγχων που εφαρμόζονται για την αποφυγή της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Οι κατακρημνίσεις επιβαρύνουν ελάχιστα με As τα επιφανειακά και τα υπόγεια νερά εκτός αν υπάρχουν σημαντικές βιομηχανικές πηγές ρύπανσης.

3.3 Νερό ποταμών

Τα συνήθη επίπεδα αρσενικού στα νερά των ποταμών είναι επίσης χαμηλά ($0.1-0.8 \mu g l^{-1}$ αλλά και έως $2 \mu g l^{-1}$) (Πίνακας 3.1). Τα επίπεδα ποικίλλουν ανάλογα με τη σύνθεση των νερών που επαναφορτίζουν την επιφάνεια τους, τη συμβολή από την υπόγεια ροή και τη λιθολογία του υπεδάφους. Χαμηλές συγκεντρώσεις As έχουν βρεθεί σε ποτάμια που στραγγίζουν πετρώματα φτωχά σε As. Στην περιοχή Krka της Γιουγκοσλαβίας όπου το πέτρωμα είναι καρστικός ασβεστόλιθος φτωχός σε As βρέθηκε ότι ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων σε ποτάμια είναι $0,13 \mu g l^{-1}$ (Seyler & Martin 1991). Πολύ χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων με μέση τιμή περίπου $0,25 \mu g l^{-1}$ έχουν επίσης βρεθεί σε ποτάμια της Νορβηγίας, και ιδιαίτερα σε περιοχές με προκάμβρια εδάφη (Lenvik et al. 1978), ενώ οι συγκεντρώσεις στα ποτάμια των νοτιοανατολικών ΗΠΑ κυμαίνονται από $0.15-0.45 \mu g l^{-1}$ (Waslenchuk 1979) (πίνακας 3.1).

Οι σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις του αρσενικού που απαντά από φυσικά αίτια, μπορούν να εμφανιστούν σε μερικές περιοχές ως αποτέλεσμα των εισροών από γεωθερμικές πηγές ή από υπόγεια νερά πλούσια σε αρσενικό. Οι συγκεντρώσεις αρσενικού σε νερά ποταμών από γεωθερμικές περιοχές κυμαίνονται από 10-70 $\mu\text{g l}^{-1}$ (π.χ. δυτικές ΗΠΑ και Νέα Ζηλανδία McLaren & Kim 1995, Robinson et al. 1995, Nimick et al. 1998, Πίνακας 3.1), ενώ έχουν βρεθεί και ακόμη υψηλότερες συγκεντρώσεις (Nimick et al. 1998). Παραδείγματος χάριν βρέθηκαν συγκεντρώσεις αρσενικού μέχρι 370 $\mu\text{g l}^{-1}$ στο νερό του ποταμού Μάντισον λόγω της γεωθερμικής δραστηριότητας του συστήματος Yellowstone. Συγκεντρώσεις από 85 έως 153 $\mu\text{g l}^{-1}$ έχουν επίσης εντοπισθεί στο Hot Creek, παραπόταμο του ποταμού Owens στην Καλιφόρνια (Wilkie & Hering 1998). Νερά ποταμών που επηρεάζονται από τη γεωθερμική δραστηριότητα παρουσιάζουν ευδιάκριτες εποχικές αλλαγές στη συγκέντρωση αρσενικού. Έχει παρατηρηθεί ότι οι συγκεντρώσεις στον ποταμό του Μάντισον είναι υψηλότερες όταν η ροή είναι χαμηλή. Το γεγονός αυτό έχει αποδοθεί στη σημαντική συμμετοχή του γεωθερμικού νερού στο ποτάμι κατά τη διάρκεια των εποχών όπου η ροή είναι μικρή και στην αραίωση του νερού την άνοιξη λόγω των απορροών. (Nimick et al. 1998). Στον ποταμό Waikato της Νέας Ζηλανδίας, η μέγιστη τιμή As βρέθηκε κατά τους θερινούς μήνες. Η αύξηση αυτή συνδέεται με την ελεγχόμενη από τη θερμοκρασία μικροβιακή αναγωγή του As (V) σε As (III), με επακόλουθο την αυξανόμενη κινητικότητα του το As (III) (McLaren και Kim 1995).

Υψηλές συγκεντρώσεις έχουν επίσης αναφερθεί στα επιφανειακά στρώματα μερικών ποταμών εξαιτίας της εισροής του νερού κατά τη στράγγιση των περιβαλλόντων πετρωμάτων. Τα προκύπτοντα επιφανειακά νερά έχουν συχνά υψηλό pH και αλκαλικότητα. Για παράδειγμα στα επιφανειακά νερά της λεκάνης του ποταμού Loa της βόρειας Χιλής (περιοχή Antofagasta, έρημος Atacama), βρέθηκε ότι οι συγκεντρώσεις του φυσικού αρσενικού κυμαίνονται μεταξύ 190-21.800 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Caceres et al. 1992). Οι υψηλές συγκεντρώσεις του αρσενικού συσχετίζονταν έντονα με την αλατότητα και συνδυάζονται πιθανόν με την συγκέντρωση που προκύπτει από την εξάτμιση του νερού της βασικής ροής. Αυξανόμενες συγκεντρώσεις αρσενικού (μέχρι 114 $\mu\text{g l}^{-1}$) έχουν επίσης αναφερθεί από νερά ποταμών της κεντρικής Αργεντινής όπου οι συγκεντρώσεις αρσενικού (το pH και η αλκαλικότητα) στα περιβάλλοντα υπόγεια νερά είναι υψηλές (Lerda και Prosperi 1996).

Αν και το υπέδαφος επιδρά καθοριστικά στις συγκεντρώσεις του αρσενικού στο νερό ποταμών, εντούτοις οι συγκεντρώσεις σε ποτάμια με τυπικές τιμές pH και αλκαλικότητας (pH 5-7, αλκαλικότητα < 100 mg l^{-1} σε HCO_3) δεν είναι τόσο υψηλές όσο αυτές των υπόγειων νερών, λόγω της οξείδωσης και της προσρόφησης των μορφών του αρσενικού επάνω στα ιζήματα του ποταμού καθώς επίσης και λόγω της αραίωσης κατά την εισροή και απορροή. Οι συγκεντρώσεις αρσενικού από επτά δειγματοληψίες νερού ποταμών του Μπαγκλαντές βρέθηκαν μικρότερες από < 0.5-2.7 $\mu\text{g l}^{-1}$, εξαιρουμένου ενός δείγματος που είχε συγκέντρωση 29 $\mu\text{g l}^{-1}$ (BGS και DPHE, 2001). Η υψηλότερη τιμή που παρατηρήθηκε είναι σημαντικά υψηλότερη από τη μέση τιμή των

συγκεντρώσεων σε παγκόσμιο επίπεδο (πίνακας 3.1), είναι ωστόσο πολύ χαμηλότερη από τιμές που έχουν βρεθεί σε υπόγεια νερά.

Αυξημένες συγκεντρώσεις αρσενικού σε νερά ποταμών προκύπτουν επίσης ως αποτέλεσμα της ρύπανσης από βιομηχανικά απόβλητα ή αστικά λύματα. Οι συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από $30 \mu\text{g l}^{-1}$ στο νερό του ποταμού Zenne στο Βέλγιο ήταν αποτέλεσμα απορροών αστικών και βιομηχανικών πηγών, ιδιαίτερα δε βοθρολυμάτων (Andreae & Andreae 1989). Εντούτοις, η συγκέντρωση του αρσενικού στο νερό κατά μήκος του μεγαλύτερου τμήματος του ποταμού ήταν μεταξύ $0.75-3.8 \mu\text{g l}^{-1}$ και δεν παρουσίαζε σημαντικές διαφοροποιήσεις από τα συνήθη επίπεδα. Σε μία μελέτη με 727 δείγματα επιφανειακών νερών από ποτάμια των Ηνωμένων Πολιτειών, βρέθηκε ότι ενώ το 79% των δειγμάτων είχε συγκεντρώσεις κάτω από το (σχετικά υψηλό) όριο ανίχνευσης $10 \mu\text{g l}^{-1}$, η υψηλότερη συγκέντρωση, $1.100 \mu\text{g l}^{-1}$, σημειώθηκε στο Sugar Creek, στη νότια Καρολίνα, κάτω από ένα βιομηχανικό συγκρότημα (Dugum et al. 1971).

Το αρσενικό μπορεί επίσης να προέλθει από τα απόβλητα ορυχείων και μύλων. Στον ποταμό Moira, του Οντάριο, οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν πριν από το σημείο επίδρασης από τα απόβλητα ενός χρυσωρυχείου, ήταν στα συνήθη επίπεδα ($0,7 \mu\text{g l}^{-1}$) (Azcue & Nriagu 1995), ενώ μετά από το σημείο αυτό, οι συγκεντρώσεις αυξήθηκαν σε $23 \mu\text{g l}^{-1}$. Στη Κολομβία έχουν σημειωθεί συγκεντρώσεις έως και $556 \mu\text{g l}^{-1}$ (μέσος όρος $17,5 \mu\text{g l}^{-1}$) σε χείμαρρους που συνόρευαν με αποθέσεις ορυχείων (Azcue et al. 1994). Υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού (χαρακτηριστικά περίπου $200-300 \mu\text{g l}^{-1}$) έχουν βρεθεί και σε επιφανειακά νερά που επηρεάζονται από δραστηριότητες εξόρυξης χρυσού και κασσίτερου (Williams et al. 1996, Smedley et al. 1996). Αν και είναι συχνό το φαινόμενο να παρατηρούνται συγκεντρώσεις πολύ υψηλότερες από τις συνήθεις, οι ανωμαλίες αυτές τείνουν να είναι εντοπισμένες γύρω από την πηγή ρύπανσης, κυρίως λόγω της ισχυρής προσροφητικής ικανότητας των οξειδίων των μετάλλων, ειδικά οξειδίου του σιδήρου, για το αρσενικό κάτω από οξειδωτικές, ουδέτερες και ελαφρώς όξινες συνθήκες.

3.4 Νερό λιμνών

Οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στο νερό των λιμνών είναι παραπλήσιες ή και χαμηλότερες από εκείνες των ποταμών. Τα συνήθη επίπεδα των τιμών βρέθηκαν στον Καναδά να είναι μικρότερα του $1 \mu\text{g l}^{-1}$ (Azcue & Nriagu 1995, Azcue et al. 1995). Οι αυξημένες συγκεντρώσεις του αρσενικού που βρίσκονται στα νερά των λιμνών οφείλονται, όπως και στην περίπτωση του νερού των ποταμών, σε γεωθερμικές πηγές και στην ύπαρξη μεταλλείων. Οι χαρακτηριστικές τιμές που έχουν αναφερθεί είναι $100-500 \mu\text{g l}^{-1}$ σε περιοχές μεταλλείων και μέχρι $1000 \mu\text{g l}^{-1}$ σε γεωθερμικές περιοχές (πίνακας 3.1). Εντούτοις οι συγκεντρώσεις σε νερό λιμνών που δέχονται την επίδραση μεταλλείων δεν είναι πάντα υψηλές, εφόσον η απομάκρυνση του αρσενικού από το διάλυμα μπορεί να επιτευχθεί αποτελεσματικά κατά την προσρόφησή του

επάνω στα οξειδία σιδήρου κάτω από ουδέτερες ή ελαφρώς όξινες συνθήκες. Για παράδειγμα, οι συγκεντρώσεις του αρσενικού σε λίμνες του Καναδά που έχουν επηρεαστεί από αστικά απόβλητα βρέθηκαν παραπλήσιες με τις συγκεντρώσεις του σε λίμνες που δεν επηρεάζονται και περίπου ίσες με $0,3 \mu\text{g l}^{-1}$ (Azcue et al. 1994).

Υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού αναφέρονται επίσης σε μερικές αλκαλικές λίμνες ως αποτέλεσμα της μεγάλης εξάτμισης ή /και γεωθερμικών εισροών. Παραδείγματος χάριν, η λίμνη Mono στην Καλιφόρνια, ΗΠΑ, εμφανίζει συγκέντρωση διαλυμένου αρσενικού 10-20 mg/l, έχοντας τιμές pH μεταξύ 9.5-10 ως αποτέλεσμα των εισροών γεωθερμικών πηγών και της αποσάθρωσης των ηφαιστειακών πετρωμάτων ακολουθούμενης από εξάτμιση (Maest et al. 1992).

Υπάρχουν επίσης πολλά στοιχεία για τη στρωματοποίηση των συγκεντρώσεων αρσενικού σε μερικές λίμνες. Στις λίμνες του Οντάριο, έχει παρατηρηθεί ότι οι συγκεντρώσεις αυξάνονται με το βάθος (μέχρι τα 10 m) (Azcue & Nriagu 1995), πιθανώς λόγω της αυξανόμενης αναλογίας As (III) προς As (V) με την αύξηση του βάθους και της εισροής υδάτων ρυπασμένων από μεταλλεία μέσω των πορωδών ιζημάτων στη διεπιφάνεια ίζηματος-ύδατος. Οι συγκεντρώσεις ήταν υψηλότερες το καλοκαίρι όταν η επίδραση του As (III) στην αναλογία ήταν μεγαλύτερη. Οι υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού στα μεγάλα βάθη των λιμνών κατά τους θερινούς μήνες οφείλονται πιθανόν στα μειωμένα επίπεδα οξυγόνου του πυθμένα ως αποτέλεσμα της εντονότερης βιολογικής παραγωγικότητας.

3.5 Νερό της θάλασσας και των εκβολών

Οι μέσες συγκεντρώσεις αρσενικού στο νερό της ανοικτής θάλασσας παρουσιάζουν συνήθως μικρές διακυμάνσεις και είναι περίπου $1,5 \mu\text{g l}^{-1}$ (πίνακας 3.1). Οι συγκεντρώσεις στο νερό των εκβολών παρουσιάζουν αυξομειώσεις ως αποτέλεσμα των εισροών από τα ποτάμια και των διαβαθμίσεων της αλατότητας και της οξειδοαναγωγής, εντούτοις είναι επίσης χαμηλές, με τιμές μικρότερη από $4 \mu\text{g l}^{-1}$ υπό φυσιολογικές συνθήκες. Στη Βρετανική Κολούμπια, στο νερό της εκβολής του ποταμού Saanich, βρέθηκαν συγκεντρώσεις μεταξύ 1.2 και $2.5 \mu\text{g l}^{-1}$, (Peterson & Carpenter 1983). Τιμές μικρότερες από $2 \mu\text{g l}^{-1}$ βρέθηκαν στο Oslofjord, της Νορβηγίας (Abdullah et al. 1995 πίνακας 3.1). Οι συγκεντρώσεις είναι συνήθως υψηλότερες όταν επηρεάζονται από τις ποτάμιες εισροές (απορροή) με βιομηχανικά ή αστικά απόβλητα (π.χ. Tamar, Schelde, εκβολές της Λίγηρας πίνακας 3.1) ή από γεωθερμικό νερό. Η παρείσδυση του νερού της θάλασσας σε ένα υδροφόρο στρώμα είναι απίθανο να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση του αρσενικού στα υπόγεια νερά, αντίθετα απ' ότι συμβαίνει με μερικά άλλα ιχνοστοιχεία όπως το βόριο.

Η χημική δομή του αρσενικού μοιάζει με αυτή του φωσφορικού άλατος και ως εκ τούτου στο επιφανειακό θαλάσσιο νερό καθώς και στις εκβολές το αρσενικό άλας καταναλώνεται παράλληλα με την κατανάλωση του φωσφορικού άλατος ως θρεπτικό των

βιολογικών διεργασιών. Η ελάχιστη συγκέντρωση αρσενικού άλατος συμπίπτει συχνά με τα φωτοσυνθετικά μέγιστα που εκδηλώνονται με τις υψηλές συγκεντρώσεις της χλωροφύλλης α (Cullen και Reimer 1989).

Διάφορες μελέτες έχουν σημειώσει μεταβολές στη συμπεριφορά του αρσενικού κατά τη διάρκεια διαδικασιών ανάμιξης που πραγματοποιούνται στις εκβολές. Μερικοί έχουν εκθέσει τη συντηρητική συμπεριφορά του αρσενικού. Στις μη-ρυπασμένες εκβολές του Κγκα της Γιουγκοσλαβίας, έχει παρατηρηθεί ότι η συγκέντρωση του συνολικού αρσενικού στο νερό αυξάνεται γραμμικά με την αλατότητα και κυμαίνεται από 0,13 $\mu\text{g l}^{-1}$ στα γλυκά νερά έως 1,8 $\mu\text{g l}^{-1}$ στα παράκτια (αυτή είναι και η τιμή της συγκέντρωσης του As και στο θαλασσινό νερό) (Seyler & Martin 1991). Εντούτοις, άλλες μελέτες έχουν δείξει μη-συντηρητική συμπεριφορά (απόκλιση από την απλή μίξη) στις εκβολές λόγω της διάχυσης από τους πόρους του ιζήματος, συγκαθίζηση με τα οξειδία του σιδήρου ή εισροές νερού επιβαρημένου από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Andreae et al. 1983, Andreae & Andreae 1989). Η κροκύδωση των οξειδίων του σιδήρου στην διαεπιφάνεια γλυκού-αλμυρού νερού είναι σημαντική ως αποτέλεσμα των αυξήσεων του pH και της αλατότητας. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές μειώσεις της ροής του αρσενικού στους ωκεανούς (Cullen και Reimer 1989).

3.6 Υπόγεια νερά

Οι βασικές συγκεντρώσεις του αρσενικού στα υπόγεια νερά είναι στις περισσότερες χώρες λιγότερο από 10 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Edmunds et al. 1989 για τη Βρετανία, Welch et al. 2000 για τις ΗΠΑ). Εντούτοις, οι τιμές που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία παρουσιάζουν πολύ μεγάλο εύρος: από 0,5 έως 5000 $\mu\text{g l}^{-1}$ (δηλ. τέσσερις τάξεις μεγέθους). Οι τιμές αυτές εμφανίζονται κάτω από φυσικές συνθήκες. Υψηλές συγκεντρώσεις του αρσενικού βρίσκονται στα υπόγεια νερά σε ποικίλα περιβάλλοντα. Αυτό περιλαμβάνει οξειδωτικά (υπό συνθήκες υψηλού pH) και αναγωγικά υδροφόρα στρώματα και στις περιοχές που επηρεάζονται από τη γεωθερμία, τα ορυχεία και τη βιομηχανική δραστηριότητα. Η εξάτμιση μπορεί επίσης να αυξήσει αισθητά τις συγκεντρώσεις. Οι υψηλότερες τιμές των συγκεντρώσεων αρσενικού που απαντούν σε υπόγεια ύδατα είναι αποτέλεσμα φυσικών αιτιών. Υπάρχουν στη βιβλιογραφία περιπτώσεις μεταλλείων που προκαλούν ρύπανση με αρσενικό αλλά τα φαινόμενα αυτά είναι τοπικά, όπως και εκείνα της βιομηχανικής και γεωργικής ρύπανσης (πίνακας 3.1). Τα δύο τελευταία εμφανίζονται σχετικά σπάνια.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1: Συγκεντρώσεις του αρσενικού σε ποικίλα υδατικά συστήματα

Είδος νερού και τοποθεσία	Μέση τιμή ή διακύμανση της συγκέντρωσης Αρσενικού (μg l ⁻¹)	Αναφορές
Νερό βροχής:		
<i>Baseline:</i>		
Maritime	0,02	Andreae (1980)
Terrestrial (w USA)	0,013-0,032	Andreae (1980)
Coastal (Mid-Atlantic, USA)	0,1(<0,005-1,1)	Scudlark and Church (1988)
Snow (Arizona)	0,14 (0,02-0,42)	Barbaris and Betterton (1996)
<i>Non-baseline:</i>		
Terrestrial rain	0,46	Andreae (1980)
Seattle rain, impacted by copper smelter	16	Crecelius (1975)
Ποτάμια:		
<i>Baseline:</i>		
Various	0,83 (0,13-2,1)	Andreae <i>et al.</i> (1983), Froelich (1985), Seyler and Martin (1991)
Norway	0,25(<0,02-1,1)	Lenvik <i>et al.</i> (1978)
South-east USA	0,15-0,45	Waslenchuk (1979)
USA	2,1	Sonderegger and Ohguchi (1988)
Dordogne, France	0,7	Seyler and Martin (1990)
Po River, Italy	1,3	Pettine <i>et al.</i> (1992)
Polluted European rivers	4,5-45	Seyler and Martin (1990)
River Danube, Bavaria	3 (1-8)	Quentin and Winkler (1974)
Schelde catchment, Belgium	0,75-3,8 (up to 30)	Andreae and Andreae (1989)

Είδος νερού και τοποθεσία	Μέση τιμή ή διακύμανση της συγκέντρωσης Αρσενικού $\mu\text{g l}^{-1}$	Αναφορές
<p>Επίδραση υπόγειου νερού με υψηλή συγκέντρωση σε αρσενικό :</p> <p>Northern Chile Northern Chile Córdoba, Argentina</p>	<p>190-21800 400-450 7-114</p>	<p>Caceres <i>et al.</i> (1992) Sancha (1999) Lerda and Prospero (1996)</p>
<p>Γεωθερμικές επιδράσεις:</p> <p>Sierra Nevada, USA Waikato, New Zealand Madison and Missouri Rivers, USA</p>	<p>0,20-264 32 (28-36) 44 (19-67) 10-370</p>	<p>Benson and Spencer (1983) McLaren and Kim (1995) Robinson <i>et al.</i> (1995) Nimick <i>et al.</i> (1998)</p>
<p>Επίδραση μεταλλείων :</p> <p>Ron Phibun, Thailand Ashanti, Ghana British Columbia, Canada</p>	<p>218 (4,8-583) 284 (<2-7900) 17,5(<0,2-556)</p>	<p>Williams <i>et al.</i> (1996) Smedley <i>et al.</i> (1996) Azcue <i>et al.</i> (1994)</p>
Λίμνες:		
Baseline		
<p>British Columbia Ontario France Japan Sweden</p>	<p>0,28 (<0,2-0,42) 0,7 0,73-9,2 (high Fe) 0,38-1,9 0,06-1,2</p>	<p>Azcue <i>et al.</i> (1994, 1995) Azcue and Nriagu (1995) Seyler and Martin (1989) Baur and Onishi (1969) Reuther (1992)</p>

Είδος νερού και τοποθεσία	Μέση τιμή ή διακύμανση της συγκέντρωσης Αρσενικού $\mu\text{g l}^{-1}$	Αναφορές
Γεωθερμικές επιδράσεις		
Westem USA	0,38-1000	Benson and Spencer (1983)
Επίδραση μεταλλείων :		
Northwest Territoríes, Canada	270 (64-530)	Bright <i>et al.</i> (1996)
Ontario, Canada	35-100	Azcue and Nriagu (1995)
Νερό εκβολών:		
Baseline		
Oslofjord, Norway	0,7-2,0	Abdullah <i>et al.</i> (1995)
Saanich Inlet, British Columbia	1,2-2,5	Peterson and Carpenter (1983)
Rhone Estuary, France	2,2 (1,1-3,8)	Seyler and Martin (1990)
Krka Estuary, Yugoslavia	0,13-1,8	Seyler and Martin (1991)
Επίδραση μεταλλείων και βιομηχανία		
Loire Estuary, France	<i>up to 16</i>	Seyler and Martin (1990)
Tamar Estuary, UK	2,7-8,8	Howard <i>et al.</i> (1988)
Schelde Estuary, Belgium	1,8-4,9	Andreae and Andreae (1989)
Θάλασσα:		
Deep Pacific and Atlantic	1,0-1,8	Cullen and Reimer (1989)
Coastal Malaysia	1,0 (0,7-1,8)	Yusof <i>et al.</i> (1994)
Coastal Spain	1,5 (0,5-3,7)	Navarro <i>et al.</i> (1993)
Coastal Australia	1,3 (1,1-1,6)	Maher (1985)

Είδος νερού και τοποθεσία	Μέση τιμή ή διακύμανση της συγκέντρωσης Αρσενικού $\mu\text{g l}^{-1}$	Αναφορές
Υπόγειο νερό:		
Baseline U.K	<0,5-10	Edmunds <i>et al.</i> (1989)
Περιοχές με υψηλές συγκ. As (Λεκάνη Βενγκάλης, Αργεντινή, Μεξικό, Β.Κ. Ταϊβάν, Ουγκαρία)	10-5000	
Επίδραση μεταλλείων	50-5000	
Γεωθερμικά νερά	<10-50.000	Baur and Onishi (1969), White (1963), Ellis and Mahon (1977)
Arsenical herbicide plant, Texas	408.000	Kuhlmeier (1997)
Αποξήρανση ορυχείου :		
Various, USA Iron Mountain Ural Mountains	<1-34.000 up to 850.000 400.000	Plumlee <i>et al.</i> (1999) Nordstrom and Alpers (1999) Gelova (1977)
Νερό των πόρων των ιζημάτων:		
Baseline Swedish Estuary Clays, Saskatchewan, Canada Amazon shelf sediments	1,3-166 3,2-99 Up to 300	Widerlund and Ingri (1995) Yan <i>et al.</i> (2000) Sullivan and Aller (1996)
Mining-contad, British Columbia	50-360	Azcue <i>et al.</i> (1994)
Tailings impoundment, Ontario, Canada	300-100.000	McCreadie <i>et al.</i> (2000)

3.7 Αποξήρανση ορυχείων

Στις εξαιρετικά όξινες συνθήκες μερικών αποξηραμένων ορυχείων (AMD), όπου το pH μπορεί να πάρει και αρνητικές τιμές (Nordstrom et al. 2000), απαντούν υψηλές συγκεντρώσεις ενός μεγάλου φάσματος διαλυτών ουσιών, συμπεριλαμβανομένου του σιδήρου και του αρσενικού. Στα περίπου 180 δείγματα από αποξήρανση ορυχείων στις ΗΠΑ (Plumlee et al. 1999), έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από τα όρια ανίχνευσης ($< 1 \mu\text{g l}^{-1}$ ή περισσότερο) ως $340.000 \mu\text{g l}^{-1}$, ενώ οι υψηλότερες τιμές ($850000 \mu\text{g l}^{-1}$) πάρθηκαν από το ορυχείο του Richmond στο Iron Mountain της Καλιφόρνιας (Nordstrom & Alpers 1999). Μια συγκέντρωση αρσενικού $400.000 \mu\text{g l}^{-1}$ έχει αναφερθεί για τα Ουράλια Όρη (Gelova 1977). Το διαλυμένο αρσενικό από τα όξινα νερά των ορυχείων απομακρύνεται γρήγορα με την προσρόφησή του στον σίδηρο που οξειδώνεται και καθιζάνει. Στο Iron Mountain, εγκαταστάσεις ουδετεροποίησης αφαιρούν το αρσενικό και άλλα μέταλλα για την ασφαλή διάθεση των υγρών αποβλήτων τους.

3.8 Νερό στους πόρους των ιζημάτων

Υψηλές συγκεντρώσεις απαντούν στα νερά των πόρων μη σταθεροποιημένων ιζημάτων και συχνά εμφανίζουν ισχυρές αντιθέσεις με τις συγκεντρώσεις που παρατηρούνται στα επιφανειακά νερά (Belzile & Tessier 1990). Συγκεντρώσεις από 1.3 έως και $166 \mu\text{g l}^{-1}$ έχουν στα ύδατα πόρων από την εκβολή ποταμών Kalix της βόρειας Σουηδίας (Widerlund & Ingri, 1995). Συγκεντρώσεις As από $3,2$ έως $99 \mu\text{g l}^{-1}$ μετρήθηκαν σε νερό μέσα σε πόρους ιζημάτων αργίλου στο Saskatchewan, στον Καναδά (Yan et al. 2000) (πίνακας 3.1). Ακόμα υψηλότερες συγκεντρώσεις είναι δυνατό να βρεθούν σε ύδατα πόρων από ιζήματα που είναι βεβαρημένα από ρύπανση ορυχείων. Συγκεντρώσεις μέχρι και $100.000 \mu\text{g l}^{-1}$ έχουν βρεθεί σε νερό από πορώδη ιζήματα στο Οντάριο (McCreadie et al. 2000) (πίνακας 3.1). Στις περιπτώσεις αυτές, οι υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού στο νερό των πόρων είναι πιθανό να συνδέονται με τις ισχυρά οξειδοαναγωγικές συνθήκες που εμφανίζονται κάτω από τη διαεπιφάνεια ιζήματος-νερού όταν το βάθος είναι μεγαλύτερο από λίγα εκατοστόμετρα. Εκεί πραγματοποιείται ενταφιασμός της φρέσκιας οργανικής ουσίας και αργή διάχυση του οξυγόνου μέσω του ιζήματος σε αναγωγικές συνθήκες ακριβώς κάτω από τη διαεπιφάνεια ιζήματος-νερού. Αυτό ενθαρρύνει την αναγωγή του As (V) και την εκρόφιση του από τα οξείδια του Fe και Mn, και περιορίζει τη διάλυση των μεταλλευμάτων αυτών. Υπάρχουν πολλά στοιχεία για τον κύκλο που πραγματοποιεί το As από το νερό των πόρων του ιζήματος στο υπερκείμενο επιφανειακό νερό σε σχέση με χρονικές παραλλαγές σε οξειδοαναγωγικές συνθήκες.

Σε μία μελέτη ανακύκλωσης του αρσενικού σε ρηχά ιζήματα του Αμαζόνιου και μακριά από τα κέντρα πληθυσμών, μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του As και του Fe σε νερό πόρων και οι συγκεντρώσεις του As και του Fe (II) σε ιζήματα (Sullivan & Aller 1996). Σε βάθος από 50 έως 150 cm κάτω από την επιφάνεια του ιζήματος υπήρχε σχεδόν πάντα μια πολύ καλή

συσχέτιση μεταξύ των μέγιστων συγκεντρώσεων του διαλυμένου As και Fe με το As να έχει κατά μέσο όρο συγκέντρωση περίπου $135 \mu\text{g l}^{-1}$ και μέγιστο $300 \mu\text{g l}^{-1}$, πολύ μεγαλύτερο απ' ότι στα θαλάσσια παράκτια περιβάλλοντα. Η μοριακή αναλογία των διαλυμένων As/Fe ποικίλει αλλά τυπικά ήταν περίπου 1:300. Η ποσότητα του διαλυμένου As μεταβάλλονταν αντίστροφα με το εύκολα διηθήσιμο (6M HCl) As του ιζήματος, ενώ αυξάνονταν ανάλογα με το Fe (II) που βρίσκεται σε στερεά φάση. Σε αυτά τα ιζήματα τα οξειδία του Fe θεωρήθηκαν πολύ σημαντικότερη πηγή από τα οξειδία του Mn.

4.1 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

4.2 Τοξικότητα

Η τοξικολογία του αρσενικού είναι ένα σύνθετο φαινόμενο μια και το αρσενικό θεωρείται ένα βασικό στοιχείο. Δύο τύποι τοξικότητας, είναι γνωστοί εδώ και πολύ χρόνο η οξεία και η εποξεία. Η οξεία δηλητηρίαση από αρσενικό απαιτεί γρήγορο ιατρική παρέμβαση και συνήθως εμφανίζεται μέσω της κατάποσης επιβαρημένων τροφίμων ή ποτών. Τα σημαντικότερα πρόωρα συμπτώματα της είναι το κάψιμο και ξηρότητα του στόματος και του λαιμού, δυσφαγία, κωλικοί πόνοι, εμετός, διάρροια, και αιματουρία. Επίσης γρήγορα εμφανίζονται το οίδημα του προσώπου, οι καρδιακές ανωμαλίες και ο νευρικός κλονισμός, ως αποτέλεσμα της αφυδάτωσης (Done και Peart 1971).

Η υποξεία τοξικότητα αρσενικού προσβάλλει κυρίως το αναπνευστικό, γαστρεντερικό, καρδιαγγειακό, νευρικό και αιματοποιητικό σύστημα. Μπορεί να προκαλέσει απώλεια όρεξης, ναυτία και εμετό, ξηρό λαιμό, ισχυροί και σύντομοι πόνοι, διάρροια, μυϊκή αδυναμία, τσούξιμο στα χέρια και τα πόδια, ίκτερο και ερύθημα. Η μακροχρόνια έκθεση οδηγεί σε ξηρανση και πτώση μαλλιών, αλλά και νυχιών, έκζεμα, μαύρισμα και αποφλοίωση του δέρματος στις παλάμες και τα πέλματα (Holmquist 1951, Pinto και McGill 1953). Η τοξικότητα των ενώσεων του αρσενικού στους ανθρώπους και τα ζώα έχει μελετηθεί από διάφορους επιστήμονες (Sullivan 1969, USEPA 1971, Fairchild et al 1977). Ο Chatterjee (1994) έχει μιλήσει για την τοξικότητα του αρσενικού στα διάφορα όργανα του ανθρώπινου οργανισμού.

Βιολογικά, το As (III) είναι τοξικότερο απ' το As(V) (NAS εθνική ακαδημία των επιστημών, 1977) αλλά τα στοιχεία που αφορούν στη διαφορά τοξικότητας μεταξύ As (III) και As (V) για τον άνθρωπο είναι πολύ περιορισμένα. Το τρισθενές αρσενικό είναι περίπου 60 φορές τοξικότερο από το οξειδωμένο πεντασθενές αρσενικό (Ferguson και Gavis 1972). Οι ανόργανες ενώσεις του αρσενικού είναι περίπου 100 φορές τοξικότερες από τις οργανικές ενώσεις (DMMA και MMAA) (Nagy και Korom 1983). Η τοξική δράση του As όμως εκτός από την οξειδωτική βαθμίδα στην οποία βρίσκεται εξαρτάται και από άλλους παράγοντες όπως την φυσική κατάσταση στην οποία βρίσκεται δηλαδή αέριο, διαλυμένο, ή σε μορφή σκόνης, την ταχύτητα απορρόφησης στα κύτταρα, την ταχύτητα αποβολής, τη φύση των χημικών υποκαταστατών των τοξικών ενώσεων και φυσικά την pre-existing κατάσταση του ασθενή. Η τοξικότητα των

διαφόρων μορφών αυξάνεται σύμφωνα με τη σειρά ανόργανο αρσίνη AsH_3 > ανόργανο $As(III)$ > οξειδία οργανικού $As(III)$ > ανόργανου $As(V)$ > παράγωγων ενώσεων του $[AsH_4]^+$. Πρόσφατες μελέτες (Vega, 2001) έδειξαν ότι η τοξικότητα των διαφόρων μορφών μεταξύ του ανόργανου $As(III)$ και του ανόργανου $As(V)$ είναι ανόργανου $As(III)$ > MMAO(III) > DMA(III)GS > MMA(V) > ανόργανου $As(V)$. Ενώ η μεθυλίωση του ανόργανου αρσενικού μέσα στον οργανισμό είναι μία διαδικασία αποτοξικοποίησης που ελαττώνει την έλξη των ενώσεων από τον ιστό (Vahter και Marafante 1988) πρόσφατες μελέτες προτείνουν ότι οι μεθυλωμένοι μεταβολίτες μπορεί να είναι εν μέρει υπεύθυνοι για τα δυσμενή αποτελέσματα που συνδέονται με την έκθεση στο αρσενικό (Vega 2001).

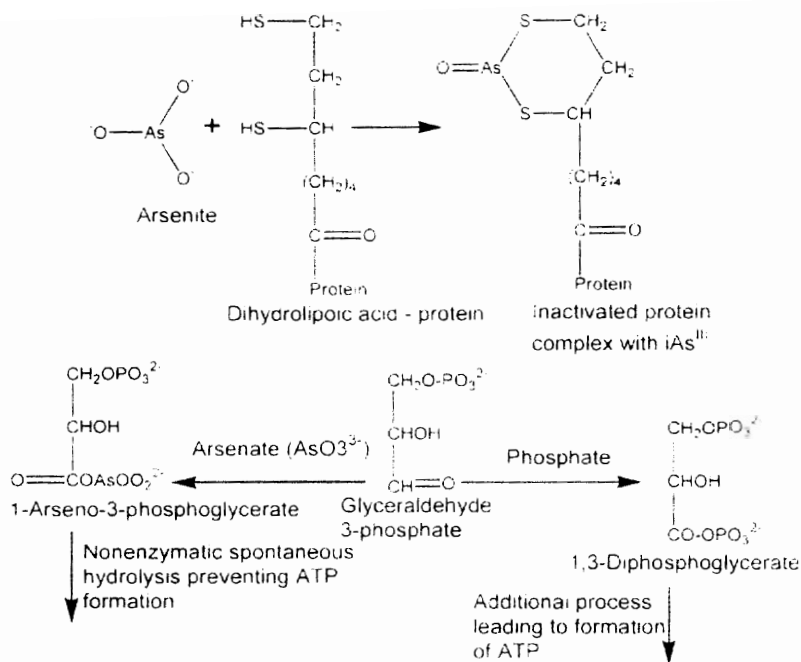
Εργαστηριακές μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν ότι οι διαλυτές ανόργανες ενώσεις του αρσενικού είναι τοξικότερες των οργανικών και οι ενώσεις του $As(III)$ τοξικότερες των ενώσεων του $As(V)$ (Maeda 1994). Το $As(V)$ είναι λιγότερο τοξικό για τον άνθρωπο και τα ζώα (απ' ότι το $As(III)$) αλλά είναι πιο τοξικό για τα φυτά. Αν και υπάρχει βιβλιογραφία για την χρόνια και οξεία τοξικότητα του αρσενικού, είναι ανύπαρκτες επιδημιολογικές μελέτες που να αφορούν το είδος του αρσενικού για τη χρόνια τοξικότητα του σε ενδημικές περιοχές. Ερευνητές βρήκαν ότι σε περιοχές πληγείσες από το αρσενικό όπως στη δυτική Βεγγάλη στην Ινδία (Chatterjee 1995), η τοξικότερη μορφή του αρσενικού, το $As(III)$ βρίσκεται σε συγκέντρωση περίπου 50% του συνολικού αρσενικού. Σε περιοχές του Μπαγκλαντές (BGS and DPHE, 2001) η ίδια αναλογία παίρνει τιμές από 50% έως 60% και στην Ταϊβάν (Chen 1994) σε περιοχές που εμφανιζόταν η ασθένεια του μαύρου ποδιού, η μέση τιμή της συγκέντρωσης του επικρατέστερου ανόργανου $As(III)$ σε τρία πηγάρια ήταν $671 \pm 149 \mu g l^{-1}$ και η αναλογία $As(III)/As(V)$ ήταν 2,6:1. Αλλά δεν υπάρχει καμία μελέτη που να τεκμηριώνει προαναφερθείσα χαρακτηριστική τοξικότητα των ειδών του αρσενικού.

Με την ανάπτυξη των αναλυτικών μεθόδων για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής κατάστασης του As στο προϊόν μεταβολισμού του ανόργανου As , προέκυψαν στοιχεία για τη σχέση μεταξύ της έκθεσης, του μεταβολισμού και της τοξικότητας του. Ποια είναι όμως η βιολογική δράση του As στον ανθρώπινο οργανισμό; Όπως αυτή παρουσιάζεται από τον Mandal (2002) το $As(III)$ είναι τοξικότερο από το $As(V)$ για τον άνθρωπο αφού κατά τη χρόνια έκθεση του στο $As(III)$, το απορροφούμενο ανόργανο As μεταβολίζεται σε μεθυλωμένο και διμεθυλωμένο αρσενικό. Το μονομεθυλωμένο αρσενικό MMA(III) που προέρχεται από βιομετασχηματισμό του ανόργανου As είναι 26 φορές πιο τοξικό από τα ανόργανα αρσενικά AsO_3^{-3} που βρίσκονται στα ανθρώπινα υπατοκύτταρα. Το MMA(III) (Lin, 1999) είναι 100 φορές πιο ισχυρό από το ανόργανο $As(III)$ ως "in vitro" αναστολέας της ρεδοκτάσης θιορεδοξίνης. Έτσι σχηματισμός του MMA (III) αντιπροσωπεύει την τοξικότητα του ανόργανου $As(III)$ και (V) μαζί. Ωστόσο "in vitro" μελέτες έδειξαν ότι τα MMA(III) και DMA(III) όπως το ανόργανο $As(III)$ σχηματίζουν σύμπλοκα γλουταθειώνης GSH που είναι τόσο τοξικά όσο και το ανόργανο $As(III)$ (Styblo 1997, 2000). Άλλες πρόσφατες "in vitro" μελέτες (Styblo 2000) έδειξαν ότι το

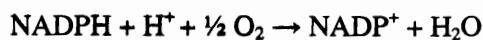
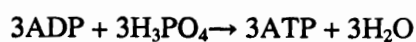
MMA(III) είναι πιο τοξικό για τα ανθρώπινα κύτταρα (ηπατοκύτταρα, επιδερμικά κερατινοκύτταρα και τα βρογχικά επιθηλιακά κύτταρα), από τα ανόργανα As(III) και(V). Έτσι η υψηλή ικανότητα μεθυλίωσης δεν προστατεύει αυτά τα κύτταρα από την οξεία τοξικότητα του τρισθενούς αρσενικού. Πρόσφατα (Vega 2001) αναφέρεται ότι τα τρισθενή αρσενικού προκαλούν αύξηση στον πολλαπλασιασμό των κυττάρων κάτι που δεν ισχύει για τα πεντασθενή σε ένα "in vitro" πείραμα με επιδερμικά κύτταρα κερατίνης. Μια άλλη πολύ πρόσφατη in vitro μελέτη αξιολόγησε τη ζημία στο DNA από μεθυλιωμένο τρισθενή As (MMA (III) και DMA (III)) σε ανθρώπινα λεμφοκύτταρα με τη χρήση μονοκύτταρων πηκτωμάτων (Mass 2001). Οι παραπάνω ερευνητές κατάληξαν στο συμπέρασμα ότι τα MMA (III) και DMA (III) είναι γενοτοξικά είδη αλλά όχι απαραίτητα τα μοναδικά που υπάρχουν.

Ένας πολύ συνηθισμένος στόχος των στοιχείων κατά την τοξική τους δράση είναι το ενζυμικό σύστημα όπου εμφανίζονται ως βιοκαταλύτες. Το As(V) δεν δρα απευθείας στο ενεργό άκρο του ενζύμου αλλά πρώτα ανάγεται σε As(III) (Johnstone 1963, Pauwels 1965, Ginsburg 1963). Ο Aroshian υποστηρίζει αξιωματικά ότι ένας πιθανός δρόμος αποτοξικοποίησης του αρσενικού είναι η σύνδεση του As(III) με δευτερεύουσες ομάδες σουλφυδρυλίου (-SH) στο κύτταρο.

Το τρισθενές αρσενικό παρεμποδίζει τη δράση του ένζυμου με την σύνδεση του στις σουλφυδρυλικές -SH και υδροξυλικές -OH ομάδες του ενζύμου, ειδικά όταν στο ένζυμο υπάρχουν δύο ομάδες -SH. Τα ένζυμα, τα οποία παρήγαγαν την κυτταρική ενέργεια μέσα στο κύκλο του κιτρικού οξέος, επηρεάζονται αρνητικά. Η ανασταλτική δράση είναι βασισμένη στην αδρανοποίηση της πυροσταφυλικής διυδρογενάσης από τη συμπλοκοποίηση της με το ανόργανο As(III) οπότε αποτρέπεται η παραγωγή αδενοσινοτριφωσφορικού οξέος (ATP). Το ενζυμικό σύστημα συμπεριλαμβάνει διάφορα ένζυμα και συνένζυμα, ένα πρωτεϊνικό μόριο του ενζύμου που περιέχει ένα λιποϊκό οξύ. Παρουσία ανόργανου As(III) αντικαθιστά τα δύο άτομα υδρογόνου από τις ομάδες -SH και σχηματίζει σύμπλοκη χηλική ένωση διυδρολυποαρσενικόδες (dihydrolipoylarsenite), η οποία αποτρέπει την επανοξείδωση της ομάδας dihydrolipoyl που είναι απαραίτητη για τη συνέχιση της ενζυματικής δραστηριότητας. Έτσι εμποδίζονται τα βήματα αυτών των κεντρικών ενζύμων. Κατά συνέπεια, αυξάνεται η ποσότητα του πυροσταφυλικού στο αίμα, μειώνεται η παραγωγή ενέργειας και τελικά τα κύτταρα καταστρέφονται αργά (Belton 1985, Wolochow 1949). Οι αντιδράσεις παρουσιάζονται κατωτέρω.



Ο ισχυρός δεσμός μεταξύ του ανόργανου As (III) και του θείου μπορεί να εξηγήσει την συσσώρευση του αρσενικού στη τρίχα τα νύχια και την κερατίνη των ιστών. Το αρσενικό εμποδίζει τα ένζυμα, όπως την πυροσταφυλική οξειδάση, S-αμινοξύ οξειδάση, χολίνη οξειδάση και τρανσαμινάση. Αν και το ανόργανο As (III) θεωρείται το τοξικότερο είδος του στοιχείου, το ανόργανο As (V) στα αρσενικά μπορεί να επιδρά εξαιτίας του ανταγωνισμού του με τα φωσφορικά. Παραδείγματος χάριν, το αρσενικό άλας εμπλέκεται στην οξειδωτική φωσφορυλίωση. Οξειδωτική φωσφορυλίωση είναι η διαδικασία παραγωγής του ATP αδενοσινοτριφωσφορικό οξύ, με σύγχρονη οξείδωση του ανοιγμένου φωσφορυλιωμένου - νικωτιναμίδο-αδενο-δινουκλεοτίδιου (NADPH) (Dixon 1997).



Η παρέμβαση των αρσενικών σ' αυτή τη διαδικασία οφείλεται στη παραγωγή αρσενικού εστέρα του ADP, ο οποίος είναι ασταθής και υφίσταται μη ενζυμική υδρόλυση. Αυτή η διαδικασία καλείται αρσενόλυση (Aroshian 1989). Για αυτό προκύπτει αναστολή του μεταβολισμού και παράγεται γλυκόζη-6-αρσενικό άλας αντί του γλυκόζης-6-φωσφορικού άλατος. Τα αρσενικά αντικαθιστούν επίσης τον φώσφορο στο DNA (Elder 1993) και αυτό εμφανίζεται ως αναστολή του μηχανισμού επιδιόρθωσης του DNA. Αυτή η δράση ίσως εξηγήσει την elastogenicity του αρσενικού αφού ένας αρσενοδιαστερικός δεσμός θα είναι πιθανότατα πιο αδύνατος από έναν φωσφοδιαστερικό δεσμό. Εντούτοις, κανένα άμεσο στοιχείο βρίσκεται για να δείξει ότι το αρσενικό ενσωματώνεται στο DNA.

Γενικά θα μπορούσε να ειπωθεί ότι σε περιβάλλοντα όπου οι συγκεντρώσεις φωσφορικών είναι υψηλές, η τοξικότητα των αρσενικών στο βιόκοσμο μειώνεται. Περιβάλλοντα μολυσμένα με αρσενικό χαρακτηρίζονται από περιορισμένη αφθονία και βιοποικιλότητα. Αφού μόνο τα ανθεκτικά είδη θα μπορέσουν να αντισταθούν.

Χρόνια ένθεση στο ανόργανο αρσενικό μέσω του πόσιμου νερού έχει συνδεθεί με προβλήματα γαστρεντρικά, δερματικά, αναπνευστικά κ.α από τα τέλη του δεκάτου ενάτου αιώνα. Αυτό που δεν έχει ερευνηθεί αρκετά είναι η τοξικολογική επίδραση στον άνθρωπο των αρσενοργανικών ενώσεων.

Σημαντική για την τοξικότητα είναι η αξιολόγηση της ρύπανσης αρσενικού στο χώμα και τα φυτά. Διάφορες μελέτες που διεξάγονται αφορούν στο αρσενικό και σε σχετικά μέταλλα που βρίσκονται στα ιζήματα, το χώμα, και στα φυτά. Ο Γεωχημικός Άτλαντας Wolfson της Αγγλίας και της Ουαλίας σαφώς σκιαγραφεί τη σημαντικότερη περιοχή για το αρσενικό στο Devon και Cornwall (Webb et al. 1978). Επόμενες μελέτες που συγκρίνουν την διανομή του αρσενικού μέσα στα ιζήματα ποταμών και το χώμα δείχνουν την εκτενή εδαφολογική μόλυνση σε όλη τη νοτιοδυτική Αγγλία (Colbourne et al. 1975, Abrahams και Thornton 1987). Η πλειοψηφία αυτών των περιοχών είναι γεωργικές και χρησιμοποιούνται για φυτική και ζωική παραγωγή. Οι Thoresby και Thornton (1979) έχουν δημοσιεύσει μία μελέτη σχετικά με τα χόρτα που αναπτύσσονται σε χώμα που έχει μολυνθεί με αρσενικό. Τα ίδια αποτελέσματα δημοσίευσε επίσης και ο Abrahams (1983). Εντούτοις υπάρχουν λίγα στοιχεία συσχέτισης της λήψης αρσενικού από τα φυτά με το εμφανιζόμενο κατά την συγκομιδή. Μπορεί να σημειωθεί ότι σε αυτά τα εδάφη το αρσενικό βρίσκεται σε μορφές σχετικά αδιάλυτες οπότε και μικρής βιοδιαθεσιμότητας (Thornton 1995).

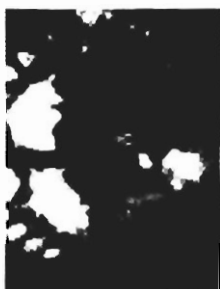
Υπάρχει προφανώς ανάγκη για μια διεπιστημονική μελέτη σχετικά με το περιβάλλον, τη μεταφορά αρσενικού στη τροφική αλυσίδα και την πιθανή επίδραση που έχει για την υγεία η κατανάλωση μολυσμένων τροφίμων.

4.3 Επιπτώσεις στην υγεία



Τα κλινικά αποτελέσματα για τη δηλητηρίαση από αρσενικό κατά την κατανάλωση νερού μολυσμένου με αρσενικό εμφανίζουν σχεδόν όλα τα στάδια των κλινικών συμπτωμάτων (Hotta 1989). Μετά από την είσοδο του αρσενικού στο ανθρώπινο σώμα, περίπου 50% από το αρσενικό εκκρίνεται στα ούρα (Das 1995, Das et al. 1995), μικρές ποσότητες του στα περιττώματα, στο δέρμα, τις τρίχες, στα νύχια και στους πνεύμονες. Η εύρεση αρσενικού στα μέρη αυτά έχει χρησιμοποιηθεί ως δείκτης του κινδύνου που διατρέχουν οι πληθυσμοί από τα αρσενικά (Borgono και Greiber 1971, Goldsmith et al. 1972, Yamamura και Yamauchi 1980).

Άνθρωποι που πίνουν μολυσμένο με αρσενικό νερό παρουσιάζουν τα δερματικά σημάδια χρόνιας δηλητηρίασης αρσενικού, τα οποία αποτελούν προχωρημένη εκδήλωση της τοξικότητας αρσενικού. Μακροχρόνια έκθεση σε μολυσμένο από αρσενικό νερό μπορεί να οδηγήσει σε διάφορες ασθένειες όπως η επιπεφυκίτιδα, υπερκεράτωση, καρδιαγγειακές παθήσεις, διαταραχή του περιφερειακού αγγειακού και νευρικού συστήματος, καρκίνο δέρματος, γάγγραινα, leucomeloniis, ηπατομεγαλία και σπληνομεγαλία διάβρωσης (Kirping 1977, WHO 1981, Pershagen 1983). Η επίδραση στους πνεύμονες, τη μήτρα, γεννητικό-ουροποιητικό σύστημα και άλλα μέρη του σώματος έχει ανιχνευθεί στα προχωρημένα στάδια τοξικότητας αρσενικού. Εκτός αυτού, υψηλές συγκεντρώσεις του αρσενικού στο πόσιμο νερό οδηγεί επίσης σε μια αύξηση στις θνησιγένειες και τις αποβολές (Csanady και Straub 1995).



Η μόλυνση με αρσενικό των υπόγειων νερών της Ταϊβαν είναι γνωστή (Lu 1990a, β) και οι άνθρωποι που το πίνουν παρουσιάζουν την ασθένεια arsenism-του μαύρου ποδιού. Μερικές περιπτώσεις καρκίνου φαίνεται επίσης να επικρατούν στις ενδημικές περιοχές (Chem et al. 1988). Στην Antofagasta, πάνω από 12% του πληθυσμού που εκτίθεται στο αρσενικό εμφανίζει δερματολογικά συμπτώματα λόγω της κατανάλωσης νερού με υψηλή συγκέντρωση αρσενικού (Borgono και Greiber 1972). Χρόνια δηλητηρίαση αρσενικού αναφέρθηκε επίσης σε μερικά μέρη του βόρειου Μεξικού (Cebrian et al. 1983). Ο εκτεθειμένος πληθυσμός της περιοχής παρουσίασε δερματικά σημάδια χρόνιας δηλητηρίασης από αρσενικό. Το αρσενικό εμπλέκεται σε παρόμοια προβλήματα που παρουσιάστηκαν στην επαρχία Cardoba της βόρειας Αργεντινής (Astolfi et al. 1981). Κανονικά η κατανάλωση μολυσμένου με αρσενικό νερού οδηγεί σε καρκίνο του δέρματος. Το πρόβλημα της μόλυνσης αρσενικού στο υπόγειο νερό της δυτικής Βεγγάλης, στην Ινδία έχει χαρακτηριστεί ως η μεγαλύτερη καταστροφή στον κόσμο (Chatterjee 1994, Das et al. 1994, 1995, Chatterjee et al. 1995). Άλλα επεισόδια που αφορούν όμως μικρότερους πληθυσμούς έχουν συμβεί σε Πολωνία, Μινεσότα, ΗΠΑ, Χιλή, Βόρειο Μεξικό, Αργεντινή, Καναδά, Ιαπωνία, Νέα Ζηλανδία και Ισπανία και έχουν καταγραφεί από τον Chatterjee (1994). Το σημαντικό εύρημα στις περισσότερες περιπτώσεις είναι η στενή σχέση ανάμεσα στην εμφάνιση δερματολογικών παθήσεων και της κατανάλωσης πόσιμου νερού υψηλή συγκέντρωση αρσενικού.



5.1 ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Ένα σημαντικό βήμα για την επιτυχή ανάλυση του αρσενικού στα υδατικά δείγματα είναι αυτό της συντήρησης των δειγμάτων που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του. Κι αυτό διότι το As στα υδατικά σώματα βρίσκεται διαλυμένο σε δύο οξειδωτικές βαθμίδες As(III) και As(V) των οποίων ο λόγος πρέπει να προσδιοριστεί

προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για την τοξικότητα, κινητικότητα και τον γεωχημικό του μετασχηματισμό.

Έχει δημοσιευτεί ένας μεγάλος αριθμός άρθρων για τις μεθόδους συντήρησης των φυσικών δειγμάτων στο εργαστήριο και την σταθερότητα τους στο χρόνο. Σύμφωνα με τους McCleskey (2004) πολλές απ' αυτές τις μεθόδους που προτείνονται στη βιβλιογραφία είναι αντιφατικές και η εξήγησή τους ανεπαρκής. Για παράδειγμα έχει δημοσιευθεί (Al-Sibaai and Fogg 1973) ότι το 50% από ένα διάλυμα 20 mg/l σε As(III) οξειδώνεται μετά από 33 ημέρες σε γυάλινο δοχείο. Ωστόσο, το πρότυπο διάλυμα As(III) έχει παρασκευαστεί με διάλυση As_2O_3 σε NaOH 1M, το οποίο κατά τη προετοιμασία του θα είχε οξειδώσει το As(III) γρήγορα, αφού το As(III) οξειδώνεται γρήγορα σε υψηλό pH (Kuehnelt et al 1997). Από ανάλογα παραδείγματα διαφαίνεται η ανάγκη προσεκτικής επιλογής της μεθόδου συντήρησης του δείγματος.

Συνοπτικά, τα βήματα που πρέπει να ακολουθηθούν κατά τη διαδικασία συλλογής του δείγματος είναι το φιλτράρισμα για την απομάκρυνση των μικροοργανισμών, προσθήκη αντιδραστηρίων που αποτρέπουν την οξείδωση και την καθίζηση των διαλυμένων Fe και Mn και προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία ώστε η αναλογία του As(III) προς το As(V) να παραμένει σταθερή. Τα αντιδραστήρια αυτά είναι συνήθως τα HCl, H_2SO_4 , και EDTA. Επειδή το φως προκαλεί την φωτοκαταλυόμενη αναγωγή του Fe(III) και επομένως την οξείδωση του As(III), το δείγμα αποθηκεύεται σε σκοτεινό χώρο όπου η φωτοχημικές αντιδράσεις εμποδίζονται. Για την αποφυγή της οξείδωσης του As(III) από τον Fe(III) προσθέτονται Fe(II) ή SO_4^{2-} τα οποία δίνουν αντιδράσεις συμπλοκοποίησης και ανταγωνιστικές αντιδράσεις με τις ελεύθερες ρίζες. Επομένως, αβιοτικές αντιδράσεις οξείδωσης του As(III) που παρατηρούνται στα φυσικά νερά δεν παρατηρούνται στο εργαστήριο διότι: (1) τα οξειδοαναγωγικά είδη έχουν σταθεροποιηθεί ήδη, (2) τα φυσικά ύδατα περιέχουν πολύ μικρή συγκέντρωση διαλυμένου Fe(III), (3) η οξείδωση του As(III) που προκαλείται από την φώτο-αναγωγή του Fe(III) εμποδίζεται από Fe(II) ή τα θειικά ιόντα.

Δεδομένου ότι το αρσενικό υπό μορφή AsO_3 χρησιμοποιείται στη βιομηχανία γυαλιού και θα μπορούσε να απελευθερωθεί κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων, αποφεύγεται η χρήση των γυάλινων σκευών. Συνήθως για τη φύλαξη του δείγματος χρησιμοποιούνται σκεύη από καφέ πολυαιθυλένιο.

5.2 Αναλυτικότερα η παρουσίαση της διαδικασίας του φιλτραρίσματος και της οξίνισης των υγρών δειγμάτων.

Ανατρέχοντας στη βιβλιογραφία, βρίσκονται άρθρα από το 1905 που μελετούν το θέμα αυτό. Μία προτεινόμενη μέθοδος ήταν αυτή του φιλτραρίσματος του δείγματος μέσω μεμβρανών 0,45μm οι οποίες κατακρατούν τα μεγαλύτερα σωματίδια αλλά επιτρέπουν τη διέλευση αιωρούμενων μετάλλων μικρότερων διαστάσεων. Σύμφωνα με την US Geological

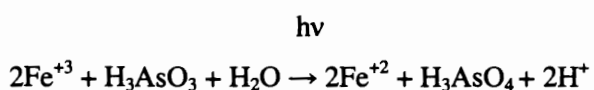
Survey (1960) δεν υπάρχει ιδανική μέθοδος για την απομάκρυνση των στερεών, αλλά οι δοκιμές έδειξαν ότι οι μεμβράνες κυτταρίνης οξικού άλατος έχουν ελάχιστες ανεπιθύμητες ιδιότητες συγκρινόμενες με τις άλλες διαθέσιμες μεθόδους. Και οι ίδιοι ισχυρίζονται, όσον αφορά στην οξίνιση των διαλυμάτων, ότι η παρουσία οξέος τείνει επίσης να σταθεροποιήσει το μέταλλο στην αρχική οξειδωτική κατάσταση.

Ο Batley (1989), σε μία αναθεώρηση του άρθρου του με τον Gardner (1977), δίνει περισσότερες λεπτομέρειες και τεκμηριώνει στοιχεία που αφορούν στη συλλογή και συντήρηση των υδατικών δειγμάτων που προορίζονται για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων. Εκεί αναφέρει ότι το As(III) και ο Fe(II) είναι ασταθή σε ανοξικά νερά και ευαίσθητα στην οξείδωση, εκτός αν ο αέρας αντικατασταθεί από N₂, οξινιστεί σε pH=2 και αποθηκευθεί στους 4° C. Η χρήση μεμβράνης 0.45μm έγινε αποδεκτή για φιλτράρισμα των διαλυμένων μετάλλων, παρότι η έρευνα έδειξε ότι μπορεί να υπάρξουν διαφορετικά αποτελέσματα για τις συγκεντρώσεις μετάλλων στα φιλτραρισμένα δείγματα των 0,45 και 0.1μm (Kennedy et al 1974, 1976, Laxen 1982). Το 1985, ο McCleskey μέτρησε τη σταθερότητα στο χρόνο δειγμάτων As(III) /As(V). Τα δείγματα είχαν φιλτραριστεί σε φίλτρα 0,1μm και οξινιστεί με HCl σε pH < 2. Από το πείραμα αυτό διαπίστωσε ότι ο αρχικός λόγος As(III)/As(V) παρέμεινε σταθερός.

Μετά την αναγνώριση της φώτο-αναγωγικής αντίδρασης του Fe στα όξινα νερά των ορυχείων (McKnight et al 1988) και ειδικά με την διαπίστωση της οξείδωσης του As(III) από Fe(III) (Emett και Khoe 2001), χρησιμοποιήθηκαν αδιαφανή μπουκάλια για τη συλλογή των δειγμάτων που προοριζόταν για τον προσδιορισμό των οξειδοαναγωγικών ειδών Fe και As. Πριν από τη χρησιμοποίηση των αδιαφανών μπουκαλιών για την προφύλαξη των δειγμάτων από το φως, γινόταν αποθήκευση τους στο σκοτάδι στους 4°C.

5.3 Οξείδωση και αναγωγή του As

Η ταχύτητα οξείδωσης του As είναι μικρή εκτός αν χρησιμοποιηθεί θέρμανση, υπέρηχοι (Witekowa και Farbotko, 1972), μεταλλικοί καταλύτες (Gmelins 1908, Kao και Kuwana 1984), ή ισχυρά οξειδωτικά όπως Fe(III) (Cherry 1979), ειδικά όταν η παραπάνω αντίδραση καταλύεται από το φως (Hug 2001, Emett και Khoe 2001). Το οξείδιο του μαγκανίου (MnO₂) είναι επίσης ένας πολύ καλός καταλύτης για τη χημική οξείδωση του As(III) (Driehaus et al 1995). Η οξείδωση του As(III) με φωτοχημική αναγωγή του Fe(III) φαίνεται στην αντίδραση (Emett και Khoe 2001):



Όταν ένα δείγμα που περιέχει Fe(III) εκτίθεται στο φως, παράγονται ρίζες υδροξυλίου όταν pH > 2, και διχλωρίδια όταν το δείγμα είναι οξινισμένο με HCl σε pH <

2(Thornton και Laurence 1973). Η διαφορά στην παραγωγή ριζών επάνω και κάτω από το pH 2 αναμένεται, επειδή το pK του Fe(III) είναι 2,2 και επάνω από αυτό το pH η υδρόλυση καθορίζεται από το σχηματισμό συμπλόκων χλωρίου. Αυτές οι ρίζες αντιδρούν με το As(III) και παράγουν ένα ενδιάμεσο As(IV) (Daniels 1962, Klaening 1989) το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με Fe(III) και παράγει Fe(II) και As(V) (Emett και Khoe, 2001). Όσο η αναλογία Fe(III)/As(III) αυξάνεται και το pH ελαττώνεται σε ένα δείγμα που έχει συντεθεί στο εργαστήριο, τόσο αυξάνει η ταχύτητα οξειδωσης του As(III) από Fe(III). Η ταχύτητα αυξάνεται και παρουσία φωτός. Αντίθετα η ταχύτητα οξειδωσης του As(III) από Fe(III) ελαττώνεται παρουσία Fe(II) και σύμπλοκων ανιόντων Fe καθώς βέβαια και απουσία φωτός. Η συμπλοκοποίηση του Fe(III) από SO_4^{2-} (Lente 2002) αναστέλλει την οξειδωση του As(III) παρουσία φωτός, καθώς τα φωτόνια που παράγονται δεσμεύονται από το σύμπλοκο και δεν παράγουν ελεύθερες ρίζες που οξειδώνουν As(III) (Emett και Khoe 2001).

Αλλά και η ταχύτητα αναγωγής του As(V) είναι μικρή. Το As(V) ανάγεται τόσο από H_2S όσο και από διάλυμα S_2O_3 οπότε και καθιζάνει As_2S_3 (Chapin 1914, Forbes 1922). Πιο πρόσφατα πειράματα έχουν δείξει ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του H_2S αυξάνεται η ταχύτητα αναγωγής του As(V) σε As(III) (Cherry et al 1979, Tallman και Shaikh 1980, Rochette et al 2000). Επομένως δεν αναμένεται το As(V) και το H_2S να συνυπάρχουν στα φυσικά νερά. Αυτό αποδεικνύεται και από το γεγονός ότι τα αποτελέσματα από 160 δείγματα θερμοπηγών και θερμοπιδάκων του εθνικού πάρκου Yellowstone έδειξαν ότι το επικρατέστερο είδος As εκεί είναι το As(III). Στα δείγματα αυτά υπήρχε H_2S . Η κυριάρχηση της μορφής As(V) εμφανίζεται σε νερά αποστράγγισης και στις άκρες των μεγάλων πηγών ή των λιμνών όπου το H_2S έχει είτε οξειδωθεί είτε εξατμιστεί (Stauffer et al. 1980, Nordstrom et al. 2001, Ball et al. 2002, 2001, 1998,).

5.4 Μικροοργανισμοί

Για τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις δεν ευθύνεται μόνο το αβιοτικό αλλά και το βιοτικό περιβάλλον του αρσενικού στο υδατικό δείγμα. Και μάλιστα τα μικρόβια διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των ειδών του αρσενικού (As speciation) στα φυσικά νερά επειδή μπορούν να οξειδώνουν και να ανάγουν το διαλυμένο As για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, pH και για ποικίλη σύσταση διαλύματος.

Το διαλυμένο As(V) ανάγεται γρήγορα από ισχυρά ανόργανα αναγωγικά ή καταλύομενο από αναγωγικούς μικροοργανισμούς (Cherry 1979, Ahmann 1994). Η μικροβιακή αναγωγή του As(V) μπορεί να προχωρήσει από τουλάχιστον 2 κύριες διαδικασίες, αναερόβια αναπνοή και αποτοξικοποίηση.

Ένας μεγάλος αριθμός μικροοργανισμών χρησιμοποιούν το As(V) ως τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων στην αναερόβια αναπνοή (Newman 1998, Stolz και Oremland 1999, Oremland και Stolz 2000, Mukhopadhyay 2002). Γι αυτό τον λόγο, υδατικά δείγματα που

περιέχουν διαλυμένο οργανικό C, ως πηγή τροφής και γίνονται ανοξικά αφού σφραγίζονται, ευνοούν την αναγωγή του As(V) κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης τους εάν δεν είναι κατάλληλα συντηρημένα. Τα οξειδωτικά υδατικά δείγματα μπορούν επίσης να περιέχουν μικρόβια που ανάγουν το As.

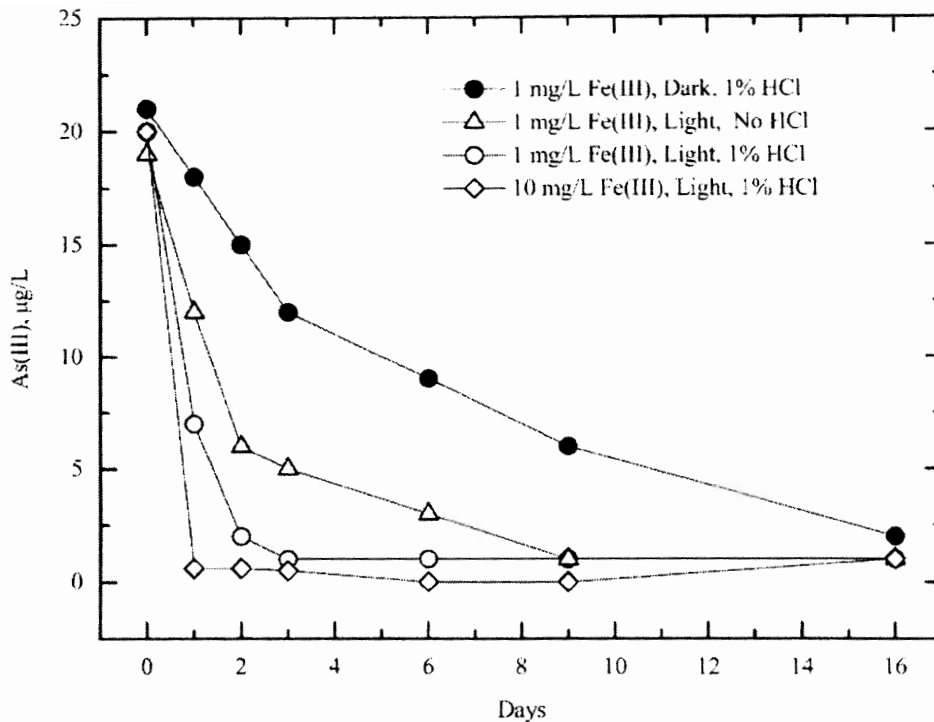
Η μικροβιακή αποτοξικοποίηση συμπεριλαμβάνει το ένζυμο αναγωγάση του As(V) και εμφανίζεται τόσο σε ανοξικά όσο και σε οξικά περιβάλλοντα. Το ARS operon είναι ομάδα 3-5 γονιδίων που αντλούν το As(III) έξω από το μικροβιακό κύτταρο. Οι Inskeep και McDermott (2002) βρήκαν ότι η αναγωγή του As(V) μπορεί να συμβεί και ίσως να είναι πιο συνηθισμένη σε οξειδωτικές συνθήκες εξαιτίας της ύπαρξης ARS operon. Επιπλέον, μίγμα διαφορετικών μικροβίων σύμφωνα με τον Freeman (1986) οξειδώνει το As(III) και ανάγει το As(V). Έχει παρατηρηθεί γρήγορη οξείδωση του As(III) από τα μικρόβια που βρίσκονται στις θερμές πηγές (Wilkie και Hering 1998, Gihring 2001, Langner 2001, Salmassi 2002). Ο Santini (2002) βρήκε εννέα οξειδωτικά βακτήρια σε ορυχεία χρυσού και ο Salmassi (2002) συνόψισε τους οξειδωτικούς μικροοργανισμούς για το As(III).

Το φιλτράρισμα του δείγματος αφαιρεί τα μικρόβια που μπορούν να επηρεάσουν τα οξειδοαναγωγικά είδη του αρσενικού.

5.5 Πείραμα για την σταθερότητα της αναλογίας As(III) /As(V)

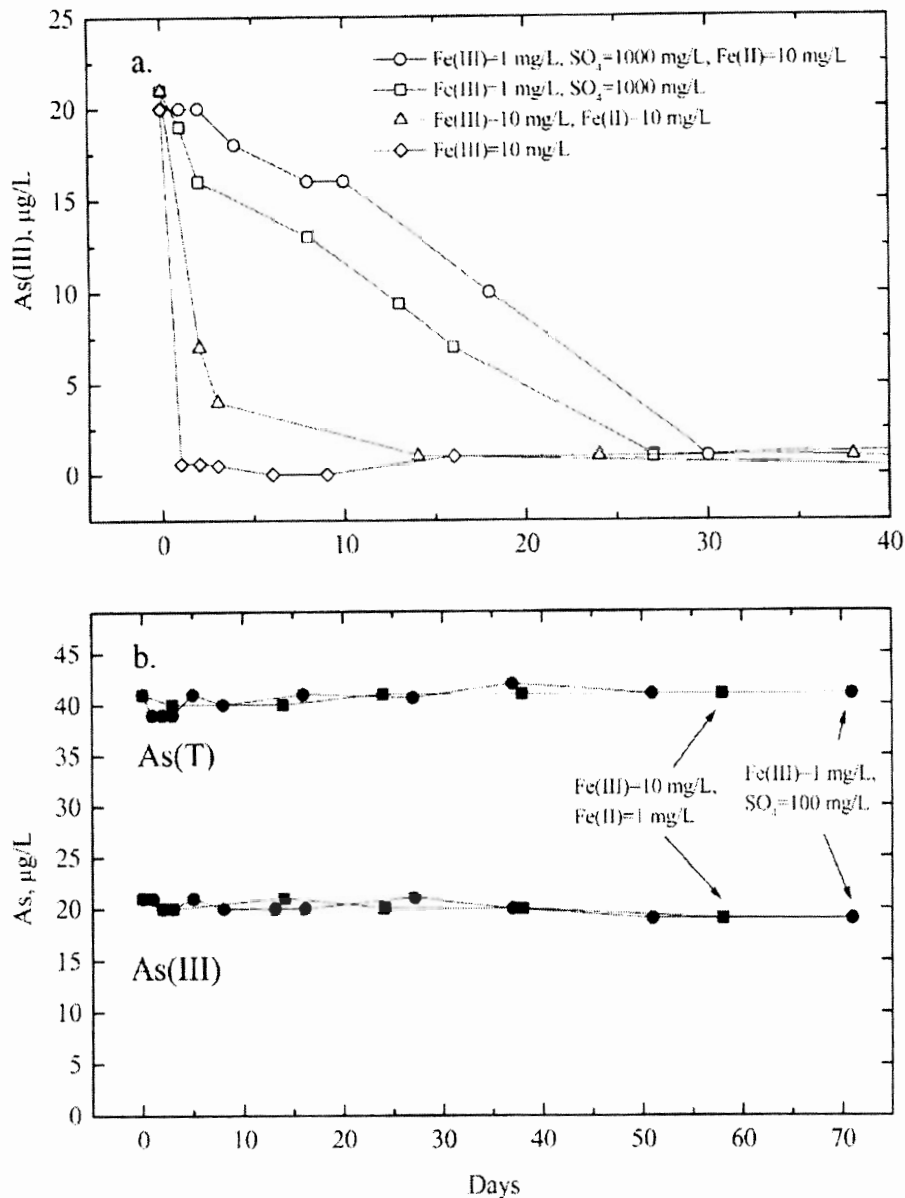
5.5.1 Πείραμα για την σταθερότητα της αναλογίας As(III) /As(V) παρουσία Fe(III)

Πιο συγκεκριμένα, έρευνα που έγινε (McCleskey 2004) για τη σταθερότητα της αναλογίας As(III) /As(V) παρουσία Fe(III) σε συνθετικά διαλύματα έδειξε ότι η ταχύτητα οξείδωσης του As(III) αυξάνεται με την αύξηση της αναλογίας Fe(III) /As(III), με τη μείωση του pH, με HCl ή με το φως (σχήμα 5.1). Το διάλυμα παρασκευάστηκε με διπλά αποσταγμένο νερό, περιείχε 1 και 10 mg/l Fe(III), 20 mg/l As(III) και 20mg/l As(V) και είχε οξινιστεί με HCl σε pH=1,3. Όταν το διάλυμα συντηρήθηκε με HCl και εκτέθηκε στο φως η οξείδωση του As(III) ήταν γρήγορη και αυξανόταν με την αύξηση των παραγόμενων δίχλωρο-ριζών. Απουσία φωτός η αντίδραση ήταν πολύ πιο αργή εξαιτίας της ανασταλτικής επίδρασης του σκοταδιού στην παραγωγή δίχλωρο- και ύδροξυ-ριζών.



Σχήμα 5.1: Επίδραση της συγκέντρωσης του Fe(III), της οξίνισης με HCl και του φωτός στην οξείδωση του As(III) εξαιτίας της φωτοαναγωγής του Fe(III).

Η οξείδωση του As(III) από Fe(III) σε διαλύματα οξινισμένα με HCl ήταν αργή με Fe(II) και SO_4^{2-} παρουσία φωτός (σχημα 5.2 a) και σταμάτησε σε 71 ημέρες σε πείραμα που έγινε στο σκοτάδι (σχημα 5.2 b). Θεωικά σύμπλοκα με Fe(III) και η απορρόφηση των πρωτονίων από το σύμπλοκο FeSO_4^+ δεν παράγουν ελεύθερες ρίζες προκειμένου να σχηματίσουν το ενδιάμεσο As(IV) (Emett και Khoe 2001). Επιπλέον ο Fe(II) και το As(III) μαζί μπορούν να αντιδρούν με τις δίγλωρο- και ύδροξυ-ρίζες (Jayson and Parsons 1972, Emmett και Khoe 2001). Γι αυτό καθώς ο λόγος Fe(II) /As(III) αυξάνει, ο Fe(II) θα αντιδρά με τις ελεύθερες ρίζες εμποδίζοντας την αναγωγή του As(III). Τυπικά τα φυσικά νερά που είναι πλούσια σε Fe(III) περιέχουν επίσης υψηλές συγκεντρώσεις από SO_4^{2-} και Fe(II) αφού προέρχονται από την οξείδωση σιδηροθειούχων υλικών (Nordstrom and Alpers 1999, Plumlee 1999). Βασιζόμενοι στην οξειδοαναγωγική χημεία και την κινητική το φυσικό νερό δεν μπορεί να περιέχει 100% οξειδωμένο Fe και 100% ανοιγμένο As. Γι' αυτό η γρήγορη οξείδωση του As(III) από Fe(III) που παρατηρείται σε συνθετικά διαλύματα, δεν παρατηρείται σε δείγματα φυσικού νερού.



Σχήμα 5.2: Η επίδραση του Fe(II) και των SO₄²⁻ στην οξείδωση του As(III) από Fe(III) **a:** παρουσία φωτός **b:** στο σκοτάδι.

5.5.2 Πείραμα για την σταθερότητα της αναλογίας As(III) /As(V) σε φυσικά δείγματα.

Ανάλογη έρευνα έγινε όχι τώρα σε συνθετικά αλλά σε τρία φυσικά δείγματα και αφορούσε την επίδραση της οξίνισης (με HCl), του φωτός, της θερμοκρασίας (McCleskey 2004) και της διαφορετικής ατμόσφαιρας συλλογής και φιλτραρίσματος (οξυγόνου ή αζώτου) των δειγμάτων, στην συντήρηση της αναλογίας As(III) /As(V). Τα προς ανάλυση δείγματα που είχαν ληφθεί από γεωθερμικές πηγές και από περιοχές ορυχείων, φιλτραρίστηκαν στο πεδίο με φίλτρα 0,1 ή 0,45 μm σε καφέ φιάλες πολυαιθυλενίου, οξινίστηκαν με HCl σε pH μικρότερο του 2 και αποθηκεύτηκαν πριν τους αρχικούς προσδιορισμούς στους 4⁰C ενώ για

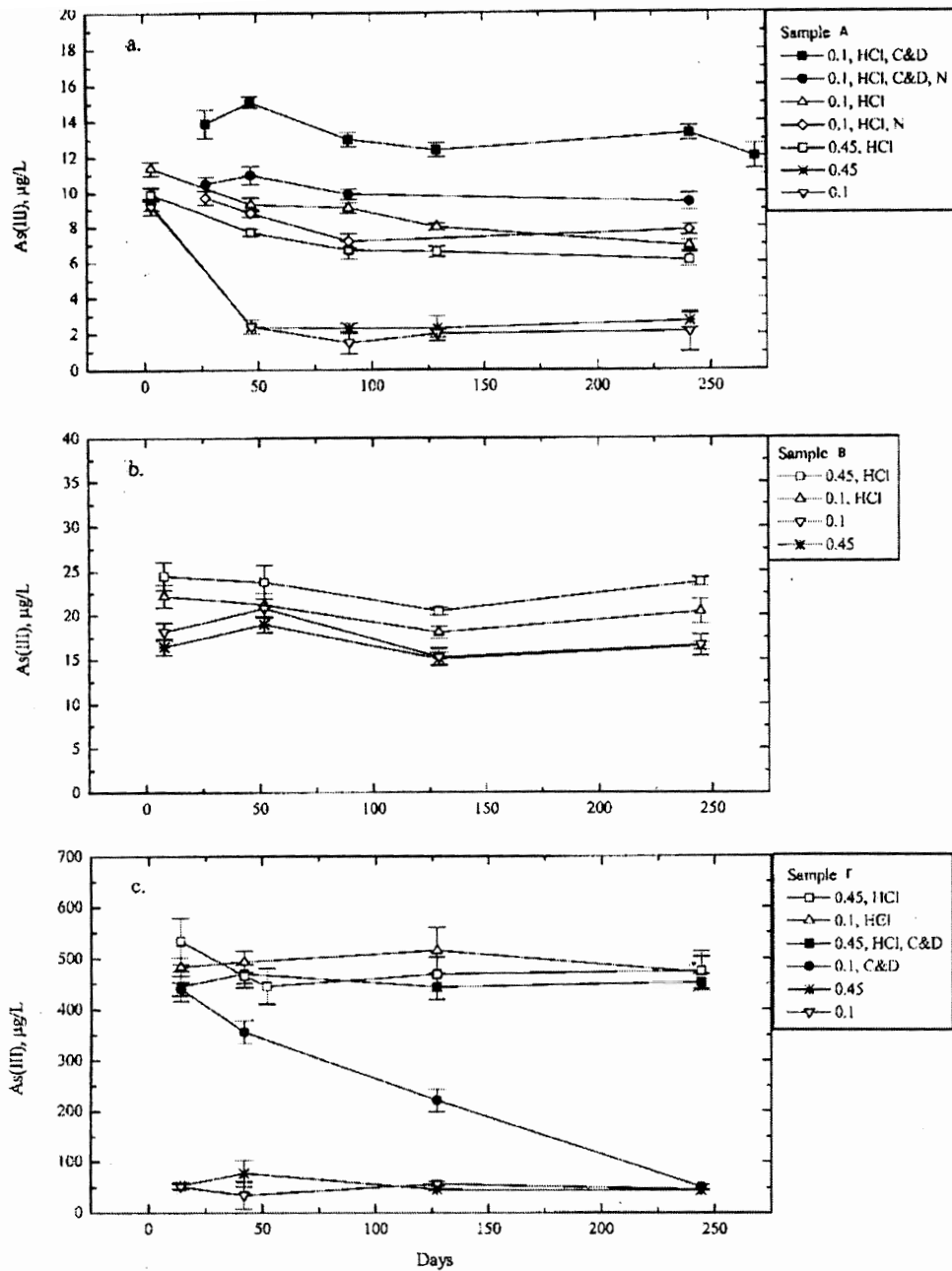
περαιτέρω μετρήσεις στους 22⁰C. Παρουσίαζαν διαφορετικές περιεκτικότητες συνολικού αρσενικού As(T) και διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) καθώς και διαφορετικά Eh.

Δείγμα	As(T) (μg/l)	DOC (mg/l)	Eh (mV)
A	68	6	+86
B	590		+327
Γ	2000	65	+143

Το ολικό As και το As(III) μετρήθηκαν με εφαρμογή της HG-AAS αφού πρώτα απομακρύνθηκαν με κατιονταλλαγή τα κατιόντα Cu, Fe(III) και Cd.(McCleskey 2003) από τη διαφορά τους υπολογίζεται το As(V). Και στα τρία δείγματα η οξειδοαναγωγική σταθερότητα βελτιωνόταν σημαντικά με την οξίνιση.

Στο πρώτο δείγμα A (σχήμα 5.3A) και κατά τις πρώτες τρεις ημέρες υπήρξε μικρή διαφορά μεταξύ οξεισμένου και μη δείγματος ενώ μετά την τεσσαρακοστή έβδομη μέρα η συγκέντρωση σε As(III) του μη οξεισμένου δείγματος είχε φανερά ελαττωθεί σε σχέση με αυτή του οξεισμένου. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις As(III) εμφανίστηκαν στο ψυχρό και οξεισμένο δείγμα που είχε φιλτραρισθεί σε φίλτρο 0,1μm. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις As(III) εμφανίστηκαν στο μη οξεισμένο δείγμα είτε αυτό είχε φιλτραρισθεί σε φίλτρο 0,1μm είτε σε αυτό των 0,45μm. Μία ακόμη παρατήρηση που συμφωνεί με πειράματα και άλλων ερευνητών (Aggett & Krigman 1987) είναι ότι δεν εμφάνισαν διαφορά στη συγκέντρωση As(III) δείγματα που συλλέχθηκαν και φιλτραρίστηκαν σε ατμόσφαιρα αζώτου. Σε όλα τα δείγματα μετά από μερικούς μήνες αποθήκευσης δημιουργήθηκαν αποικίες φυκιών και μούχλας.

Στο δεύτερο δείγμα B (σχήμα 5.3B) η διαφορά στη συντήρηση του As(III) φάνηκε την 8^η ημέρα. Η συγκέντρωση του As(III) παρουσίασε, σε αντίθεση με το πρώτο δείγμα υψηλότερη συγκέντρωση As(III) στο οξεισμένο δείγμα που είχε φιλτραρισθεί σε φίλτρο 0,45μm απ' ότι αυτό που είχε φιλτραρισθεί σε φίλτρο 0,1μm αλλά η διαφορά είναι μέσα στα όρια του αναλυτικού σφάλματος. Στο μη οξεισμένο δείγμα δεν εμφανίστηκε διαφορά στη συγκέντρωση του As(III) είτε είχε φιλτραρισθεί σε φίλτρο 0,45μm είτε είχε φιλτραρισθεί σε φίλτρο 0,1μm. Στο μη οξεισμένο δείγμα αναπτύχθηκαν φύκι αν και είχε φιλτραρισθεί με φίλτρο 0,1μm κάτι που μαρτυρά ότι από μόνο του το φιλτράρισμα δεν είναι αρκετό για να εμποδίσει την ανάπτυξη τους.



Σχήμα 5.3: Σταθερότητα του As(III) με την επίδραση HCl, φιλτραρίσματος, του φωτός, της θερμοκρασίας και της διαφορετικής ατμόσφαιρας συλλογής και φιλτραρίσματος (οξυγόνου ή αζώτου) των δειγμάτων.

Στο τρίτο δείγμα Γ (σχήμα 5.3Γ) που η συγκέντρωση του As(III) ήταν υψηλότερη από τα άλλα δύο παρουσιάστηκε, η υψηλότερη διαφοροποίηση στη συντήρηση μεταξύ οξυνομένου και μη δείγματος. Δεν παρουσιάστηκαν σημαντικές διαφορές που να σχετίζονται με τη χρήση των δύο διαφορετικών φίλτρων. Αλλά και η ψύξη δεν διαφοροποίησε τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης του As(III). Στο ψυχρό, μη οξυνομένο δείγμα, που είχε φιλτρηστεί με φίλτρο 0,1µm η συγκέντρωση As(III) ήταν αρχικά (εικοστή έβδομη μέρα)

συγκρίσιμη με αυτή που παρουσίασε το οξεινωμένο αλλά αργότερα (τη 244 ημέρα) η συγκέντρωση As(III) έπεσε στα επίπεδα του μη οξεινωμένου και χωρίς ψύξη δείγματος. Στο μη οξεινωμένο, μη ψυγμένο δείγμα που είχε φιλτραρισθεί με φίλτρο 0,1μm αναπτύχθηκαν αποικίες φυκιών όχι όμως και στα μη οξεινωμένα, αλλά ψυγμένα δείγματα που επίσης είχαν φιλτραρισθεί με φίλτρο 0,1μm.

4.5.3 Συμπεράσματα

Βάση του παραπάνω πειράματος υδατικά δείγματα που περιέχουν As(III) και προορίζονται για speciation ανάλυση του αρσενικού πρέπει να συντηρούνται με HCl σε τιμές του pH μικρότερες του 2 και να αποθηκεύονται στο σκοτάδι σε θερμοκρασία 4°C. Τα αποτελέσματα της συντήρησης του As(III) δεν αλλάζουν με το μέγεθος του φίλτρου ή με τη συλλογή και φιλτράρισμα σε ατμόσφαιρα αζώτου.

Σύμφωνα με έρευνα που έχει δημοσιευτεί (McCleskey 2004) μία συνηθισμένη πορεία μετά τη δειγματοληψία φυσικού δείγματος νερού είναι: επιτόπου φιλτράρισμα, τοποθέτηση σε σκουρόχρωμες φιάλες πολυαιθυλενίου, οξίνιση του δείγματος όπου αυτό χρειάζεται και αποθήκευση με ψύξη.

Για τη σταθεροποίηση των δειγμάτων που περιέχουν διαλυμένο As σε διάφορες οξειδοαναγωγικές βαθμίδες, είναι επιτακτικό το φιλτράρισμα τους, η συντήρησή τους με προσθήκη HCl, H₂SO₄, ή EDTA για την σταθεροποίηση του Fe (II) και η αποθήκευσή τους στο σκοτάδι. Με το φιλτράρισμα αφαιρούνται από το δείγμα το μεγαλύτερο μέρος του κολλοειδούς υλικού και οι μικροοργανισμοί που μπορούν να επηρεάσουν την αναλογία του διαλυμένου As(III/V). Η οξίνιση αποτρέπει την οξείδωση και την καθίζηση των υδροξειδίων του Fe και του Mn που μπορούν να συγκαθιζήσουν ή να προσροφήσουν το As. Το EDTA εμποδίζει την ιζηματοποίηση του Fe (Gallagher et al 2001, Bednar et al 2002, Garbarino et al 2002). Αν και το αρσενικό δεν είναι φωτοχημικά δραστικό, η οξείδωση του As(III) που συμβαίνει ταυτόχρονα με την φωτοαναγωγή του Fe(III) μπορεί να γίνει μόνο παρουσία φωτός. Ο αποκλεισμός του φωτός αποτρέπει φωτοχημικές αντιδράσεις που μπορούν να επηρεάσουν τις οξειδοαναγωγικές μορφές του As (Hug et al 2001, Emmett & Khoe 2001).

Η μέθοδος όμως συντήρησης που ακολουθείται κάθε φορά εξαρτάται από την αναλυτική τεχνική που θα επιλεγεί και την ανάγκη να σταθεροποιηθούν άλλα οξειδοαναγωγικά είδη, ειδικά Fe(II/III). Το HCl είναι ένα καλό συντηρητικό για τα οξειδοαναγωγικά είδη As, Fe, και Se και για ένα ευρύ φάσμα δειγματοληψιών των φυσικών νερών όταν τα δείγματα φιλτράρονται και αποθηκεύονται στο σκοτάδι. Επίσης προσφέρεται όταν για τον καθορισμό των υδριδίων του στοιχείου χρησιμοποιείται η τεχνική HG-AAS. Αν όμως τα δείγματα αναλυθούν με τη μέθοδο της HPLC-ICP-MS, αντί του HCl είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθεί EDTA.

5.5 Παρατηρήσεις για τη συντήρηση δειγμάτων

Πολυάριθμες μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για τη συντήρηση της διανομής των ειδών του As στα δείγματα. Σύμφωνα με έρευνα επιστημών (Gong et al. 2002) στον τομέα της συντήρησης των υδατικών δειγμάτων έχουν ληφθεί τα εξής αποτελέσματα όσον αφορά το μέσω οξίνισης, τη θερμοκρασία συντήρησης.

- Σε θερμοκρασία δωματίου το As (V) ανάχθηκε σε As(III) μέσα σε λίγες μέρες τόσο σε δείγματα από τον ποταμό Ohawa όσο και σε δείγμα απιονισμένου νερού εμβολιασμένου με As(III) και As (V) ($0,5-20 \mu\text{g l}^{-1}$) (Hall 1999) .
- Σε συνθετικό εμβολιασμένο δείγμα με As(III) και As (V) χρησιμοποιήθηκε ασκορβικό και υδροχλωρικό οξύ μαζί, που το συντήρησε για 28 ημέρες (Edwards 1998) .
- Σε εμβολιασμένα δείγματα φυσικού νερού όπου προστέθηκε ασκορβικό οξύ το As (III) κατά τη διάρκεια 8 ημερών μετατρέπεται αργά σε As (V).
- Σε εμβολιασμένο απιονισμένο νερό που προστέθηκε HCl περίπου 25% του As (III), μετατράπηκε σε As (V) σε 8 ημέρες.
- Στο νερό της βροχής που προστέθηκε ασκορβικό οξύ το As (V) μετατράπηκε σε As (III) σε 3 ημέρες.
- Σε αντίθεση με το πείραμα που αναφέρθηκε (McCleskey 2004) η συντήρηση του As (III) σε δείγματα που περιέχουν Fe (III) δεν μπορεί να γίνει με την χρήση HCl (Borho 1997). Για τη συντήρηση τέτοιων δειγμάτων έχει χρησιμοποιηθεί EDTA. (Gallagher 2001). Νερό που εμβολιάστηκε με As (III) , Fe (III) και EDTA έδειξε σε 16 μέρες ότι η συγκέντρωση του As (III) άλλαξε λιγότερο από $1 \mu\text{g l}^{-1}$. Το EDTA έδειξε ικανό να συντηρήσει το As (III) και το As (V) σε δείγματα πηγαδιών για 10 ημέρες, ενώ μετά 14 και έως 27 ημέρες σχεδόν 2-3 $\mu\text{g(l)}$ του As(III) μετατράπηκε σε As(V).
- Σε υπόγειο νερό που περιείχε Fe (II) προστέθηκε HCl ($\text{pH}<2$) και με αυτό τον τρόπο το As (III) παρέμεινε σταθερό στο διάλυμα για 1 εβδομάδα (Borho 1997).
- Δείγματα που περιείχαν As (III) και As (V) σε συγκεντρώσεις $0,5 \mu\text{gml}^{-1}$ και αποθηκεύτηκαν στους 4°C παρέμειναν σταθερά για 21 ημέρες και σημείωσαν κάποιες μετατροπές ύστερα από 29 ημέρες αποθήκευσης (Jokai 1998). Όταν οι συγκεντρώσεις είναι μεγαλύτερες από $20 \mu\text{g/ml}$ μπορούν να αποθηκευτούν στους 25°C χωρίς σημαντικές μετατροπές των ειδών (Jokai 1998). Σε αυτή τη θερμοκρασία και για μικρότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν αλλαγές στα είδη από την πρώτη εβδομάδα. Σε μερικές μελέτες υποδεικνύεται ως καλύτερος τρόπος συντήρησης των υδατικών δειγμάτων η κατάψυξη στους -20°C (Palacios 1997). Όταν δοκιμάστηκε η συντήρηση σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες -20 , $+3$ και $+20^\circ \text{C}$ φάνηκε ότι η καλύτερη συντήρηση ήταν στους $+3^\circ \text{C}$ και η χειρότερη στους -20°C .

Επειδή ακριβώς η συντήρηση των δειγμάτων είναι σημαντική για την επιτυχία των αναλύσεων προσδιορισμού των ειδών του As αποδείχθηκαν χρήσιμες κατά περίπτωση οι μέθοδοι επιτόπου διαχωρισμού του δείγματος αμέσως μετά τη συλλογή του. Με τις φορητές αυτές μεθόδους επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός και όχι η συντήρηση των δειγμάτων.

Για το Speciation του διαλυτού και σωματιδιακού αρσενικού οι Le και οι συνεργάτες του (2000), χρησιμοποίησαν μικροστήλες στερεάς φάσης. Ο μετρούμενος όγκος περνά από μεμβράνες 0,45 μm και η ισχυρά ανιονταλλακτική μικροστήλη πυριτίου συνδέεται σε σειρά. Το Μοριακό As δεσμεύεται στο φίλτρο, η ανιονταλλακτική μικροστήλη κρατάει το As(V) και το As(III) δεν συγκρατείται αλλά βγαίνει στον όγκο του υγρού. Η ανιονταλλακτική μικροστήλη εκχυλίζεται με HCl 1M και το υγρό της έκλουσης αναλύεται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του As(V). Όταν χρησιμοποιήθηκε φορητή μέθοδος ιονταλλαγής με ισχυρά ανιονταλλακτική ρητίνη στο πεδίο, βρέθηκε ότι δεν άλλαξε η οξειδωτική κατάσταση ούτε του As(III) ούτε του As(V) (Kim 2001). Ωστόσο κατά την εξέταση νερού από ιδιωτικά πηγάδια η οξείδωση του As(III) σε As(V) έγινε μέσα σε 3 ημέρες ενώ το δείγμα ήταν στο ψυγείο (Kim, 2001). Αμέσως μετά την δειγματοληψία το As(III) αντιπροσωπεύει το 82-95 % του συνολικού αρσενικού ενώ μετά από 3 ημέρες το 25-30% του αρχικού As(III) οξειδώνεται σε As(V) (Kim, 2001). Το As(III) φθάνει το 70% της αρχικής του τιμής μετά από 6 μήνες αποθήκευσης (Raessler, 1998). Η φορητή στο πεδίο αναδιαλυτική βολτομετρία έχει χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση του As(III) και (V) (Huang 1999).

Κατά τη χρησιμοποίηση ιόνταλλακτικής μεθόδου για το διαχωρισμό των ειδών του αρσενικού στα υδατικά διαλύματα βρέθηκε ότι τα οργανικά είδη του αρσενικού εκλούνται μαζί με το As(III) και έτσι η πρέπει να δοθεί προσοχή κατά την ανάλυση και τον καθορισμό της τοξικότητας του αρσενικού στο πόσιμο νερό (Miller, 2000). Τα οργανικά είδη και το μοριακό αρσενικό θα μπορούσαν να ανιχνευθούν ως As(III) χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο.

Οι μεθυλιωμένες αρσενικούχες ενώσεις είναι σταθερότερες από το ανόργανο αρσενικό στα υδατικά δείγματα και στα ούρα. Ο Larsen (1993) παρατήρησε ότι οι συγκεντρώσεις του DMA(V), MMA(V) και AsB ήταν σχετικά σταθερές. Έχει βρεθεί ότι συγκεντρώσεις 0.01-10 ng ml⁻¹ σε MMA(V) και DMA(V) παρέμειναν σταθερές για 5-6 μήνες (Jokai 1998) σε θερμοκρασία δωματίου.

Με την ανακάλυψη των MMA(III) και DMA(III) μέσα στα ανθρώπινα ούρα, αυξήθηκε το ενδιαφέρον για τον προσδιορισμό αυτών των ειδών αρσενικού κατά τις τοξικολογικές και περιβαλλοντικές μελέτες. Η οξειδωτική σταθερότητα αυτών των ειδών του τρισθενούς αρσενικού στο νερό και τα ούρα (Gong 2001) είναι μεγαλύτερη σε χαμηλή θερμοκρασία (4 και -20 °C) απ' ό,τι σε θερμοκρασία δωματίου. Το MMA(III) σε απιονισμένο νερό ήταν σχετικά σταθερό για σχεδόν 4 μήνες και ενώ αποθηκεύτηκε στους 4 και στους -20 °C αφού

λιγότερο από το 10% του MMA(III) οξειδώθηκε σε MMA(V). Ενώ το DMA(III) ήταν σταθερό μόνο για 2-3 ημέρες και γρήγορα οξειδώθηκε σε DMA(V).

6.1 SPECIATION ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ

6.2 Γενικότερα για το speciation

Η έννοια του speciation εμφανίζεται στα 1954 όταν ο Goldberg (1954) την εισήγαγε προκειμένου να γίνει κατανοητή η βιογεωχημική ανακύκλωση των ιχνοστοιχείων στο νερό της θάλασσας. Κινητικές και θερμοδυναμικές πληροφορίες μαζί με τα αναλυτικά στοιχεία κάνουν δυνατή τη διάκριση της οξειδωμένης από την ανοιγμένη μορφή, σύμπλοκης ή χηλικής ένωσης από τα ελεύθερα ιόντα των μετάλλων στο διάλυμα και των διαλυμένων σωματιδίων. Για τον Florence (1982) ο όρος speciation είναι ο προσδιορισμός των φυσικών και χημικών μορφών του στοιχείου, που από κοινού αποτελούν τη συνολική συγκέντρωσή του σε ένα δείγμα. Σύμφωνα με τον Lung (1990), η ανάλυση speciation περιλαμβάνει τη χρήση των αναλυτικών μεθόδων που μπορούν προσδιορίσουν τις φυσικό-χημικές μορφές των στοιχείων. Ο Schroeder (1989) διακρίνει το φυσικό speciation, το οποίο περιλαμβάνει τη διάκριση ανάλογα με το φυσικό μέγεθος ή με τις φυσικές ιδιότητες του μετάλλου και το χημικό speciation, το οποίο συνεπάγεται τη διάκριση μεταξύ των διάφορων χημικών μορφών.

Εκτός από το πόσιμο νερό, οι άνθρωποι εκτίθενται σε μη αμελητέες ποσότητες αρσενικού μέσω των τροφίμων (National Research Council 1999). Σ' αυτή την κατηγορία τα σημαντικότερα είναι τα τρόφιμα που προέρχονται από τη θάλασσα αφού περιέχουν την υψηλότερη συγκέντρωση σε As. Αν και έχουν ανιχνευθεί στα τρόφιμα πολλά είδη αρσενικού εντούτοις, υπάρχει ανησυχία για το αν οι μέθοδοι εκχύλισης είναι αποδοτικές και ικανές να μην μεταβάλουν τις αρχικές μορφές του. Λίγα είναι γνωστά για το speciation του αρσενικού στα περισσότερα τρόφιμα.

Η ουρική έκκριση είναι η σημαντικότερη οδός αποβολής των ενώσεων αρσενικού από το σώμα. Οι συγκεντρώσεις αρσενικού στα ούρα έχουν μια σύντομη ημιζωή και αντιπροσωπεύουν την πρόσφατη έκθεση. Τα τελευταία χρόνια, μεταβολίτες του μεθυλιωμένου τρισθενούς αρσενικού έχουν ανιχνευθεί στα ανθρώπινα ούρα (Aroshian 2000, Le 2000, Del Razo 2001, Mandal 2001). Μερικές μελέτες έχουν δείξει ότι αυτοί οι μεταβολίτες μπορεί να είναι τοξικότεροι από τις ανόργανες ενώσεις του αρσενικού (Styblo 1997, Lin 1999, Petrick 2001). Η βιομεθυλίωση του αρσενικού μέσα στον οργανισμό θεωρείται μία διαδικασία αποτοξικοποίησης. Επομένως είναι σημαντική η ανάπτυξη τεχνικών καθορισμού των μεταβολιτών και των μεσαζόντων της μεθυλίωσης του αρσενικού. Αυτές οι πληροφορίες μπορούν να παρέχουν τις ενδείξεις για τον μεταβολισμό ορισμένων ειδών αρσενικού στους ανθρώπους. Το speciation στο αίμα είναι δυσκολότερο απ' ό,τι στα ούρα γι' αυτό αναφέρονται μόνο οι συνολικές συγκεντρώσεις αρσενικού σε ολόκληρο το

αίμα ενώ στον ορό έχουν προσδιοριστεί ανόργανο αρσενικό, διμεθυλαρσενικό οξύ (DMA) και η αρσενοβεταΐνη (AsB).

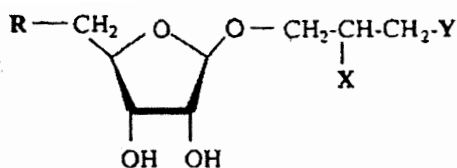
Στη παρούσα εργασία το ενδιαφέρον εστιάζεται στην ανάλυση speciation του αρσενικού στο φυσικό νερό που είναι σημαντική επειδή η βιολογική διαθεσιμότητα και τα φυσιολογικά και τοξικολογικά αποτελέσματα του αρσενικού εξαρτώνται από τη χημική του μορφή. Το αρσενικό εμφανίζεται στο περιβάλλον σε διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες και σε ποικίλες μορφές. Στον πίνακα 2 που ακολουθεί φαίνονται οι κυριότερες του μορφές που ανιχνεύονται σε περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα. Διαφορετικά είδη του ίδιου στοιχείου, μπορούν να έχουν διαφορετικές χημικές και τοξικολογικές ιδιότητες. Επομένως, ο προσδιορισμός της συνολικής συγκέντρωσης ενός στοιχείου μπορεί να μην παρέχει πληροφορίες για τις πραγματικές φυσικό-χημικές μορφές του στοιχείου, για τον προσδιορισμό της τοξικότητάς του, τον βιομετασχηματισμό του κ.λπ. Κατά συνέπεια, προκειμένου να ληφθούν οι πληροφορίες για την τοξικότητα και τη βιολογική μεταβολή του στοιχείου μέσα σε υδατικά συστήματα, είναι απαραίτητος ο ποσοτικός προσδιορισμός των διαφορετικών μορφών του στοιχείου.

Το αρσενικό είναι ίσως μοναδικό μεταξύ των βαριών μεταλλοειδών και οξυανιονικών-μορφών των στοιχείων (π.χ. αρσενικό, σελήνιο, αντιμόνιο, μολυβδαίνιο, βανάδιο, χρώμιο, ουράνιο, ρήνιο) όσο αφορά την ευαισθησία του στην κινητικότητα του στις τιμές pH που χαρακτηριστικά βρίσκονται στα υπόγεια νερά (pH 6.5-8.5) και κάτω από οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες. Το αρσενικό μπορεί να εμφανιστεί στο περιβάλλον σε διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες (-3, 0 ..3 και + 5) αλλά στα φυσικά νερά βρίσκεται συνήθως με ανόργανη μορφή αρσενικόδους οξυανιόντως τρισθενούς αρσενικού (As(III)) ή πεντασθενούς αρσενικού άλατος (As(V)). Οι οργανικές μορφές αρσενικού παράγονται συνήθως από βιολογική δραστηριότητα κυρίως στο επιφανειακό νερό (αλλά ποσοτικά είναι συνήθως ασήμαντες) ή από βιομηχανική ρύπανση.

Τα πιο τοξικά ίχνη μετάλλων εμφανίζονται στο διάλυμα ως κατιόντα (π.χ. Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) και γίνονται γενικά όλο και πιο αδιάλυτα όσο αυξάνεται το pH. Στο ουδέτερο pH που βρίσκονται τα περισσότερα υπόγεια νερά, η διαλυτότητα των περισσότερων κατιόντων ιχνημετάλλων περιορίζεται σοβαρά από την καθίζηση ως, ή συγκαταβύθιση με, ένα οξείδιο, υδροξείδιο, ανθρακικό ή φωσφορικό άλας, ή πιθανότερα από την ισχυρή προσρόφηση στα ένυδρα μεταλλικά οξείδια, στον άργιλο ή στην οργανική ουσία. Αντίθετα, τα περισσότερα οξυανιόντα συμπεριλαμβάνων των αρσενικών τείνουν να προσροφούνται λιγότερο όσο το pH αυξάνεται (Dzombak και Morel 1990). Κάτω από ορισμένες συνθήκες τουλάχιστον, αυτά τα ανιόντα μπορούν να παραμείνουν στο διάλυμα σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις (δεκάδες $\mu g/l$) ακόμη και στις σχεδόν ουδέτερες τιμές pH. Επομένως τα οξυανιόντα των στοιχείων όπως As, Cr, U και Se είναι μερικοί από τους πιο κοινούς μολυσματικούς παράγοντες ιχνών στα υπόγεια νερά.

Πίνακας 6.1 :Τα συνηθέστερα είδη αρσενικού σε περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα

ΟΝΟΜΑ	ΣΥΜΒΟΛΟ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
Αρσενικό οξύ-arsenite	As (III)	As(OH) ₃
Αρσενικό οξύ-arsenate	As (V)	AsO(OH) ₃
Μονομεθυλαρσενικό οξύ	MMA(V)	CH ₃ AsO(OH) ₂
Μονομεθυλαρσενικό οξύ	MMA(III)	CH ₃ As(OH) ₂
Διμεθυλαρσενικό οξύ	DMA(V)	(CH ₃) ₂ AsO(OH)
Διμεθυλαρσενικό οξύ	DMA(III)	(CH ₃) ₂ AsOH
Οξείδιο της τετραπεθυλαρσίνης	TMAO	(CH ₃) ₃ AsO
Ιον τετραπεθυλαρσένιου	Me ₄ As ⁺	(CH ₃) ₄ As ⁺
Αρσеноβетаίνη	AsB	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ COO ⁻
Αρσеноβетаίνη-2	AsB-2	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ CH ₂ COO ⁻
Αρσеноχολίνη	AsC	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ CH ₂ OH
Τριμεθυλοαρσίνη	TMA(III)	(CH ₃) ₃ As
Αρσίνες	AsH ₃ , MeAsH ₂ , Me ₂ AsH	(CH ₃) _x AsH _{3-x} 0<x<3
Αιθυλομεθυλοαρσίνες	Et _x AsMe _{3-x}	(CH ₃ CH ₂) _x As(CH ₃) _{3-x} 0<x<3
Φαινυλαρσενικό οξύ	PPA	C ₆ H ₅ AsO(OH) ₂
Αρσеноριβόζες	Αρσеноσάκχαρα*	
Αρσеноπιρίτης		FeAsS
Αρσеноλίτης		As ₂ O ₃
Κοβαλτίτης		CoAsS
Κίτρινη σανδαράχη		As ₂ S ₃

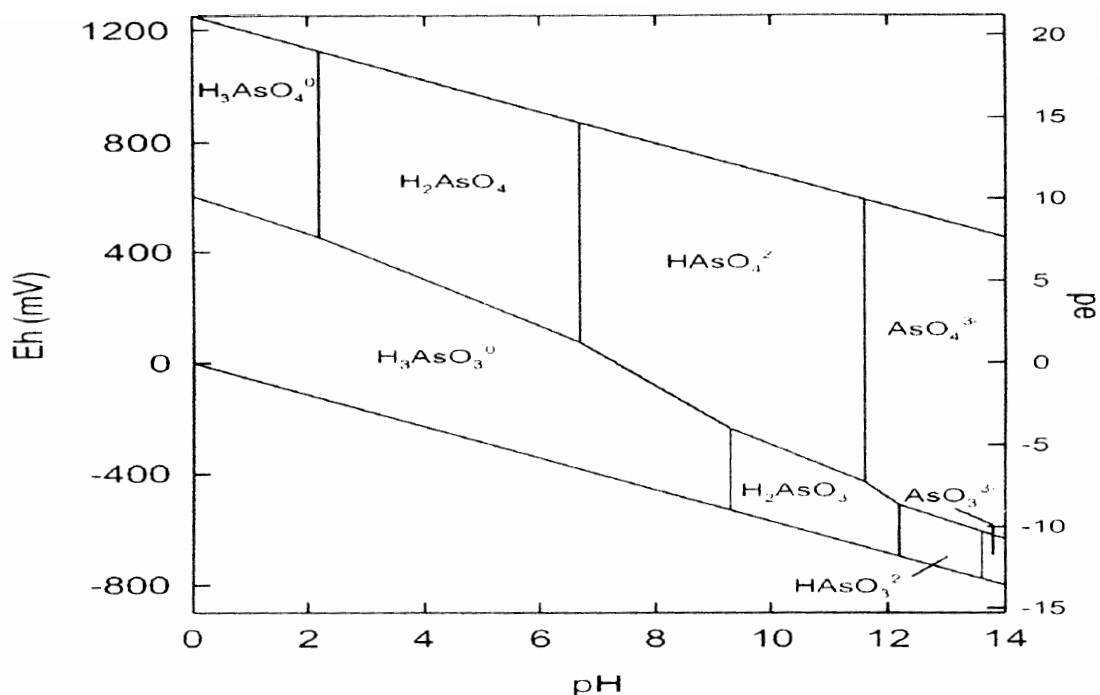


	R	X	Y
X	(CH ₃) ₂ As(O)-	-OH	-OH
XI	(CH ₃) ₂ As(O)-	-OH	-OPO ₃ HCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH
XII	(CH ₃) ₂ As(O)-	-OH	-SO ₃ H
XIII	(CH ₃) ₂ As(O)-	-OH	-OSO ₃ H
XIV	(CH ₃) ₂ As(O)-	-NH ₂	-SO ₃ H
XV	(CH ₃) ₃ As ⁺ -	-OH	-OSO ₃ H

* Χημική μορφή των αρσενοσακχάρων

Εντούτοις, μεταξύ των στοιχείων σε μορφή οξυανιόντων, το αρσενικό είναι το πιο προβληματικό για το περιβάλλον λόγω της σχετικής κινητικότητάς του σε ένα ευρύ φάσμα οξειδοαναγωγικών συνθηκών. Σε αναγωγικά περιβάλλοντα, πλούσια σε θείο πολλά από τα ιχνημέταλλα σχηματίζουν επίσης αδιάλυτα σουλφίδια. Σε αντίθεση, το αρσενικό είναι ίσως το μοναδικό σχετικά κινητικό στοιχείο σε αναγωγικές συνθήκες. Μπορεί να βρεθεί σε συγκεντρώσεις της τάξης των mg/l, όταν όλα τα άλλα μέταλλα παρουσιάζουν συγκεντρώσεις της τάξης των μg/l.

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) και το pH είναι οι καθοριστικότεροι παράγοντες στο speciation του αρσενικού. Κάτω από οξειδωτικές συνθήκες και σε pH χαμηλότερο από 6.9 η κυρίαρχη μορφή είναι το H₂AsO₄⁻, ενώ σε υψηλότερα pH επικρατεί η μορφή HAsO₄⁻² (H₃AsO₄ και AsO₄⁻³ είναι παρόντα ιδιαίτερα σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες αντίστοιχα). Κάτω από αναγωγικές συνθήκες και σε pH λιγότερο από 9,2 επικρατεί το αρσενικόδες HAsO₃ (σχήμα 6.1) (Brookins 1988, Yan et al. 2000). Οι κατανομές των μορφών ως συνάρτηση του pH δίνονται στο σχήμα 1.2. Στην πράξη, στις περισσότερες μελέτες που υπάρχουν στη βιβλιογραφία δεν υπάρχει εκτίμηση του βαθμού πρωτονίωσης. Στην παρουσία εξαιρετικά υψηλών συγκεντρώσεων του ανηγμένου θείου, τα διαλυμένα σουλφίδια αρσενικού μπορούν να είναι σημαντικά. Μειώνοντας, τις όξινες συνθήκες ευνοείται η καθίζηση As₂S₃, AsS ή άλλων σουλφιδίων που περιέχουν το συγκαταβυθιζόμενο αρσενικό. Επομένως τα υψηλά επίπεδα αρσενικού στο νερό δεν αναμένονται όταν υπάρχουν υψηλές συγκεντρώσεις του ελεύθερου σουλφιδίου (Moore et al 1988). Τα θειοαρσενικά θα είναι σημαντικότερα στο ουδέτερο και αλκαλικό pH παρουσία πολύ υψηλών συγκεντρώσεων σουλφιδίου.



Σχήμα 6.1: Διάγραμμα Eh-pH των μορφών του As σε υδατικά συστήματα As-O₂-H₂O (25⁰C και 1 bar)

Η θεμελιώδης απαίτηση στο speciation των στοιχείων είναι η ανάγκη να καθοριστεί ποσοτικά κάθε μια από τις μορφές ενός δεδομένου στοιχείου, ανεξάρτητα και χωρίς παρέμβαση από τις άλλες μορφές. Για το σκοπό αυτό χρειάζεται μια ιδανική μέθοδος speciation που να μπορεί να παρέχει τις επιθυμητές πληροφορίες χωρίς αλλαγή του αρχικού δείγματος. Ελλείπει τέτοιων μεθόδων για το speciation των στοιχείων, χρησιμοποιείται συνδυασμός αναλυτικών τεχνικών και μεθοδολογιών, συμπεριλαμβανομένων φασματοσκοπικών, χρωματογραφικών, και ηλεκτροχημικών τεχνικών. Σε πολλές περιπτώσεις, έχουν υιοθετηθεί φυσικοχημικές μέθοδοι κατά τις οποίες όλες οι μορφές του στοιχείου μετατρέπονται σε ένα είδος και προσδιορίζονται ποσοτικά.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των διάφορων μορφών του μετάλλου είναι μία δύσκολη εργασία καθώς η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον είναι γενικά πολύ χαμηλή σχετικά με τα όρια ανίχνευσης των διαθέσιμων αναλυτικών τεχνικών. Για την επίλυση του προβλήματος αυτού κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών έχει υιοθετηθεί ένας αριθμός μεθόδων.

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση των ειδών του αρσενικού στα περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα πρέπει να είναι ευαίσθητες και εκλεκτικές. Στους πίνακες 3 και 4 φαίνονται μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό και την ανίχνευση των ειδών του αρσενικού σε ποικίλα υδατικά δείγματα. Είναι επίσης σημαντικό

να πραγματοποιείται γρήγορα η ανάλυση των δειγμάτων ώστε να αποτρέπεται η μετατροπή των ειδών. Έτσι η καταλληλότερη τεχνική ανίχνευσης στην ανάλυση του αρσενικού είναι το επαγωγικά συνζευγμένο πλάσμα με φασματοσκοπία μάζας (ICPMS) (Szpunar 2000). Παρέχει, εξαιρετική ευαισθησία, την ικανότητα ανίχνευσης πολλών στοιχείων και μπορεί να συνδυάζεται με τις τεχνικές διαχωρισμού για την ανάλυση speciation. Άλλη τεχνική που χρησιμοποιείται συχνά στο speciation αρσενικού είναι η παραγωγή υδριδίων (HG) (National Research Council 1999, Szpunar 2000). Η παραγωγή υδριδίων επιτρέπει εξαιρετικά χαμηλά όρια ανίχνευσης. Εντούτοις δεν σχηματίζουν υδρίδια όλα τα είδη αρσενικού.

Η αξιοπιστία των τεχνικών διαχωρισμού και ανίχνευσης εξαρτάται από την σταθεροποίηση των ειδών του As κατά τη δειγματοληψία, αποθήκευση και προεπεξεργασία του δείγματος. Είναι απαραίτητη η γνώση σταθεροποίησης των ειδών κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Τα διάφορα είδη μπορεί να μετατρέπονται σε είδη άλλης μορφής ή να εξαφανίζονται από το δείγμα (Gong 2001). Κατά την ανάλυση πρέπει να εξασφαλίζονται οι βέλτιστες συνθήκες αποθήκευσης, ακόμα και αν πρόκειται για αποθήκευση επί μακρόν. Όταν η αρχική κατανομή των ειδών στο δείγμα καταστραφεί, τα αποτελέσματα της ανάλυσης είναι αμφισβητήσιμα.

Η αστάθεια των ειδών As στα υδατικά διαλύματα είναι πολύ σημαντική. Από την ανάλυση των υπογείων νερών έχει καταδειχθεί ότι το As(V) είναι από τα κυρίαρχα διαλυτά είδη. Εντούτοις, κατά τις διαδικασίες ανάλυσης μπορεί να οξειδωθεί το As(III) σε As(V), αφού οι περιβαλλοντικές συνθήκες διαφέρουν από τις εργαστηριακές. Αν δεν μπορεί να εξευρεθεί καμία αξιόπιστη μέθοδος για τη δειγματοληψία, τότε επιβάλλεται η επιτόπια ανάλυση speciation. Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί φορητές μέθοδοι ανάλυσης που προσφέρουν τη δυνατότητα για γρήγορες αναλύσεις και για συντήρηση των μορφών.

Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι που εφαρμόζονται στην ανάλυση speciation περιλαμβάνουν χρωματογραφικές μεθόδους για το διαχωρισμό και φασματοσκοπικές για την ανίχνευση. Παρόλα αυτά οι έως σήμερα διαθέσιμες τεχνικές για το speciation αρσενικού (Irgolic et al. 1983, Ebdon et al. 1988) περιλαμβάνουν (εκτός από φασματοσκοπικές και χρωματογραφικές) ηλεκτροχημικές και άλλες μεθόδους. Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τεχνικές όπως το UV, ορατό, ατομική απορρόφηση, ατομική εκπομπή, δημιουργία υδριδίων, φούρνο γραφίτη, κ.λ.π.

6.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

Η HPLC είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος διαχωρισμού αλλά σε μικρότερη έκταση χρησιμοποιούνται επίσης η αέρια χρωματογραφία (GC), η χρωματογραφία υπερκρίσιμου ρευστού (SFC) και η τριχοειδής ηλεκτροφόρηση. Η SFC χαρακτηρίζεται από ταχύτητα και εξαιρετική διαχωριστική ικανότητα σε σχέση με την HPLC.

6.3.1 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

Ένας συνδυασμός αναλυτικών τεχνικών είναι συχνά απαραίτητος για την επίτευξη επιλεκτικότητας και ευαισθησίας. Με την άμεση σύζευξη μιας συσκευής διαχωρισμού με κάποια από τα πολλά όργανα ανίχνευσης επιτυγχάνεται εκλεκτικότητα στα ξεχωριστά είδη αρσενικού και δυνατότητα ανίχνευσής τους σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Για την επίτευξη διαχωρισμού των διαφορετικών ειδών βοήθησε η ανάπτυξη της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) καθώς και άλλες χρωματογραφικές τεχνικές, ενώ για την ανίχνευση των διαφορετικών ειδών ακολουθούνται θερμιδομετρικές, φασματοσκοπικές, ή ηλεκτροχημικές μέθοδοι (Van Loon 1979, Eckho et al. 1982, Nisamanee Pong et al. 1984, Haswell et al. 1985, Rauret et al. 1991, Robards et al. 1991, Hakala και Pyy 1992, Morita και Edmonds 1992, Lopez et al. 1993, Le et al. 1994, Hagege et al. 1995). Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός κατά τον οποίο εμπλέκονται μέταλλα, μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με τον άμεσο διαχωρισμό των ιόντων του μετάλλου που πραγματοποιείται με τη χρήση στηλών ιονταλλαγής ή με την υγρή χρωματογραφία προσρόφησης (αντεστραμμένης ή κανονικής φάσης) εάν τα είδη των μετάλλων συνδέονται με οργανικούς υποκαταστάτες. Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) (Irgolic et al. 1983) έχει περιγραφεί σε συνδυασμό με την ατομική φασματομετρία εκπομπής, με επαγωγικά συνδεδεμένο πλάσμα (ICP-AES). Υψηλή ευαισθησία έχει επιτευχθεί με τη χρήση φασματοσκοπίας μάζας σε συνδυασμό με την HPLC (Beauchemin et al. 1989, Heitkemper et al. 1989, Hansen et al. 1992). Η σύζευξη της φασματοσκοπίας μάζας με την ICP (Batley 1989, Rauret et al. 1991, Hakala και Pyy 1992, Hansen et al. 1992, Morita και Edmonds 1992) αποτελεί τον πιο αποτελεσματικό ανιχνευτή της HPLC στις αναλύσεις speciation αρσενικού. Τα αρσενικόδη, αρσενικά, DMA και MMA έχουν διαχωριστεί με την χρωματογραφία HPLC χρησιμοποιώντας τη σύζευξη ICP-MS (Beauchemin et al. 1989, Harrison και Rapsomanikis 1989, Krull 1991, Rauret et al. 1991, Sheppard et al. 1992, Shum etc. 1992, Weber 1993, Demesmay et al. 1994, LE et al. 1994). Ενώ πολυάριθμες μεθοδολογίες έχουν αναπτυχθεί υιοθετώντας την HPLC για τον διαχωρισμό μετάλλων από κλινικά, περιβαλλοντικά, και γεωργικά δείγματα, το κύριο μειονέκτημα αυτών προέρχεται από την ασυμβατότητα των συνήθως χρησιμοποιούμενων κινητών φάσεων με τις πηγές πλάσματος και φλόγας που χρησιμοποιούνται συνήθως στην ατομική φασματοσκοπία.

Οι συνδυασμένες τεχνικές, HPLC-HGAAS (Tye et al. 1985, Hakala και Pyy 1992) και HPLC-HGAES (Rauret et al. 1991) είναι τώρα ευρέως χρησιμοποιούμενες για το speciation αρσενικού. Η υγρή χρωματογραφία είναι μια άλλη τεχνική που αναπτύσσεται για τις ανάγκες του speciation του αρσενικού (Laintz et al. 1992).

6.3.2 Ιοντική χρωματογραφία

Η ιονική χρωματογραφία (IC) φαίνεται να υπερνικά την HPLC με βασικότερη την χρωματογραφία ιονταλλαγής. Ιονική χρωματογραφία με ανίχνευση αγωγιμομετρική έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό αρσενικού ιόντος παρουσία άλλων ιόντων (Hoover και Yager 1984, Hemmings & Jones 1991). Το speciation των αρσενικών και αρσενικών έχει πραγματοποιηθεί (Li et al. 1995) με τη χρήση ιονικής χρωματογραφίας με ηλεκτροχημική ανίχνευση. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται γενικά είναι ιονταλλαγής, ιονικού αποκλεισμού, κ.α. (BDH 1988, Korksich 1989). Άλλες μέθοδοι ανίχνευσης που χρησιμοποιούνται στην ιονική χρωματογραφία περιλαμβάνουν πεντενσιομετρία, ατομική φασματομετρία (AAS ή AES) και φωτομετρικές μετρήσεις μετά από παραγωγή των χωρισμένων ειδών (Haddad & Alexander 1985, Kondratyuk και Schwedt 1988). Οι ιονικές χρωματογραφικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον διαχωρισμό οργανικών και ανόργανων ιόντων, συμπλόκων όπως και απλών ιόντων, από ουδέτερα είδη. Η τεχνική είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για το speciation μετάλλων σε υδατικά διαλύματα.

6.3.3 Ιοντική χρωματογραφία ζεύγους ιόντων

Χρησιμοποιείται σε στερεότυπες αναλύσεις των ιονικών και ουδέτερων ειδών του αρσενικού. Πρόσφατες δημοσιεύσεις αυτής της χρωματογραφικής εφαρμογής παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2 που ακολουθεί ενώ πολλές δημοσιεύσεις έχουν γίνει και παλαιότερα (Guerin et al. 1999)

Τόσο η ανιονική όσο και η κατιονική χρωματογραφία χρησιμοποιούνται στο διαχωρισμό των διαφόρων ειδών αρσενικού. Το κατιόν τετραβουτυλαμμώνιου είναι αυτό που χρησιμοποιείται συχνότερα στο διαχωρισμό As (III), As (V), MMA (V) και DMA (V) (πίνακας 6.3). Η εκλεκτική προσρόφηση ακολουθεί τη σειρά As (III), DMA (V), MMA (V) και As (V) ανεξάρτητα από το είδος της στήλης αντεστραμμένης φάσης που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό. Η επαναδιάλυση αυτών των μορφών του αρσενικού εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αντιδραστηρίου ιονικού ζεύγους, την ταχύτητα ροής, την ιοντική ισχύ και το pH της κινητής φάσης (Wangkarn 2000, Do 2001). Το βέλτιστο pH για τα τέσσερα είδη αρσενικού κυμαίνεται από 5.0 έως 7.0. Σ' αυτή την περιοχή του pH το As (III) που έχει $pK_a=9,2$ είναι ουδέτερο και εκχυλίζεται. Καθώς το pH της κινητής φάσης αυξάνεται πάνω από το pK_a του κάθε είδους, το As (III) μετατρέπεται σε αρνητικά φορτισμένο σωματίδιο. Χρησιμοποιώντας στήλη βασικής ρητίνης και κινητή φάση με $pH=9$, το As (III) διατηρείται (weakly retained) και μπορεί να χωριστεί από το AsB. Το διπολικό ιόν, AsB δεν διατηρείται κάτω από συνθήκες χρωματογραφίας ανιόνικου ζεύγους. Κατά συνέπεια το AsB έχει διαχωριστεί από το As(III) (Thomas 1995). Η ίδια τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί για το speciation του As στα ανθρώπινα ούρα (Zhilong et al. 2002).

Ενώ για το speciation σε έναν μεγάλο αριθμό περιβαλλοντικών και βιολογικών δειγμάτων χρειάζεται μια στερεότυπη αναλυτική μέθοδος με υψηλό ρυθμό απόδοσης για το διαχωρισμό As (III), As (V), MMA (V), DMA (V) συνήθως απαιτούνται 8-10 λεπτά όταν χρησιμοποιούνται συμβατικές στήλες των 30 εκ. Ωστόσο, κοντά στις συνήθεις τιμές η έκλυση των τεσσάρων ειδών επιτεύχθηκε σε 2 min με τη χρήση δύο (guard) στηλών ή σε 4 min με τη χρήση μιας στήλης 15 εκ. (3μm ODS-3) (Le 1998). Χρησιμοποιώντας μια στενή στήλη για τη χρωματογραφία ζεύγους ιόντων τα 4 είδη αρσενικού εκλούστηκαν μέσα σε 2 min (Wangkarn 2000)

Ένα άλλο σύστημα χρωματογραφίας ζεύγους ιόντων που έχει αναπτυχθεί χρησιμοποιεί το υδροξείδιο του τετραιθυλοαμμωνίου (TEAH) ως αντιδραστήριο ιονικού ζεύγους για τον διαχωρισμό του AsB και αρσενοσακχάρων. (Shibat 1989, Le 1994) .

Τα κατιονικά είδη του As διαχωρίζονται με τη χρήση πεντανοσουλφιδίου (B'hymer 1998, Ackely 1999) εξανοσουλφιδίου (Le 1997, Le 1998) επτανοσουλφιδίου (Le 1994, Francesconi 1995) και δωδεκυσουλφιδίου (Beauchemin 1988) ως ζεύγη ανιόντων. Για τον διαχωρισμό της As (III), As(V), MMA (V), DMA (V), AsB αρσενοβεταίνης, αρσενοχολίνης (AsC) και τετραμεθυλαρσενικού ιόντος (Me_4As^+) χρησιμοποιήθηκε μικτή κινητή φάση που περιείχε 10mM εξανοσουλφιδίου και 1 mM TEAH σε μία μόνη στήλη C-18 αντίστροφης φάσης (Le 1997, Le 1996). Για την ανίχνευση των επτά αυτών μορφών As χρησιμοποιήθηκαν φούρνος μικροκυμάτων χώνεψης – HG - ατομική φθορισμομετρία.

6.3.4 Χρωματογραφία ιονταλλαγής

Τόσο κατιονική όσο και ανιονική χρωματογραφία ιονταλλαγής έχει χρησιμοποιηθεί για την speciation ανάλυση του As. Εξαρτώμενη από τα χαρακτηριστικά του ιόντος της ένωσης του αρσενικού η ανιονική είναι η πιο συνηθισμένη για τον διαχωρισμό των As (III), As (V), MMA (V), DMA (V) ενώ η κατιονική για το AsB, AsC, οξειδίο της τριμεθυλαρσίνης (TMAO) και Me_4As^+ . Η σειρά έκλυσης των παραπάνω μορφών φαίνεται στον πίνακα 3. Το speciation του αρσενικού επιτυγχάνεται επίσης με διαχωρισμό με ιονταλλαγή και στην συνέχεια με AAS προσδιορισμό (Grabinsk 1981, Aggett and Kadwani 1983).

Μια διάταξη που έχει φανεί χρήσιμη για τον σκοπό της ανάλυσης speciation είναι η ιονταλλακτική στήλη ανιονικού πολυμερούς (Hamilton PRPX100) η οποία είναι σταθερή κάτω από μια ευρεία διακύμανση του pH από 1 έως 13. Όπως και στην χρωματογραφία ανιονικού ζεύγους, το AsB και το As(III) εκλύονται ταυτόχρονα όταν το pH είναι ουδέτερο. Παρόλα αυτά το As(III) μπορεί να σχηματίσει ένα ανιονικό σύμπλοκο όταν στην κινητή φάση χρησιμοποιηθεί τρυγικό οξύ. Το σύμπλοκο αυτό κάνει δυνατό τον διαχωρισμό του As (III) από την AsB. Με την παραπάνω μέθοδο διαχωρίζονται μέσα σε 15 min και με την ακόλουθη σειρά τα έξι είδη του αρσενικού: AsC, AsB, DMA (V), MMA (V), As (III) και

As(V) (Zheng 1998). Όταν αυξάνεται το pH στο 9.0 επιτρέπεται ο διαχωρισμός του As (III) από το AsB με τη χρήση κινητής φάσης από ανθρακικό αμμώνιο 30 mM. Ο διαχωρισμός διαρκεί 20 min (Ackely 1999). Ο διαχωρισμός της AsB και του As(III) επιτεύχθηκε με εκλεκτική προσρόφηση που χρησιμοποιεί ποικίλες συγκεντρώσεις του φωσφορικού αμμωνίου ως κινητή φάση (Falk 2000). Εναλλακτικά, για την αποφυγή της παρεμπόδισης του As (III) κατά τον προσδιορισμό της AsB μπορεί να γίνει οξείδωση του As (III) σε As(V) πριν το διαχωρισμό με HPLC χρωματογραφία. Ο διαχωρισμός όμως των AsB, As(III), As(V), MMA (V) και DMA(V) έχει πραγματοποιηθεί με αυτή τη σειρά προσρόφησης σε μια άλλη στήλη ιονταλλαγής (Dionex IonPac A514) με διπλή κινητή φάση αποτελούμενη από 2mM υδροξείδιο του τετραμεθυλαμμωνίου και 10mM ανθρακικού αμμωνίου. Τα πέντε είδη επαναδιαλυτοποιήθηκαν σε 10 min.

Η χρωματογραφία κατιονταλλαγής έχει αποδειχθεί χρήσιμη για το διαχωρισμό των AsB, AsC, TMAO και Me_4As^+ (Francesconi 1995, Larsen 1993, Larsen 1998, Shibata 1992, Vacchina 1999). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό DMA(III) (Shiobara 2001) και έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό των μεταβολιτών τους (Feldmann 2000, Corr 1996)

6.3.5 Χρωματογραφία ιονικού αποκλεισμού και αποκλεισμού μεγέθους

Η χρωματογραφία ιονικού αποκλεισμού περιλαμβάνει τη χρήση ισχυρών κατιονικών ή ανιονικών ρητινών για τον διαχωρισμό των ουδέτερων ή ασθενώς ιονιζόμενων ενώσεων (Haddad 1990). Αρνητικά φορτισμένα είδη αρσενικού διαχωρίζονται με τη χρήση ρητινών που οι λειτουργικές τους ομάδες είναι θεϊκά ανιόντα. Στην χρωματογραφία αποκλεισμού υπάρχουν τριών ειδών αλληλεπιδράσεις α) ιοντικού αποκλεισμού, β) ιονταλλαγής, γ) υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες είναι ικανές να διαχωρίσουν ποικίλες μορφές του αρσενικού (Taniguchi 1999). Εξαιρετικός διαχωρισμός των As(V), MMA (V), DMA(V), As(III) και AsB επιτυγχάνεται με ρητίνη carboxylated methacrylate (Nakazato 2000). Οι TMAO και AsC δεν διαχωρίζονται το ένα από το άλλο. Ένα μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι το καθένα από τα οχτώ είδη χρειάζεται περισσότερη από μία ώρα για το διαχωρισμό του, παρότι τα πρώτα πέντε είδη εκλύονται μέσα σε 13 min.

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους χωρίζεται σε χαμηλής και υψηλής πίεσης. Η χαμηλής πίεσης χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση μεγάλων μορίων όπως οι πρωτεΐνες από τον ορό (Zhang 1996, Zhang 1998) και βιολογικά εκχυλίσματα (McSheehy 2001). Η HPLC αποκλεισμού μεγέθους χρωματογραφία έχει χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές διαχωρισμού για τον προσδιορισμό οργανικών ενώσεων του αρσενικού στους οργανισμούς (Shibata 1989, McSheehy 20001, Shibata 1989, McSheehy 2001, Szpunar 2000).

6.3.6 Πολυδιάστατη χρωματογραφία

Για τον διαχωρισμό των ειδών του αρσενικού συνδυάζονται πολλαπλές στήλες. Ο πολυδιάστατος διαχωρισμός έχει πραγματοποιηθεί on-line ή off-line. Παράδειγμα τέτοιας μεθόδου αποτελεί ο καθορισμός των AsB, TMAO, AsC, και Me_4As^+ με τη χρήση κατιονταλλακτικών στηλών και έπειτα ο καθορισμός των As(III), As(V), MMA και DMA με τη χρήση ανιονταλλακτικών στηλών. Διάφορα αρσено-σάκχαρα καθορίστηκαν επίσης είτε με τη χρήση χρωματογραφίας κατιόν - ανταλλαγής είτε άνιον- ανταλλαγής (Geiszinger, 1998). Διάφορα συστήματα στηλών έχουν περιγραφεί (Taniguchi 1999, McSheehy 2001, Geiszinger 1998, Suner 2001) τα οποία έχουν χαρακτηριστικά μια στήλη κατιονταλλαγής και μία ανιονταλλαγής που συνδέονται μέσω μιας βαλβίδας. Ο συνδυασμός αυτός επιτρέπει το χωρισμό των κατιονικών από τα ανιονικά είδη του αρσενικού. Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί (McSheehy 2001) για τον προσδιορισμό του των υδατοδιαλυτών μορφών του αρσενικού σε δείγματα θαλασσινών.

6.3.7 Τριχοειδής ηλεκτροφόρηση (CE)

Τριχοειδής ηλεκτροφόρηση έχει χρησιμοποιηθεί για το speciation ανόργανων και οργανικών ειδών As (Gareil 1990, a, β, Lopez 1993) συνδυασμένη με φασματοσκοπία μάζας (Lopez-Sanchez et al., 1994). Η μέθοδος CE (Zhang 2001, Schramel 1999, Casiot 1998, Van Holderbeke 1999, Costa-Fernandez 2000, Huang 1998, Gil 1999, Michalke 1998, Naidu 2000, Lopez-Sanchez 1994, Van den Broeck 1998) έχει υψηλή απόδοση διαχωρισμού και με τη χρήση της τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης ζώνης (CZE) έχουν διαχωριστεί τα As(III), As(V), DMA(V), MMA(V), AsB, και AsC τα οποία στη συνέχεια ανιχνεύονται με ICPMS (Michalke 1998). Ρυθμιστικοί παράγοντες, η συγκέντρωση και το pH επηρεάζουν την διαχωριστική ικανότητα της μεθόδου. Το As(V) για παράδειγμα δεν αναλύεται σε αλκαλικό pH και χρειάζεται πολύ χρόνο σε όξινο pH (Schramel 1999).

Διαχωρισμός αρνητικής τάσης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί όταν η ηλεκτροοσμωτική ροή (EOF) είναι ανεστραμμένη ή αναστέλλεται με τη χρήση τροποποιητών EOF (Costa-Fernandez 2000). Σε αυτή την περίπτωση, η EOF και τα ανιόντα μετακινούνται στο τέλος ανίχνευσης. Έχει περιγραφεί μέθοδος διαχωρισμού As(III), As(V), DMA(V), MMA(V), AsB και AsC με τη χρήση αρνητικής τάσης στο σημείο εγχύσεως (Van Holderbeke 1999). Τα έξι είδη χωρίστηκαν σε 20 min. Αυτός ο χρόνος ανάλυσης μειώθηκε σε 10 min όταν εφαρμόστηκε θετική πίεση στο φιαλίδιο εγχύσεως κατά τη διάρκεια της ηλεκτροφόρησης (Van Holderbeke 1999). Ενώ θετική πίεση θα μπορούσε να μειώσει τον χρόνο μετακίνησης, παρατηρήθηκε απώλεια διαχωρισμού (Costa-Fernandez 2000).

Οι περισσότερες από τις μεθόδους CE για το διαχωρισμό του αρσενικού συμφωνούν με τα πρότυπα διαλύματα. Εντούτοις, όταν χρησιμοποιούνται για την ανάλυση πραγματικών δειγμάτων, παρατηρήθηκε αύξηση στο χρόνο μετατόπισης (Huang 1998). Αν και έχει

σημειωθεί πρόοδος στη μείωση των παρεμποδίσεων του υποστρώματος, η συγκεκριμένες μέθοδοι διαχωρισμού για τα είδη του αρσενικού έχουν περιοριστεί σε καθαρά πρότυπα διαλύματα ή συστήματα απλού υποστρώματος. Επιπρόσθετα τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου HPLC είναι καλύτερα από αυτά της μεθόδου CE όταν χρησιμοποιηθεί το ίδιο σύστημα ανίχνευσης.

6.3.8 Αέρια χρωματογραφία GH

Χρωματογραφικές τεχνικές προσφέρουν άριστες δυνατότητες για το διαχωρισμό όλων των ειδών αρσενικού. Χαρακτηριστικά οι μέθοδοι αέριας χρωματογραφίας περιλαμβάνουν τη μετατροπή των ανόργανων και μεθυλιωμένων ενώσεων του αρσενικού σε διαιθυλ-διθειοκαρβαμίδια σύμπλοκα τους ή τρι-μέθυλο πυριτικά παράγωγα (Butts και Rainey 1971, Henry και Thorpe 1978). Η προσέγγιση Berman και των συνάδελφων του (Braman και Foreback 1973), εντούτοις, περιλαμβάνει την παγίδευση της αρσίνης που δημιουργείται κατά την αναγωγή των ενώσεων με τετραυδροβορικά αλάτα του νατρίου, και στη συνέχεια την πτητικοποίησή τους σε έναν ηλεκτρικό ανιχνευτή εκπομπής.

Αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας έχει χρησιμοποιηθεί για το speciation του αρσενικού (Beckermann 1982, Ballin et al, 1994) με ένα όριο ανίχνευσης των μεθόδων 0,1ng. Η ανάπτυξη της μεθόδου βασίστηκε στην αέρια χρωματογραφία μετά από χημική αντίδραση και χρησιμοποίηση ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας. Τα είδη του αρσενικού προσδιορίστηκαν με την τριχοειδή αέρια χρωματογραφία, χρησιμοποιώντας για ανιχνευτή φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής συζευγμένου πλάσματος (Lobiniski και Adams 1993).

6.3.9 Άλλες τεχνικές διαχωρισμού

Η πρώτη μέθοδος που εφαρμόστηκε για την speciation ανάλυση του αρσενικού σε περιβαλλοντικά δείγματα ήταν η παραγωγή υδριδίων HG -αέρια χρωματογραφία -ψυχρής παγίδευσης (Braman 1973). Διάφορα είδη αρσενικού μετά από επεξεργασία τους με νάτριο βοροϋδρίδιο σε όξινο μέσο σχηματίζουν τις αρσίνες. Συγκεκριμένα το As(III) και το As (V) δίνουν AsH₃, το MMA δίνει CH₃AsH₂ ενώ το DMA σχηματίζει (CH₃)₂ AsH. Επειδή τα σημεία βρασμού αυτών των αρσινών είναι διαφορετικά AsH₃ (- 55 °C), CH₃ AsH₂ (2 °C), και (CH₃)₂ AsH(35,6 °C), τα είδη μπορούν να διαφοροποιηθούν με τη χρησιμοποίηση της HG και αέριας χρωματογραφίας ψυχρής παγίδευσης (Ng 1998, Crecelius 1977). Οι αρσίνες που παραχθείσαν παγιδευτηκαν σε έναν σε σωλήνα σχήματος- U που βυθίστηκε σε υγρό άζωτο. Μετά από την πλήρη παγίδευση των αρσινών (συνήθως μετά από 20min), το υγρό άζωτο αφαιρέθηκε, και ο σωλήνας-U θερμάνθηκε. Τα υδρίδια εξατμίστηκαν και μεταφέρθηκαν σε ένα σύστημα ανίχνευσης, όπου AsH₃, CH₃ AsH₂, και (CH₃)₂ AsH ανιχνεύθηκαν διαδοχικά. Και τα δύο είδη του αρσενικού (το As(III) και το As (V)) διαμορφώνουν υδρίδια σε όξινες συνθήκες (pH<1). Όταν το pH αυξηθεί επάνω από έξι, μόνο το τρισθενές αρσενικό

σχηματίζει υδρίδια. Επομένως, με τη ρύθμιση του pH της αντίδρασης παραδείγματος χάριν στην τιμή 6, το τρισθενές αρσενικό (As (III), MMA III, και DMA III) μπορεί να καθοριστεί χωρίς την παρέμβαση από το πενταθενές αρσενικό (As(V), MMA(V), και DMA(V)) (Del Razo 2001).

6.4 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ

Για την ανίχνευση των ειδών του αρσενικού όταν αυτά βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες σε περιβαλλοντικά και βιολογικά είδη απαιτούνται ανιχνευτές υψηλής ευαισθησίας. Η ατομική φασματοσκοπία παρέχει την καλύτερη ευαισθησία για τέτοιου είδους αναλύσεις και συνδυάζεται με χρωματογραφία, για αναλύσεις speciation του αρσενικού.

6.4.1 Ατομική απορρόφηση (AS) και φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής με πηγή διέγερσης επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES)

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα, χρησιμοποιήθηκε σαν μέθοδος ανίχνευσης στη HPLC για την ανάλυση speciation αρσενικού στη δεκαετία του 80 και η χρήση του έχει σταματήσει. Επειδή η μέθοδος έχει χαμηλή ευαισθησία και υψηλό θόρυβο υποβάθρου για ανιχνεύσεις αρσενικού, οι πιο πρόσφατες εφαρμογές της AAS, συνδυάζονται με HG (Howard 1993, Capel, 2001, Carrero 2001, Shraim 2000). Η έρευνα συνεχίστηκε και στην χρήση της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη GFAAS για HPLC αναλύσεις. Ο άμεσος συνδυασμός των παραπάνω τεχνικών είναι δύσκολος, διότι απαιτείται μεγάλο αναλυτικό πρόγραμμα, που περιλαμβάνει την ξήρανση και τεφροποίηση του δείγματος πριν την ατομοποίηση του. Έτσι έχουν χρησιμοποιηθεί διαδικασίες οι οποίες περιλαμβάνουν την παραλαβή των χρωματογραφικών κλασμάτων, και την ανάλυση τους με GFAAS για το καθένα από αυτά ξεχωριστά (Do 2001, Ebdon 1987).

Η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με πηγή διέγερσης επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICPAES), έχει συνδυαστεί επιτυχώς με την μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας για αναλύσεις speciation αρσενικού (Ebdon 1987, Ebdon 1987, Kurosawa 1980, Chausseau 2000, Weeger 1999). Ο συνδυασμός είναι απλός για τον λόγο ότι η συνηθισμένη τιμή της ταχύτητας ροής, κάτω από την οποία μία HPLC λειτουργεί (περίπου 1 ml/min), είναι συμβατή με την ταχύτητα ροής ενός συστήματος ICPAES. Ένα πλήθος από εφαρμογές έχουν καταγραφεί, κυρίως για δείγματα αρσενικού σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Για δείγματα χαμηλών συγκεντρώσεων αρσενικού, ο συνδυασμός HPLC-ICPAES δεν παρέχει επαρκή ευαισθησία κατά το speciation του αρσενικού. Αρκετές εργασίες παρεμβάλουν δημιουργία υδριδίων (HG) μεταξύ της LC και του ICPAES για αύξηση της ευαισθησίας (Rauret 1991, Rubio 1992, Gettar 2000, D, 2000).

Πίνακας 6.2: Μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί για το speciation του αρσενικού σε υδατικά δείγματα

Διαχωρισμός	Ανίχνευση	Είδος	Δείγμα	Όριο	Αναφορά
IC	HGICP-MS				Magnuson, 1997
Χρωματογραφία ιονικού ζεύγους	GFAAS	As(III), As(V), MMA(V), DMA(V)	standards		Do, 2001
Χρωματογραφία ιονικού ζεύγους	ICPMS	As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AsB, AsC	επιφανειακό νερό		Thomas, 1995
Χρωματογραφία ιονικού ζεύγους	HGAAS	As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AsB, AsC	υπόγειο νερό		Martin, 1995
Χρωματογραφία ιονικού ζεύγους	ICPMS	MMA(V), DMA(V), AsB, AsC	standards		B'hymer, 1998
Χρωματογραφία ιονταλλαγής	HG-AFS		νερό	89.1 ng/mL	Yang, 2004
Χρωματογραφία ιονταλλαγής	AAS				Grabinsk, 1981, Aggett & Kadwani, 1983).
Χρωματογραφία ιονταλλαγής	ICPMS	As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AsB, AsC	νερό κ.α		Zheng, 1998
Χρωματογραφία ιονταλλαγής	HGAFS	As(III), As(V), MMA, DMA	πόσιμο νερό	0,05μg/l	Chris, 2000
Χρωματογραφία ιονικού αποκλεισμού	HG-ICPMS	As(III), As(V), MMA	νερό	1,1pg/ml As(V) & 0,5pg/ml As(III) & MMA	Taniguchi, 1999
HPLC	HGAFS		ποσιμο νερό		Le, 1998
FI-HG	AAS	As(III), As(V), MMA, DMA	θαλασσινό νερό	ng/l	Cabon, 2000
FIA	AAS		θαλασσινό νερό	0,05ng/ml As(III) & 2ng/ml As(V)	Karthikeyan, 1999

Διαχωρισμός	Ανίχνευση	Είδος	Δείγμα	Όριο	Αναφορά
	ICP-AES			0,1μg/l	Pahlavanpour, 1980
	GFAAS				Shaikh 1978, Chakraborti 1980, 1986, 1987, Chung 1984
GC	FID			0,1ng	Beckermann, 1982 Ballin, 1994
HPLC	ICP-AES				Irgolic et al 1983
HPLC	ICP-MS	As(III), As(V), MMA, DMA			Beauchemin et al., 1989 Harrison και Rapsomanikis, 1989 Krull, 1991 Rauret et al., 1991 Sheppard et al., 1992 Shum etc., 1992 Weber, 1993 Demesmay et al., 1994 Le et al., 1994
HPLC	ICP-MS				Batley, 1989 Rauret et al., 1991 Hakala και Pyy, 1992 Hansen et al, 1992 Morita και Edmonds, 1992 et al, 1994
HPLC	ICP-MS				Larsen, 1998
HPLC	HGAAS				Tye et al., 1985 Hakala και Pyy, 1992
HPLC	HGAES				Rauret et al., 1991
SFC					Laintz et al., 1992
CE	MS				Gareil, 1990a, Lopez 1993
CE	ICP-MS	As(III), As(V), MMA, DMA, AsB, AsC			Van-Holderbeke, 1999
	ETAAS	As(III), As(T)	θαλασσινό νερό	0.02 ng/ml	Zhang, 2000

Πίνακας 6.3: Speciation ανάλυση των υδατικών δειγμάτων με FIA (flow injection analysis)

Είδη As	ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ	ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ $\mu\text{g ml}^{-1}$	ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	ΑΝΑΦΟΡΕΣ
As(III)	AAS	0,008		Marsal 1990
As(III)	ICPAES	5,2		Chen 1990
As(III)	GFAAS			An 1992
As(III)	UV-Vis			Liu 1992
As(III)	AAS	0,0039		Tyson 1992
As(III)	AAS			Wentzell 1994
As(III), As(V)	AAS	0,25		Welz 1993
As(III), As(V)	AAS	0,0004	πηγαδιών	Schaumloeffel 1996
As(III)	ICPAES	0,05		Jamoussi 1996
As(III)	PSA			Aldstadt 1996
As(III)	AAS	$3 \cdot 10^{-6}$		Nielsen 1996
As(III) & As(V)	AAS	$111 \cdot 10^{-6}$		Nielsen 1997
As, Sb, Se κ.α	AAS			Marshall 1990
As, Sb, Se κ.α	GFAAS			Ma 1993
As, Sb, Se, κ.α	AFS			Guo 1993
As, Sb, Se, κ.α	ICPAES	0,001		Wang 1993
As, Se	AAS	$10-20 \cdot 10^{-6}$		Siska 1996
As, Se κ.α.	ICPAES	0,013		Liu 1993
As	ICPMS		εκβολών	Creed 1996
	ICPMS	$2,1 \cdot 10^{-5}$ As(III) & $2,9 \cdot 10^{-5}$ As(Ti)		Yan, 1998
As(III), As(V)	AAS	0,00005-0,002	νερό και οργανισμοί θάλασσας	Karthikeyan 1999

Είδη As	ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ	ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ $\mu\text{g ml}^{-1}$	ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	ΑΝΑΦΟΡΕΣ
As(III), As(V), MMA, DMA	HG-AAS	$2 \cdot 10^{-5}$ έως $6 \cdot 10^{-5}$	φυσικό	Burguera, 1998
	HG-AAS			Torralba, 1994 Chatterjee, 1995 Samanta, 1999 Willie, 1996 Nielsen, 1997 Schaumloffel, 1996 Burguera, 1991 Yalcin, 1998 Karthikeyan, 1999 Dapaah, 1997 Burguera, 1998
As(III), As(V)	HG-AAS	0,0004 για As(III) & 0,0005 για As(Ti)	πηγαδιών	Schaumloffel & Neidhart 1996
As(III), As(V)				Burguera et al., 1991
As(T), As(III)	non-dispersive AAS			Yin, 1996
	ETAAS		νερό	Pozebon, 1998 Sperling, 1991
As(T), As(III)	ETAAS			Sperling, 1991
As(III), As(T)	HG-AAS		θάλασσας, λίμνης, πόσιμο	Torralba, 1994
As(III), As(V), MMA, DMA	HG-AAS		υπόγειο	Chatterjee, 1995
As(III), As(V)	HG-AAS		υπόγειο	Samanta, 1999
As inorg., As org.	HG-AAS		φυσικό, θάλασσας	Willie, 1996
As(III), As(V)	HG-AAS		πόσιμο	Nielsen, 1997
As(III), As(V), As(T)	HG-AAS		πηγαδιού	Schaumloffel, 1996
As(III), As(V)	Αναγωγή με Al σε NaOH, HG-AAS		φυσικό	Burguera, 1991

Είδη As	ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ	ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ $\mu\text{g ml}^{-1}$	ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	ΑΝΑΦΟΡΕΣ
As(III), As(V)	Απορρόφηση σε QMA ή μικροστήλη C18-SPE, HGAAS, HGAFS		εμφιαλομένο, πιστοποιημένο	Yalcin, 1998
As(III), As(V)	Κινολιν-8-όλ-θειικό οξύ/ ενεργή Al_2O_3 , HGAAS		θαλασσινό	Karthikeyan, 1999
As(III), As(V)	Συμπλοκοποίηση με HMDTC, HGAAS		φυσικό	Dapaah, 1997
As(III), As(V), MMA, DMA, As (T)	HGAAS		φυσικό	Burguera, 1998
As(III), As(V)	Συμπλοκοποίηση με DDTP/C-18 cilica gel, ETAAS		πιστοποιημένο, εμβολιασμένο νερό βρύσης	Pozebon, 1998
As(III), As(V), MMA, DMA	ETAAS		θαλασσινό, θερμοπηγών	Bermejo-Barrera, 1998
As(III), As(V)	ETAAS		βρύσης, υπόγειο, μεταλλικό, συνθετικό	Sperling, 1991
As(III), As(V), As(T)	non-dispersive AAS		ποταμού, βρύσης, μεταλλικό	Yin, 1996
As(III), As(V)	Συμπλοκοποίηση με APDC, ICPMS		φυσικό, πιστοποιημένο	Yan, 1998
As(III), As(V), MMA	IC-αποκλεισμού, HG-ICPMS		νερό αναφοράς	Taniguchi, 1999
As(III), As(V), MMA, DMA, AsB, AsC	CE, ICPMS		μεταλλικό	Van-Holderbeke, 1999

6.4.2 Φασματοσκοπία μάζας με πηγή διέγερσης επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ICP-MS

Ο συνδυασμός της υγρής χρωματογραφίας με ICPMS προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα λόγω της εξαιρετικά υψηλής ευαισθησίας, της πολύστοιχιακής ικανότητας και της ικανότητας μέτρησης ισοτοπικής αναλογίας, που δεν μπορεί να προσφέρει από μόνη της η μέθοδος της ICPMS. Έχει καταγραφεί ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών του συνδυασμού HPLC-ICPMS (Mattusch 1998, Guerin 2000, Saverwyns 1997, Moldovan 1998, Woller 1998, Saeki 2000) για αναλύσεις speciation αρσενικού αφού ο συγκεκριμένος συνδυασμός είναι το πιο αποτελεσματικό εργαλείο για αναλύσεις αρσενικού στα εργαστήρια.

Πολλές ομάδες έχουν χρησιμοποιήσει ICPMS για ανιχνεύσεις τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης, καταγράφοντας διάφορα επίπεδα επιτυχίας (Van Holderbeke 1999, Magnuson 1997, Prange 1999). Δύο σημαντικά προβλήματα είναι η διαφορά των όγκων των δειγμάτων μεταξύ των CE και ICPMS και δεύτερο η αναρρόφηση που δημιουργείται από την εκνέφωση. Για την λύση αυτών των προβλημάτων, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα interfaces μεταξύ των CE και ICPMS, τα οποία περιλαμβάνουν κάποιο τύπο άμεσου εκνεφωτή/εισαγωγέα. Αν και έχει επιτευχθεί κάποια πρόοδος, η παρεμπόδιση του υποστρώματος και η χαμηλή ευαισθησία, περιορίζει την συγκεκριμένη τεχνική σε δείγματα αναφοράς και απλά συστήματα. Η χρήση της HPLC-ICPMS επίσης επιτρέπει την ταυτόχρονη ανάλυση speciation του αρσενικού και άλλων σχετικών στοιχείων (Le 1998, Larsen 1998, Martinez-Bravo 2001).

6.4.3 Γένεση υδριδίων (HG) με φασματομετρία

Η γένεση υδριδίων είναι μια διαδικασία παραγωγοποίησης η οποία παράγει πτητικά υδρίδια και περιλαμβάνει χημική επεξεργασία του δείγματος με αναγωγικά αντιδραστήρια, κυρίως βοροϋδρίδιο του νατρίου. Αν και η παραγωγή AsH_3 από $NaBH_4$ είναι ο συνηθισμένος τρόπος για προσδιορισμό με ατομική φασματομετρία, σε μερικές περιπτώσεις έχουν προταθεί εναλλακτικές διαδικασίες, όπως η χρήση KI (Nielsen 1997) ή ηλεκτροχημικών συστημάτων (Schaumloffel 1996). Παραδείγματος χάριν, έχει περιγραφεί ένα σύστημα flow-injection με ηλεκτροχημικό σχηματισμό υδριδίου και φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) για ανίχνευση $As(III)$ και $As(V)$ στο νερό πηγαδιών (Schaumloffel & Neidhart 1996). Τα όρια ανίχνευσης ήταν $0,4$ και $0,5 \text{ ng ml}^{-1}$ για το $As(III)$ και το συνολικό ανόργανο αρσενικό, αντίστοιχα. Μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση (Burguera et al. 1991) είναι βασισμένη στην εκλεκτική παραγωγή της αρσίνης, AsH_3 από $As(III)$ με την αντίδραση Fleitman χρησιμοποιώντας Al μέσα σε NaOH. Η μέθοδος είναι κατάλληλη να χρησιμοποιηθεί on-line για άμεσο προσδιορισμό $As(III)$ και για προσδιορισμό $As(V)$ μετά από on-line αναγωγή με KI. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της εναλλακτικής διαδικασίας είναι το χαμηλό κόστος και τα σταθερά και εύκολα αποθηκευόμενα αντιδραστήρια, σε αντίθεση με την κλασική χρήση βοροϋδριδίου του νατρίου.

Η HG τεχνική έχει βρει εφαρμογή στην ανίχνευση ιχνών αρσενικού σε δείγματα συνδυαζόμενη με την ατομική απορρόφηση (HGAAS: Torralba 1994, Chatterjee 1995, Samanta 1999, Willie 1996, Nielsen 1997, Schaumlöffel 1996, Burguera 1991, Yalcin 1998, Karthikeyan 1999, Dapaah 1997, Burguera 1998), ατομική εκπομπή, ατομική φθορισμομετρία και την φασματοσκοπία μάζας (MS). Αυξάνει την ευαισθησία δέκα έως εκατό φορές, χρησιμοποιώντας διαδικασία εκνέφωσης του υγρού δείγματος. Επίσης, με την μέθοδο HG, είναι δυνατό όλα τα είδη του αρσενικού που αναλύονται, να ξεχωρίσουν από περίπου όλα τα άλλα υλικά του δείγματος (παρεμποδίσσεις). Μόνο τα αέρια υδρίδια εισάγονται στον ανιχνευτή και το υπόστρωμα του δείγματος παραμένει στα υγρά απόβλητα. Έτσι οι φασματικές και οι χημικές παρεμποδίσσεις που υπάρχουν στα άλλα συστήματα, εξαλείφονται εντελώς.

Πολλές οργανικές ενώσεις του αρσενικού δεν σχηματίζουν πτητικά υδρίδια με το βοριοϋδρίδιο του νατρίου. Διάφορες μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για την μετατροπή τους σε μορφές υδριδίων. Με οξείδωση με μικροκύματα (Le 1992, Le 1993, Lambie 1996, Tsalev 1992) και με UV φωτο-οξείδωση (Howard 1993, Tsalev 1998, Zhang 1996, Atallah 1991) με υπερθειϊκό κάλιο και NaOH έχει επιτευχθεί η μετατροπή των AsB, AsC, Me₄As⁺, αρσενοσακχάρων και αρυλοαρσενικών σε μορφές υδριδίων.

Η HG έχει χρησιμοποιηθεί σαν εισαγωγέας δείγματος μεταξύ των HPLC και AAS (Zhang 1998, Suner 2001, Tsalev 1998, 2000, Raessler 2000, Munoz 1999). Εξαιτίας της δραστηριότητας και της γρήγορης αντίδρασης, υπήρχε μικρή διεύρυνση της ζώνης μετά την στήλη. Χρησιμοποιώντας HPLC-HGAAS τα όρια ανίχνευσης για το As(III), As(V), MMA(V), και DMA(V) ήταν στο επίπεδο των $\mu\text{g l}^{-1}$ (Le 1997, Howard 1993, Tsalev 1998, 2000, Le, 1994)

Τα όρια ανίχνευσης βελτιώθηκαν με την χρησιμοποίηση της φασματοσκοπίας ατομικού φθορισμού. Ένα από τα πιο ελκυστικά χαρακτηριστικά της φθορισμομετρίας είναι η πολύ υψηλή ευαισθησία. Ενώ με τεχνικές μοριακής φθορισμομετρίας έχει επιτευχθεί το μονομοριακό όριο ανίχνευσης, το ίδιο ήταν αδύνατο να επιτευχθεί με την συμβατική ατομική φθορισμομετρία η οποία βασίζεται στην εισαγωγή υγρού δείγματος. Αυτό αρχικά οφείλεται στις παρεμποδίσσεις οι οποίες υπάρχουν στην AFS όταν αναλύονται πραγματικά δείγματα. Τα κύρια προβλήματα είναι η μικρή σκέδαση και το σήμα υποβάθρου που οφείλονται στην μήτρα του δείγματος. Εντούτοις, χωρίζοντας τις αρσίνες από την μήτρα του δείγματος με την μέθοδο της γένεσης υδριδίων, μπορούν να λυθούν αυτά τα προβλήματα. Για τον λόγο ότι μόνο οι πτητικές αρσίνες εισάγονται στον ανιχνευτή και η μήτρα του δείγματος απομακρύνεται, οι φασματικές παρεμποδίσσεις που υπάρχουν στην ανίχνευση εξουδετερώνονται. Αυτό είναι ένα πλεονέκτημα της ανίχνευσης με AFS μιας και οι παρεμποδίσσεις αυτές ήταν προηγούμενα το κύριο πρόβλημα. Έτσι, απουσία της σκέδασης και του σήματος υποστρώματος από την μήτρα του δείγματος, το όριο ανίχνευσης

χρησιμοποιώντας την AFS μπορεί να βελτιωθεί εντυπωσιακά (Le 1996, Corns 1993, Featherstone 1998, Pacquette 2001).

Ο συνδυασμός της HPLC με την HGAFS πλεονεκτεί και από πλευράς διαχωρισμού, λόγω της HPLC, αλλά και από καλή εκλεκτικότητα και ευαισθησία λόγω χρησιμοποίησης της HGAFS. Τα όρια ανίχνευσης που έχουν επιτευχθεί για speciation ανάλυση αρσενικού είναι της τάξης των υπο-μικρογραμμάρων ανά λίτρο (Le και Lu 2000, Le 1998, Bohar, 2001). Τα όρια αυτά είναι συγκρίσιμα με αυτά που έχει φτάσει η τεχνική της HPLC-ICPMS χρησιμοποιώντας εκνεφωτή. Οι τεχνικές της HPLC-HGAFS έχουν εφαρμοστεί για την speciation ανάλυση αρσενικού σε διάφορα περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα (Le-Lu 2000, Vilano 2000, Le 2000, 1998, 1996, Featherstone 1998, Bohari 2001, Slejkovec 1998, Gomez-Ariza 1998, Mester 1996).

Ευρύτατα αποδεκτή διαδικασία για την ανάλυση του συνολικού αρσενικού, περιλαμβάνει την αναγωγή των ενώσεων του αρσενικού στην αέρια αρσίνη (AsH_3). Αυτό το αέριο στη συνέχεια είτε συμμετέχει σε μία θερμοχημική αντίδραση (Kellen και Jaselskis 1976) είτε αποσυντίθεται θερμικά για να δώσει το στοιχειώδες αρσενικό που προσδιορίζεται με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (Chu et al. 1972). Οι Howard και Arbab-Zavar (1980) έχουν αναπτύξει διαφορετικές φασματοσκοπικές μεθόδους για τον προσδιορισμό του $As(III)$ και του $As(V)$ χρησιμοποιώντας τον διαίθυλο διθειοκαρβαμιδικό άργυρο. Έχουν αναφερθεί επίσης φασματοσκοπικές μέθοδοι βασισμένες στο σχηματισμό του μπλε μολυβδαίνιου για το speciation αρσενικού (Bogdanova 1984, Matsubara et al. 1987, Nasu και Kan 1988, Tamari et al. 1989, Palanivelu et al. 1992). Οι Aggett και Aspell (1976) έχουν αναπτύξει μια μέθοδο για τον χωριστό προσδιορισμό του $As(III)$ σε σχέση με το ολικό As κατά την οποία πριν από την ανάλυση με ατομική φασματομετρία απορρόφησης γίνεται έλεγχος του pH ενός αναγωγικού διαλύματος τετραβορικού άλατος του νατρίου (III).

Μια από τις ευρύτατα χρησιμοποιημένες μεθόδους για το speciation αρσενικού λόγω της υψηλής ευαισθησίας της, του χαμηλού ορίου ανίχνευσής της και της υψηλής επιλεκτικότητας της είναι η παραγωγή υδριδίων του As και στη συνέχεια η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (Andreae 1977, Howard και Arbab-Zavar 1981, Aggett και Hayashi 1987, Aggett και Boyes 1989, Howard και Comber 1992). Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης συνεχούς ροής μέσω σχηματισμού (πηκτικών) υδριδίων έχει χρησιμοποιηθεί επίσης για το speciation αρσενικού στο νερό και τα ούρα, σε δείγματα τρίχας, και νυχιών (Chatterjee et al. 1995, Das et al. 1995). Υπάρχει επίσης ένας αριθμός δημοσιεύσεων στις οποίες για το speciation αρσενικού έχει χρησιμοποιηθεί φούρνος γραφίτη (Shaikh και Tallman 1978, Chakraborti et al. 1987, 1986, 1980, Chung et al. 1984). Οι Howard και Arbab-Zavar (1981) περιέγραψαν έναν μικροεπεξεργαστή βασισμένο σε φασματομετρία ατομικής απορρόφησης συνεχούς ροής μέσω σχηματισμού (πηκτικών) υδριδίων (FIAS) που δίνει ακριβή, γρήγορα και εύκολα αποτελέσματα.

Έχει επίσης αναπτυχθεί φασματομετρία ατομικής απορρόφησης μη-διασποράς για τα υδρίδια των στοιχείων. Σε σχέση με την συμβατική μέθοδο διασποράς AAS το σύστημα μη-διασποράς επιτρέπει τη λειτουργία με λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια (EDL) για αρσενικό με την υψηλή ευαισθησία και το χαμηλότερο όριο ανιχνευσιμότητας (Haraguchi et al. 1981). Μια μέθοδος που πρόσφατα έχει αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό ιχθών As (III) και συνολικού αρσενικού χρησιμοποιεί την L-κυστεΐνη ως αναγωγικό μέσο και συνδέει τη γένεση υδριδίων συνεχούς ροής με μια συσκευή AAS μη-διασποράς (Yin et al. 1996). Προσδιορισμός του αρσενικού έχει αναπτυχθεί επίσης με την τεχνική της φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής με πηγή διέγερσης συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES) και με όριο ανίχνευσης κάτω από 0,1 $\mu\text{g/l}$ (Pahlavanpour et al., 1980).

Με την τεχνική της γένεσης υδριδίων αυξάνεται η ευαισθησία και μειώνονται οι παρεμποδίσεις οπότε έχει επίσης χρησιμοποιηθεί στις HPLC-ICPAES (Rauret 1991, Rubio 1992, Gettar 2000, Do 2000), HPLC-ICPMS (Taniguchi 1999, Klaue 1999, Gallagher 1999) και CE-ICPMS (Magnuson, 1997). Τα όρια ανίχνευσης για τα είδη του αρσενικού χρησιμοποιώντας HPLC-HG-ICPMS είναι της τάξης των ng l^{-1} .

6.4.4 Φασματοσκοπία μάζας MS

Η αναγνώριση ενώσεων του αρσενικού έχει αναπτυχθεί από τις πληροφορίες που πήραμε με την βοήθεια της φασματοσκοπίας μαζών. Για τον χαρακτηρισμό αρσενόσακχάρων χρησιμοποιήθηκε FAB (fast atom bombardment) σε σειρά με φασματοσκοπία μάζας MS. (Pergantis- Francesconi 1997). Πιο πρόσφατα, ο συνδυασμός με ιονισμό με ηλεκτροσπρέυ (ES) – MS έχει επανειλημμένα αποδεικνύει ότι είναι μία καλή μέθοδος για speciation αρσενικού, είτε χρησιμοποιείται μόνη της, είτε σε συνδυασμό με HPLC (Cott 1997, 1996, Shibata 1989, Pergantis 1997, Inoue 1999, Florencio 1997, Pedersen 2000). Αντίθετα από τα ICPMS, ICPAES, AAS και AFS όπου το στοιχειακό αρσενικό μπορεί να ανιχνευθεί, η ES – MS μπορεί να δώσει πληροφορίες για το μόριο της ένωσης του αρσενικού. Εξαιτίας της ικανότητας της ES – MS να παρέχει πληροφορίες για την δομή του μορίου, πολλές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στον χαρακτηρισμό και αναγνώριση οργανοαρσενικών ενώσεων, όπως αρσενόσακχαρα και νέα είδη ενώσεων αρσενικού. (Cott 1996, McSheehy 2000, Mcsheehy 2001, Gallagher 2001,1999, Pergantis 2000, 1997, Madsen 2000).

Οι Cott και Larsen πρώτοι χρησιμοποίησαν την ES – MS θετικού ιόντος για ανίχνευση διμέθυλο-αρσενόσακχάρων σε συγκεντρώσεις ιχθών (Cott 1996). Έπειτα, ο Pergantis και η ομάδα του, ανέφεραν την ανίχνευση δέκα οργανοαρσενικών ενώσεων χρησιμοποιώντας HPLC συνδυαζόμενη με ES-MS-MS (Pergantis 1997). Η εκλεκτικότητα που επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας δύο MS σε σειρά επέτρεψε την διάκριση των αρσενικών που εκλούστηκαν στον ίδιο χρόνο από την στήλη. Η μέθοδος εφαρμόστηκε για

την ανάλυση ούρων σε πρότυπο υλικό αναφοράς στο οποίο ανιχνεύτηκε αρσеноβεταΐνη σε συγκέντρωση μικρογραμμαρίων ανά λίτρο.

6.4.5 Άλλες τεχνικές ανίχνευσης

Διάφορες ηλεκτροχημικές τεχνικές έχουν περιγραφεί για την speciation ανάλυση του αρσενικού. Βολταμετρικές τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του As(V) σε μέσο θεικού οξέος (Henze 1997). Το όριο ανίχνευσης ήταν 0,5 ng ml⁻¹. Λόγω της ποικίλης σύνθεσης του ηλεκτρολύτη, είναι δυνατή η διαφοροποίηση μεταξύ As(III) και As(V). Βολτάμετρο ανοδικού παλμού με όριο ανίχνευσης 0,2 ppb, έχει χρησιμοποιηθεί για τη διαφοροποίηση των αρσενικών από τις αρσενικές ενώσεις (Pretty et al. 1992, 1990). Η συνολική συγκέντρωση αρσενικού καθορίζεται με ανοδική βολταμετρία και αναγωγή του As(V) σε As(III) χρησιμοποιώντας SO₂ (Pretty et al. 1993).

Η κολομετρική μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό As(III) και συνολικού αρσενικού σε μολυσμένα δείγματα νερού κατόπιν αναγωγής του As(V) (Jurica 2000). Το όριο ανίχνευσης ήταν 0,2 ng ml⁻¹. Μία διάταξη ανοδικής βολταμετρίας που περιέχει μικροηλεκτρόδιο χρυσού έχει περιγραφεί (Feeney 2000) για την επιτόπια ανάλυση του αρσενικού στα υπόγεια νερά. Ο αισθητήρας με μια μοναδική χρυσή επιφάνεια είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος στο As(III). Το όριο ανίχνευσης για το As(III) μπορεί να φθάσει τα 0,05 ng ml⁻¹.

Ένα γενετικά κατασκευασμένο βακτηρίδιο που παράγει το ένζυμο β-γαλακτοξιδάση σε απάντηση του As(III) έχει εφαρμοστεί στην ανίχνευση αρσενικού (Scott 1997). Η δραστηριότητα αυτού του ενζύμου ελέγχθηκε ηλεκτροχημικά. Το βακτήριο αποκρίθηκε επιλεκτικά στο As(III) και σε μια μικρότερη έκταση στο As(V).

6.5 Προσδιορισμός του συνολικού αρσενικού

Από τη βιβλιογραφική έρευνα φαίνεται ότι πολλές από τις προαναφερθείσες τεχνικές χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του ολικού αρσενικού σε υδατικά δείγματα (πίνακας 6.2).

Σημαντική μέθοδος για τον προσδιορισμό του ολικού αρσενικού στα φυσικά νερά με φλόγα ιονισμού FI και HGAAS αποτελεί η on line ψυχρή παγίδευση της αρσίνης σε πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) (για διαχωρισμό) και στη συνέχεια θέρμανση με μικροκύματα. Ευρύτατα αποδεκτή διαδικασία για την ανάλυση του συνολικού αρσενικού περιλαμβάνει την αναγωγή των ενώσεων του αρσενικού στην αέρια αρσίνη (AsH₃). Αυτό το αέριο στη συνέχεια είτε συμμετέχει σε μία θερμοχημική αντίδραση (Kellen και Jaselskis 1976) είτε αποσυντίθεται θερμικά για να δώσει το στοιχειώδες αρσενικό που προσδιορίζεται με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (Chu et al 1972). Οι Aggett και Aspell (1976) έχουν αναπτύξει μια μέθοδο για τον χωριστό προσδιορισμό του As (III) σε σχέση με το ολικό

As κατά την οποία πριν από την ανάλυση με ατομική φασματομετρία απορρόφησης γίνεται έλεγχος του pH του αναγωγικού διαλύματος τετραβορικού άλατος του νατρίου (III). Μια μέθοδος που έχει αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό ιχθών As (III) και συνολικού αρσενικού χρησιμοποιεί την L-κυστεΐνη ως αναγωγικό μέσο και συνδέει τη FI-HG με μια συσκευή AAS μη-διασποράς (Yin et al. 1996). Ο Cabon προσδιορίζει το ολικό αρσενικό στο νερό της θάλασσας επίσης με FI-HG-AAS και όριο ανίχνευσης 2ng l^{-1} . Ενώ ο Blaine προσδιορίζει το ολικό αρσενικό (Blaine 2004) με τη χρήση HGAAS αφού πρώτα απομακρύνθηκαν τα κατιόντα των μετάλλων (Cu, Fe(III) και Cd) με κατιονταλλαγή (McCleskey 2003).

Για τον ίδιο προσδιορισμό ο Vνυκονίς χρησιμοποιεί ICPMS. Η συνολική συγκέντρωση αρσενικού καθορίζεται με ανοδική βολταμετρία και αναγωγή του As(V) σε As(III) με τη χρήση SO_2 (Pretty et al. 1993).

7.1 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ As ΑΠΟ ΤΟ ΝΕΡΟ

Για την απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό έχουν μελετηθεί και προταθεί μία σειρά μεθόδων όπως η οξειδωση [προκειμένου το As(III) που επικρατεί σε αφόρτιστες μορφές (σχήμα 6.1) για $\text{pH} < 9,2$, να μετατρέπεται σε As(V)], η πήξη σε συνδυασμό με το φιλτράρισμα, ρητίνες ιονταλλαγής, ενεργή αλουμίνα και μεμβράνες. Ο πίνακας που ακολουθεί (Johnston 2001) συνοψίζει μερικές από τις βασικές τεχνικές για την αφαίρεση αρσενικού, με αναφορά στην εμπειρία εφαρμογής τους σε διάφορους ερευνητικούς τομείς. Προσδιορίζονται επίσης οι ερευνητικές ανάγκες.



Η αποδοτικότητα αφαίρεσης αρσενικού ποικίλει ανάλογα με τις χημικές, γεωγραφικές, και οικονομικές συνθήκες της περιοχής. Λόγω των πολλών παραγόντων που μπορούν να έχουν επιπτώσεις στην ικανότητα αφαίρεσης αρσενικού (συμπεριλαμβανομένου της συγκέντρωσης του αρσενικού, του *speciation*, του pH και της παρουσίας άλλων διαλυτών ουσιών), οποιαδήποτε τεχνολογία πρέπει να έχει δοκιμαστεί σε πραγματικό νερό, πριν από την εφαρμογή των συστημάτων αφαίρεσης αρσενικού στο πεδίο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1: Μέθοδοι απομάκρυνσης του As από το νερό

Τεχνική	Ικανότητα απομάκρυνσης		Πειράματα
	As(III)	As(V)	
Πήξη με άλατα Fe	++	+++	Έχει εφαρμοστεί καλά σε κεντρικό επίπεδο, πιλοτικά σε επίπεδο κοινότητας και νοικοκυριού. Φωσφορικά και πυριτικά μειώνουν το κλάσμα του As που απομακρύνεται. Παράγει λάσπη υψηλής περιεκτικότητας σε As. Σχετικά οικονομική.
Πήξη με Al	-	+++	Έχει εφαρμοστεί σε κεντρικά επίπεδα και πιλοτικά σε επίπεδα νοικοκυριού. Φωσφορικά και πυριτικά ίσως μειώνουν το κλάσμα του As που απομακρύνεται. Βελτιστοποιείται σε σχετικά στενές διακυμάνσεις του pH. Σχετικά οικονομική.
Αποσκλήρυνση με Ca(OH) ₂	+	+++	Έχει εφαρμοστεί σε εργαστηριακά και πιλοτικά επίπεδα. Σε κεντρικά συστήματα σε συνδυασμό με αποσκλήρυνση νερού. Μειονεκτήματα οι ακραίες τιμές του pH και ο μεγάλος όγκος αποβλήτων. Σχετικά οικονομική αλλά ακριβότερη από την πήξη.
Ρητίνες ιονταλλαγής	-	+++	Έχει εφαρμοστεί πιλοτικά σε κεντρικό και επίπεδο νοικοκυριού κυρίως σε βιομηχανοποιούμενες χώρες. Παρεμπόδιση από θειικά και ολικά διαλυμένα στερεά. Υψηλή απορροφητική ευαισθησία. Νερό πλούσιο σε Fe και Mn πιθανά προεπεξεργάζεται για να αποφευχθεί το φράξιμο του μέσου. Μετρίως οικονομική. Παράγεται άλμη πλούσια σε As.
Ενεργή αλουμίνια	+ /+++	+++	Έχει εφαρμοστεί πιλοτικά σε επίπεδο κοινότητας και νοικοκυριού κυρίως σε βιομηχανοποιούμενες και αναπτυσσόμενες χώρες. Η απομάκρυνση των αρσενικών δεν είναι καλά κατανοητή και η ικανότητα απομάκρυνσης πολύ μικρότερη από τα αρσενικά. Παράγονται απόβλητα πλούσια σε As. Νερό πλούσιο σε Fe και Mn πιθανά προεπεξεργάζεται για να αποφευχθεί το φράξιμο του μέσου. Μετρίως οικονομική.
Μέθοδος μεμβρανών	- /+++	+++	Εφαρμόζεται σε εργαστηριακά πειράματα και βιομηχανοποιούμενες χώρες, Συνήθως γίνεται προεπεξεργασία. Σχετικά ακριβή κυρίως όταν εφαρμόζεται υψηλή πίεση.
Οξειδωση Fe-Mn	?	+ /+++ +++	Περιορισμένη εφαρμογή σε κεντρικά συστήματα, οριακά σε επίπεδο κοινότητας και νοικοκυριού. Οικονομική.
Πορώδες απορροφητικό μέσο	+ /+++	++/ +++	Εφαρμόζεται σε εργαστηριακά πειράματα σε βιομηχανοποιούμενες και αναπτυσσόμενες χώρες. Πρέπει να δοκιμαστεί σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες και στο πεδίο. Τα απλά μέσα είναι οικονομικά ενώ τα εξελιγμένα είναι σχετικά ακριβά.
Επί τόπου ακινητοποίηση	++	+++	Δεν υπάρχει αρκετή εμπειρία. Κύριο πλεονέκτημά τα απόβλητα που δεν είναι πλούσια σε As. Σχετικά οικονομική.

+++ : απομάκρυνση >90%

- : απομάκρυνση >30%

++ : απομάκρυνση >60-90%

? : ελλιπής πληροφόρηση

+ : απομάκρυνση >30-60%

8.1 ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Στις βιομηχανικές χώρες για την αντιμετώπιση του προβλήματος της μόλυνσης των υδάτινων πόρων με αρσενικό η προτιμημένη εναλλακτική λύση είναι η αντικατάσταση πηγής, όπου αυτό είναι δυνατόν. Εντούτοις, σε μερικές περιοχές, η αφαίρεση αρσενικού μπορεί να είναι μια πρακτικότερη, οικονομικά εφικτή στρατηγική, τουλάχιστον για τον βραχυπρόθεσμο εφοδιασμό με ασφαλές πόσιμο νερό. Το νερό των μολυσμένων πηγών που δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πόσιμο ή για μαγείρεμα είναι ακίνδυνο όμως για άλλους σκοπούς κατανάλωσης και δεν πρέπει να σφραγίζονται οι πηγές εκτός αν το ασφαλές νερό είναι διαθέσιμο στις ποσότητες που απαιτούνται για όλες τις χρήσεις.

Τα συμβατικά συστήματα για την παροχή πόσιμου νερού έχουν μελετηθεί και υπάρχει για αυτά πλούσια βιβλιογραφία. Τοπικά, χρειάζεται έρευνα προκειμένου να καθοριστούν οι υδάτινοι πόροι που είναι διαθέσιμοι.

Η κατάσταση είναι ελαφρώς διαφορετική σχετικά με τις μεθόδους αφαίρεσης αρσενικού. Μερικά συστήματα είναι αρκετά καλά δοκιμασμένα. Ειδικότερα η συμβατική πήξη είναι αυτή που αναφέρεται εκτενώς στη βιβλιογραφία. Η αφαίρεση αρσενικού υπό ποικίλες γεωχημικές συνθήκες έχει ερευνηθεί για τον προσδιορισμό της δόσης των πηκτικών ανάλογα την συγκέντρωση του αρσενικού, το pH, και την παρουσία ανταγωνιστικών ουσιών. Ενώ μερικές λεπτομέρειες, όπως οι μηχανισμοί της προσρόφησης των αρσενικών επάνω σε ένυδρο οξείδιο του σιδήρου HFO και τα αποτελέσματα του ανταγωνισμού από το φωσφορικό άλας, δεν είναι ακόμα ποσοτικά τεκμηριωμένα, αρκετά είναι γνωστά για τους μηχανισμούς αφαίρεσης αρσενικού μέσω της πήξης και τον σχεδιασμό αποτελεσματικών συστημάτων αφαίρεσης για την μείωση του τουλάχιστον κάτω από το επίπεδο των 50 µg/L.

Όσον αφορά τις πιο πρόσφατες μεθόδους, όπως οι μεμβράνες και διάφορα προσροφητικά μέσα, λιγότερα στοιχεία είναι γνωστά για τα αποτελέσματα της δόσης και του pH, και ακόμα λιγότερο για τα αποτελέσματα των ανταγωνιστικών διαλυτών ουσιών. Το παγκόσμιο ενδιαφέρον για τις βελτιωμένες μεθόδους αφαίρεσης αρσενικού έχει οδηγήσει σε πειραματισμούς, κατά τους οποίους δοκιμάζονται νέα προσροφητικά υλικά και οι υπάρχουσες τεχνολογίες συνδυάζονται για να παράγουν ουσιαστικά διαφορετικά συστήματα. Αυτά τα νέα συστήματα έχουν αξιολογηθεί μόνο από λίγους ερευνητές, κάτω από ένα στενό εύρος περιβαλλοντικών συνθηκών και για μικρές χρονικές περιόδους. Σε πολλές περιπτώσεις παρουσιάζεται πρόοδος στην αφαίρεση ιδιαίτερα των αρσενικών, αλλά οι μηχανισμοί δεν είναι ακόμα γνωστοί. Χρειάζεται περισσότερη έρευνα για να βρεθούν τεχνικές αποτελεσματικής αφαίρεσης του αρσενικού στις συνθήκες που επικρατούν στον 'πραγματικό κόσμο και για εκτεταμένες χρονικές περιόδους.

Ειδικά όσον αφορά την αφαίρεση αρσενικού στις αγροτικές περιοχές, πρέπει να γίνει περισσότερη έρευνα για την ασφαλή διαχείριση και διάθεση αποβλήτων πλούσιων σε αρσενικό. Τα πειράματα στις ΗΠΑ έχουν δείξει ότι η λάσπη των πηκτικών είναι γενικά

ασφαλής όταν διατίθεται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Εντούτοις τέτοιοι χώροι είναι συνήθως ανύπαρκτοι και τα στερεά απόβλητα καταλήγουν στους σωρούς των σκουπιδιών. Δεν έχει ερευνηθεί η σταθερότητα των αποβλήτων αρσενικού υπό τέτοιες περιβαλλοντικές συνθήκες. Χωρίς να έχει ερευνηθεί λεπτομερώς, έχει προταθεί ο απλός ενταφιασμός, η βιομεθυλίωση και η σταθεροποίηση των αποβλήτων σε τσιμέντο ή τούβλο.

Οι πολυάριθμες τεχνικές ερωτήσεις παραμένουν αναπάντητες. Εν τούτοις, με βάση την διαθέσιμη τεχνολογία, είναι δυνατό να σχεδιαστούν συστήματα αφαίρεσης αρσενικού που μπορούν να μειώσουν ακόμα και ιδιαίτερα μολυσμένα νερά χαμηλότερα από τα 50 µg/L. Οι εγκαταστάσεις αφαίρεσης αρσενικού σε διάφορες χώρες έχουν αποδείξει ότι μπορούν να είναι αποτελεσματικές κάτω από ένα ευρύ φάσμα περιβαλλοντικών και οικονομικών συνθηκών. Εντούτοις, η μεγάλη πλειοψηφία των ανθρώπων που εκτίθενται στο αρσενικό από το πόσιμο νερό ζει σε αγροτικές, γενικά φτωχές περιοχές, όπου η αφαίρεση αρσενικού δεν είναι εφαρμόσιμη. Οι επεμβάσεις που έχουν στόχο την ελάττωση του αρσενικού σε αυτές τις περιοχές μπορεί να είναι η αντικατάσταση της πηγής, η απομάκρυνση του αρσενικού, ή ένας συνδυασμός και των δύο.

Η εμπειρία για τον μετριασμό αρσενικού παραμένει λιγοστή, και περιορίζεται σε πολύ λίγες πειραματικές μελέτες που εξαρτώνται σημαντικά από τον χορηγό τους. Συνεπώς, υπάρχει μεγάλη ανάγκη για την έρευνα των διαδικασιών και τον καθορισμό των αποτελεσματικών τεχνικών (συμβατικής παροχής νερού και αφαίρεσης αρσενικού) που μπορούν να εφαρμοστούν για την ελάττωση των επιπέδων του αρσενικού σε αγροτικές περιοχές. Η διαθέσιμη εμπειρία (αν και περιορισμένη) δείχνει ότι είναι πολύ αποτελεσματικότερη η πρακτική αλλαγής χρήσης του επιβαρημένου με αρσενικό νερού, από την πρακτική εκείνη που καταργεί τελείως μια συγκεκριμένη πηγή. Οι επηρεασθείσες κοινότητες είναι συχνά ανυποψίαστες τόσο για την απειλή που εκτίθενται από το αρσενικό στο νερό τους όσο και για την ύπαρξη πηγών νερού απαλλαγμένων από αρσενικό. Μέχρι οι χρήστες να καταλάβουν το πρόβλημα της μόλυνσης από το αρσενικό και τις συνέπειες του στην υγεία τους και να αποκτήσουν αξιόπιστες πληροφορίες για τις διαθέσιμες εναλλακτικές λύσεις, θα είναι απρόθυμοι και ανίκανοι να κάνουν μια επιλογή για να αλλάξουν τα σχέδια χρήσης. Οι μεγαλύτερες προκλήσεις βρίσκονται στην προσαρμογή των τεχνολογιών απομάκρυνσης του αρσενικού για την εφαρμογή στις φτωχές, αγροτικές περιοχές και τη διευκόλυνση εκείνων των κοινοτήτων να επιλέξουν πηγές πόσιμου νερού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abrahams P. (1983) Distribution, dispersion and agricultural significance of metals in soils on the mining regions of southwest England. Ph.D. thesis, University of London.
- Abrahams P. and Thornton I. (1987) Distribution and extent of land contaminated by arsenic and associated metals in mining regions of southwest England. *Trans.Instrn. Min. Metall. (Sect. B: Appli. Earth Sci.)*, The Institute of Mining and Metallurgy 96, 131, 138.
- Ackely K.L., C. B'Hymer, K.L. Sutton, J.A. Caruso, J. (1999)*Anal. At. Spectrom.* 14, 845.
- Aggett J. and Boyes G. (1989) Investigation of the contribution of metal ion enhancement of the rate of hydrolysis of sodium tetraborate to interferences in the determination of As(III) by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analyst* 114, 1159±1161.
- Aggett,J.,Kriegman,M.R.,(1987).Preservation of arsenic(III)and arsenic(V)in samples of sediment interstitial water.*Analyst* 112,153 .157.
- Aggett J. and Hayashi Y. (1987) Observation on the interference by copper (II), cobalt (II) and nickel (II) on the determination of arsenic by arsine generation atomic absorption spectrometry. *Analyst* 112, 277±282.
- Aggett J. and Kadwani R. (1983) Anion exchange method for speciation of arsenic and its application to some environmental analyses. *Analyst* 108, 1495±1499.
- Aggett J. and Aspell A. C. (1976) Determination of arsenic(III) and total arsenic by the silver diethyldithio carbamate method. *Analyst* 101, 912±913.
- Ahmann,D.,Roberts,A.L.,Krumholz,L.R.,Morel,F.M.M., 1994.Microbe grows by reducing arsenic.*Nature* 371,750.
- Al-Sibaa, A.A., Fogg, A.G., 1973. Stability of dilute standard solutions of antimony, arsenic, iron and rhenium used in colorimetry. *Analyst* 98, 732 .738
- Andreae, M.O., 1980. Arsenic in rain and the atmospheric mass balance of arsenic. *J. Geophys Res.* 85, 4512 .4518.
- Andreae, M.O., Byrd, T.J., Froelich, O.N., 1983. Arsenic, antimony, germanium and tin in the Tejo estuary, Portugal: modelling of a polluted estuary. *Environ. Sci. Technol.* 17, 731 .737.
- Andreae, M.O., Andreae, T.W., 1989. Dissolved arsenic species in the Schelde estuary and watershed, Belgium. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 29, 421 .433.
- Andreae M. O. (1977) Determination of arsenic species in natural waters. *Anal. Chem.* 49, 820±823.
- Aposhian H.V, *Rev. Biochem. Toxicol.* 10 (1989) 265.
- Aposhian H.V., B. Zheng, M.M. Aposhian, X.C. Le, M.E. Cebrian, W.R. Cullen, R.A. Zakharyan, M. Ma, R.C. Dart, Z. Cheng, P. Andrewes, L. Yip, G.F. O'Malley, R.M. Maiorino, W.V. Voorhies, S.M. Healy, (2000) A. Titcomb, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 165, 74.

- Aposhian H.V, E.S. Gurzau, X.C. Le, A. Gurzau, S.M. Healy, X. Lu, M. Ma, L. Yip, R.A. Zakharyan, R.M. Maiorino, R.C. Dart, M.G. Tircus, D. Gonzalez-Ramirez, D.L. Morgam, D. Avram, M.M. Aposhian, *Chem. Res. Toxicol.* 13 (2000) 693.
- Astolfi E., Maccagno A., Fernandez J. C. G., Vaccara R. and Stimola R. (1981) Relation between arsenic in drinking water and skin cancer. *Biological Trace Element Research* 3, 133,143.
- Atallah R.H., D.A. Kalman, (1991) *Talanta* 38, 167.
- Azcue, J.M., Murdoch, A., Rosa, F., Hall, G.E.M., 1994 Effects of abandoned gold mine tailings on the arsenic concentrations in water and sediments of Jack of Clubs Lake, BC. *Environ. Technol.* 15, 669-678.
- Azcue J.M., Murdoch, A., Rosa, F., Hall G.E.M., Jackson T.A., Reynoldson T., 1995. Trace elements in water, sediments, porewater and biota polluted by tailings from an abandoned gold mine in British Columbia, Canada. *J. Geochem. Explor.* 52, 25-34.
- Azcue J.M., Nriagu, J.O., 1995. Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario. *J. Geochem. Explor.* 52, 81-89.
- Ball, J.W., Nordstrom, D.K., Jenne, E.A., Vivit, D.V., 1998. Chemical analyses of hot springs, pools, geysers, and surface waters from Yellowstone National Park, Wyoming, and vicinity, 1974-1975. *US Geol. Surv. Open-File Report* 98-182.
- Ball, J.W., Nordstrom, D.K., McCleskey, R.B., Schoonen, M.A.A., Xu, Y., 2001. Water-chemistry and on-site sulfur speciation data for selected springs in Yellowstone National Park, Wyoming, 1996-1998. *US Geol. Surv. Open-File Report* 01-49.
- Ball, J.W., McCleskey, R.B., Nordstrom, D.K., Holloway, J.M., Verplanck, P.L., 2002. Water chemistry data for selected springs, geysers, and streams in Yellowstone National Park, Wyoming, 1999-2000. *US Geol. Surv. Open-File Report* 02-382.
- Ballin U., Kruse R. and Ruessel H. A. (1994) Determination of total arsenic and speciation of arseno-betaine in marine fish by means of reaction \pm headspace gas chromatography utilising flame ionisation detection and element specific spectrophotometric determination. *Fresenius J. Anal. Chem.* 350, 54 \pm 61.
- Barbaris, B., Betterton, E.A., 1996. Initial snow chemistry survey of the Mogollon Rim in Arizona. *Atmos. Environ.* 30, 3093-3103.
- Batley, G.E., 1989. Collection, preparation, and storage of samples for speciation analysis. In: Batley, G.E. (Ed.), *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems*. CRC Press, Boca Raton, pp. 1-24.
- BDH (1988) *Ion Exchange Resins*, 6th ed. BDH Ltd.

- Beauchemin D., M.E. Bednas, S.S. Berman, J.W. McLaren, I.W.M. Siu, R.E. Sturgeon, (1988) *Anal. Chem.* 60-2209.
- Beauchemin D., Siu K. W. M., McLaren J. W. and Berman S. A. (1989) Determination of arsenic species by high performance liquid chromatography-induced coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 4, 285 ± 289.
- Beckermann D. (1982) Determination of monomethyl arsenic acid and dimethyl arsenic acid [hydroxy dimethylarsine oxide] by derivatisation with thioglycolic acid methyl ester [methyl mercaptoacetate] and gas liquid chromatographic separation. *Anal. Chim. Acta.* 135, 77 ± 84.
- Bednar, A.J., Garbarino, J.R., Ranville, J.F., Wildeman, T.R., 2002. Preserving the distribution of inorganic arsenic species in groundwater and acid mine drainage samples. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2213-2218.
- Belton J.C., N.C. Benson, M.L. Hanna, R.T. Taylor, (1985) *J. Environ. Sci. Health* 20A, 37.
- Belzile, N., Tessier, A., 1990. Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 103-109.
- BGS and DPHE, 2001
- B'hymer C., K.L. Sutton, J.A. Caruso, (1998) *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 855.
- Bogdanova V. I. (1984) Choice of optimal conditions for the determination of arsenic in the form of molybdenum blue. *Microchim Acta* 11, 317 ± 330.
- Bohari Y., A. Astruc, M. Astruc, J. Cloud, (2001) *J. Anal. At. Spectrom.* 16, 774.
- Borho, M., Wilderer, P., 1997. A reliable method for preservation and determination of arsenic(III) concentrations in ground water and water works samples. *Aqua* 46, 138-143.
- Borgono J. M. and Greiber R. (1971) *Trace Substances in Environmental Health*. Vol. 5, pp. 1, 225.
- Borgono J. M. and Greiber R. (1972) Epidemiological study of arsenicism in the city of Antofagasta. In *Trace Substances in Environmental Health*, ed. D. D. Hemphill, pp. 13-24. University of Missouri.
- Braman R.S, C.C. Foreback, (1973) *Science* 182
- Brookins, D.G., 1988. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin.
- Burguera J.L., M. Burguera, C. Rivas, P. Carrero, (1998) *Talanta* 45, 531.
- Burguera M., J.L. Burguera, M.R. Brunetto, M. de la Guardia, A. Salvador, (1991) *Anal. Chim. Acta* 261, 105.
- Butts W. C. and Rainey W. T. (1971) Gas chromatography and mass spectrometry of the trimethylsilyl derivatives of inorganic ions. *Anal. Chem.* 43, 538 ± 545.
- Capelo J.L., I. Lavilla, C. Bendicho, (2001) *Anal. Chem.* 73, 3732.

Careres, L., Gruttner, E., Contreras, R., 1992. Water recycling in arid regions .Chilean case. *Ambio* 21, 138-144.

Carrero P., A. Malave, J. Luis Burguera, M. Burguera, C. Rondon, (2001) *Anal. Chim. Acta* 438, 195.

Casiot C., M.C.B. Alonso, J. Boisson, O.F.X. Donard, M. Potin-Gautier, (1998) *Analyst* 123-2887.

Cebrian M. E., Albores A., Aguilar M. and Blakely E. (1983) Chronic arsenic poisoning in the North of Mexico. *Human Toxicol.* 23, 121-133.

Cebrian M.E., W.R. Cullen, R.A. Zakharyan, M. Ma, R.C. Dart, Z. Cheng, P. Andrewes, L. Yip, G.F. O'Malley, R.M. Maiorino, W.V. Voorhies, S.M. Healy, A. Titcomb, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 165 (2000) 74.

Chapin, R.M., 1914. The reduction of arsenic acid to arsenious acid by thiosulfuric acid. *J. Agr. Res.* 1, 515-517.

Chakraborty, (1999) *Microchim. J.* 62, 174.

Chakraborti D., Adams F. and Irgolic K. J. (1986) Compound specific determination of arsenite at sub nanogram concentrations in fresh water and sea water. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 323, 340±342.

Chakraborti D., Adams F., Vanmol W. and Irgolic K. J. (1987) Determination of trace metal in natural waters at nanogram levels by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction with sodium diethyldithio carbamate. *Anal. Chim. Acta.* 196, 23±31.

Chakraborti D., de Jonghe W. and Adams F. (1980) Determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry with a graphite furnace. II. Determination of arsenic (III) and arsenic (V) after extraction. *Anal. Chim. Acta.* 119, 331±340.

Chung C. H., Iwamoto E., Yamamoto M. and Yamamoto Y. (1984) Selective determination of Arsenic(III,V), antimony(III,V), selenium(IV,VI) and tellurium(IV,VI) by extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta* 39B, 459±466.

Chatterjee A. (1994) Ground Water Arsenic Contamination in Residential Area and Surroundings of P.N. Mitra Lane, Behala, Calcutta, due to Industrial Effluent Discharge. Ph.D. thesis, Jadavpur University, Calcutta, India.

Chatterjee A., D. Das, B.K. Mandal, T. Toy Chowdhury, G. Samanta, D. Chakraborti, (1995) *Analyst* 120, 643.

Chausseau M., C. Roussel, N. Gilon, J.M. Mermet, *Fresenius* (2000) *J. Anal. Chem.* 366, 476.

Chem C. J., Kuo T. L. and Wu M. M. (1988) Arsenic and cancers. *The Lancet* 1, 415-416

Chen S.L., S.R. Dzeng, M.H. Yang, K.H. Chiu, G.M. Shieh, C.M. Wai, (1994) *Environ. Sci. Technol.* 28, 877.

- Cherry, J.A., Shaikh, A.U., Tallman, D.E., Nicholson, R.V., (1979). Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. *J. Hydrol* 43, 373-392.
- Chu R. C., Barron G. P. and Baumgardner P. A. W. (1972) Arsenic determination at submicrogram levels by arsine evolution and flameless atomic absorption spectrometric technique. *Anal. Chem.* 44, 1476±1479.
- Chung C. H., Iwamoto E., Yamamoto M. and Yamamoto Y. (1984) Selective determination of Arsenic(III,V), antimony(III,V), selenium(IV,VI) and tellurium(IV,VI) by extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta* 39B, 459±466.
- Colbourne P., Alloway B. J. and Thornton I. (1975) Arsenic and heavy metals in soils associated with regional geochemical anomalies in south-west England. *Sci. Total Env.* 4, 359, 363.
- Corns W.T., P.B. Stockwell, L. Ebdon, S.J. Hill, J. (1993) *Anal. At. Spectrom.* 8, 71.
- Corr J.J., (1997) *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 537.
- Costa-Fernandez J.M, N.B. Bings, A.M. Leach, G.M. Hieftje, (2000) *J. Anal. At. Spectrom.* 15-1063.
- Crecelius, E.A., 1975. The geochemical cycle of arsenic in Lake Washington and its relation to other elements. *Limnol. Oceanog.* 20, 441-451.
- Csanady M. and Straub I. (1995) Health damage due to pollution in Hungary. In *Proceedings of the Rome Symposium, September, 1994, IAHS Publ. No. 233*, pp. 1-11.
- Cullen, W.R., Reimer, K.J., 1989. Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* 89, 713-764.
- Daniels, M., 1962. Photochemically-induced oxidation of arsenite: evidence for the existence of arsenic(IV). *J. Phys. Chem.* 66, 1473-1475.
- Dapaah A.R.K., A. Ayame, (1997) *Anal. Sci.* 13, 405.
- Das D. (1995) Arsenic species along with other metal/metalloid present and responsible for arsenic episode in ground water of West Bengal and a cheap technique to remove arsenic, thus making the ground water suitable for drinking and cooking. Ph.D. thesis, Jadavpur University, Calcutta, India.
- Das D., Chatterjee A., Mandal B. K., Samanta G., Chakroborty D. and Chanda B. (1995) Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part 2. Arsenic concentration in drinking water, hair, nails, urine, skin-scales and liver tissues (biopsy) of the affected people. *Analyst* 120, 917-924.
- Das D., Chatterjee A., Samanta G., Mandal B. K., Chowdhury T. R., Chowdhury P. P., Chanda C., Basu G., Lodh D., Nandi S., Chakroborty T., Mandal S., Bhattacharya S. M. and Chakroborty D. (1994) Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. *Analyst* 119, 168N-170N.

Del Razo L.M., M. Styblo, W.R. Cullen, D.J. Thomas, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 174 (2001) 283.

Demesmay C., Olle M. and Porthault M. (1994) Arsenic speciation by coupling high performance liquid chromatography with induced coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 348, 205 ± 210.

Dixon H.B.F., *Adv. Inorg. Chem.* 44 (1997) 191.

Do B., S. Robinet, D. Pradeau, F. Guyon, J. (2001) *Chromatogr. A* 918-87.

Done A. K. and Peart A. J. (1971) Acute toxicities of arsenical herbicides. *Clin. Toxicol.* 4, 343-355.

Driehaus, W., Seith, R., Jekel, M., 1995. Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment. *Water Res.* 29, 297-305.

Durum, W.H., Hem, J.D., Heidel, S.G., 1971. Reconnaissance of Selected Minor Elements in Surface Waters of the United States, October 1970. *US Geol. Surv. Circ.* 643.

Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. *Surface Complexation Modelling-Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley, New York.

Ebdon L., S. Hill, R.W. Ward, (1987) (a) *Analyst* 111, 1113

Ebdon L., S. Hill, R.W. Ward, (1987) (b) *Analyst* 1, 121.

Ebdon L., Steve H., Walton A. P. and Ward R. W. (1988) Coupled chromatography atomic spectrometry for arsenic speciation—a comparative study. *Analyst* 113, 1159 ± 1165.

Eckhoff M. A., McCarthy J. P. and Caruso J. A. (1982) Sequential slow scanning monochromator as a plasma emission chromatographic detector for determination of volatile hydrides. *Anal. Chem.* 54, 165 ± 168.

Edmunds, W.M., Cook, J.M., Kinniburgh, D.G., Miles, D.L., Traub, J.M., 1989. Trace-element Occurrence in British Groundwaters. *Res. Report SD/89/3*, British Geological Survey, Keyworth.

Elder J., T.T. Davies, Draft drinking water criteria, Document on Arsenic, U.S. EPA, Under EPA Contract No. 68-C8-0033, Washington DC, 20460, VIII-4, 1993, p. 1.

Emett, M.T., Khoe, G.H., 2001. Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions. *Water Res.* 35, 649-656.

Esser K. B., Bockheim H. and Helmke P. A. (1991a) Trace element distribution in soils formed in the Indiana dunes, USA. *Soil Sci.* 152, 340-350.

Esser K. B., Helmke P. A. and Bockheim H. (1991b) Trace element contamination of soils in the Indiana dunes. *J. Environ. Qual.* 20, 492-496.

- Esser K. B. (1996) Reference concentrations for heavy metals in mineral soils, oats, and orchard grass (*Dactylis glomerata*) from three agricultural regions in Norway. *Water, Air, and Soil Pollution* 89, 375±397.
- Fairchild E. J., Lewis R. J. and Tatken R. L. (1977) Registry of toxic effects of clinical substances, Cincinnati, Ohio.
- Falk K., H. Emons, (2000) *J. Anal. At. Spectrom.* 15- 643.
- Featherstone A.M., E.C.V. Butler, B.V. O'Grady, P. Michel, J. (1998) *Anal. At. Spectrom.* 13, 1355.
- Feeney R., S.P. Kounaves, *Anal. Chem.* 72 (2000) 2222.
- Feldmann J., K. John, P. Pengprecha, *Fresenius' J. (2000) Anal. Chem.* 368,116.
- Ferguson J. F. and Gavis J. (1972) A review of the arsenic cycle in natural water. *Water Res.* 6, 1259-1274.
- Florence T. M. (1982) The speciation of trace elements in waters. *Talanta* 29, 345±369.
- Florence T. M. (1986) Electrochemical approaches to trace element speciation in waters. *Analyst* 111, 489±505.
- Florencio M.H., M.F. Duarte, A.M.M. De Bettencourt, M.L. Gomes, L.F. Vilas, *Rapid Commun. (1997) Mass Spec-trom.* 11, 469.
- Forbes, G.S., Estil, H.W., Walker, O.J., 1922. Induction periods in reactions between thiosulfate and arsenite or arsenate: A useful clock reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 44, 97 .102.
- Francesconi K.A., P. Micks, R.A. Stockton, K.J. Irgolic, *Chemosphere* 14 (1995) 1443.
- Freeman, M.C., Aggett, J., O'Brien, G., 1986. Microbial transformations of arsenic in Lake Ohakuri, New Zealand. *Water Res.* 20, 283 .294.
- Gallagher P.A., X. Wei, J.A. Shoemaker, C.A. Brock-hoff, J.T. Creed, (1999) *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1829.
- Gallagher P.A., J.A. Shoemaker, X. Wei, C.A. Brock-hoff, Schwegel, J.T. Creed, (2001) *Fresenius' J. Anal. Chem.* 369, 71.
- Gallagher, P.A., Schwegel, C.A., Wei, X., Creed, J.T., (2001). Speciation and preservation of inorganic arsenic in drinking water sources using EDTA with IC separation and ICP-MS detection. *J. Environ. Monit.* 3, 371 .376.
- Garbarino, J.R., Bednar, A.J., Burkhardt, M.R., 2002. Methods of analysis by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory .arsenic speciation in natural water samples using laboratory and field methods. *US Geol Surv. Water-Resour. Investig. Report* 02-4144.
- Geiszinger A., W. Goessler, D. Kuehnelt, K.A. Francesconi, W. Kosmus, (1998) *Environ. Sci. Technol.* 32-2238.

- Gelova, G.A., 1977. Hydrogeochemistry of Ore Elements. Nedra, Moscow.
- Gihring, T.M., Druschel, G.K., McCleskey, R.B., Hamers, R.J., Banfield, J.F., 2001. Rapid arsenite oxidation by *Thermus aquaticus* and *Thermus thermophilus*: field and laboratory investigations. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3857-3862.
- Ginsburg J.M., W.D. Lotspeich, *Am. J. Physiol.* 205 (1963) 707.
- Gil E.P., P. Ostapczuk, H. Emons, (1999) *Anal. Chim. Acta* 389-9.
- Gmelins, L., 1908. As, Sb written by Fritz Ephraim. In: Ephraim, F. (Ed.), *Gmelin-Kraut's handbuch der anorganischen chemie, Band III, Abteilung 2*. Carl Winter's Universitätsbuchhandlung, Heidelberg, p.455.
- Gmelins, L., 1952. Arsenic. In: *Gmelin-Kraut's handbuch der anorganischen chemie*. Systemnummer 17. Verlag Chemie, Weinheim.
- Goldberg E. D. (1954) Chemical scavengers of the sea. *J. Geol.* 62, 249±265.
- Goldsmith J. R., Deane M., Thom J. and Gentry G. (1972) Evaluation of health implications of elevated arsenic in well waters. *Water Res.* 6, 1133±1136.
- Gomez-Ariza J.L., D. Sanchez-Rodas, R. Beltran, W. Corns, P. Stockwell, (1998) *Appl. Organomet. Chem.* 12, 439.
- Gong Z., X. Lu, W.R. Cullen, X.C. Le, *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001) 1409.
- Guerin T., A. Astruc, M. Astruc, 1999 *Talanta* 50, 1.
- Guerin T., N. Molenat, A. Astruc, R. Pinel, (2000) *Appl. Organomet. Chem.* 14, 401.
- Haddad P. R. and Alexander P. W. (1985) Application of indirect potentiometry detection with a metallic copper electrode to ion chromatography of transition metal ions. *J. Chromatogr.* 324, 319±332.
- Haddad P.R., P.E. Jackson, *Ion Chromatography Principles and Applications*, Elsevier Science, New York, 1990, p. 195.
- Hagege A., Niemczyk S. and Leroy M. J. F. (1995) Separation of selenium compounds using HPLC-ICP/AES. *Analysis* 23, 476±481.
- Hakala E. and Pyy L. (1992) Selective determination of toxicologically important species in urine by high performance liquid chromatography-hydride generation atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 7, 191±196.
- Hall, G.E.M., Pelchat, J.C., Gauthier, G., 1999. Stability of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) in water samples. *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 205-213.
- Hansen S. H., Larsen E. H., Pritzl G. and Cornett C. (1992) Separation of seven arsenic compounds by high performance liquid chromatography with online detection by hydrogen

argon flame atomic absorption spectrometry and induced coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 7, 629 ± 634.

Haraguchi H., Takahashi J., Tanabe K. and Fuwa K.(1981) Noval instrumentation of non-dispersive vacuum ultra violet atomic absorption spectrophotometer for mercury. *Spectrochim Acta Part B* 36, 719 ± 723.

Harrison R. M. and Rapsomanikis S. (1989) *Environmental Analysis using Chromatography Interfaced with Atomic Spectrometry.* Ellis Horwood, pp. 1 ± 370.

Haswell S. J., O'Neill P. and Bancroft C. C. (1985) Arsenic speciation in soil-pore water from mineralized and unmineralized areas of South-West England. *Talanta* 32, 69 ± 72.

Heitkemper D., Creed J., Caruso J. and Fricke F. L.(1989) Speciation of arsenic in urine using high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *J. Anal. At. Spectrom.* 4, 279 ± 284.

Hemmings M. J. and Jones E. A. (1991) The speciation of arsenic (V) and arsenic (III) by ion exchange chromatography in solutions containing iron and sulphuric acid. *Talanta* 38, 151 ± 156.

Henze G., W. Wagner, S. Sander, (1997) *Fresenius' J. Anal.Chem.* 358, 741.

Holmquist I. (1951) Occupational arsenical dermatitis, a study among employees at a copper ore smelting work including investigations of skin reactions to contact with arsenic compounds. *Acta Derm. Venereol.* 31, 1-214.

Hoover T. B. and Yager G. D. (1984) Determination of trace anions in waters by multidimensional ion chromatography. *Anal. Chem.* 56, 221 ± 225.

Hotta N. (1989) Clinical aspects of chronic arsenic poisoning due to environmental and occupational pollution in and around a small refining spot. *Jpn. J. Const. Med.* 53, 49-59.

Howard A.G., L.E. Hunt, (1993) *Anal. Chem.* 65, 2995.

Howard A. G. and Arbab-Zavar M. H. (1980) Sequential spectrophotometric determination of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) species. *Analyst* 105, 338 ± 343.

Howard A. G. and Arbab-Zavar M. H. (1981) Determination of inorganic arsenic (III), arsenic (V), mono-methyl arsenic and dimethylarsenic species by selective hydride evolution atomic absorption spectrometry. *Analyst* 106, 213 ± 220.

Howard A. G. and Comber S. D. W. (1992) Hydride trapping techniques for the speciation of arsenic. *Mikrochim. Acta* 109, 27 ± 33.

- Huang Y.M., C.-W. Whang, (1998) *Electrophoresis* 19 -2140.
- Hug,S.J.,Canonica,L.,Wegelin,M.,Gechter,D.,Von Gunten,U.,2001.Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters.*Environ.Sci. Technol.*35,2114 .2121.
- Hubert, M. Leroy, M.C. Lett, (1999) *Biometals* 12, 141.
- Inoue Y., Y. Date, T. Sakai, N. Shimizu, K. Yoshida,H. Chen, K. Kuroda, G. Endo, *Appl. (1999) Organomet.Chem.* 13, 81.
- Inskeep,W.P.,McDermott,T.R.,2002.Arsenic(V)/(III) cycling in soils and naturalwaters: chemical and microbiological process.In:Frankenberger,W.T.(Ed.), *Environmental Chemistry of Arsenic*.Marcel Dekker,New York, pp.183 .215.
- Irgolic K. J., Stockton R. A. and Chakraborti D. (1983)*Arsenic: Industrial, Biomedical and Environmental Perspective*, eds W. H. Lederer and R. J. Fensterheim.Vnostrand Reinhold, New York.
- Jain C.K. and I. Ali (2000) *Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. Wat. Res.* Vol. 34, No. 17, pp. 4304-4312, 2000
- Jayson,G.G.,Parsons,B.J.,1972.Oxidation of ferrous ions by hydroxyl radicals.*J.Chem.Soc. Faraday Trans.*68,2053 .2058.
- Johnston Richard, Han Heijnen and Peter Wurzel, 2001
- Johnstone R.M., *Sulfhydryl agents: arsenicals*, in: R.M. Hochster, J.H. Quastel (Eds.), *Metabolic Inhibitors: A Comprehensive Treatise*, vol. 2, Academic Press, New York, 1963, pp. 99–118
- Jokai Z., J. Hegoczki, P. Fodor, (1998) *Microchem. J.* 59,117.
- Jurica L., A. Manova, J. Dzurov, E. Beinrohr, J.A.C.Broekaert, (2000) *Fresenius' J. Anal. Chem.* 366, 260.
- Kao,W.H.,Kuwana,T.,1984.Electrochemical oxidation of arsenious acid at a platinum electrode.*J.Electroanal.Chem. Interfacial Electroche* 169,167 .179.
- Karthukeyan S., T.P. Rao, C.S.P. Iyer, T(1999) *alanta* 49,523.
- Kellen G. J. and Jaselskis B. (1976) Spectrophotometric determination of micro amount of arsenic. *Anal. Chem.* 48, 1538 ± 1540.
- Kennedy,V.C.,Jenne,E.A.,Burchard,J.M.,1976.Back .ushing.lters for .eld processing of water samples prior to trace element analyses.*US Geol.Surv.Open-File Report* 76-126.
- Kenyon E.M., M.F. Hughes, O.A. Levander, *J. Toxicol. Environ. Health* 51 (1997) 279.
- Kim M.J., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 67 (2001) 46.

- Kipping M. D. (1977) Arsenic, the Chemical Environment, Environment and Man, Vol. 6, eds J. Lenihan and W.W. Fletcher. pp. 93-110, Glasgow.
- Klaening, U.K., Bielski, B.H., Sehested, K., 1989. Arsenic(IV). A pulse-radiolysis study. *Inorg. Chem.* 28, 2714-2717.
- Kondratyuk B. V. K. and Schwedt G. (1988) Isocratic simultaneous ion chromatography of alali, alkaline earths and other metal ions. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 332, 333±337.
- Korksich J. (1989) Hand Book of Ion Exchange Resins: their Application to Analytical Chemistry. Vol. 1, pp. 1±198. CRC Press.
- Kreppel H., J. Liu, Y. Liu, F.X. Reichl, C.D. Klaassen, *Fundam. Appl. Toxicol.* 23 (1994) 32.
- Kuehnelt, D., Goessler, W., Irgolic, K.J., 1997. The oxidation of arsenite in aqueous solutions. In: Abernathy, C.O., Calderon, R.L., Chappell, W.R. (Eds.), *Arsenic Exposure and Health Effects*. Chapman & Hall, London, pp. 45-54.
- Kurosawa S., K. Yasuda, M. Tagushi, S. Yamazaki, S. Toda, M. Morita, T. Uehiro, K. Fuwa, (1980) *Agric. Biol. Chem.* 44, 1993.
- Laintz K. E., Shieh G. M. and Wai C. M. (1992) Simultaneous determination of arsenic and antimony species in environmental samples using bis (trifluoroethyl) dithiocarbamate chelation and super critical fluid chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* 30, 120±123.
- Lamble K.J., M. Sperling, B. Welz, (1996) *Anal. Chim. Acta* 334, 261.
- Langner, H.W., Jackson, C.R., McDermott, T.R., Inskeep, W.P., 2001. Rapid oxidation of arsenite in a hot spring ecosystem, Yellowstone National Park. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3302-3309.
- Larsen E.H., G. Pritzl, S.H. Hansen, (1993) *J. Anal. At. Spectrom.* 8 -557.
- Larsen E.H., (1998) *Spectrochim. Acta B* 53 253.
- Laxen, D.P.H., Chandler, I.M., 1982. Comparison of filtration techniques for size distribution in freshwaters. *Anal. Chem.* 54, 1350-1355.
- Le X.C., W.R. Cullen, K.J. Reimer, (1992) *Appl. Organomet. Chem.* 6, 161.
- Le X.C., W.R. Cullen, K.J. Reimer, (1993) *Talanta* 40, 185.
- Le X. C., Cullen W. R. and Reimer K. J. (1994) Speciation of arsenic compounds by HPLC with hydride generation atomic absorption spectrometry and induced coupled plasma mass spectrometry detection. *Talanta* 41, 495±502.
- Le X.C., M. Ma, N.A. Wong, (1996) *Anal. Chem.* 68, 4501.
- Le X.C., M. Ma, J. (1997) *Chromatogr. A* 764, 55.
- Le X.C., X.F. Li, V. Lai, M. Ma, S. Yalcin, J. Feldmann, (1998) *Spectrochim. Acta B* 53, 899.
- Le X.C., M. Ma, (1998) *Anal. Chem.* 70, 1926.

- Le X.C., M. Ma, W.R. Cullen, H.V. Aposhian, X. Lu, B. Zheng, (2000) *Environ. Health Perspect.* 108, 1015.
- Le X.C., S. Yalcin, M. Ma, *Environ. Sci. Technol.* 34(2000) 2342.
- Le X.C., X. Lu, M. Ma, W.R. Cullen, H.V. Aposhian, B. Zheng, *Anal. Chem.* 72 (2000) 5172.
- Lente, G., Fabian, I., 2002. Ligand substitution kinetics of the iron(III)hydroxo dimer with simple inorganic ligands. *Inorg. Chem.* 41, 1306-1314.
- Lenvik, K., Steinnes, E., Pappas, A.C., 1978. Contents of some heavy metals in Norwegian rivers. *Nord. Hydrol.* 9, 197-206.
- Lerda, D.E., Prospero, C.H., 1996. Water mutagenicity and toxicology in Rio Tercero, Cordoba, Argentina. *Water Res.* 30, 819-824.
- Li Z. L., Mou S., Ni Z. and Riviello J. M. (1995) Sequential determination of arsenite and arsenate by ion chromatography. *Anal. Chim. Acta* 307, 79±87.
- Lin S., W.R. Cullen, D.J. Thomas, *Chem. Res. Toxicol.* 12 (1999) 924.
- Lobiniski R. and Adams F. C. (1993) Recent advances in speciation analysis by capillary gas chromatography microwave induced plasma atomic emission spectrometry. *Trends in Anal. Chem.* 12, 41±49.
- Lopez M. A., Gomez M. M., Placio M. A. and Camara C. (1993) Determination of six arsenic species by high performance liquid chromatography-hydride generation atomic absorption spectrometry with on line thermoxidation. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 346, 643±647.
- Lopez-Sanchez J.F., M.B. Amram, M.D. Lakkis, F. Lagarde, G. Rauret, M.J.F. Leroy, *Fresenius' (1994) J. Anal. Chem.* 348-810.
- Lu F. J. (1990a) Review of fluorescent humic substances and blackfoot disease in Taiwan. *Applied Organometallic Chemistry* 4, 191-195.
- Lu F. J. (1990b) Blackfoot disease: arsenic in humic acid. *The Lancet* 336, 115-116
- Lung W. (1990) Speciation analysis—why and how? *Fresenius J. Anal. Chem.* 337, 557±564.
- Madsen A.D., W. Goessler, S.N. Pedersen, K.A. Francesconi, (2000) *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 657
- Maeda S., Biotransformation of arsenic in the freshwater environment, in: J.O. Nriagu (Ed.), *Arsenic in the Environment Part I, Cycling and Characterization*, Wiley, New York, 1994, pp. 155–187.
- Maest, A.S., Pasilis, S.P., Miller, L.G., Nordstrom, D.K., 1992. Redox geochemistry of arsenic and iron in Mono Lake, California, USA. In: Kharaka, Y.K., Maest, A.S. (Eds.), *Proc. 7th Internat. Symp. Water-Rock Interaction*. A.A. Balkema, Rotterdam, pp. 507-511.
- Magnuson M.L., M.T. Creed, C.A. Brockhoff, J. (1997) *Anal. At. Spectrom.* 12, 689.

Mandal Badal Kumar, Kazuo T. Suzuki (2002) Arsenic round the world: a review Talanta 58 201–235 Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba University, Chiba 263- 8522, Japan.

Mandal B.K., O. Yasumitsu, K.T. Suzuki, (2001) Chem. Res.Toxicol. 14 -371.

Marafante E., M. Vahter, J. Envall, Chem. Biol. Inter-act. 56 (1985) 225.

Martinez-Bravo Y., A.F. Roig-Navarro, F.J. Lopez, F.Hernandez, (2001) J. Chromatogr. A 926, 265.

Mass M.J., A. Tennant, B.C. Roop, W.R. Cullen, M. Styblo, D.J. Thomas, A.D. Kligerman, Chem. Res. Tox-icol. 14 (2001) 355.

Matsubara C., Yamamoto Y. and Takamura K. (1987)Rapid detection of trace amounts of phosphate and arsenate in water by spectrometric detection for their heteropoly acid malachite green aggregates following preconcentration by membrane filtration. Analyst 112,1257±1260.

Mattusch J., R. Wennrich, (1998) Anal. Chem. 70, 3649.

McCleskey R.Blaine, D.KirkNordstrom, Ann S.Maest (2004) Preservation of water samples for arsenic(III/V) determinations:an evaluation of the literature and new analytical results US Geological Survey,3215 Marine St.,Suite E.127,Boulder,CO 80303,USA Buka Environmental, 729 Walnut St,Suite E.,Boulder,CO 80302,USA Applied Geochemistry 19, 995 .1009

McCleskey,R.B.,Nordstrom,D.K.,Ball,J.W.,2003.Metal interferences and their removal prior to the determination of As(T)and As(III)in acid mine waters by hydride generation atomic absorption spectrometry.US Geol.Surv.Water Resour.Invest.Report 03-4117.

McCreadie,H.,Blowes,D.W.,Ptacek,C.J.,Jambor,J.L., 2000.In .uence of reduction reactions and solid-phase composition on porewater concentrations of arsenic.EnvIRON.Sci.Technol.34, 3159. 3166.Hall,London,pp.78 .83.

McKnight,D.M.,Kimball,B.A.,Bencala,K.E.,1988.Iron photoreduction and oxidation in an acidic mountain stream. Science 240,637 .640.

McLaren,S.J.,Kim,N.D.,1995.Evidence for a seasonal uctuation of arsenic in New Zealand longest river and the e .ect of treatment on concentrations in drinking water. Environ.Pollut.90,67. 73.

McSheehy S., R. Pohl, R. Lobinski, J. Szpunar, (2001) Anal. Chim. Acta 440,3.

Mester Z., A. Woller, P. Fodor, (1996)Microchem. J. 54,184.

Michalke B., P. Schramel, (1998) Electrophoresis 19- 2220.

Miller G.P., D.I. Norman, P.L. Frisch, (2000) Water Res. 34,1397.

Moldovan M., M.M. Gomez, M.A. Palacios, C. Ca-mara, (1998) Microchem. J. 59, 89.

- Morita M. and Edmonds J. S. (1992) Determination of arsenic in environmental and biological samples. *Pure Appl. Chem.* 64, 575 ± 590.
- Moore, J.N., Ficklin, W.H., Johns, C., 1988. Partitioning of arsenic and metals in reducing sul .dic sediments. *Environ. Sci. Technol.* 22, 432 .437.
- Mukhopadhyay, R., Rosen, B., Phung, L., Silver, S., 2002. Microbial arsenic: from geocycles to genes and enzymes. *FEMS Microbiol. Rev.* 26, 311.
- Munoz O., D. Velez, R. Montoro, (1999) *Analyst* 124, 601.
- Nagy G. and Korom I. (1983) Spale Hautsymptome der Arsenvergiftung aut Grund der Arsenendemic in Bugac-Alsomonostor. *Z. Hautkr.* 58, 961-964.
- Nasu T. and Kan R. (1988) Determination of phosphate, arsenate and arsenite in natural water by flotation spectrometry and extraction indirect atomic absorption spectrometry using malachite green as an ion pair reagent. *Analyst* 113, 1683 ± 1686.
- Naidu R., J. Smith, R.G. McLaren, D.P. Stevens, M.E. Sumner, P.E. Jackson, (2000) *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64 -122.
- Nakazato T., T. Taniguchi, H. Tao, M. Tominga, A. Miyazaki, J. *Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 1546.
- NAS (National Academy of Sciences) (1977) *Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants-Arsenic.* pp. 117-172, Washington, DC.
- Newman, D.K., Ahmann, D., Morel, F.M.M., 1998. A brief review of microbial arsenate respiration. *Geomicrobiol* 15, 255 .268.
- Nielsen S., E.H. Hansen, (1997) *Anal. Chim. Acta* 343, 5.
- Nimick, D.A., Moore, J.N., Dalby, C.E., Savka, M.W., 1998. The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri Rivers, Montana and Wyoming. *Water Resour. Res.* 34, 3051 .3067.
- Nisamanepong W., Ibrahim T., Gilbert T. W. and Caruso J. A. (1984) Speciation of arsenic and cadmium compounds by reversed phase ion pair HPLC with single wavelength induced coupled plasma detection. *J. Chromatogr. Sci.* 22, 437 ± 477.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 1999. Negative pH, e .or escent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund Site, California. *Proc. Nat. Acad. Sci., USA* 96, 3455 .3462.
- Nordstrom, D.K., McCleskey, R.B., Ball, J.W., 2001. Arsenic redox chemistry of thermal waters in Yellowstone National Park. *Geol. Soc. Am. Abs* 33, 116 .117.
- NRC (National Research Council), *Arsenic in Drinking Water*, National Academy Press, Washington DC, 1999.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water, and soils by trace metals. *Nature* 333, 134 .139.

- Oremland, R.S., Stolz, J., 2000. Dissimilatory reduction of selenate and arsenate in nature. In: Lovley, D.R. (Ed.), *Environmental Metal Microbe Interaction*. Am. Soc. Microbiol, Washington, DC, pp. 199-224.
- Pacquette, H.L. S.A. Elwood, M. Ezer, J.B. Simeonsson, (2001) *J. Anal. At. Spectrom.* 16, 152.
- Pahlavanpour B., Michael T. and Laurance T. (1980) Simultaneous determination of trace amounts of arsenic, antimony and bismuth in herbage by hydride generation and induced coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analyst* 106, 467±469.
- Palacios M.A., M. Gomez, C. Camara, M.A. Lopez, *Anal. Chim. Acta* 340 (1997) 209.
- Palanivelu K., Balasubramaniam N. and Ramakrishna T.V. (1992) Chemical enhancement method for the spectrometric determination of trace amounts of arsenic. *Talanta* 39, 555±561.
- Pauwels G.W.F. Borst, J.K. Peter, S. Jager, C.C.B. Wijffels, (1965) *Biochim. Biophys. Acta* 94, 312.
- Pedersen S.N., K.A. Francesconi, *Rapid Commun. (2000) Mass Spectrom.* 14, 641.
- Pergantis S.A., S. Wangkarn, K.A. Francesconi, J.E. Thomas-Oates, (2000) *Anal. Chem.* 72, 357.
- Pergantis S.A., K.A. Francesconi, W. Geessler, J.E. Thomas-Oates, (1997) *Anal. Chem.* 69, 4931.
- Pergantis S.A., W. Winnik, D. Betowski, (1997) *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 531.
- Pershagen G. (1983) *The Epidemiology of Human Arsenic Exposure*, ed. B. A. Fowler, pp. 199-211.
- Peters R.A, *Sym. Soc. Exp. Biol.* 3 (1949) 36.
- Petrick J.S., F. Ayala-Fierro, W.R. Cullen, D.E. Carter, H.V. Aposhian, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 163 (2000) 203.
- Pinto S. S. and McGill C. M. (1953) Arsenic trioxide exposure in industry. *Ind. Med. Surg.* 22, 281-287.
- Plumlee, G.S., Smith, K.S., Montour, M.R., Ficklin, W.H., Mosier, E.L., 1999. Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types. In: *Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part B: Case Studies. Chapter 19*, pp. 373-432 (Chapter 19).
- Prange A. and Jantzen E. (1995) Determination of organometallic species by gas chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 10, 105±109.
- Prange A., D. Schaumloffel, J. (1999) *Anal. At. Spectrom.* 14, 1329.

Pretty J. R., Blubaugh E. A. and Caruso J. A. (1993) Determination of arsenic (III) and selenium (IV) using an on line anodic stripping voltametry flow cell with detection by induced coupled plasma atomic emission spectrometry and induced coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* 65, 3396 ± 3403.

Pretty J. R., Blubaugh E. A., Evans E. H., Caruso J. A. and Davidson T. M. (1992) Determination of copper and cadmium using an anodic stripping voltametry flow cell with detection by induced coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 7, 1131 ± 1137.

Pretty J. R., Evans E. H., Blubaugh E. A., Shen W. L., Caruso J. A. and Davidson T. M. (1990) Minimization of sample matrix effects and signal enhancement for trace analytes using anodic stripping voltametry with detection by induced coupled plasma atomic absorption spectrometry and induced coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 5, 437 ± 443.

Raessler M., B. Michalke, P. Schramel, S. Schulte-Hostede, A. Kettrup, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 72 (1998) 195.

Raessler M., B. Michalke, S. Schulte-Hostede, A. Kettrup, (2000) *Sci. Total Environ.* 258, 171.

Rauret G., Rubio R. and Padro A. (1991) Arsenic speciation using HPLC hydride generation ICP AES with gas liquid separator. *Fresenius J. Anal. Chem.* 340, 157 ± 160.

Robards K., Starr P. and Patsalides E. (1991) Metal determination and metal speciation by liquid chromatography. *Analyst* 116, 1247 ± 1273.

Robinson, B., Outred, H., Brooks, R., Kirkman, J., 1995. The distribution and fate of arsenic in the Waikato River System, North Island, New Zealand. *Chem. Spec. Bioavail.* 7, 89-96.

Rochette, E.A., Bostick, B.C., Li, G., Fendorf, S., 2000. Kinetics of arsenate reduction by dissolved sulfide. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4714-4720.

Rubio R., Padro A., Alberti J. and Rauret G. (1992) Speciation of organic and inorganic arsenic by HPLC-HG-ICP (hydride generation induced coupled plasma). *Mikrochim. Acta* 109, 39 ± 45.

Saeki K., H. Sakakibara, H. Sakai, T. Kunito, S. Tanabe, (2000) *Biometals* 13, 241.

Saha K.C., J.C. Saha, A.K. Dikshit, M. Bandyopadhyay, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1999) 281.

Saha K.C., Seventeen years experiences in arsenicosis in West Bengal, India, in: W.R. Chappell, C.O. Abernathy, R.L. Calderon (Eds.), *Arsenic Exposure and Health*

Effects, Elsevier Science, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Tokyo, 2001, pp. 387,396.

Salmassi, T.M., Venkateswaren, K., Satomi, M., Neelson, K.H., Newman, D.K., Hering, J.G., 2002. Oxidation of arsenite by *Agrobacterium albertimagni*, AOL15, sp. nov., isolated from Hot Creek, California. *Geomicrobiol. J.* 19, 53-66.

Samanta G., T.R. Chowdhury, B.K. Mandal, B.K. Biswas, U.K. Chowdhury, G.K. Basu, C.R. Chandra, D. Lodh, D.

Santini, J.M., Sly, L.I., Comrie, D., De Wulf-Durand, P., Macy, J.M., 2002. New arsenite-oxidizing bacteria isolated from Australian gold mining environments .phylogenetic relationships. *Geomicrobiol. J.* 19, 67-76.

Saverwyns S., X. Zhang, F. Vanhaecke, R. Cornelis, L. Moens, R. Dams, (1997) *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 1047.

Schaumloffel D., B. Neidhart, (1996) *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, 866.

Schramel O., B. Michalke, A. Kettrup, (1999) *J. Anal. At. Spectrom.* 14 -1339.1247.

Scott D.L, S. Ramanathan, W. Shi, B.P. Rosen, S. Daunert, (1997) *Anal. Chem.* 69, 16.

Seyler, P., Martin, J.-M., 1989. Biogeochemical processes affecting arsenic species distribution in a permanently stratified lake. *Environ. Sci. Technol.* 23, 1258-1263.

Seyler, P., Martin, J.-M., 1990. Distribution of arsenite and total dissolved arsenic in major French estuaries: dependence on biogeochemical processes and anthropogenic inputs. *Mar. Chem.* 29, 277-294.

Seyler, P., Martin, J.-M., 1991. Arsenic and selenium in a pristine river-estuarine system: the Krka, Yugoslavia. *Mar. Chem.* 34, 137-151.

Shaikh A. U. and Tallman D. E. (1978) Species specific analysis of nano gram quantities of arsenic in natural water by arsine generation followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 98, 251±259.

Sheppard B. S., Caruso J. A., Heitkemper D. T. and Wolnik K. A. (1992) Arsenic speciation by ion chromatography with induced coupled plasma mass spectrometry detection. *Analyst* 117, 971±975.

Shibata Y., M. Morita, (1989) *Anal. Chem.* 61-2116.

Shibata Y., M. Morita, (1992) *Appl. Organomet. Chem.* 6-343.

Shiobara Y., Y. Ogra, K.T. Suzuki, (2001) *Chem. Res. Toxicol.* 14-1446.

Shraim A., B. Chiswell, H. Olszowy, (2000) *Analyst* 125, 949.

Shum S., Nedderson R. and Houk R. S. (1992) Elemental speciation by liquid chromatography-induced coupled plasma spectrometry with direct injection nebulization. *Analyst* 117, 577±582.

Shibata Y., M. Morita, (1989) *Anal. Sci.* 5, 107.

- Slejkovec Z., J.T. van Elteren, A.R. Byrne, (1998) *Anal. Chim. Acta* 358, 51.
- Smedley, P.L., Edmunds, W.M., Pelig-Ba, K.B., 1996. Mobility of arsenic in groundwater in the Obuasi area of Ghana. In: Appleton, J.D., Fuge, R., McCall, G.J.H. (Eds.), *Environmental Geochemistry and Health, Geol. Soc. Spec. Publ* 113. Geological Society, London, pp. 163-181.
- Smedley P.L., D.G. Kinniburgh (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, British Geological Survey, Wallingford, Oxon OX10 8BB, UK *Applied Geochemistry* 17 -517-568
- Stauffer, R.E., Jenne, E.A., Ball, J.W., 1980. Chemical studies of selected trace elements in hot-spring drainages of Yellowstone National Park. *US Geol. Surv. Prof. Paper* 1044-F.
- Stavrakis P., A. Demetriades, K. Vergou-Vichou et al., in: S.P. Varnavas (Ed.), *Proceeding of 6th International Conference on Environmental Contamination, Delphi, Greece, CEP Consultants, Edinburgh, 1994.*
- Stolz, J.F., Oremland, R.S., 1999. Bacterial respiration of arsenic and selenium. *FEMS Microbiol. Rev.* 23, 615-627.
- Styblo M., S.V. Serves, W.R. Cullen, D.J. Thomas, *Chem. Res. Toxicol.* 10 (1997) 27.
- Styblo M., L.M. Del Razo, L. Vega, D.R. Germolec, E.L. LeCluyse, G.A. Hamilton, W. Reed, C. Wang, W.R. Cullen, D.J. Thomas, *Arch. Toxicol.* 74 (2000) 289.
- Sullivan R. J. (1969) Preliminary air pollution survey of arsenic and its compounds. National Air Pollution Control Administration Publication No. APTD 69-26, Raleigh, NC, p. 60.
- Sullivan, K.A., Aller, R.C., 1996. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1465-1477.
- Suner M.A., V. Devesa, O. Munoz, D. Velez, R. Mon-toro, (2001) *J. Anal. At. Spectrom.* 16 -390.
- Szpunar J., (2000) *Analyst* 15, 963.
- Tamari Y., Yamamoto N., Tsuji H. and Kasuka Y. (1989) Thorium co-precipitation method for spectrometric determination of arsenic(III) and arsenic(V) in ground waters. *Anal. Sci.* 5, 481 ± 484.
- Taniguchi T., H. Tao, M. Tominaga, A. Miyazaki, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 651.
- Tallman, D.E., Shaikh, A.U., 1980. Redox stability of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) in aqueous solution. *Anal. Chem.* 52, 196-199.
- Thomas]P., K. Sniatecki, *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 615.
- Thoresby P. and Thornton I. (1979) Heavy metals and arsenic in soil, pasture herbage and barley in some mineralised areas in Britain: significance to animal and human health. In *Trace Substance in Environmental Health, Vol. 13*, ed. D. D. Hemphill

Thornton I. (1995) Sources and pathways of arsenic in south-west England: health implications. In *Arsenic Exposure and Health*, eds W. R. Chappall, C. O. Abernathy and C. R. Cothorn, pp. 61-70.

Thornton, A., Laurence, G., 1973. Kinetics of the oxidation of transition-metal ions by halogen radical anions, Part 1. The oxidation of iron(II) by dibromide and dichloride ions generated by ash photolysis. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 8, 804-813.

Tsalev D.L., M. Sperling, B. Welz, (1992) *Analyst* 117, 1735.

Tsalev D.L., M. Sperling, B. Welz, (1998) *Analyst* 123, 1703.

Tsalev D.L., M. Sperling, B. Welz, (2000) *Talanta* 51, 1059.

Tye C. T., Haswell S. J., O'Neill P. and Bancroft K. C. C. (1985) High performance liquid chromatography with hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of arsenic species with application to some water samples. *Anal. Chim. Acta* 169, 195 ± 200.

USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1971) Inorganic chemical pollution of fresh water. In *Water Quality Criteria Data Book*, Vol. 2. US Government Printing, Washington, DC, Pub. No. 18010

Vacchina V., K. Polec, J. Szpunar, J. (1999) *Anal. At. Spectrom.* 14- 1557.

Vahter M., E. Marafante, *Arch. Toxicol.* 57 (1985) 119.

Vahter M. and Marafante E. (1988) In vivo methylation and detoxification of arsenic. In *The Biological Alkylation of Heavy Elements*, eds P. J. Craig and F. Glockli, pp. 105-119. Royal Society of Chemistry, London.

Van den Broeck K., C. Vandecasteele, (1998) *Mikrochim. Acta* 128 -79.

Van Holderbeke M., Y. Zhao, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, P. Sandra, (1999) *J. Anal. At. Spectrom.* 14-229.

Van Loon J. C. (1979) Metal speciation by chromatography/atomic spectrometry. *Anal. Chem.* 51, 1139A ± 1150A.

Vega L., M. Styblo, R. Patterson, W.R Cullen, C. Wang, D. (2001) *Germolec, Toxicol. Appl. Pharmacol.* 172, 225.

Vilano M., A. Padro, R. Rubio, (2000) *Anal. Chim. Acta* 411, 71.

Wangkarn S., S.A. Pergantis, (2000) *J. Anal. At. Spectrom.* 15-627.

Waslenchuk, D.G., 1979. The geochemical controls on arsenic concentrations in southeastern United States rivers. *Chem. Geol.* 24, 315-325.

- Webb J. S., Thornton I., Thompson M., Howarth R. J. and Lowenstein P. L. (1978) *The Wolfson Geochemical Atlas of England and Wales*. Oxford University Press, Oxford.
- Weber G. (1993) Investigation of the stability of metal species with respect to liquid chromatographic separations. *Fresenius J. Anal. Chem.* 346, 639 ± 642.
- Weeger W., D. Lievremont, M. Perret, F. Lagarde, J.C. Hubert, M. Leroy, M.C. Lett, (1999) *Biometals* 12, 141.
- Welch, A.H., Westjohn, D.B., Helsel, D.R., Wanty, R.B., 2000. Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry. *Ground Water* 38, 589-604.
- Wersin, P., Hohener, P., Giovanoli, R., Stumm, W., 1991. Early diagenetic influences on iron transformations in a fresh water lake sediment. *Chem. Geol.* 90, 233-252.
- White, D.E., Hem, J.D., Waring, G.A., 1963. Data of Geochemistry, 6th ed. M. Fleischer, (Ed). Chapter F. Chemical Composition of Sub-Surface Waters. *US Geol. Surv. Prof. Pap.* 440-F.
- WHO (World Health Organisation) (1981) *Environmental Health Criteria, 18: Arsenic*. World Health Organisation, Geneva
- Widerlund, A., Ingri, J., 1995. Early diagenesis of arsenic in sediments of the Kalix River estuary, Northern Sweden. *Chem. Geol.* 125, 185-196.
- Wilkie, J.A., Hering, J.G., 1998. Rapid oxidation of geothermal arsenic(III) in streamwaters of the eastern Sierra Nevada. *Environ. Sci. Technol.* 32, 657-662.
- Williams, M., Fordyce, F., Pajitrapaporn, A., Charoensaisri, P., 1996. Arsenic contamination in surface drainage and groundwater in part of the southeast Asian tin belt, Nakhon Si Thammarat Province, southern Thailand. *Environ. Geol.* 27, 16-33.
- Willie S.N., *Spectrochim. Acta* 51B (1996) 1781.
- Witekowa, S., Farbotko, W., 1972. Chemical effects of ultrasonic waves. XVII. Oxidation of arsenous acid under ultrasonic irradiation. *Acta Chim.* 17, 91-95.
- Woller A., H. Garraud, J. Boisson, A. Marie Dorthe, P. Fodor, O.F.X. Donard, J. (1998) *Anal. At. Spectrom.* 13, 141.
- Wolochow H., E.M. Putman, M. Domdoroff, W.Z. Hassid, H.A. Barker, *J. Biol. Chem.* 180 (1949) 1237.
- Yalcin S., X.C. Le, (1998) *Talanta* 47, 787.
- Yamamura Y. and Yamauchi H. (1980) Metabolism and excretion of arsenic trioxide in rats. *Industrial Health* 18, 203-210
- Yan, X.-P., Kerrich, R., Hendry, M.J., 2000. Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in pore-waters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2637-2648.

Yin X., Ho·mann E. and Ludke C. (1996) Di·erential determination of arsenic(III) and total arsenic with L-cysteine as prereductant using a flow injection non-dispersive atomic absorption device. *Fresenius J. Anal.Chem.* 355, 324±329.

Zhang X., R. Cornelis, J. de Kimpe, L. Mees, (1996) *J. Anal. At. Spectrom.* 11,1075.

Zhang X., P. Cornelis, J. de Kimpe, L. Mees, N. Lameire, (1998) *Clin. Chem.* 44,141.

Zheng J., W. Goessler, W. Kosmus, *Mikrochim. (1998) Acta* 130, 71.

Zhang P., G. Xu, J. Xiong, Y. Zheng, F. Wei, (2001) *Elec-trophoresis* 22- 3567.