

Αριάδνη Αργυράκη

**ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΟΤΗΤΑΣ
ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ
ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ**

Περιεχόμενα Παρουσίασης

- ⦿ Εισαγωγή - Ορολογία
- ⦿ Μέθοδοι Έρευνας
- ⦿ Πειραματικές Τεχνικές
- ⦿ Πηγές & Εκτίμηση Αβεβαιότητας
- ⦿ Μελέτες περιπτώσεων
(Λαύριο, Στρατώνι)

Υλικά της γεωσφαίρας:

- Παράγονται και απελευθερώνονται με φυσικές διεργασίες (π.χ. ηφαιστειακές εκρήξεις)
- Αποδεσμεύονται από τη γεώσφαιρα μέσω ανθρώπινης δράσης (π.χ. εξόρυξη μετάλλων)
- Παράγονται και τροποποιούνται με ανθρώπινη δράση (π.χ. δομικά υλικά)

ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

H_2CO_3 , H_2SO_4 , HNO_3

CO_2 , SO_2 , NO_x



**ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ
ΥΔΑΤΑ**

**ΑΝΘΡΩΠΙΝΕΣ
ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ**

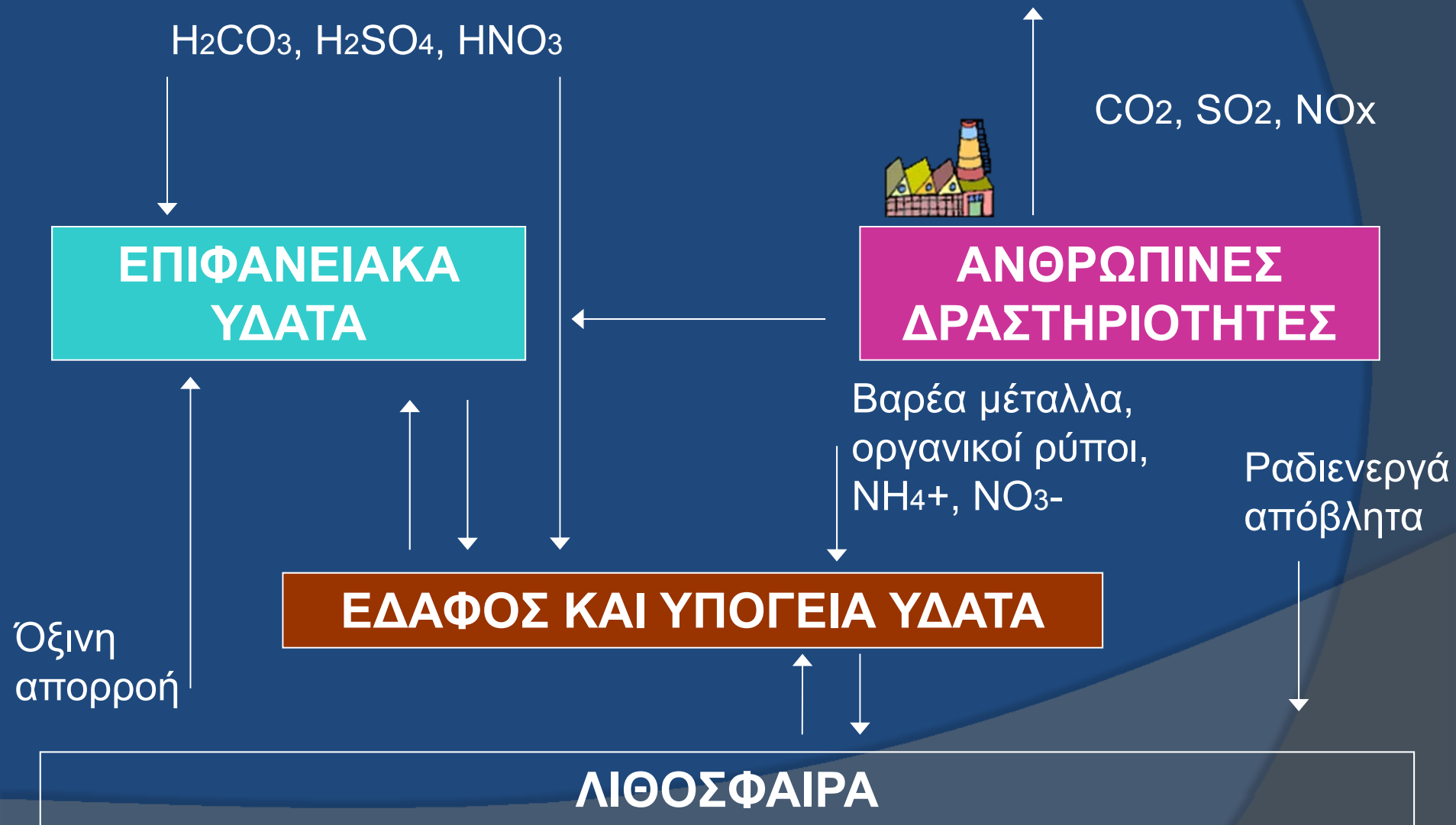
Βαρέα μέταλλα,
οργανικοί ρύποι,
 NH_4^+ , NO_3^-

Ραδιενεργά
απόβλητα

ΕΔΑΦΟΣ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔΑΤΑ

ΛΙΘΟΣΦΑΙΡΑ

Όξινη
απορροή



Γήινα υλικά με επιπτώσεις στην υγεία

<i>Είδος υλικού</i>	<i>Πηγή</i>
Κονιάματα (ινωδών ορυκτών, πυριτίου, άνθρακα), μέταλλα – μεταλλοειδή, ραδιενεργά στοιχεία	Φυσική αποσάθρωση, εργασίες εξόρυξης-επεξεργασίας
Ηφαιστειακή τέφρα και αέρια	Ηφαιστειακή δραστηριότητα
Στερεά, υγρά, αέρια απόβλητα	Μεταλλευτικές μονάδες, μονάδες παραγωγής ενέργειας
Τσιμέντο, σκυρόδεμα, μονωτικά υλικά, γυψοσανίδες	Τεχνικά έργα
Κονιάματα μιγτών δομικών υλικών	Κατάρρευση ή κατεδάφιση κτηρίων

Ταξινόμηση ιχνοστοιχείων με βάση το ρόλο τους στη βιολογική λειτουργία των οργανισμών

Major – Minor and Trace elements classification with reference to biosphere

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1 H 1.008															2 He 4.003			
		■ κύρια			Atomic Number ← 17 Symbol ← Cs Atomic Weight ← 58.933					Ευγενή αέρια ■									
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180	
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.305	■ ολιγοστοιχεία		■ απαραίτητα ιχνοστοιχεία								13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.060	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948	
4	19 K 39.098	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.69	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.82	39 Y 88.906	40 Zr 91.22	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29	
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 to 71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.20	77 Ir 192.20	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.88	82 Pb 207.20	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn 222.02	
7	87 Fr (223)	88 Ra 226.03	89 to 103	89 to 103	104 Rf 261.10	105 Db 262.11	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Uub (285)		114 Uuq (289)		116 Uuh (289)		
	■ τοξικά																		
	57 to 71	Lanthanides		57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	
	89 to 103	Actinides		89 Ac 227.03	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu 244.06	95 Am 243.06	96 Cm 247.07	97 Bk 247.07	98 Cf 251.08	99 Es 252.08	100 Fm 257.10	101 Md 258.10	102 No 259.10	103 Lr 262.11	

Note: Based on Figure 1, pp XI, Essentials of Medical Geology. The symbol for element 105 is Db [Ref. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th Edition, 2005-2006]. The symbol Ha, also, is in use for element 105 [Ref. <http://periodic.lanl.gov>].

Συγκέντρωση κύριων (major) στοιχείων και ολιγοστοιχείων (minor) στο ανθρώπινο σώμα

Concentration	Element	Classification
65%	O	Major
18%	C	Major
10%	H	Major
3.00%	N	Major
1.40%	Ca	Minor
0.50%	Mg	Minor
0.34%	K	Minor
0.26%	S	Minor
0.14%	Na	Minor
0.14%	Cl	Minor

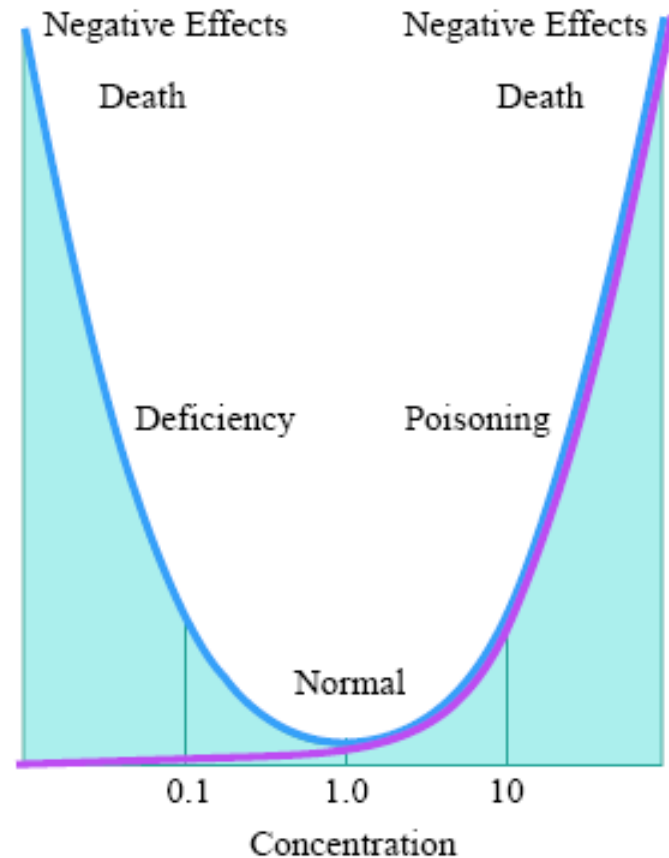
Based on Table 1, pp 116, Essentials of Medical Geology.

Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων (trace) στο ανθρώπινο σώμα

Concentration	Element	Classification
0.26 mg/kg	As	Trace
2.9 mg/kg	Br	Trace
0.021 mg/kg	Co	Trace
0.094mg/kg	Cr	Trace
1 mg/kg	Cu	Trace
37 mg/kg	F	Trace
60 mg/kg	Fe	Trace
0.019 mg/kg	I	Trace
0.009 mg/kg	Li	Trace
0.17 mg/kg	Mn	Trace
0.08 mg/kg	Mo	Trace
0.14 mg/kg	Ni	Trace
0.11 mg/kg	Se	Trace
260 mg/kg	Si	Trace
0.24 mg/kg	Sn	Trace
0.11 mg/kg	V	Trace
0.008 mg/kg	W	Trace
33 mg/kg	Zn	Trace

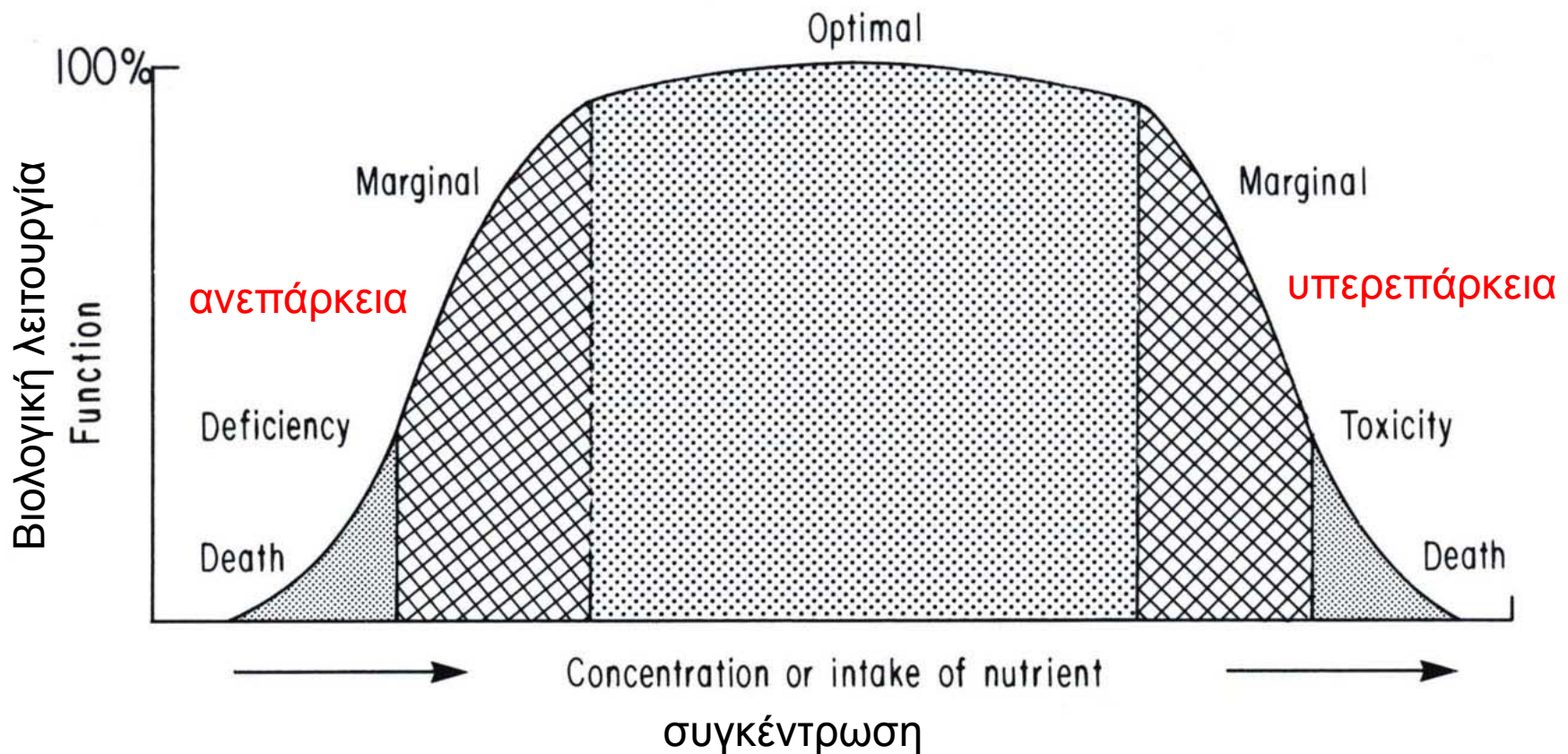
Based on Table II, pp116, Essentials of Medical Geology.

Καμπύλη δόσης- αντίδρασης για απαραίτητα (μπλε) και μη απαραίτητα (μωβ) ιχνοστοιχεία



Dose-effect curve showing the relationship between concentrations and biological effects of essential (blue) and of non-essential (purple) elements.

Επίδραση συγκέντρωσης απαραίτητων ιχνοστοιχείων στη βιολογική λειτουργία των οργανισμών



from Meretz, W. The essential trace elements. *Science* 213:1332 (1981).

Ιατρική γεωλογία (medical geology)

- σχέσεις μεταξύ φυσικών γεωλογικών παραμέτρων και υγείας
- Επιστημονική συνεργασία από διάφορα πεδία (γεωλόγοι, βιολόγοι, μηχανικοί, γιατροί, τοξικολόγοι...)



<http://www.medicalgeology.org/>



The Society for Environmental Geochemistry and Health

<http://www.segh.net>

<http://conferences.geol.uoa.gr/segh2008/>

PINATUBO

2 days 1991

10 billion tonnes of magma

20 milj ton SO₂

600 000 ton Cu

800 000 ton Zn

1 000 ton Cd

300 000 ton Ni

550 000 ton Cr

10 000 ton As

800 ton Hg

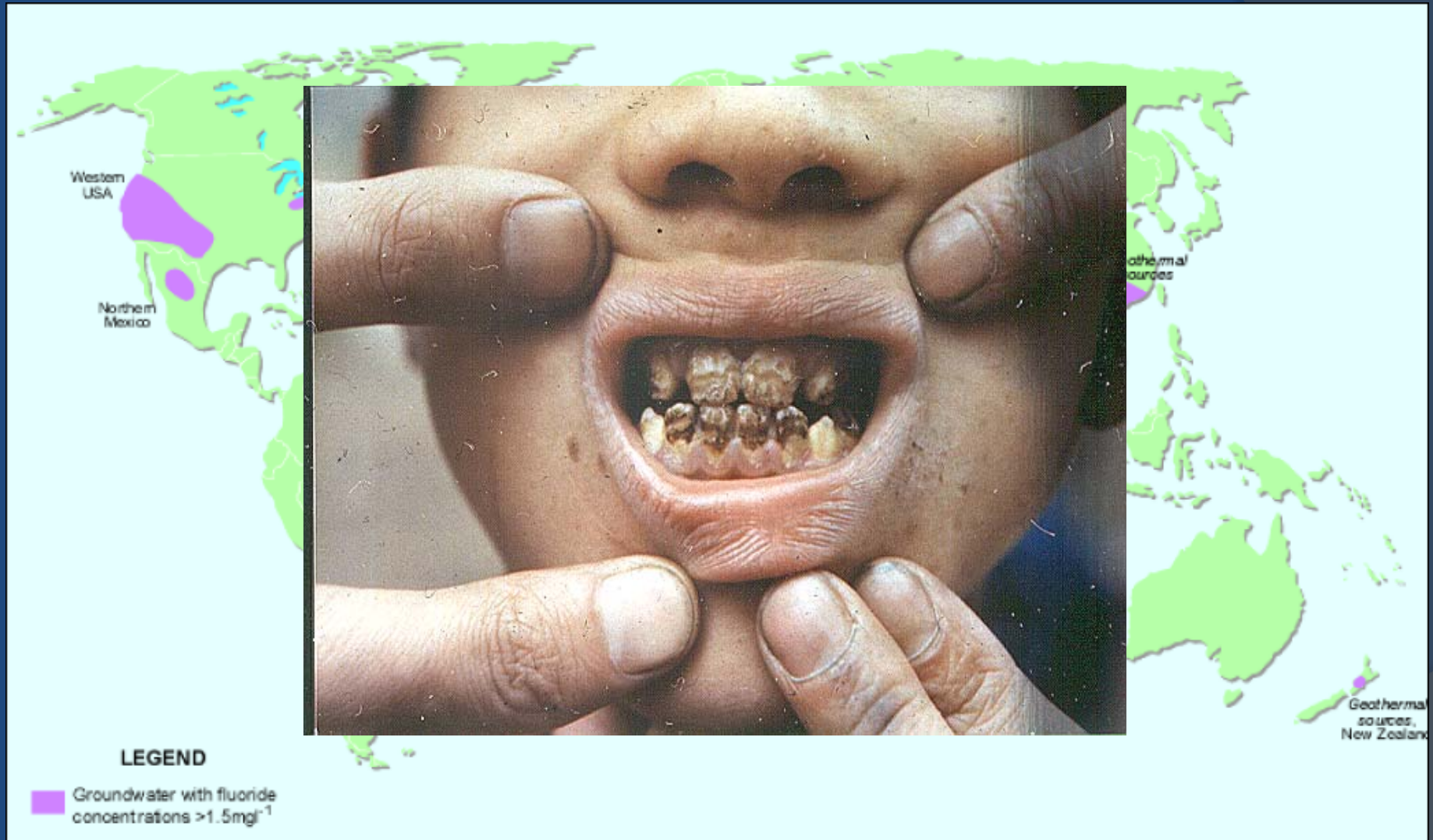
60 volcanoes per day

>3000 vent fields at mid ocean ridges



© 1991 HAWAIIAN VOLCANO OBSERVATORY, UNIVERSITY OF HAWAII

Υπερεπάρκεια φθορίου



Ανεπάρκεια ιωδίου (IDD)



ΑΣ ΣΤΟ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ



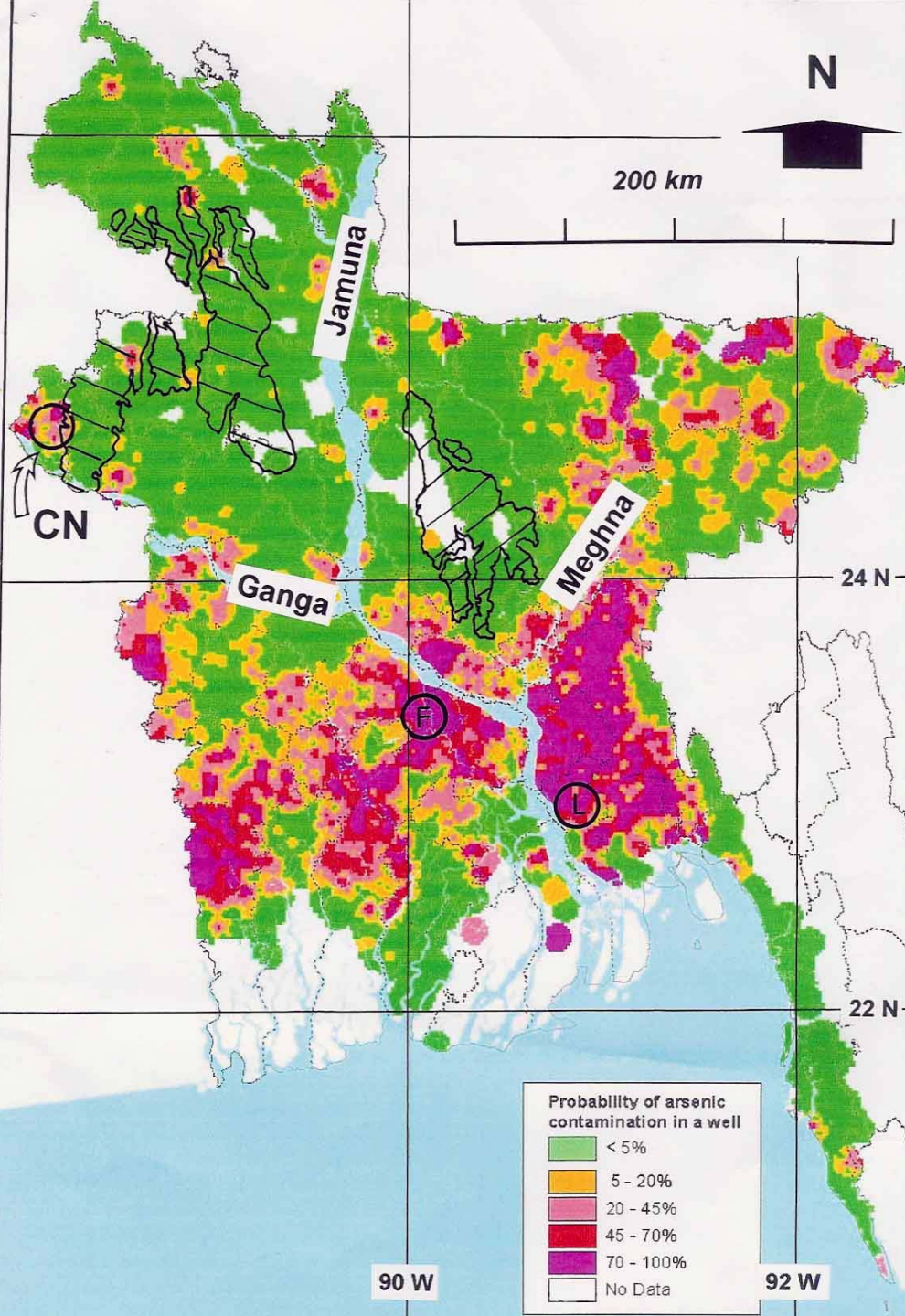
FIGURE 2 Occurrence of documented arsenic problems in groundwater (arsenic $>50 \mu\text{g L}^{-1}$) in major aquifers and environmental problems related to mining and geothermal sources.

ARSENIC IN WEST BENGAL AND BANGLA DESH

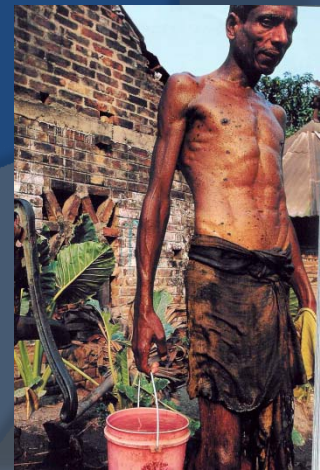
4 000 000 wells

400 million people at risk ($>50\mu\text{l}$)

2 million patients



(O. Selinus, SEGH 2008)



Βαλκανική Ενδημική Νεφροπάθεια – BALKAN ENDEMIC NEPHROPATHY (BEN)



100 000 νεκροί



Wells in the countryside

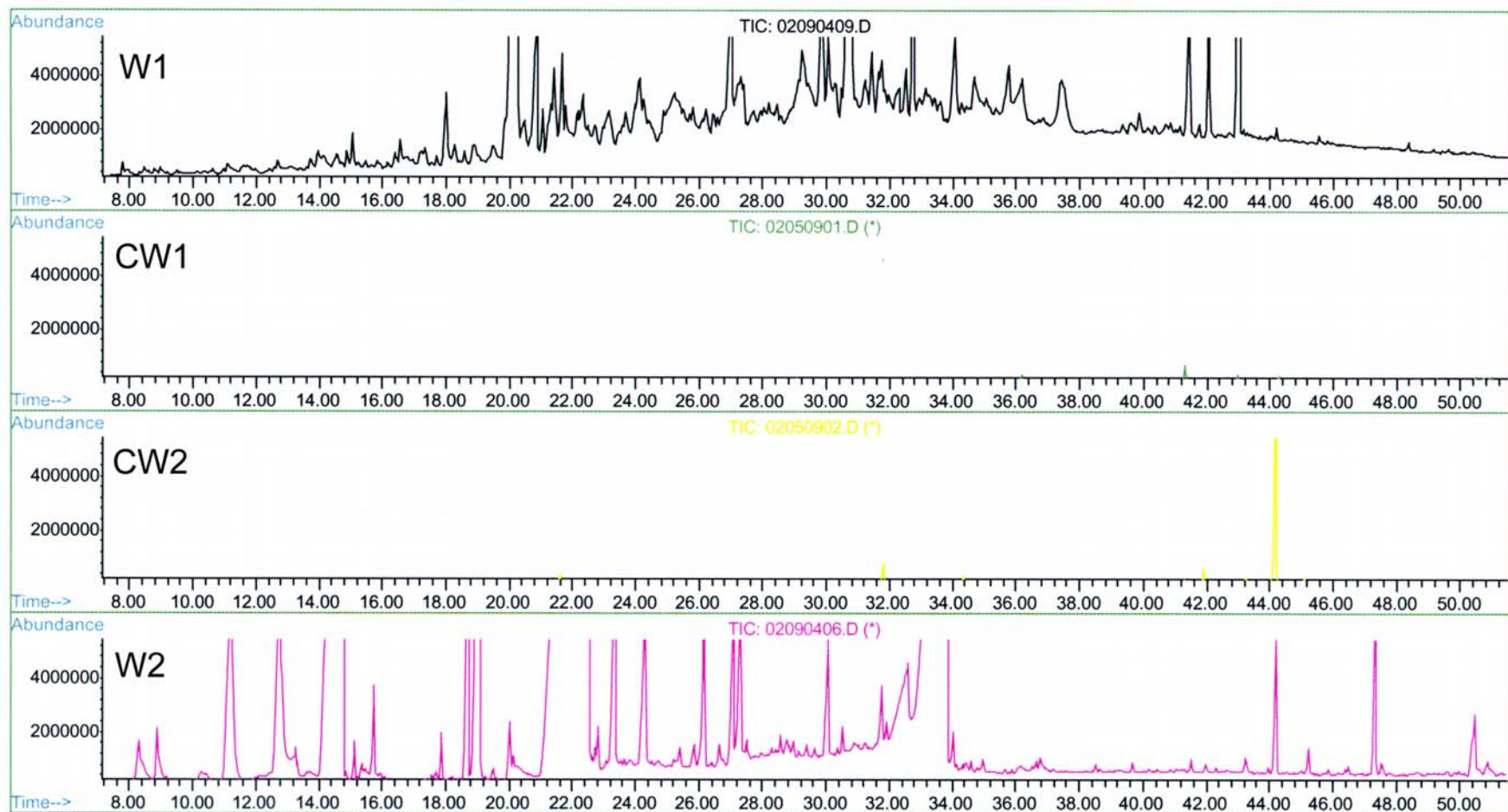


Υδροφόροι εντός λιγνιτικών
στρωμάτων



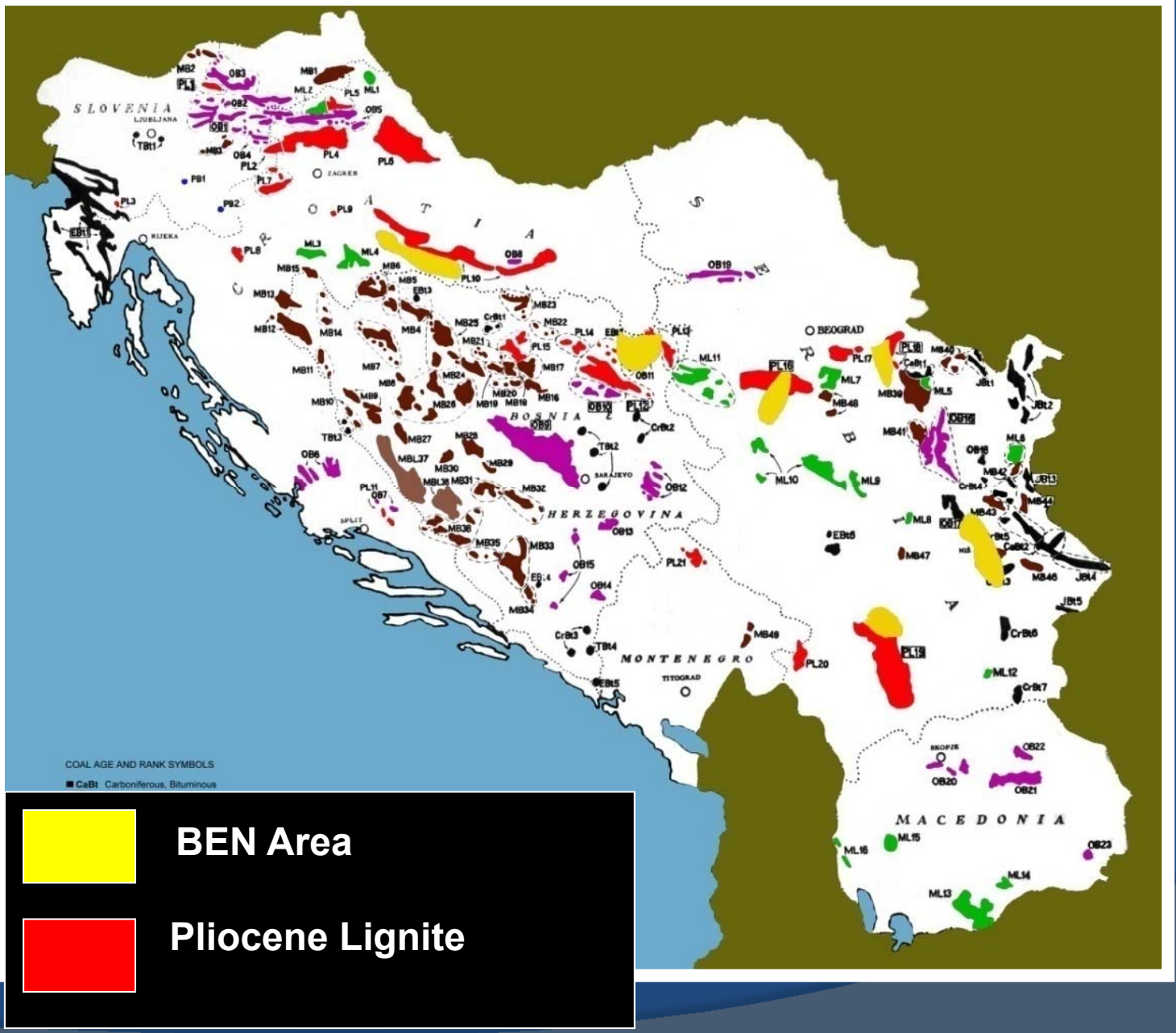
BEN patient in a dialysis clinic

Water from wells in areas of Louisiana with high incidence of renal pelvic cancer and with lignite deposits (W1 and W2) have much higher levels of organic contaminants compared to control sites (CW1 and CW2)



Total ion currents (TICs) of Louisiana drinking well water samples collected from areas with high incidence of urinary tract cancer and underlying coal deposits (W1, W2) and control drinking well water samples from areas lacking coal deposits (CW1, CW2).

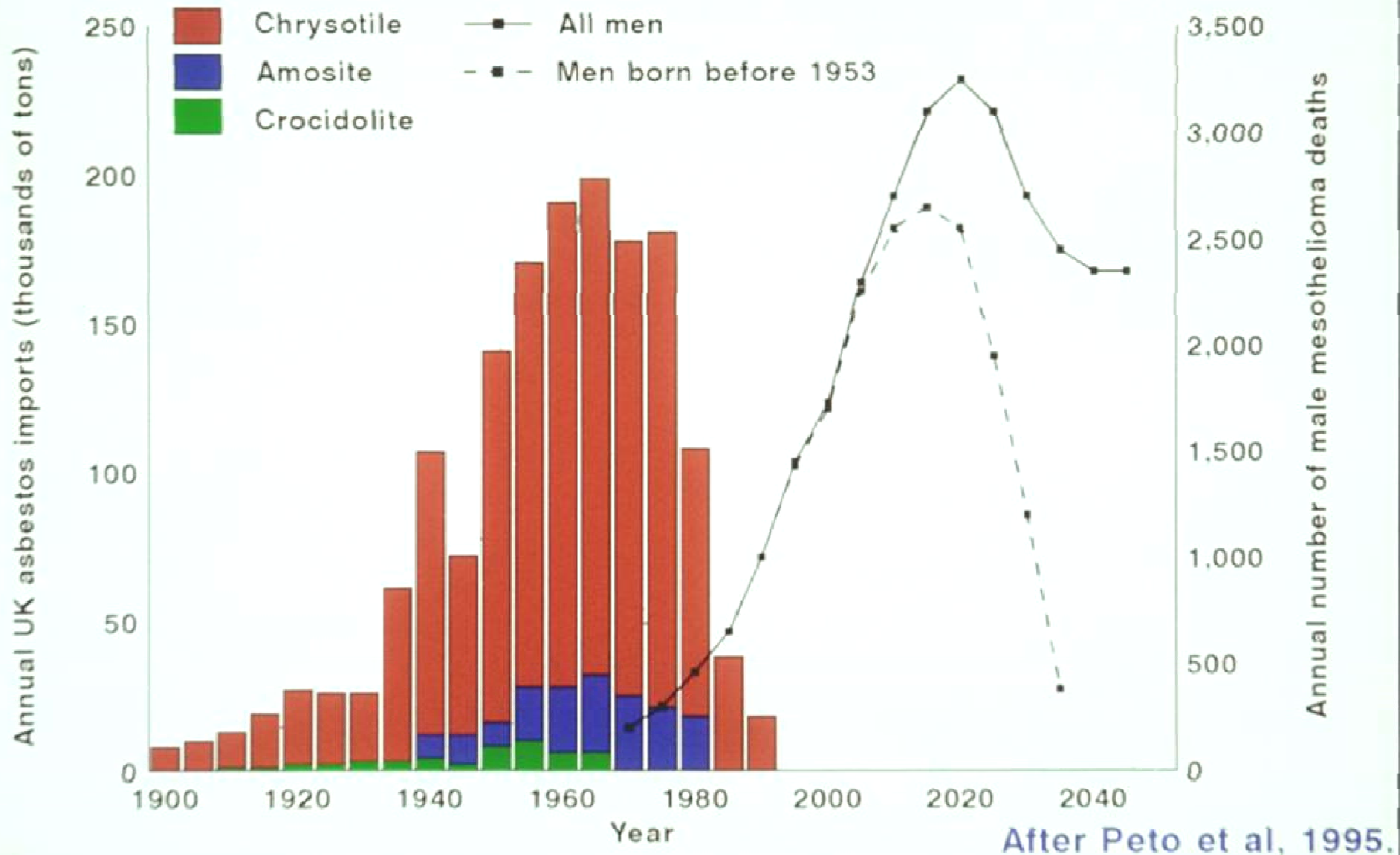




Balkan
 USA
 Portugal
 Turkey

Χρονική υστέρηση έκθεσης - αποτελέσματος

Predicted mesothelioma deaths in British men and UK asbestos imports



Ασθένειες που σχετίζονται με έκθεση σε τοξικές ουσίες γήινης προέλευσης

- ⊙ Καρκίνοι (αναπνευστικού, ουροποιητικού, δέρματος κ.α.),
- ⊙ πνευμονοκονιώσεις,
- ⊙ άσθμα, αλλεργίες,
- ⊙ νεφροπάθειες,
- ⊙ σκελετικά προβλήματα,
- ⊙ ορμονικές διαταραχές,
- ⊙ ασθένειες του κεντρικού νευρικού συστήματος (Parkinson's, εγκεφαλοπάθειες),
- ⊙ ασθένειες του περιφερειακού νευρικού συστήματος

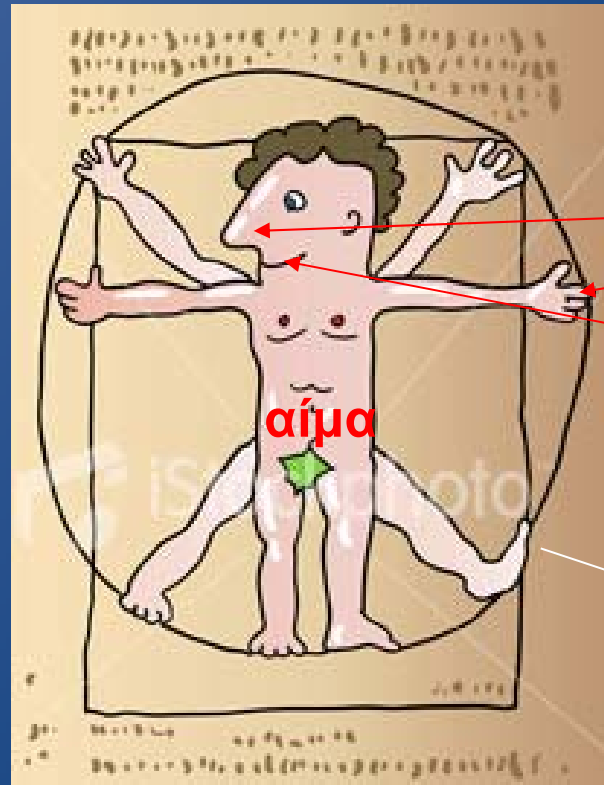
Έκθεση- απορρόφηση – απέκκριση τοξινών

Πηγές
ρύπανσης-
έκθεση

Οδοί
απορρόφησης

Διεργασίες
κατανομής &
μεταβολισμού

Διεργασίες
απόρριψης



νερό, έδαφος, αέρας,
τροφή, φάρμακα

αναπνευστική
δερματική
πεπτική

οργανικά εκκρίματα
(ούρα, κόπρανα,
ιδρώτας, νύχια,
τρίχες)

Ορολογία 1

- ◉ Δόση αντίδρασης (dose response), ένταση και διάρκεια έκθεσης σε τοξική ουσία
- ◉ Βιοδιαθεσιμότητα (bioavailability), κλάσμα της δόσης ουσίας που απορροφάται και εισέρχεται στην κυκλοφορία του αίματος
- ◉ Βιοπροσβασιμότητα (bioaccessibility), κλάσμα της δόσης ουσίας που διαλύεται από τα σωματικά υγρά (δυννητικά βιοδιαθέσιμο)
- ◉ Γέωδιαθεσιμότητα (geoavailability), κλάσμα της ολικής συγκέντρωσης ουσίας που απελευθερώνεται στο περ/λον-βιόσφαιρα → σημασία τρόπου εμφάνισης ουσίας στα γήινα υλικά

Ισχύει:

βιοδιαθεσιμότητα < βιοπροσβασιμότητα

< ολική συγκέντρωση ουσίας στο μέσο έκθεσης

Ορολογία 2

- ◉ *Βιοανθεκτικότητα* (biodurability), μέτρο αντίστασης ουσίας σε διάλυση από τα σωματικά υγρά
- ◉ *Βιοεξακολουθητικότητα* (biopersistence), μέτρο αντίστασης ουσίας σε κάθε μηχανισμό (φυσικό, χημικό, βιολογικό) καθαρισμού
- ◉ *Μοριακοί βιοδείκτες* (molecular biomarkers), βιοχημικά χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τη δράση μιας ουσίας στον οργανισμό
- ◉ *Τοξικοκινητική* (toxicokinetics), τρόποι επεξεργασίας τοξικών ουσιών από τον οργανισμό (απορρόφηση, μεταβολισμός, απέκκριση)

Μέθοδοι Έρευνας

Γεωεπιστήμονες

Γιατροί- Τοξικολόγοι

ΠΗΓΗ

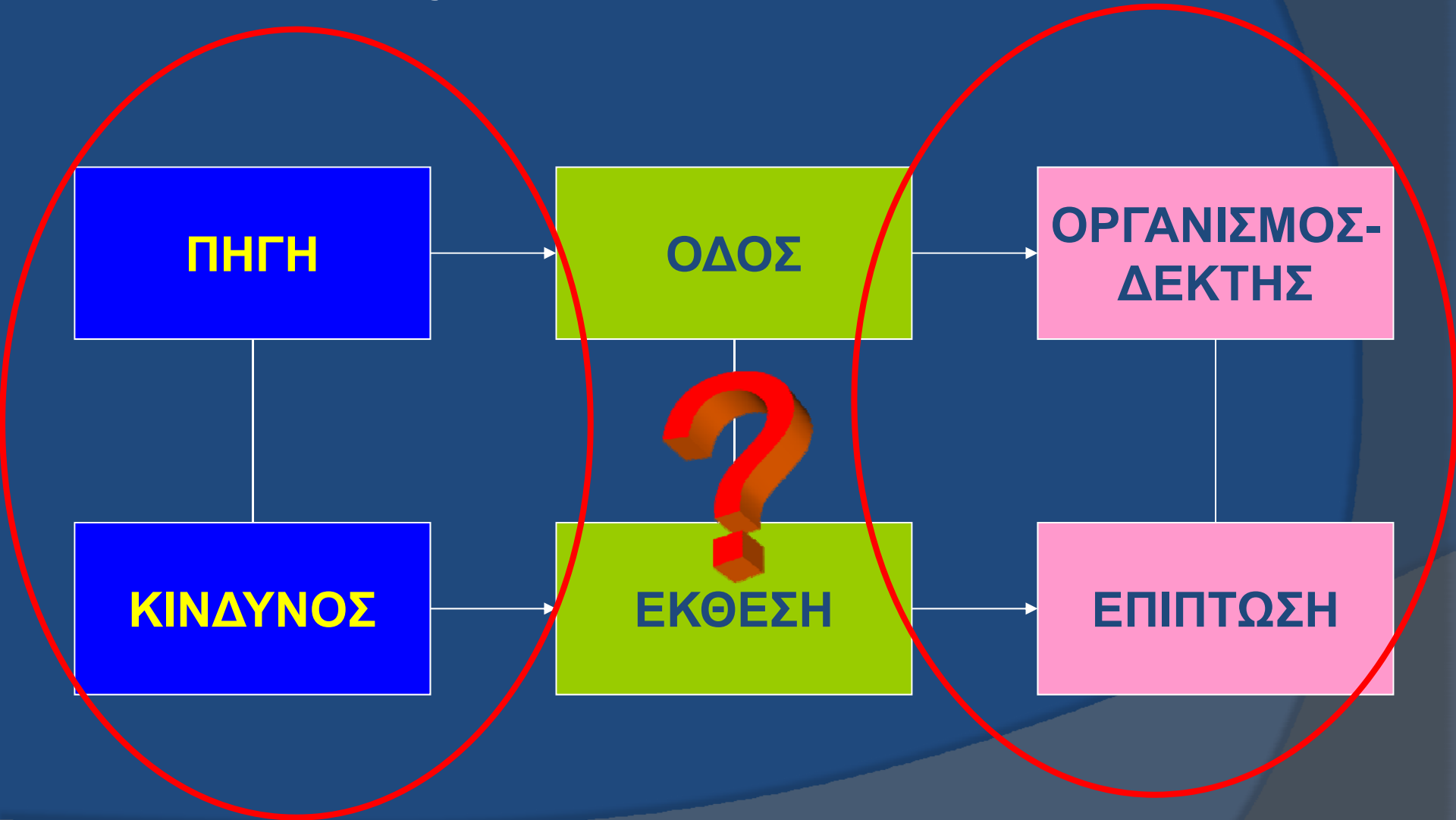
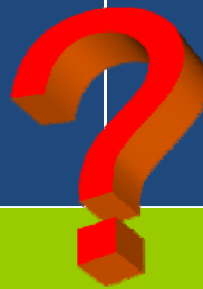
ΟΔΟΣ

**ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ-
ΔΕΚΤΗΣ**

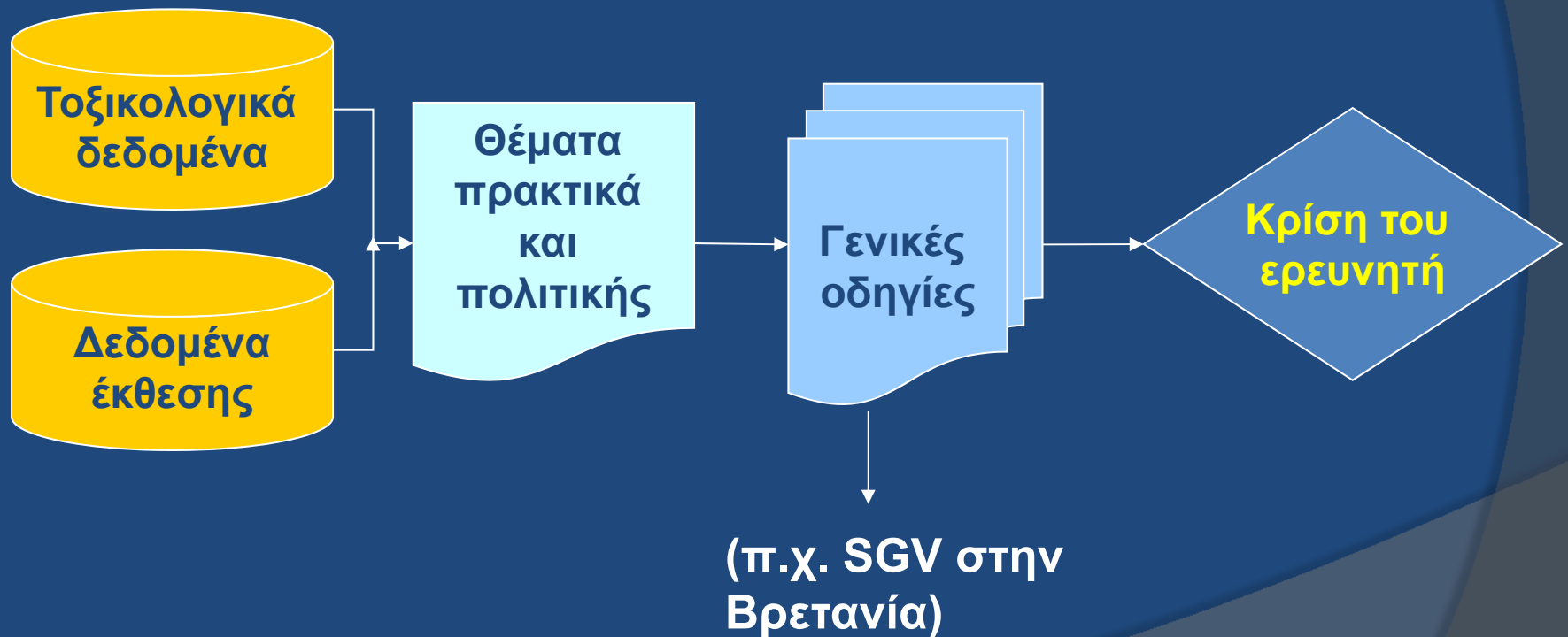
ΚΙΝΔΥΝΟΣ

ΕΚΘΕΣΗ

ΕΠΙΠΤΩΣΗ



Μεθοδολογία εκτίμησης επικινδυνότητας από έκθεση σε περιβαλλοντικό κίνδυνο (environmental risk - exposure assessment)



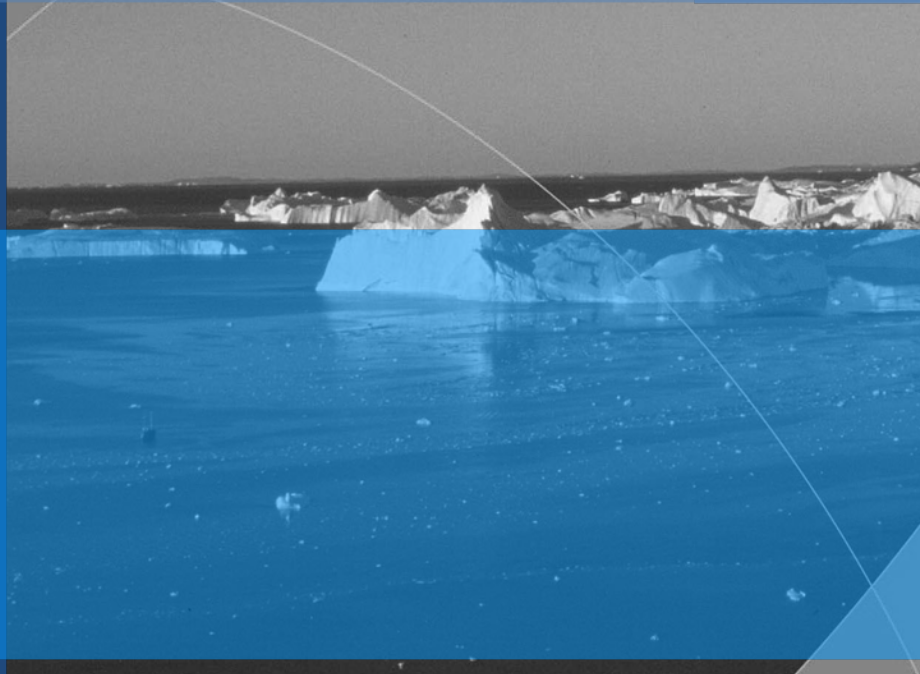
Παράδειγμα CLEA, UK

- ◎ *CLEA* = Contaminated Land Exposure Assessment – μοντέλο εκτίμησης επικινδυνότητας ρυπασμένου εδάφους στη Βρετανία.
- ◎ Διάκριση 3 τύπων χρήσης γης → κατοικία/ αγροτεμάχιο/ βιομηχανία
- ◎ Εξαγωγή γενικών οδηγιών επιτρεπόμενης συγκέντρωσης ρύπων στο έδαφος (SVG – Soil Guideline Values)

Σημαντικά σημεία μεθοδολογίας

- ◉ Ελάχιστες επιδημιολογικές έρευνες δείχνουν καθαρή σχέση μεταξύ ρύπανσης και προβλημάτων υγείας (επίδραση πρόσθετων παραγόντων π.χ. ηλικία, φτώχεια) → υιοθέτηση αρχής προφύλαξης (precautionary principle)
- ◉ Συλλογή ιστορικών δεδομένων ρύπανσης, υγείας → δημιουργία περιβαλλοντικού χάρτη
- ◉ Ιεράρχηση κινδύνων
- ◉ Σύνδεση με δεδομένα υγείας (καρκίνοι, περιγενετικές ανωμαλίες, εισαγωγές στο νοσοκομείο)

‘ Late lessons from early warnings
the precautionary principle
1896-2000’



Ορισμός αρχής προφύλαξης (ΕΕΑ)

“The PP provides justification for public policy actions in situations of *scientific complexity, uncertainty and ignorance*, where there may be a need to act in order to avoid, or reduce, potentially serious or irreversible *threats* to health or the environment, using an *appropriate level of scientific evidence*, and taking into account the likely *pros and cons* of action and inaction”.

Σε περιπτώσεις επιστημονικής περιπλοκότητας, υψηλής αβεβαιότητας και άγνοιας, η αρχή της προφύλαξης υπαγορεύει την λήψη μέτρων για την αποφυγή, ή την ελάττωση, πιθανά σοβαρών μη αναστρέψιμων απειλών για την υγεία και το περιβάλλον χρησιμοποιώντας κατάλληλη επιστημονική γνώση και λαμβάνοντας υπόψη τα υπέρ και τα κατά δράσης – μη δράσης.

Ηθικοί προβληματισμοί

- ⦿ Ποιος επωφελείται από εσφαλμένες αποφάσεις έγκαιρης δράσης ή μη δράσης για την αποφυγή βλαβών;
- ⦿ Βραχυπρόθεσμοι οικονομικοί στόχοι ή μακροπρόθεσμοι στόχοι προστασίας της υγείας και των οικοσυστημάτων (αρχή της αειφορείας) ;

Κόστος καθυστέρησης δράσης

- 400b Euro λόγω χρήσης αμιάντου στην Ευρώπη (μόνο σχετικές καρδιοπάθειες, 1999- 2030)
- 15b Euro (μόνο για καθαρισμό εδάφους) λόγω ρύπανσης από PCBs στην Ευρώπη

Τεχνική ορολογία αιτίας – αποτελέσματος (D. Gee, ΕΕΑ)

<u>Terminology</u>	<u>Strength of Evidence</u>
Causally linked to	Very strong (>95%)
Strongly associated with	Strong (65-95%)
Associated with	Moderate (35-65%)
Little evidence that*	Weak (10-35%)
Unlikely to be*	Very weak (<10%)

Πειραματικές τεχνικές

- Δοκιμές in vitro (βιοπροσβασιμότητας, βιοανθεκτικότητας, τοξικολογικές)
- Δοκιμές in vivo (βιοπροσβασιμότητας, τοξικολογικές)
- Υπολογιστικά μοντέλα γεωχημείας (θερμοδυναμικά δεδομένα υδατικών διαλυμάτων → συμπεράσματα για τη σταθερότητα φάσεων εντός του οργανισμού)

PBET

- ⦿ PBET = Physiologically Based Extraction Test
- ⦿ Δοκιμή in vitro βιοπροσβασιμότητας
- ⦿ Εφαρμογή στην αξιολόγηση κινδύνου από έκθεση σε Cr(VI) δια της πεπτικής οδού (Broadway et al, *Uni. of Edinburgh*)
- ⦿ Προσομοίωση συνθηκών στομάχου και λεπτού εντέρου με δύο διαλύματα κατάλληλης σύστασης
- ⦿ Εκχύλιση ρυπασμένου εδάφους (27 δείγματα με Cr > SGV) και μέτρηση συγκέντρωσης Cr στο προκύπτον διάλυμα → μόνο 1 δείγμα χαρακτηρίστηκε ως επικίνδυνο

Παράγοντες ελέγχου βιοπροσβασιμότητας

- ⦿ Ολική συγκέντρωση χημικού στοιχείου (ρύπου)
- ⦿ Τρόπος εμφάνισης (είδη χημικών ενώσεων)
- ⦿ Μορφολογία κρυστάλλων
- ⦿ Μέγεθος κόκκων
- ⦿ Συνθήκες Eh pH εντός των σωματικών υγρών (πεπτικό, αναπνευστικό)

Πηγές αβεβαιότητας

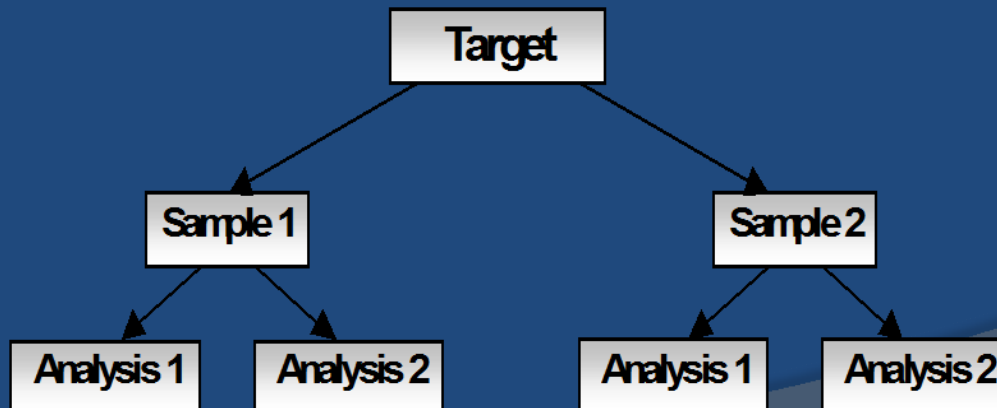
- Πόσο καλά αναπαράγονται οι συνθήκες του ανθρώπινου οργανισμού στο εργαστήριο;
- Πώς συσχετίζονται τα in vitro με τα in vivo αποτελέσματα;
- Πώς μπορεί να μετρηθεί η ετερογένεια των γήινων μέσων;
- Ποιος τρόπος λήψης των γεωχημικών δειγμάτων δίνει τα πλέον αξιόπιστα αποτελέσματα;
- Ποια παράμετρος πρέπει να μετρηθεί ώστε να αποδειχθεί μια σχέση έκθεσης – ασθένειας;
Σημασία στις μεταβολές βιοχημικών δεικτών



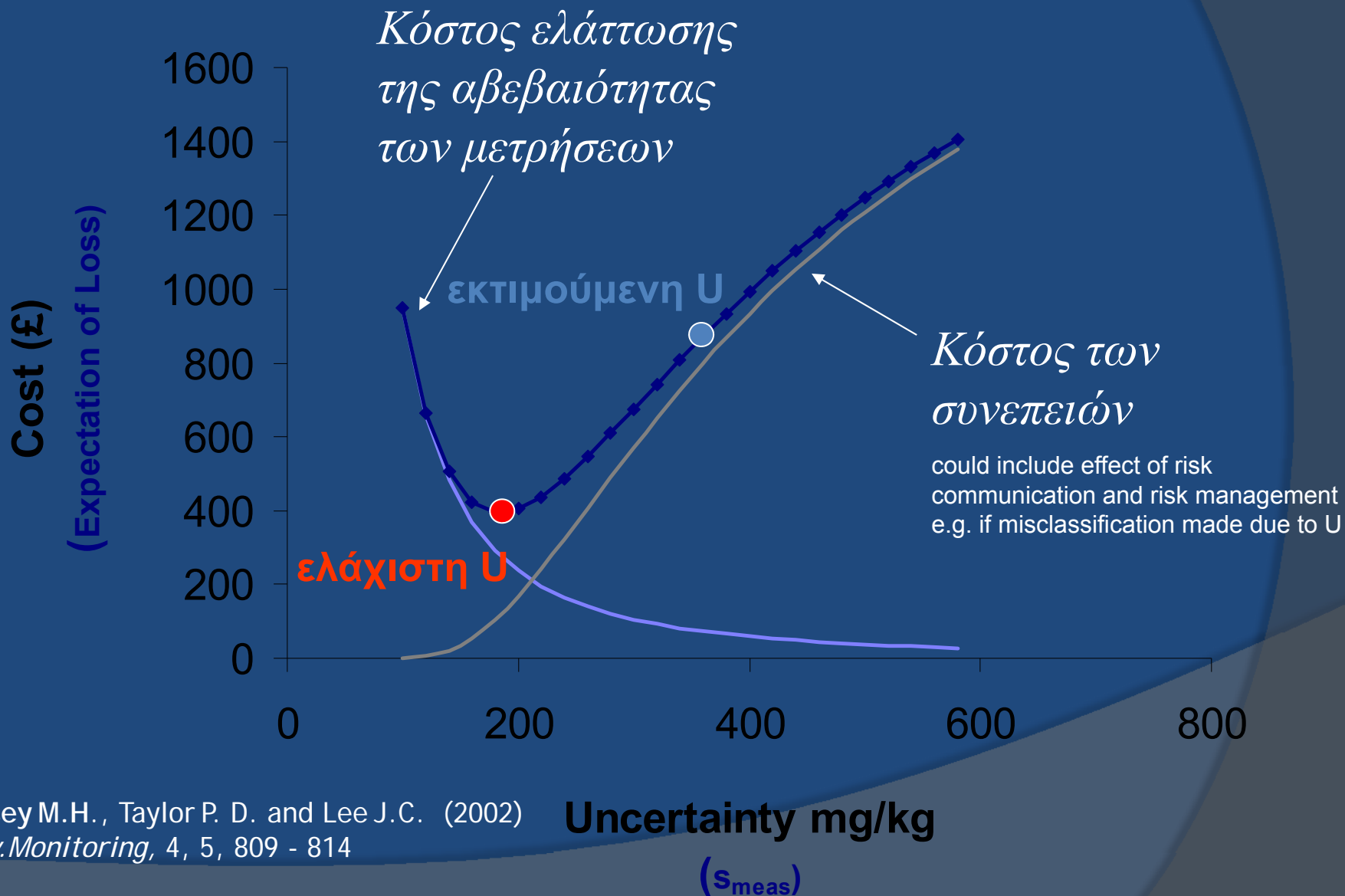
Αβεβαιότητα γεωχημικών μετρήσεων

- Μετρήσεις διαφέρουν από αληθείς τιμές συγκέντρωσης
 - Επίδραση αβεβαιότητας:-
 - Πλαίσιο τιμών εντός του οποίου κείται η αληθινή τιμή
 - Επηρεάζεται από συστηματικά και τυχαία σφάλματα
 - Επηρεάζεται από τη δειγματοληψία και τη χημική ανάλυση
- Απαιτείται εκτίμηση της αβεβαιότητας για λήψη αποφάσεων
- Δεν απαιτείται να θεωρούμε τα δείγματα ως αντιπροσωπευτικά
- Απαιτείται πειραματικός σχεδιασμός που επιτρέπει την εκτίμηση της αβεβαιότητας

Π.χ. Μέθοδος διπλών δειγμάτων και αναλύσεων και χρήση ANOVA [1]



Βελτιστοποίηση κόστους εκτίμησης αβεβαιότητας (U)



Προοπτικές για το μέλλον

- ⦿ Διεπιστημονική συνεργασία: Γεωεπιστήμονες - γιατροί τοξικολόγοι - κοινωνικοί επιστήμονες
- ⦿ Ρόλος γεωεπιστημόνων : Χαρακτηρισμός γήινων υλικών & κατανόηση γεωχημικών διεργασιών εντός του ανθρώπινου οργανισμού
- ⦿ Συσχέτιση in vivo – in vitro δεδομένων
- ⦿ Χρήση GIS → ανάπτυξη πολυπαραγοντικών βάσεων δεδομένων