

1. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Σύμφωνα με τον Καθηγητή κ. Γεώργιο Μπαμπινιώτη, η λέξη *τοξικός* παράγεται από την λέξη *τόξον*. Οι Αρχαίοι Έλληνες έλεγαν *τοξικόν φάρμακον*, δηλαδή το φάρμακο που έβαζαν στα βέλη για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα κατά του εχθρού. Ο Ηρακλής χρησιμοποίησε το δηλητήριο της Λερναίας Ύδρας για τον ίδιο σκοπό. Με τον χρόνο έφυγε το *φάρμακον* και έμεινε μόνον το *τοξικόν*, με την έννοια κάτι που μπορεί να δρα ως δηλητήριο κατά της υγείας. (Εκπομπή «Σε προσκυνώ γλώσσα» την Κυριακή 3-10-2021, Κανάλι της Βουλής).

Η ποσοτικοποίηση της τοξικότητας επικινδύνων αποβλήτων γίνεται με διάφορους δείκτες που περιγράφουν την άμεση (βραχυπρόθεσμη) και την μακροπρόθεσμη έκθεση. Η περιγραφή που ακολουθεί ελήφθη κυρίως από την πηγή Watts (1997).

1.1 Ταξινόμηση της απόκρισης σε τοξικές ουσίες

Οι δύο σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα μίας ουσίας είναι η δόση και ο χρόνος έκθεσης. Ένα βασικό τοξικολογικό αξίωμα είναι ότι «η δόση κάνει το δηλητήριο». Ανάλογα με την διάρκειά της, η έκθεση ενός οργανισμού σε τοξικές ουσίες χαρακτηρίζεται ως εξής (Watts, 1997):

- *Άμεση ή Οξεία (acute)*, όταν διαρκεί < 5% της ζωής του οργανισμού.
- *Υποχρόνια (subchronic)*, όταν διαρκεί 5 – 20% της ζωής του οργανισμού.
- *Χρόνια (chronic)*, όταν διαρκεί > 20% της ζωής του οργανισμού.

Τυπικές τιμές για την έκθεση ανθρώπου είναι: 1 ημέρα για άμεση έκθεση, 2 εβδομάδες – 7 έτη για υποχρόνια έκθεση και > 7 έτη για χρόνια έκθεση.

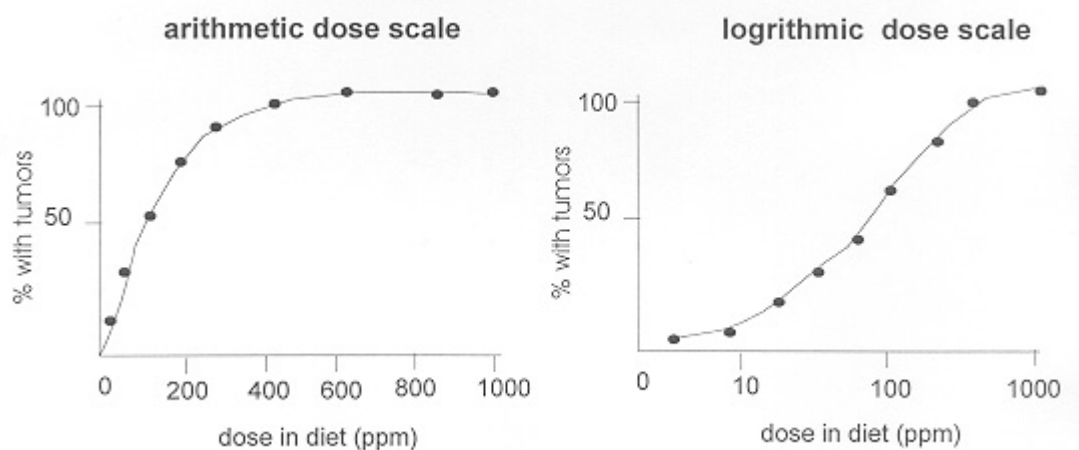
Η τοξικότητα δύναται να είναι παροδική, μόνιμη ή λανθάνουσα και τα αποτελέσματά της δύναται να είναι αντιστρεπτά ή μη αντιστρεπτά. Η ολική μάζα της τοξικής ουσίας στην οποίαν εκτίθεται ένας οργανισμός καλείται *δοσολογία*. Η δοσολογία διαιρούμενη δια του βάρους του οργανισμού καλείται *δόση*. Για παράδειγμα, εάν η δόση ενός εντομοκτόνου σε ένα πειραματόζωο μάζας 4 kg είναι 5 mg/kg, η δοσολογία θα είναι: $(5 \text{ mg/kg})(4 \text{ kg})=20 \text{ mg}$.

Η ποσότητα μίας ουσίας στην οποίαν εκτίθεται ένας οργανισμός ανά kg μάζας σώματος λέγεται *παρεχόμενη ή χορηγούμενη δόση (administered dose)*. Η πραγματική δόση της πραγματικής ουσίας, η οποία απορροφάται από ένα οργανισμό λέγεται *λαμβανόμενη δόση (intake or uptake dose)*.

Αποτελεσματική δόση (*target or effective dose*) είναι η δόση της ουσίας, η οποία φθάνει στο συγκεκριμένο όργανο-στόχο του οργανισμού (Watts, 1997). Εκτός εάν ορίζεται προηγουμένως, η δόση που χρησιμοποιείται στη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων είναι η παρεχόμενη ή χορηγούμενη δόση, δηλαδή η ολική μάζα της ουσίας ανά kg, στην οποία εκτίθεται ο οργανισμός. Η συγκεκριμένη δόση είναι η πιο πρακτική για περιβαλλοντικές εφαρμογές, αφού προσδιορίζεται μέσω δειγματοληψίας ή υπολογίζεται με μαθηματική μοντελοποίηση.

1.2 Οξεία τοξικότητα

Η απόκριση ενός πληθυσμού οργανισμών σε διάφορες ποσότητες μίας τοξικής ουσίας περιγράφεται με την γνωστή καμπύλη δόσεως – απόκρισης (*dose – response curve*), με την δόση στον άξονα x (ανεξάρτητη μεταβλητή) (Σχήμα 1, αριστερά). Η απόκριση (εξαρτημένη μεταβλητή) εκφράζεται % και ενδεικτικά δύναται να είναι πίεση του αίματος, ρυθμός αναπνοής, επίπεδα ορμόνης, ανάπτυξη όγκων ή θάνατος. Στην πράξη, η κατανομή αυτή προκύπτει με χορήγηση διαφορετικών ποσοτήτων μίας ουσίας σε διάφορες ομάδες των υπό μελέτη οργανισμών.



Σχήμα 1. Παράδειγμα καμπύλης απόκρισης – δόσεως (Πηγή: Principles of Toxicology, <http://toxicology.usu.edu/660/html/principles.html>)

Χρησιμοποιώντας λογαριθμική κλίμακα στη δόση, προκύπτει το διάγραμμα στο Σχήμα 1, δεξιά. Ο μετασχηματισμός παράγει μία σιγμοειδή καμπύλη με ένα περίπου γραμμικό τμήμα στη μέση και δύο ασυμπτωτικά τμήματα στα άκρα.

Για την ποσοτικοποίηση της οξείας τοξικότητας, χρησιμοποιείται κυρίως ο δείκτης *LD₅₀* (*Lethal Dose 50% - Θανάσιμη Δόση 50%*), που ορίζεται ως η δόση (στατιστικά παραγόμενη), η οποία αναμένεται να προκαλέσει

θάνατο σε 50% του πληθυσμού των πειραματοζώων (Watts, 1997). Στην περίπτωση αυτή, η καμπύλη απόκρισης – δόσεως εκφράζεται με την μορφή % νεκρά ζώα ως συνάρτηση του λογαρίθμου της δόσεως. Από το γραμμικό τμήμα της καμπύλης υπολογίζεται ο δείκτης LD_{50} , αλλά δεν είναι δυνατός ο υπολογισμός ορίου με μηδενική απόκριση (no threshold effect), λόγω των ασυμπτωτικών τμημάτων της καμπύλης.

Ο δείκτης LD_{50} εκφράζεται σε mg/kg βάρους σώματος και, επομένως, δεν εξαρτάται από το βάρος σώματος του οργανισμού. Προσδιορίζεται από την έκθεση των πειραματοζώων στο υπό μελέτην υλικό με οποιονδήποτε τρόπο εκτός της αναπνοής. Ο Πίνακας 1 παρουσιάζει ενδεικτικές τιμές LD_{50} .

Πίνακας 1. Ενδεικτικές τιμές LD_{50} και βαθμός τοξικότητας (Πηγή: Sax, 1989)

Πειραματική τιμή LD_{50} , mg/kg	Βαθμός τοξικότητας	Πιθανή θανατηφόρα δόση για άνθρωπο 70 kg
< 1	Επικίνδυνος	Δοκιμή
1 – 50	Σοβαρός	Κουτάλι τσαγιού
50 – 500	Υψηλός	Περίπου 28 g
500 – 5000	Μέσος	Περίπου 470 g
5000 – 15000	Χαμηλός	Περίπου 950 g
> 15000	Εξαιρετικά χαμηλός	> 950 g

Άλλοι δείκτες οξείας τοξικότητας είναι οι εξής:

- TD_{Lo} (toxic dose low): Είναι η χαμηλότερη δόση μίας ουσίας, η οποία εισάγεται στον οργανισμό με οποιονδήποτε τρόπο εκτός αναπνοής για μία συγκεκριμένη χρονική περίοδο, και προκαλεί τοξική επίδραση στον άνθρωπο ή προκαλεί καρκινογόνο, νεοπλασιογόνο ή τερατογόνο επίδραση στον άνθρωπο ή στα ζώα.
- TC_{Lo} (toxic concentration low): Είναι η χαμηλότερη συγκέντρωση μίας ουσίας στον αέρα, από την οποία, όταν εκτεθούν ο άνθρωπος ή τα ζώα για μία συγκεκριμένη χρονική περίοδο, προκαλείται τοξική επίδραση στον άνθρωπο ή καρκινογόνος, νεοπλασιογόνος ή τερατογόνος επίδραση στον άνθρωπο ή στα ζώα.
- LC_{50} (lethal concentration 50%): Είναι η συγκέντρωση (στατιστικά παραγόμενη) μίας τοξικής ουσίας στον αέρα ή στο νερό που εκτίθενται τα πειραματόζωα, η οποία αναμένεται να προκαλέσει θάνατο σε 50% του πληθυσμού των πειραματοζώων. Εκφράζεται σε mg/m^3 για τον αέρα και mg/L για το νερό.
- LC_{Lo} (lethal concentration low): Είναι η χαμηλότερη συγκέντρωση μίας ουσίας στον αέρα, διαφορετική από την LC_{50} , η οποία προκαλεί

θάνατο στον άνθρωπο ή στα ζώα. Όταν η περίοδος έκθεσης είναι μικρότερη των 24 ωρών, πρόκειται για οξεία τοξικότητα, ενώ όταν είναι μεγαλύτερη των 24 ωρών πρόκειται για υποχρόνια και χρόνια τοξικότητα.

Επειδή η χρήση πειραματοζώων είναι ο μόνος τρόπος προσδιορισμού των δεικτών τοξικότητας, προκύπτει το ερώτημα πως αυτοί σχετίζονται με την τοξικότητα στον άνθρωπο. Ο γενικός κανόνας είναι ο εξής: Εάν μία ουσία έχει την ίδια τοξικότητα σε όλα τα είδη πειραματοζώων που δοκιμάστηκε, θα έχει πιθανόν παρόμοια τοξικότητα και στον άνθρωπο. Εάν, όμως, οι τιμές LD_{50} παρουσιάζουν σημαντική διασπορά για τα διάφορα είδη πειραματοζώων, η εκτίμηση για τον άνθρωπο δεν είναι δυνατή χωρίς να προηγηθούν μεταβολικές μελέτες της ουσίας. Για λόγους ασφαλείας, διαιρείται η τιμή LD_{50} των πειραματοζώων δια 10, για την εκτίμηση της τοξικότητας στον άνθρωπο (Watts, 1997).

Η χρήση των δεικτών LD_{50} και LC_{50} είναι περιορισμένη σε προβλήματα διαχείρισης επικινδύνων αποβλήτων, διότι η έκθεση είναι συνήθως χρόνια. Στις περιπτώσεις, όμως, διαρροών και ατυχημάτων, η παρέμβαση βασίζεται σε δεδομένα οξείας τοξικότητας.

1.3 Ανάλυση μονάδος πιθανότητας

Η καμπύλη δόσεως – απόκρισης επιτρέπει μόνον προσεγγιστική εκτίμηση του δείκτη LD_{50} και άλλων σχετικών τοξικολογικών δεικτών. Μία εναλλακτική μέθοδος για τον σκοπό αυτό βασίζεται στην ανάλυση της μονάδας πιθανότητας (*probit analysis*) (Watts, 1997).

Η μέθοδος επιτρέπει τον μετασχηματισμό της σιγμοειδούς καμπύλης απόκρισης – δόσεως σε ευθεία γραμμή, χρησιμοποιώντας τον Πίνακα 2. Ο μέσος όρος ή LD_{50} λαμβάνει την τιμή 5, ενώ διαδοχική πρόσθεση μίας τυπικής αποκλίσεως προσθέτει διαδοχικά την τιμή 1 και διαδοχική αφαίρεση αυτής αφαιρεί διαδοχικά την τιμή 1 από την τιμή 5. Ο γραμμικός μετασχηματισμός επιτρέπει τον ακριβή υπολογισμό του μέσου όρου, της κλίσεως της ευθείας και του διαστήματος εμπιστοσύνης.

Πίνακας 2. Μετασχηματισμός των ποσοστών απόκρισης σε μονάδες πιθανότητας (Πηγή: Finney, 1971)

%	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	-	2,67	2,95	3,12	3,25	3,36	3,45	3,52	3,59	3,66
10	3,72	3,77	3,82	3,87	3,92	3,96	4,01	4,05	4,08	4,12
20	4,16	4,19	4,23	4,26	4,29	4,33	4,36	4,39	4,42	4,45
30	4,48	4,50	4,53	4,56	4,59	4,61	4,64	4,67	4,69	4,72
40	4,75	4,77	4,80	4,82	4,85	4,87	4,90	4,92	4,95	4,97
50	5,00	5,03	5,05	5,08	5,10	5,13	5,15	5,18	5,20	5,23
60	5,25	5,28	5,31	5,33	5,36	5,39	5,41	5,44	5,47	5,50
70	5,52	5,55	5,58	5,61	5,64	5,67	5,71	5,74	5,77	5,81
80	5,84	5,88	5,92	5,95	5,99	6,04	6,08	6,13	6,18	6,23
90	6,28	6,34	6,41	6,48	6,55	6,64	6,75	6,88	7,05	7,33
%	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
99	7,33	7,37	7,41	7,46	7,51	7,58	7,65	7,75	7,88	8,09

Παράδειγμα: Ποσοστό 15% αντιστοιχεί σε 3,96 μονάδες πιθανότητας και ποσοστό 99,2% αντιστοιχεί σε 7,41 μονάδες.

Παράδειγμα

Τα κάτωθι δεδομένα ελήφθησαν από τοξικολογική αξιολόγηση ρύπου διασταλάγματος χώρου υγειονομικής ταφής σε *Daphnia magna*. Δέκα οργανισμοί χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε πειραματική ομάδα.

Ολική συγκέντρωση ρύπου, mg/L	Αριθμός νεκρών ζώων (από 10)
0	0
6	0
12	1
18	2
22	3
30	5
36	7
55	9

Να υπολογισθεί η τιμή LC_{50} για τον ρύπο του διασταλάγματος.

Λύση

Υπολογίζουμε το ποσοστό των θανάτων (νεκρών ζώων) για κάθε συγκέντρωση στην δοκιμή και με βάση αυτό υπολογίζεται η αντίστοιχη μονάδα πιθανότητας, από τον Πίνακα 2. Καταστρώνεται ο κατωτέρω πίνακας και κατασκευάζεται το διάγραμμα των μονάδων πιθανότητας ως προς τον $\log C$.

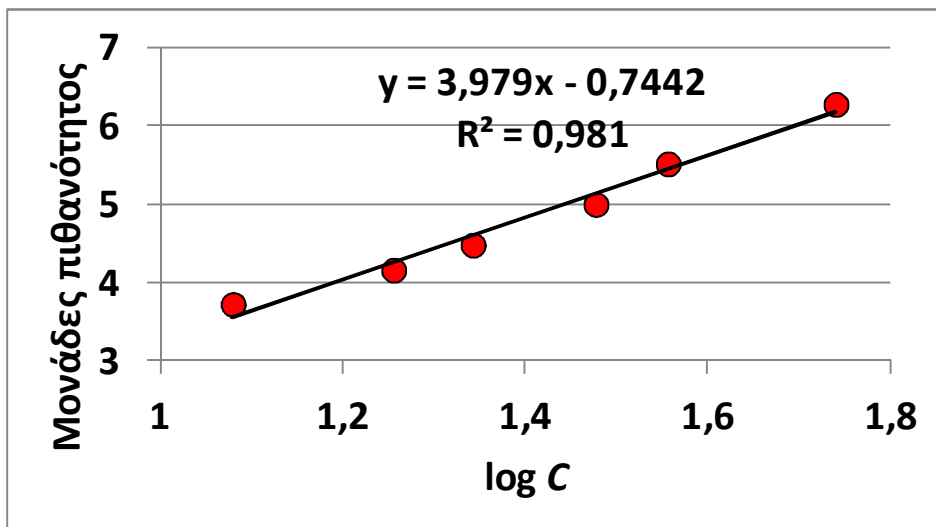
Συγκέντρωση, mg/L	Αριθμός θανάτων	% θανάτων	log(C)	Μονάδες πιθανότητας
0	0	0		-
6	0	0	0,778	-
12	1	10 ¹	1,079	3,72
18	2	20	1,255	4,16
22	3	30	1,342	4,48
30	5	50	1,477	5,00
36	7	70	1,556	5,52
55	9	90	1,740	6,28

$${}^110=(1/10)(100)$$

Θέτοντας $y=5$ στην εξίσωση παλινδρόμησης, υπολογίζεται ο $\log(LC_{50})$:

$$\log(LC_{50}) = \frac{5 + 0,7442}{3,979} = 1,4436$$

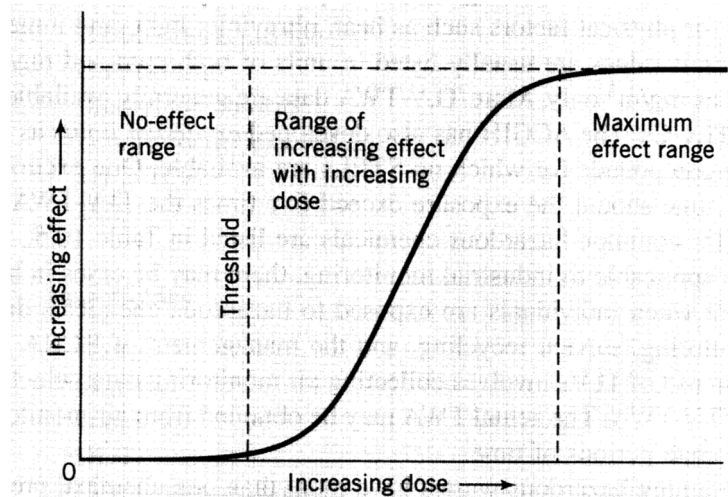
Με αντιλογαρίθμηση προκύπτει: $LC_{50} = 27,8 \text{ mg/L}$



1.4 Χρόνια τοξικότητα

Η χρόνια τοξικότητα προκαλείται από μακροχρόνια έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις επικινδύνων ουσιών, αλλά είναι δύσκολο να εκτιμηθεί, λόγω ελλείψεως σχετικών δεδομένων. Μία τυπική καμπύλη δόσεως – αποκρίσεως για χρόνια τοξικότητα παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις δεν παρουσιάζεται ένδειξη τοξικότητας (περιοχή μηδενικής απόκρισης – no effect range), λόγω λειτουργίας βιοχημικών και άλλων μηχανισμών άμυνας του οργανισμού. Στην μεσαία περιοχή του διαγράμματος, η απόκριση του οργανισμού αρχίζει να αυξάνει, ξεκινώντας

από μία κατώτερη δόση ή συγκέντρωση έκθεσης γνωστή ως *κατώφλι* (*threshold*), και ακολουθώντας μία σιγμοειδή καμπύλη φθάνει στην μέγιστη τιμή της με την αύξηση της δόσεως. Στην τρίτη περιοχή του διαγράμματος, τα τοξικά αποτελέσματα εξακολουθούν να είναι σε πλήρη κλίμακα (*maximum effect range*) με την αύξηση της δόσεως (Watts, 1997).



Σχήμα 2. Τυπική καμπύλη δόσεως – αποκρίσεως για χρόνια τοξικότητα (Πηγή: Watts, 1997)

Ως *οριακή τιμή κατωφλίου* (*threshold limit value – TLV*) ορίζεται η μέγιστη συγκέντρωση μίας ουσίας στον αέρα, στην οποία οι εργαζόμενοι εκτίθενται με ασφάλεια κατά την διάρκεια της εργασίας τους (8 ώρες την ημέρα, 5 ημέρες την εβδομάδα, για όλη την εργασιακή τους ζωή). Τιμές TLV έχουν προσδιορισθεί για εκατοντάδες αερίων ρύπων. Σε μερικούς ρύπους, όπως οι καρκινογόνες ουσίες που δεν έχουν κατώφλι μηδενικής αποκρίσεως, εδόθησαν μηδενικές τιμές TLV. Επειδή οι τιμές αυτές περιοδικά ενημερώνονται, θα πρέπει να αναφέρεται και το έτος ενημέρωσης.

Υπάρχουν τα εξής τρία είδη TLVs (Watts, 1997):

1. *TLV-TWA (time weighted average)*: Είναι ο μέσος όρος TLV (στον αέρα) υπολογιζόμενος για έκθεση 8 ωρών ημερησίως ή 40 ωρών εβδομαδιαίως για μεγάλη χρονική περίοδο και χωρίς να παρατηρούνται επιπτώσεις στην υγεία.
2. *TLV-STEL (short term exposure limit)*: Είναι η μέγιστη συγκέντρωση μίας χημικής ουσίας στον αέρα, στην οποία ένας άνθρωπος δύναται να εκτεθεί για μέχρι 4 επαναλαμβανόμενες περιόδους διάρκειας μέχρι 15 min, χωρίς εκδήλωση συμπτωμάτων ερεθισμού, ναρκώσεως, ζαλάδας ή χρόνιας βλάβης ιστών.

3. *TLV-C (ceiling value)*: Είναι η μέγιστη συγκέντρωση μίας χημικής ουσίας στον αέρα, η οποία δεν πρέπει ποτέ να υπερβληθεί. Για τον υπολογισμό του *TLV-TWA* για δωρη έκθεση χρησιμοποιείται η ακόλουθη εξίσωση:

$$TLV - TWA = \sum_{i=1}^n \frac{C_i \Delta t_i}{8}$$

όπου: C_i = η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στην χρονική περίοδο i , ppm ή mg/m^3

Δt_i = χρονική περίοδος αντιστοιχούσα σε συγκέντρωση C_i , h

n = αριθμός χρονικών περιόδων στις οποίες χωρίζεται η διάρκεια των 8 ωρών εργασίας

Στα περισσότερα προβλήματα επικινδύνων αποβλήτων υπάρχουν μίγματα τοξικών ουσιών και για τον υπολογισμό των TLVs των μιγμάτων αθροίζεται η τοξικότητα των συστατικών. Έτσι, η *TLV-TWA_{mix}* μίγματος υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$TLV - TWA_{mix} = \frac{\sum_{i=1}^m C_i}{\sum_{i=1}^m \frac{C_i}{TLV - TWA_i}}$$

όπου: C_i = συγκέντρωση συστατικού i στο μίγμα, mg/m^3 ή ppm

m = αριθμός των τοξικών συστατικών στο μίγμα

Η τιμή *TLV-TWA_{mix}*, που υπολογίζεται από την ανωτέρω εξίσωση, συγκρίνεται με το άθροισμα των συγκεντρώσεων των συστατικών του μίγματος. Εάν το άθροισμα είναι μεγαλύτερο της ανωτέρω τιμής, η έκθεση στο ανωτέρω μίγμα δύναται να προκαλέσει προβλήματα τοξικότητας στον άνθρωπο που εκτίθεται. Για τιμές TLV διαφόρων συστατικών που απαντώνται σε επικίνδυνα απόβλητα, ο αναγνώστης παραπέμπεται στον Watts (1997).

Παράδειγμα

Σε εγκατάσταση ανάκτησης χλωριωμένων διαλυτών, μετρήθηκαν οι κάτωθι 8 τιμές συγκεντρώσεως τετραχλωράνθακα στον αέρα, μία για κάθε ώρα από τις 8 εργάσιμες ώρες της ημέρας: 5, 8, 8, 9, 4, 8, 2, 1 ppm. Να υπολογισθεί η τιμή *TLV-TWA* και να συγκριθεί με την οριακή τιμή 5 ppm.

Λύση

Αντικαθιστούμε στην εξίσωση ορισμού του $TLV-TWA$ τα δεδομένα του προβλήματος, με $\Delta t_i = 1 \text{ h}$:

$$TLV - TWA = \sum_{i=1}^n \frac{C_i \Delta t_i}{8} = \frac{(5 + 8 + 8 + 9 + 4 + 8 + 2 + 1 \text{ ppm})(1 \text{ h})}{8 \text{ h}} \cong 5,6 \text{ ppm}$$

Επειδή $5,6 > 5 \text{ ppm}$, σημαίνει ότι υπάρχουν προβλήματα τοξικότητας για τους εκεί εργαζομένους, λόγω του τετραχλωράνθρακα στον αέρα της εγκαταστάσεως.

Παράδειγμα

Σε εγκατάσταση ανάκτησης χλωριωμένων διαλυτών, μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των κάτωθι συστατικών στον αέρα: Τετραχλωράνθρακας 4 ppm , χλωροφόρμιο 5 ppm και 1,1,2-τριχλωροαιθέριο 100 ppm . Να υπολογισθεί η τιμή $TLV-TWA_{mix}$ και να εκτιμηθεί η τοξικότητα της ατμόσφαιρας. Δίδονται οι εξής τιμές οριακές TLV: τετραχλωράνθρακας 5 ppm , χλωροφόρμιο 10 ppm και 1,1,2-τριχλωροαιθέριο 50 ppm .

Λύση

Το άθροισμα των τριών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της εγκατάστασης είναι: $4 + 5 + 100 = 109 \text{ ppm}$. Η τιμή αυτή συγκρίνεται με την τιμή $TLV-TWA_{mix}$, η οποία υπολογίζεται κατωτέρω.

$$TLV - TWA_{mix} = \frac{\sum_{i=1}^m C_i}{\sum_{i=1}^m \frac{C_i}{TLV - TWA_i}} = \frac{(4 + 5 + 100) \text{ ppm}}{\frac{4}{5} + \frac{5}{10} + \frac{100}{50}} = \frac{109 \text{ ppm}}{3,3} \cong 33,03 \text{ ppm}$$

Επειδή $109 > 33,03 \text{ ppm}$, η τοξικότητα της ατμόσφαιρας είναι σημαντική και υπάρχει κίνδυνος για τους εργαζομένους της εγκαταστάσεως.

1.5 Χρόνια τοξικότητα μη καρκινογόνων ουσιών

Η ποσοτικοποίηση της τοξικότητας μη καρκινογόνων ουσιών βασίζεται σε μία προσέγγιση παρόμοια με αυτήν του TLV, δηλαδή ότι υπάρχει μία οριακή δόση κάτω της οποίας δεν παρατηρείται βραχυπρόθεσμη ή μακροπρόθεσμη τοξικότητα στον οργανισμό. Μία σημαντική παράμετρος στη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων είναι το *Επίπεδο Μηδενικής Επίπτωσης (No Effect Level)*, το οποίο είναι δύσκολο να μετρηθεί με ακρίβεια. Δύναται, όμως, να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας επιδημιολογικές

μελέτες και πειράματα με ζώα, που στοχεύουν να προσδιορίσουν την υψηλότερη δόση, η οποία δεν θα έχει επιπτώσεις στον οργανισμό. Η δόση αυτή λέγεται *Επίπεδο μη Παρατηρούμενης Επίδρασης (No Observed Effect Level – NOEL)*. Υπάρχει, επίσης, και το *NOAEL (No Observed Adverse Effect Level)*, το οποίο αναφέρεται μόνον στην έλλειψη τοξικολογικής επίδρασης. Άλλοι δείκτες είναι το *LOEL (Lowest Observed Effect Level)* και το *LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level)*.

Ως *Αποδεκτή Ημερήσια Λήψη (Acceptable Daily Intake – ADI)* ορίζεται το επίπεδο της ημερήσιας κατάποσης ή εισπνοής μίας τοξικής ουσίας, το οποίο δεν προκαλεί αρνητική επίδραση στην υγεία. Η ADI σχετίζεται με το NOAEL, αλλά λαμβάνει χαμηλότερες τιμές, λόγω των συντελεστών ασφαλείας που χρησιμοποιούνται.

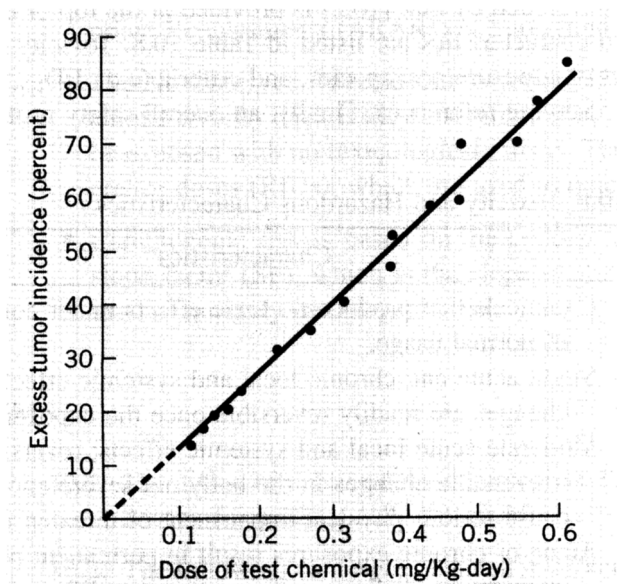
Ένας άλλος δείκτης είναι η *Δόση Αναφοράς (Reference Dose – RfD)* σε mg/kg.d, η οποία βασίζεται στο NOAEL. Αποτελεί νομοθετική παράμετρο, η οποία χρησιμοποιείται από την Αμερικανική EPA αντί της ADI, με ενίοτε χαμηλότερες τιμές. Η δόση αναφοράς είναι ένας ευρύτατα χρησιμοποιούμενος δείκτης χρόνιας τοξικότητας προκαλούμενης από κατάποση ή εισπνοή τοξικών ουσιών (Watts, 1997).

1.6 Καμπύλες δόσεως – αποκρίσεως για καρκινογόνες ουσίες

Οι καμπύλες δόσεως – αποκρίσεως βασίζονται σε μελέτες με πειραματόζωα και παρέχουν μία ποσοτική σχέση μεταξύ της εμφάνισης όγκων (με κακοήθεια) και της δόσεως (Σχήμα 3). Η δόση εκφράζεται σε mg/kg-d, ενώ η εμφάνιση όγκων διορθώνεται αφαιρώντας τους όγκους υποβάθρου. Κατόπιν, η σχέση αυτή πρέπει να συσχετισθεί με την πρόκληση καρκίνου στον άνθρωπο, ξεκινώντας με την υπόθεση ότι ένα μόνο μόριο δύναται να ξεκινήσει την δημιουργία καρκίνου, δηλαδή δεν υπάρχει όριο κατωφλίου για τις καρκινογόνες ουσίες (Watts, 1997).

Η συχνότερη τιμή διακινδύνευσης χρησιμοποιούμενη στη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων είναι 1×10^{-6} (ένα ανά ένα εκατομμύριο). Αυτή αναφέρεται στην δόση που προκαλεί ένα πρόσθετο καρκίνο (πλέον του αριθμού των καρκίνων υποβάθρου) σε 1 εκατομμύριο πληθυσμού. Επειδή, όμως, καμμία μέθοδος μελέτης του καρκίνου δεν κατεβαίνει σε τόσο χαμηλές δόσεις, οι καμπύλες που προκύπτουν από πειραματόζωα παρεκτείνονται σε επίπεδο 1×10^{-6} . Η κλίση της καμπύλης δόσης – απόκρισης σε χαμηλή έκθεση καλείται *Συντελεστής Ισχύος Καρκινογόνου (Carcinogen Potency Factor – CPF)* ή *Συντελεστής Κλίσεως (Slope Factor)* με μονάδες (mg/kg-d)⁻¹. Ο Πίνακας 3 παρουσιάζει τιμές δόσεων

αναφοράς και συντελεστών κλίσεως για τυπικά συστατικά επικινδύνων αποβλήτων.



Σχήμα 3. Καμπύλη δόσεως αποκρίσεως για καρκινογόνες ουσίες (Πηγή: Watts, 1997)

Πίνακας 3. Δόσεις αναφοράς και συντελεστές κλίσεως για τυπικά συστατικά επικινδύνων αποβλήτων (Πηγή: Watts, 1997)

Χημική ένωση	Δόση αναφοράς (RfD), mg/kg.d	Συντελεστής κλίσεως (SF), kg.d/mg
Μονοκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες		
Βενζόλιο	-	0,029
Τολουόλιο	0,2	-
Αιθυλοβενζόλιο	0,1	-
Ξυλόλια	2,0	-
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες		
Ανθρακένιο	0,3	-
Φλουορένιο	0,04	-
Ναφθαλίνιο	-	-
Πυρένιο	0,03	-
Μη αλογονωμένοι διαλύτες		
Ακετόνη	0,1	-
Μεθυλοαιθυλοκετόνη	0,6	-

Μεθυλοϊσοβουτυλο κετόνη	-	-
Χλωριωμένοι διαλύτες		
Τετραχλωράνθρακας	7×10^{-4}	0,13
Χλωροφόρμιο	0,01	0,0061
Τετραχλωροαιθυλένιο (PCE)	0,01	-
1,1,2-Τριχλωροαιθάνιο	0,004	0,057
1,1,2-Τριχλωροαιθένιο (TCE)	-	-
Εντομοκτόνα		
Aldrin	3×10^{-5}	17
Carbaryl	0,1	-
Dieldrin	5×10^{-5}	16
DDT	5×10^{-4}	0,34
Εξαχλωροβενζόλιο	8×10^{-4}	1,6
Lindane	3×10^{-4}	-
Μαλαθείον	0,02	-
Παραθείον	-	-
Ζιζανιοκτόνα		
Ατραζίνη	0,035	-
2,4-D	0,01	-
2,4,5-T	0,01	-
Trifluralin	0,0075	0,0077
Μυκητοκτόνα		
Πενταχλωροφαινόλη	0,03	0,12
Βιομηχανικές πρώτες ύλες		
Χλωροβενζόλιο	0,02	-
2,4-Διχλωροφαινόλη	0,003	-
Φθαλικός διμεθυλεστέρας	-	-
Εξαχλωροκυκλοπενταδιένιο	0,007	-
Φαινόλη	0,6	-
2,4,6-Τριχλωροφαινόλη	-	0,011
Εκρηκτικά		
2,4,6-Τρινιτροτολουόλιο	5×10^{-4}	0,03
Πολυχλωριωμένα διφαινύλια		
PCB 1016	7×10^{-5}	-
PCB 1248	-	-
PCB 1254	2×10^{-5}	-

Ο Πίνακας 3 δεν είναι ενημερωμένος μέχρι σήμερα, αφού προέρχεται από τον Watts (1997). Οι τιμές που δεν υπάρχουν, σήμερα ενδέχεται να είναι διαθέσιμες και αυτές που υπάρχουν, σήμερα ενδέχεται να είναι διαφορετικές. Γι' αυτό ο αναγνώστης παραπέμπεται στην τελευταία βιβλιογραφία, από όπου δύναται να αντλήσει τις πλέον έγκυρες τιμές για τις δικές του εφαρμογές.

Παράδειγμα

Η ελάχιστη δόση που χρησιμοποιήθηκε στο Σχήμα 3, ανωτέρω, είναι 0,12 mg/kg.d. (1) Τι ποσοστό πρόσθετων καρκίνων προκάλεσε; (2) Πως συγκρίνεται αυτό το ποσοστό με την αποδεκτή διακινδύνευση 1×10^{-6} ;

Λύση

(1) Με βάση το Σχήμα 3, ανωτέρω, η δόση 0,12 mg/kg.d αντιστοιχεί σε ποσοστό πρόσθετων καρκίνων περίπου 14%.

(2) Το ποσοστό αυτό είναι: $\frac{0,14}{1 \times 10^{-6}} = 140.000$ φορές μεγαλύτερο από την αποδεκτή διακινδύνευση.

Στο παράδειγμα που ακολουθεί εφαρμόζεται η μέθοδος της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (2018) για τον χαρακτηρισμό ενός αποβλήτου ως προς την οξεία τοξικότητα HP 6.

Παράδειγμα

Χώμα από εκσκαφή ρυπασμένης βιομηχανικής περιοχής περιέχει 4,1g CN⁻/kg, 8,2g Cd/kg, 2,3g Pb/kg και 30,5g Ni/kg. Όπως προκύπτει από γεωχημική μοντελοποίηση, τα κυανιούχα είναι σε μορφή κυανιούχου νατρίου (NaCN), το κάδμιο σε μορφή ανθρακικού καδμίου (CdCO₃), ο μόλυβδος σε μορφή θεικού μόλυβδου (PbSO₄) και το νικέλιο σε μορφή ανθρακικού νικελίου (NiCO₃). Να χαρακτηριστεί το απόβλητο ως προς την οξεία τοξικότητα HP 6. Δίδονται ατομικά βάρη: C=12, Cd=112,4, N=14, Na=23, Ni=58,7, O=16, Pb=207,2 και S=32,1.

Λύση

Πρώτα γίνεται μετατροπή των συγκεντρώσεων των ρύπων του εδάφους στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ενώσεων που προκύπτουν από την γεωχημική μοντελοποίηση.

$$\text{NaCN: } (4,1 \text{ g / kg}) \left(\frac{23 + 12 + 14}{12 + 14} \right) = 7,7 \text{ g NaCN / kg εδάφους}$$

ή 0,77% w/w. Ομοίως για τους υπόλοιπους ρύπους,

CdCO₃: 12,6g/kg εδάφους ή 1,26% w/w

PbSO₄: 3,4g/kg εδάφους ή 0,34% w/w

NiCO₃: 61,7g/kg εδάφους ή 6,17% w/w

Η τάξη, κατηγορία και δήλωση κινδύνου των ρύπων του εδάφους ανακτώνται από τον Πίνακα 3.1 CLP (Κανονισμός 1272/2008) και έχουν ως εξής:

- Οξεία Τοξ. 2 (διά στόματος) H300: NaCN
- Οξεία Τοξ. 4 (διά στόματος) H302: CdCO₃, PbSO₄, NiCO₃
- Οξεία Τοξ. 1 (διά δέρματος) H310: NaCN
- Οξεία Τοξ. 4 (διά δέρματος) H312: CdCO₃
- Οξεία Τοξ. 2 (διά εισπνοής) H330: NaCN
- Οξεία Τοξ. 4 (διά εισπνοής) H332: CdCO₃, PbSO₄, NiCO₃

Σύμφωνα με την Ανακοίνωση της Επιτροπής σχετικά με την τεχνική καθοδήγηση για την ταξινόμηση των αποβλήτων (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2018) ισχύουν οι εξής τιμές διαχωρισμού:

- H300, H310, H330: 0,1% w/w
- H302, H312, H332: 1% w/w

Για την εκτίμηση της οξείας τοξικότητας ακολουθείται το διάγραμμα ροής του Σχήματος 1 στο τέλος της λύσεως και συντάσσεται ο κατωτέρω Πίνακας 1. Κάθε ρύπος με συγκέντρωση χαμηλότερη της τιμής διαχωρισμού δεν λαμβάνεται υπ' όψιν στο άθροισμα των αντιστοιχών συγκεντρώσεων για την σύγκριση με τα αντίστοιχα όρια των συγκεντρώσεων (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2018).

Πίνακας 1

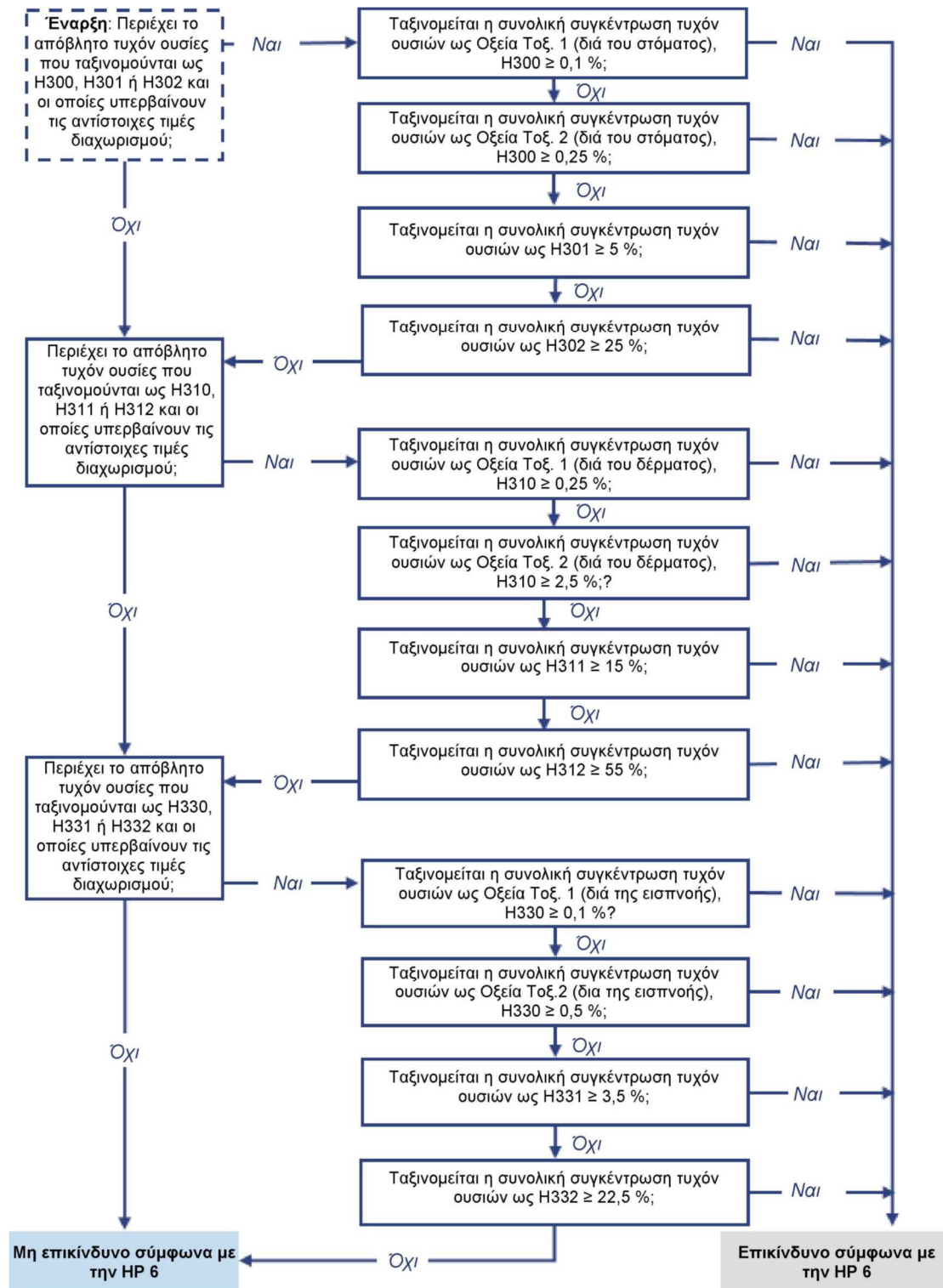
Συστατικό	Οξεία Τοξ. 2 (διά στόματος) H300	Οξεία Τοξ. 4 (διά στόματος) H302	Οξεία Τοξ. 1 (διά δέρματος) H310	Οξεία Τοξ. 4 (διά δέρματος) H312	Οξεία Τοξ. 2 (διά εισπνοής) H330	Οξεία Τοξ. 4 (διά εισπνοής) H332
NaCN, % w/w	0,77		0,77		0,77	
CdCO ₃ , % w/w		1,26		1,26		1,26
PbSO ₄ *, %w/w		0,34<1%				0,34<1%
NiCO ₃ , % w/w		6,17				6,17
Τιμή διαχωρισμού, %w/w	0,1	1	0,1	1	0,1	1
Άθροισμα, % w/w	0,77	7,43	0,77	1,26	0,77	7,43
Όριο συγκέντρωσης	0,25%	25%	0,25%	55%	0,5%	22,5%
Επικίνδυνο σύμφωνα με την HP 6	NAI	OXI	NAI	OXI	NAI	OXI

*Η συγκέντρωση του PbSO₄ δεν λαμβάνεται υπ' όψιν στο άθροισμα, επειδή είναι μικρότερη της αντίστοιχης τιμής διαχωρισμού 1%.

Εφ' όσον υπάρχει **ένα τουλάχιστον NAI** στην τελευταία σειρά του ανωτέρω πίνακα, το απόβλητο χαρακτηρίζεται ως **επικίνδυνο** σύμφωνα με την ιδιότητα **HP 6**.

Από Πίνακα 3.1 CLP (Κανονισμός 1272/2008)

Αριθμός Ευρετηρίου	Διεθνής Χημικός Προσδιορισμός	Αριθ. ΕΚ	Αριθ. CAS	ταξινόμησης		Επισήμανση		
				Κωδικοί κλάσης και κατηγορίας κινδύνου	Κωδικοί δήλωσης επικινδυνότητας	Εικονογράμματα κινδύνου, προειδοποιητικές λέξεις, κωδικοί	Κωδικοί δήλωσης επικινδυνότητας	Συμπληρωματικοί κωδικοί δήλωσης επικινδυνότητας
046-001-00-X	tetraammine palladium (II) hydrogen carbonate	425-270-0	134620-00-1	Acute Tox. 4 * STOT RE 2 * Eye Dam. 1 Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H302 H373** H318 H317 H400 H410	GHS05 GHS08 GHS07 GHS09 Dgr	H302 H373** H318 H317 H410	
047-001-00-2	silver nitrate	231-853-9	7761-88-8	Ox. Sol. 2 Skin Corr. 1B Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H272 H314 H400 H410	GHS03 GHS05 GHS09 Dgr	H272 H314 H410	
047-002-00-8	polyphosphoric acid, copper, sodium, magnesium, calcium, silver and zinc salt	416-850-4	—	Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H400 H410	GHS09 Wng	H410	
048-001-00-5	cadmium compounds, with the exception of cadmium sulphoselenide (xCdS.yCdSe), reaction mass of cadmium sulphide with zinc sulphide (xCdS.yZnS), reaction mass of cadmium sulphide with mercury sulphide (xCdS.yHgS), and those specified elsewhere in this Annex	—	—	Acute Tox. 4 (*) Acute Tox. 4 (*) Acute Tox. 4 (*) Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H332 H312 H302 H400 H410	GHS07 GHS09 Wng	H332 H312 H302 H410	



Σχήμα 1. Διάγραμμα ροής για τον προσδιορισμό της HP 6 (Πηγή: Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2018)

1.7 Βιβλιογραφία

- Finney, D.J. Probit analysis. Cambridge University Press, Cambridge, UK (1971).
- Sax, N.I. Dangerous properties of industrial materials, 7th Edition, van Nostrand Reinhold, New York (1989).
- Watts, R.J. Hazardous wastes: Sources, pathways, receptors. Wiley (1997).
- Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2018. Ανακοίνωση της Επιτροπής σχετικά με την τεχνική καθοδήγηση για την ταξινόμηση των αποβλήτων Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 2018/C 124/01.
- Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1272/2008 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 16ης Δεκεμβρίου 2008, για την ταξινόμηση, την επισήμανση και τη συσκευασία των ουσιών και των μειγμάτων, την τροποποίηση και την κατάργηση των οδηγιών 67/548/ΕΟΚ και 1999/45/ΕΚ και την τροποποίηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1907/2006, Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, EEL 353/1 της 31-12-2008.