



Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

EKOTOKSIČNOST SEDIMENTA I PROCENA RIZIKA

Dr Jasmina Agbaba

Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju



Kvalitet sedimenta

- Akvatični sediment predstavlja otvoreni, dinamički strukturiran biohemijski sistem sačinjen u oksidnoj zoni iznad neoksidnih materijala – esencijalni je element slatkovodnih ekosistema.
- **Kontaminirani sediment** identifikovan je kao značajni izvor ekoloških uticaja, jer različiti organizmi ingestiraju akvatični sediment ili čestični detritus kao hranu ili pak, žive u prvih nekoliko centimetara sedimenta.

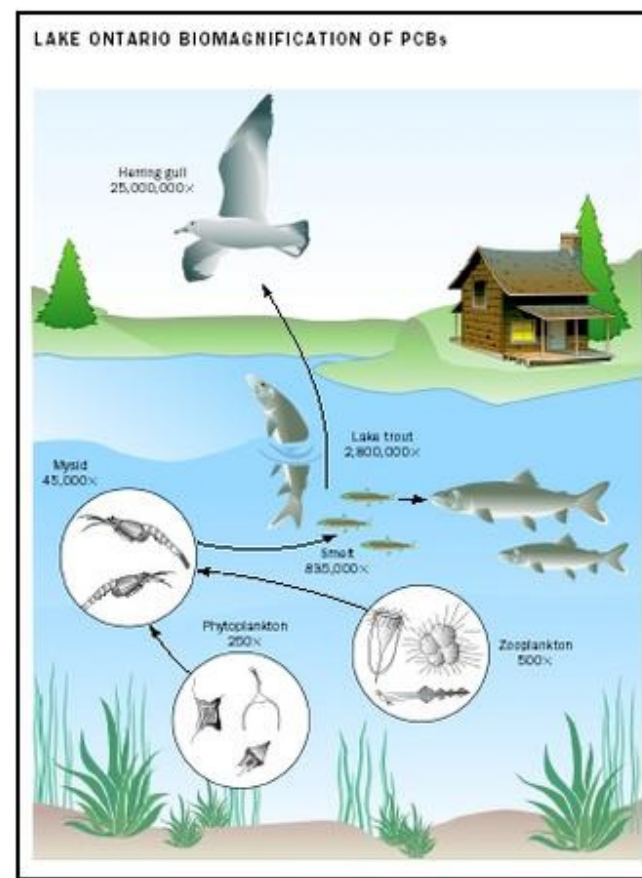




- Na osnovu niza istraživanja utvrđeno je da **sa povećanjem koncentracije zagađenja** u sedimentu **opada biodiverzitet i brojnost vrsta**, kao i da su pored istorije zagađenja, **karakteristike sedimenta (tip i veličina čestica)** značajni faktori za distribuciju kontaminiranih zona (peskoviti sediment ne sadrži tako visoke koncentracije zagađujućih materija, kao “zamuļeni” sediment).



- Ekspozicija kontaminiranom sedimentu može rezultovati redukcijom preživljavanja organizama, redukcijom rasta ili umanjenom reprodukcijom bezkičmenjaka bentosa i riba.
- Osim toga, određene zagađujuće materije vezane za sediment (bioakumulativne supstance) bivaju usvojene od strane organizama bentosa – **bioakumulacija**.
- Kroz lanac ishrane zagađujuće materije dospevaju u organizme predatora i koncentrišu se - **biomagnifikacija**.
- Kao posledica ovih procesa organizmi bentosa, ribe, ptice i sisari mogu biti izloženi štetnom uticaju kontaminiranog sedimenta.



• Takođe, kontaminirani sediment može negativno uticati i na zdravlje ljudi bilo putem direktne ekspozicije (npr. lepljenjem za telo) ili konzumiranjem kontaminirane ribe i ljuskara.

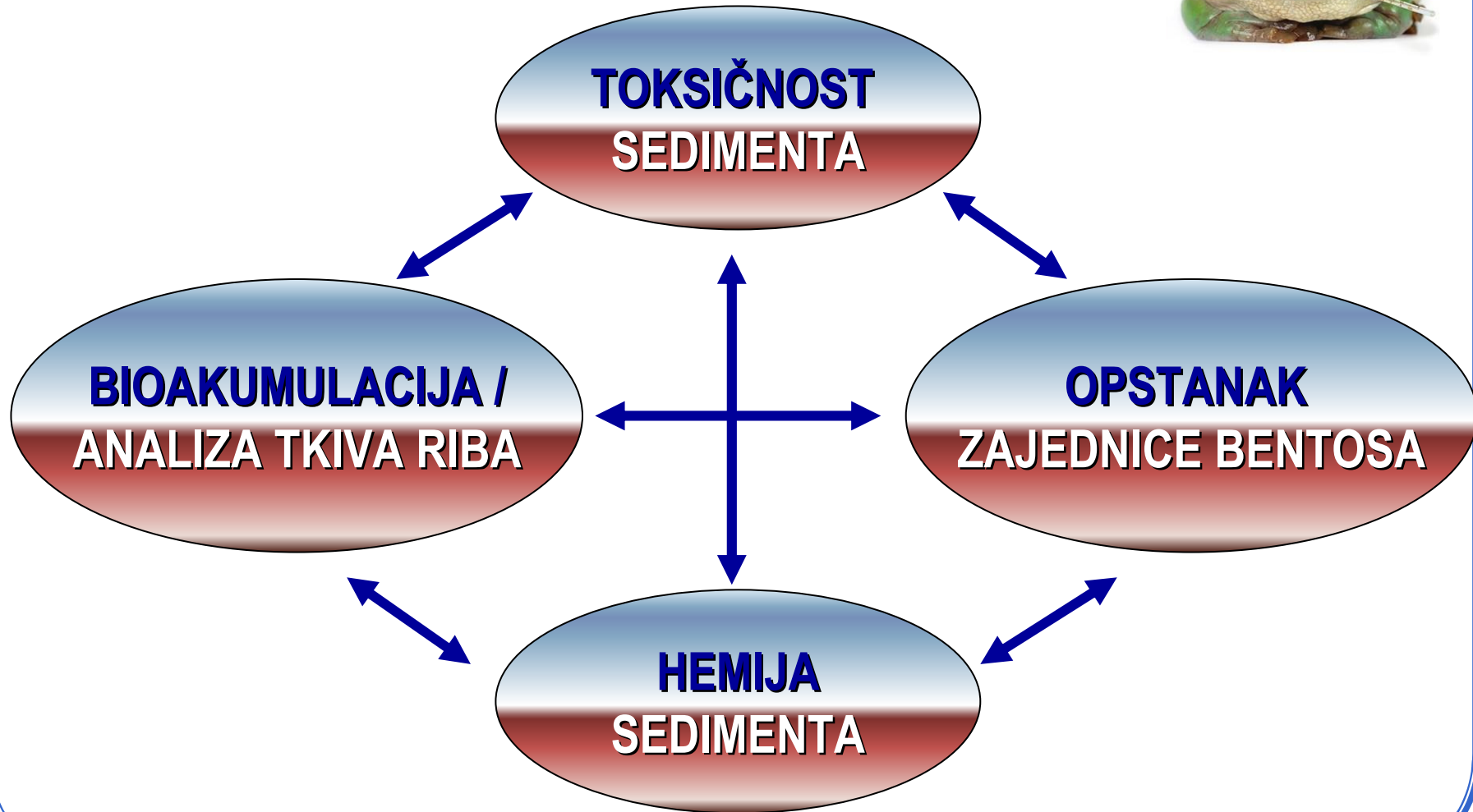
• Kao takav, kontaminirani sediment u slatkovodnim ekosistemima predstavlja potencijalnu opasnost kako za vodene organizme, tako i za ljudsko zdravlje.





Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

Kvalitet sedimenta



Potencijal ka ekotoksičnosti

- **Sediment može predstavljati rezervoar i potencijalni izvor kontaminanata u vodenoj sredini** i može štetno uticati na organizme koji žive u njemu (direktan toksični efekat i/ili promena strukture zajednice bentosa).
- Pored **frekvencije** kojom koncentracija određenog kontaminanta premašuje za dati kontaminant specifične kriterijume, mora se proceniti i **potencijalna toksičnost** svih zagađujućih materija u sedimentu.





Preporučeni testovi za procenu kvaliteta sedimenta

Zagađenost sedimenta

Toksičnost sedimenta

Struktura zajednice bentosa

Bioakumulacija

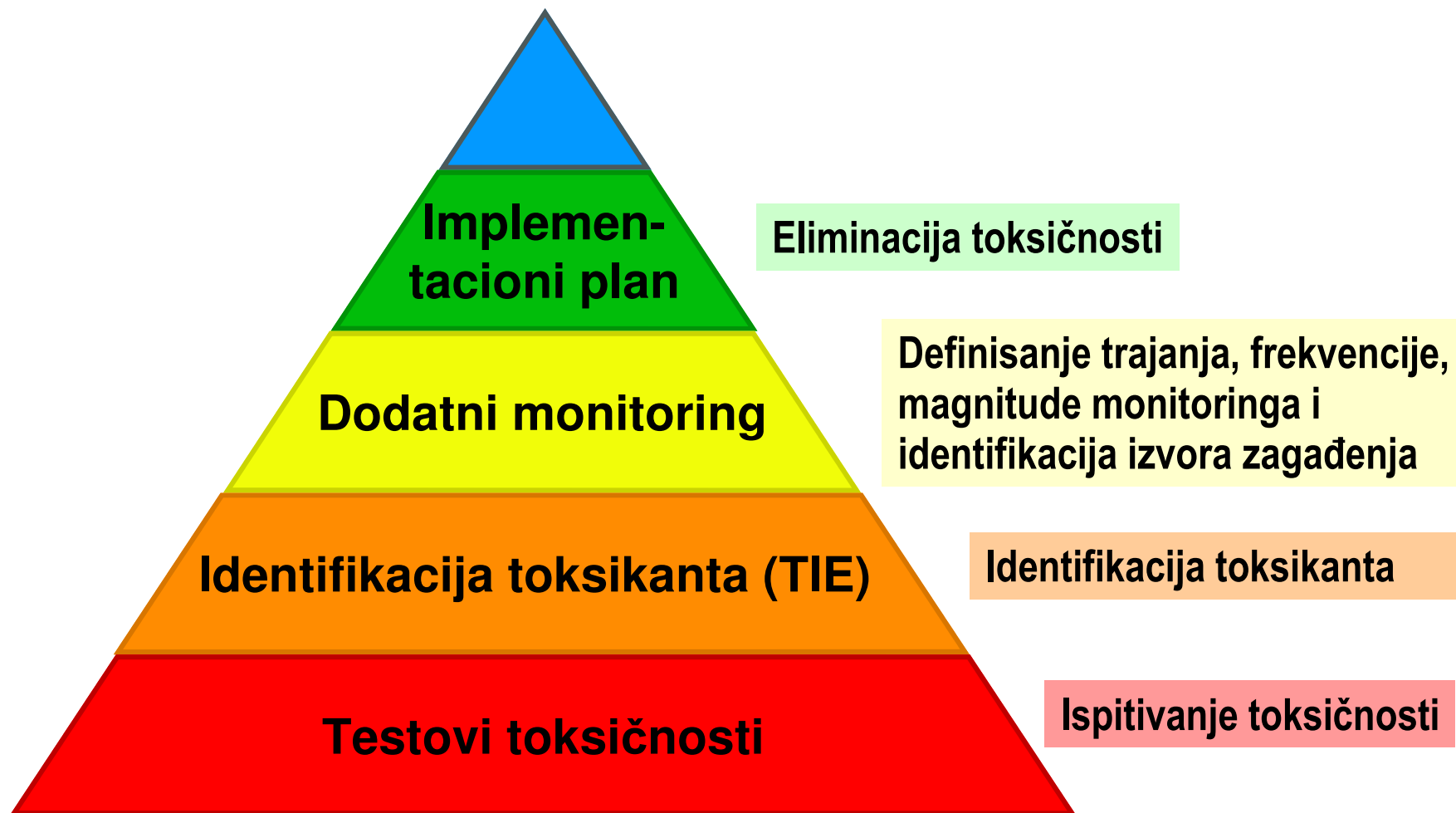
- Poređenje koncentracija hemijskih komponenti u sedimentu uzorkovanom sa različitih lokacija ili različitim vremenskim okvirima, validno je jedino u slučaju ako su podaci “normalizovani” za fizičke karakteristike sedimenta.

Kvalitet sedimenta





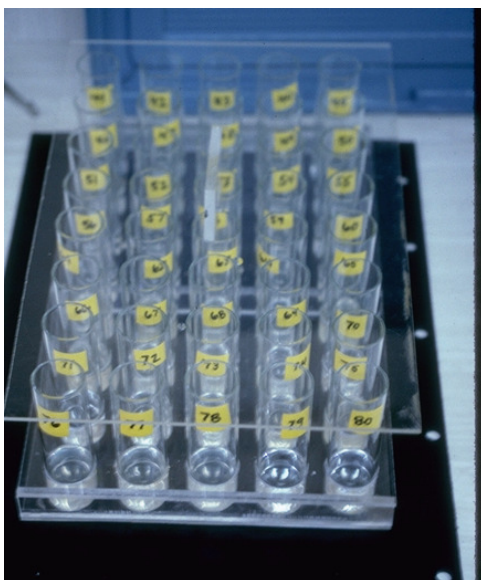
Određivanje toksičnosti



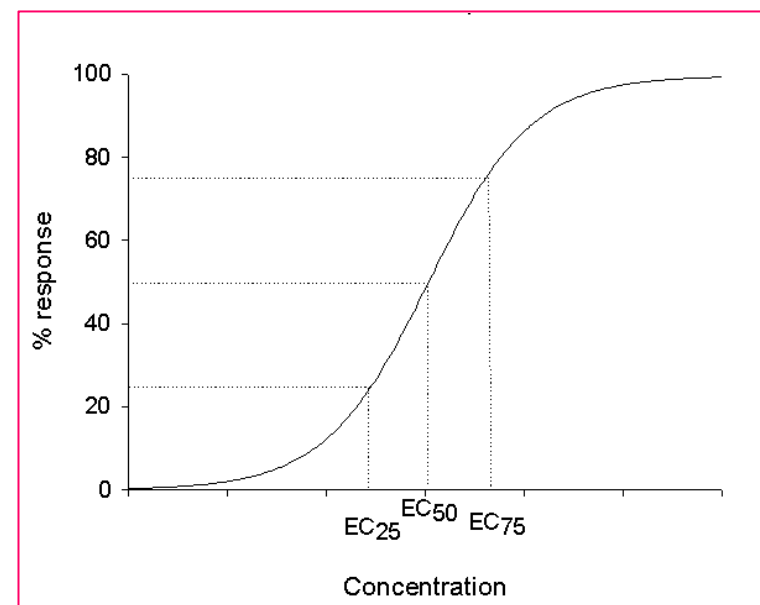
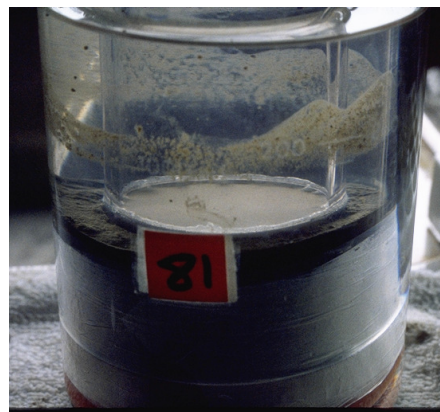
Laboratorijski testovi toksičnosti

Određivanje akutne toksičnosti – 48h ekspozicija

**Ekspozicija kontaktom
sa pornom vodom**



**Ekspozicija na
prelazu faza
sediment-voda**



Kriva doza-odgovor

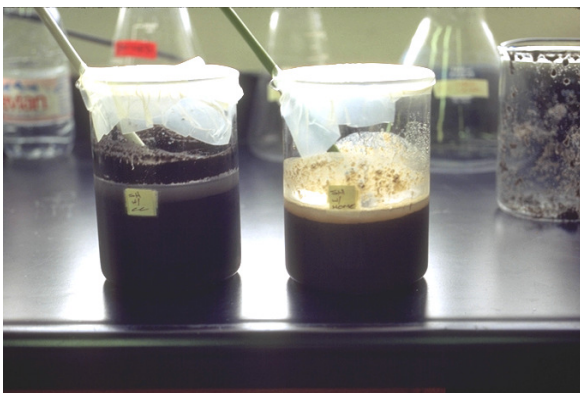
Identifikacija komponenti koje doprinose toksičnosti sedimenta (Toxicity Identification Evaluation, TIE)

EPA je 2005. god. dala proceduru za identifikaciju komponenti koje doprinose toksičnosti sedimenta tzv. TIE procedure kojima se markiraju šire kategorije organskih i neorganskih kontaminatana.

Faza I – karakterizacija (metali/organske komponente)

Faza II – identifikacija: specifične organske ili neorganske komponente odgovorne za toksičnost

Faza III – potvrda dobijenih podataka



Jednom
identifikovane hemijske
supstance odgovorne za toksičnost u
narednim studijama se posebno prate:
**identifikacija i kontrola izvora
zagađenja**

Identifikacija komponenti koje doprinose toksičnosti sedimenta

Ostvaruje se sprovođenjem toksikoloških analiza

- Jedinica toksičnosti (TU) = Stvarna koncentracija u sedimentu
- Toksičnost smeša određuje se kao kao suma jačina toksičnosti individualnih komponenti prema modelu:

$$= \frac{P_s}{P_{T50}} + \frac{Q_s}{Q_{T50}}$$

S – koncentracija hemijske komponente u rastvoru

T₅₀ – letalna koncentracija

- Za TU > 1,0 preživeće < 50% eksponirane populacije
- Za TU < 1,0 preživeće > 50% eksponirane populacije
- Za TU = 1,0 smrtnost 50% (LC₅₀)
- TU se izračunava na principu normalizacije na organski ugljenik.



Hemijska analiza sedimenta – porednosti i nedostaci

- Obezbeđuje direktnu informaciju o prisustvu razmatranog kontaminanta
- Dostupne su standardne metode za većinu hemijskih komponenti
- Korisno u praćenju i eliminaciji izvora kontaminacije

- Ne pruža direkne informacije o uticaju i efektima kontaminiranog sedimenta
- Može biti prilično skupa
- Matriks može interferirajuće delovati na granicu detekcije i primenljivost podataka
- Nedostatak standardnih metoda za prioritetne hemijske komponente
- Može nedostajati analiza važnih hemijskih komponenti / nema informacija o efektima smeša



Određivanje ukupne toksičnosti sedimenta – prednosti i nedostaci

- Direktna indikacija uticaja i efekata na vodenim organizmima
- Dostupne su standardne metode i procedure
- Osetljivost na uticaj smeša i/ili neodređivanih hemijskih komponenti
- Manipulacija sedimentom može uticati na njegov integritet i toksičnost
- Rezultati mogu biti manje značajni u odnosu na testove *in-situ*
- Ne može se razlikovati uticaj individualnih komponenti (po potrebi)
- Osetljivost organizama zavisi od tipa organizama i klase kontaminanta
- Testovi zasnovani na praćenju dugoročnih efekata i efekata unutar generacija mogu biti skupi
- Na rezultate utiču fizičke karakteristike sedimenta, kao i njegove hemijska kompozicija



Procena zajednice bentosa - prednosti i nedostaci

- Direktna evaluacija *in situ* efekata kontaminiranog sedimenta
- Organizmi bentosa su "kontinualni indikatori" kvaliteta sedimenta
- Procena je fokusirana na populaciji već prisutnoj na ispitivanom lokalitetu i koja je izložena direktnom uticaju kontaminiranog sedimenta
- Nedostatak standardizovanih metoda za uzimanje i procesuiranje uzoraka
- Zajednice bentosa su pod uticajem hemijskih, fizičkih i hidroloških karakteristika sedimenta i mesta uzorkovanja
- Visoka varijabilnost u uzorcima zahteva prikupljanje velikog broja uzoraka velike zapremine
- Ne može se razlikovati uticaj individualnih komponenti (po potrebi)
- Dostupan je veliki broj merila, što interpretaciju podataka čini kompleksnom



Procena bioakumulacije - prednosti i nedostaci

- Dostupnost standardnih metoda
- Omogućava merenje sadržaja kontaminanta usvojenog od strane organizma
- Može obuhvatati *in-situ* i/ili *ex-situ* testove
- Može markirati kontaminante specifične za mesto uzorkovanja
- Korisna u praćenju i eliminaciji izvora zagađenja

- Izuzetno skupo
- Prikupljanje potrebne mase tkiva od organizama *in situ* je teško
- Manipulacija sedimentom može uticati na njegov integritet i bioakumulacioni potencijal
- Postoji nekoliko referentnih doza za određivanje koncentracija kontaminanata u tkivu

Tipična interpretacija trostrukog ispitivanja

Hem. analiza	Toksičnost	Analiza bentosa	Interpretacija
+	+	+	Visoko verovatan uticaj: evidentna degradacija na ispitivanom lokalitetu, prouzrokovana kontaminacijom
+	+	-	Verovatan uticaj: toksične komponente najverovatnije prouzrokuju stres organizama koji žive u sedimentu
-	+	+	Verovatan uticaj: toksičnosti doprinose komponente koje nisu određivane
+	-	+	Verovatan uticaj: testovi toksičnosti nisu dovoljno osetljivi
+	-	-	Malo verovatan uticaj: kontaminanti nisu dostupni organizmima na posmatranom lokalitetu
-	+	-	Malo verovatan uticaj: toksičnosti doprinose komponente koje nisu određivane
-	-	+	Malo verovatan uticaj: efekti na organizmima bentosa nisu posledica kontaminacije sedimenta
-	-	-	Malo verovatan uticaj: nije evidentna degradacija na ispitivanom lokalitetu prouzrokovana kontaminacijom



Zaključci na osnovu sva četiri sprovedena testa

Hem.	Toks.	Bent.	Bioak.	Potencijalni zaključak
+	+	+	+	Prisutno je zagađenje sedimenta i doprinosi toksičnosti, narušavanju bentosa i bioakumulaciji.
-	-	-	+	Bioakumulacija ima potencijal da utiče na više trofičke nivoe, ali ne utiče na zajednicu bentosa. Nepoznat izvor kontaminacije.
+	-	-	+	Bioakumulacija ima potencijal da utiče na više trofičke nivoe, ali ne utiče na zajednicu bentosa. Moguće je da je sediment izvor kontaminacije
-	+	-	+	Bioakumulacija ima potencijal da utiče na više trofičke nivoe. Faktori koji nisu određivani utiču na toksičnost. Nepoznat izvor kontaminacije.

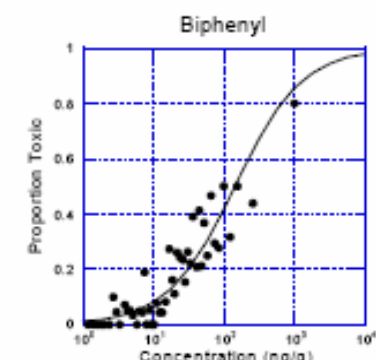
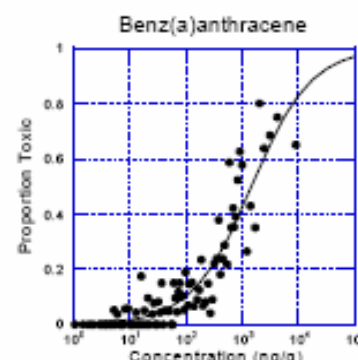
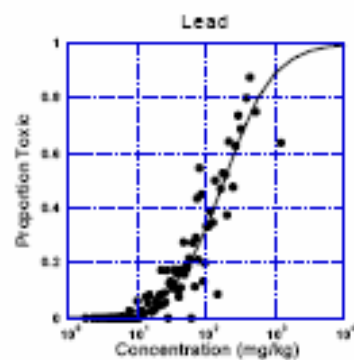
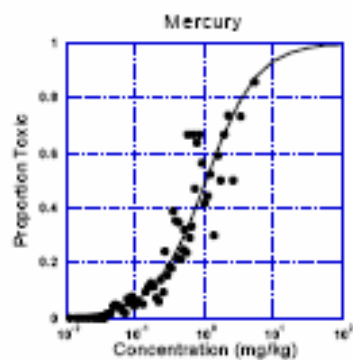
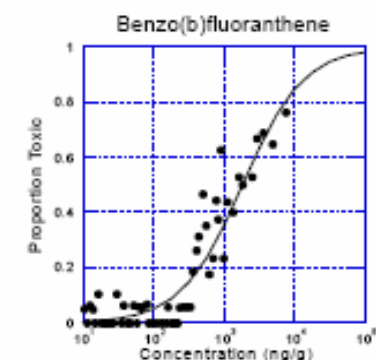
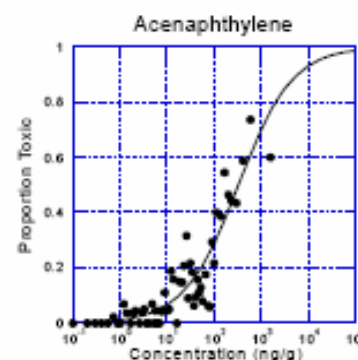
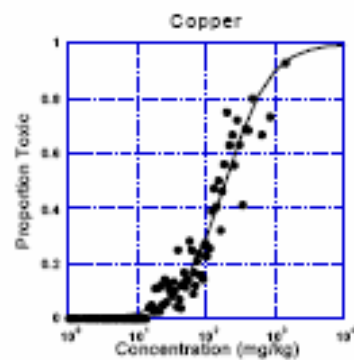
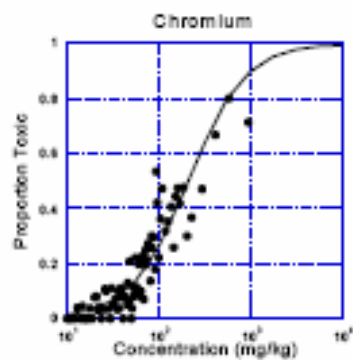
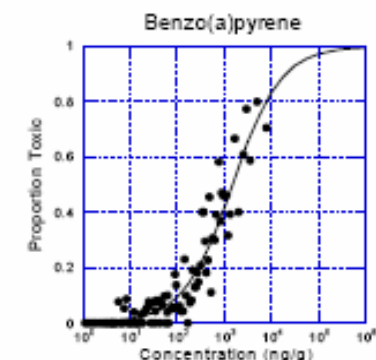
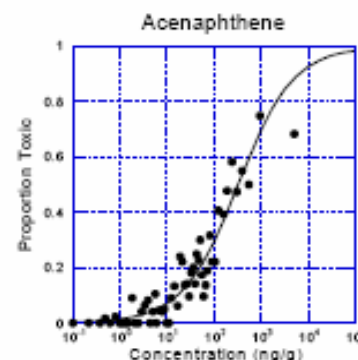
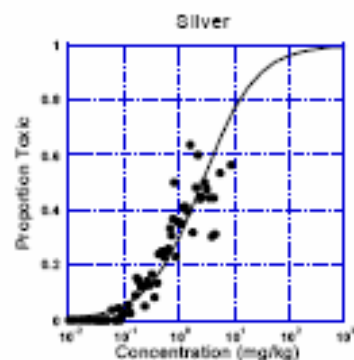
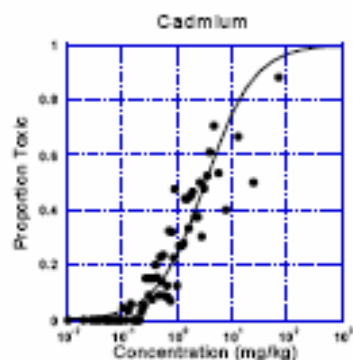


- Rezultati testova toksičnosti sedimenta i procene zajednice beskičmenjaka bentosa mogu se upotrebiti direktno za evaluaciju ili donošenje zaključaka o efektima na organizme sedimenta.

• **Efektivna interpretacija rezultata hemijskih analiza sedimenta** - zahteva alate koji će povezati hemijski sadržaj određene komponente sa potencijalom uočavanja štetnih bioloških efekata.

- Razvijaju se različiti modeli koji kvantifikuju vezu između koncentracije kontaminanta u realnim uzorcima sedimenta i klasifikuju uzorke prema toksičnosti, a na osnovu laboratorijskih testova toksičnosti.

Model za predviđanje verovatnoće da će uzorak sedimenta biti klasifikovan kao toksičan



Evaluacija ekspozicije u sedimentu prisutnim kontaminantima ključna je komponenta **hemijske**

procene rizika i razumevanja faktora koji utiču na stepen ekspozicije i koji omogućavaju da se razviju odgovarajuća rešenja kao odgovor na kontaminaciju životne sredine.

**Procena rizika od
štetnih i opasnih
hemijskih supstanci**

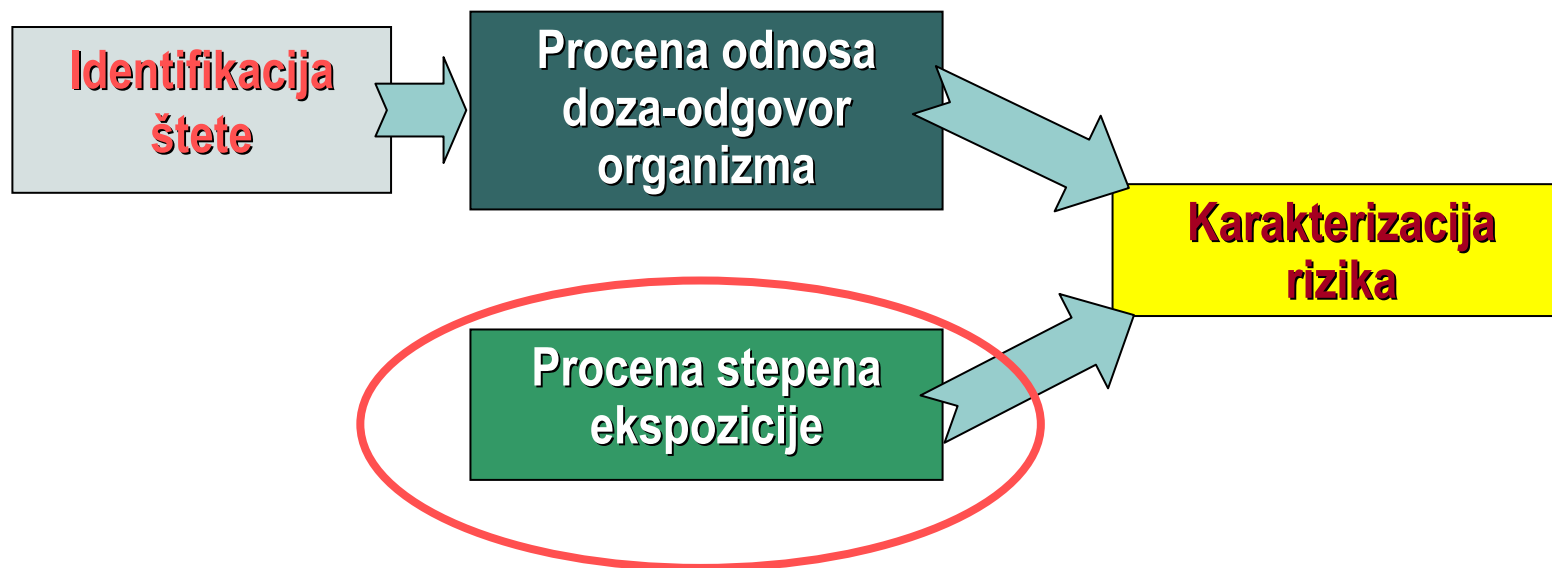
poređenje mogućnosti različitih hemijskih supstanci da izazovu negativne efekte na zdravlje pri koncentracijama očekivanim u prirodi.

**Sveobuhvatna
procena rizika**

definisane verovatnoće realizacije štete, i najčešće se predstavlja kao deo populacije na koju šteta deluje odnosno, na kojoj se ispoljavaju neželjeni efekti.



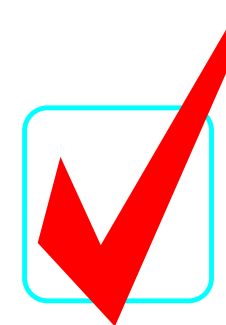
- Opšti pristup koji primenjuje EPA u proceni rizika po ljudsko zdravlje ima četiri osnovne komponente i to:



Šema toka procesa procene rizika

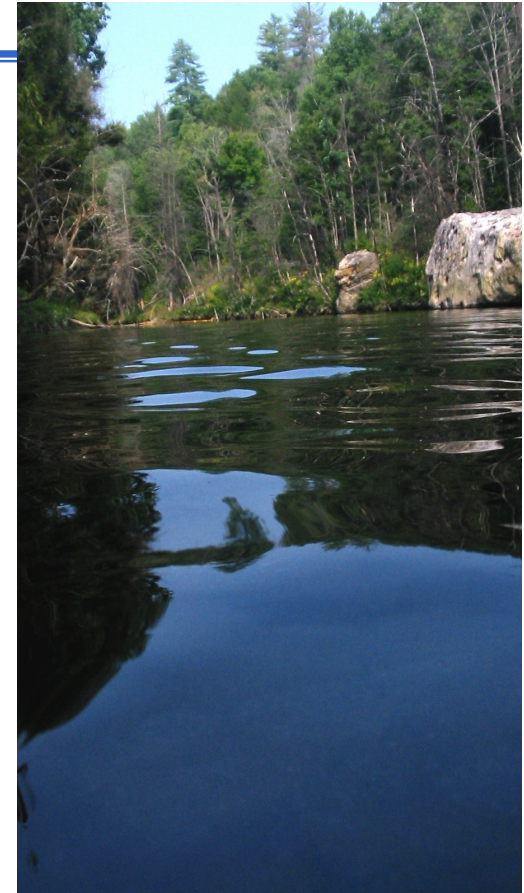


- Fokus mnogih sprovedenih istraživanja bio je upravo na faktorima koji utiču na ukupan sadržaj kontaminanata u sedimentu, kome su izloženi ljudi i ekološki receptori – **stepen ekspozicije**.
- Značajan parametar - **biodostupnost**
 - stepen kojim je određena hemijska komponenta biodostupna, značajan je za evaluaciju izloženosti ljudi i ekoloških receptora pre svega perzistentnim komponentama.
 - eksplicitna inkorporacija koncepta biodostupnosti u procenu rizika.





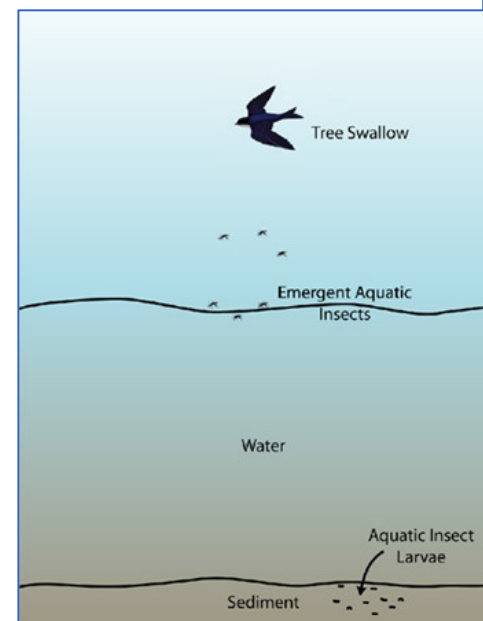
- Izmenjena dostupnost hemijskih komponenti vezanih za sediment različito se opisuje terminima kao što su: particionisanje (raspodela), smanjena brzina desorpcije, smanjena brzina degradacije, geohemijsko povezivanje, limitirana apsopcija kroz biološke membrane i dr.
- Obzirom da ovi opisi mogu podrazumevati različite hemijske, fizičke i biološke procese, svi oni zajedno opisuju fenomen da se **hemijske komponente u sedimentu ponašaju drugačije nego kada su prisutne u drugim medijima** (vodi i vazduhu).





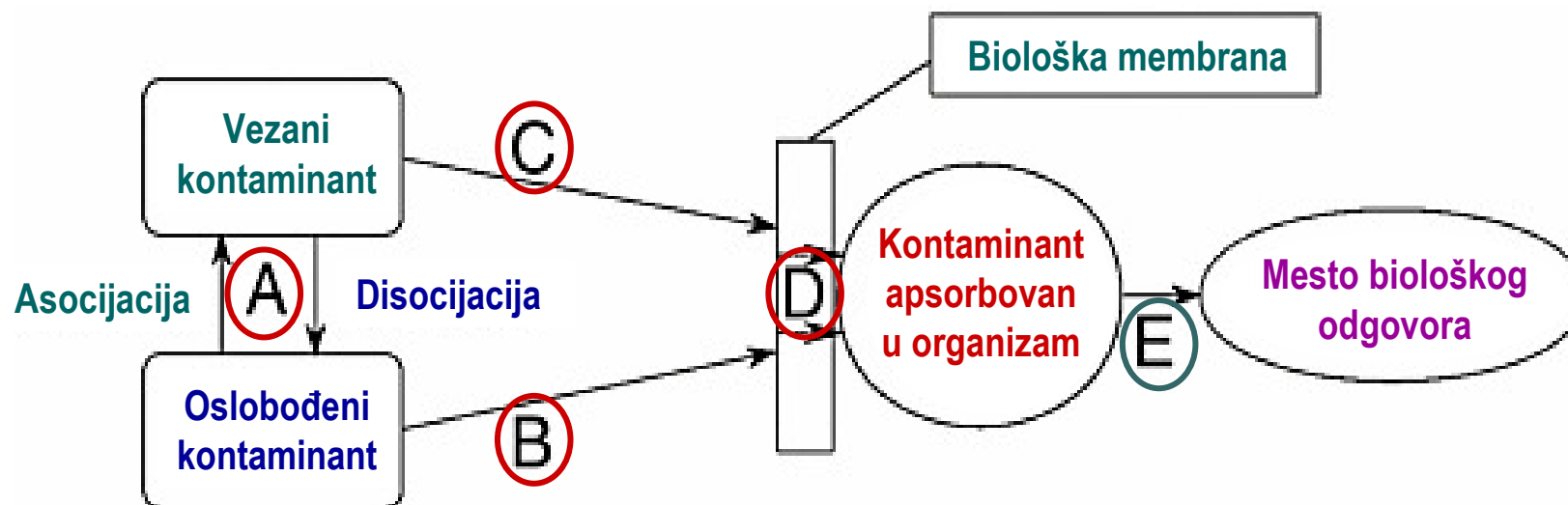
Procesi biodostupnosti i biodostupnost

- ❖ *Procesi biodostupnosti* - definišu se kao skup individualnih fizičkih, hemijskih i bioloških interakcija, koje **određuju izloženost** biljaka i životinja **hemijskim komponentama** prisutnim u sedimentu.
- ❖ *Biodostupnost* – često se primenjuje u proceni rizika, kao faktor podešavanja ili korekcije, a koji ukazuje na **moćnost hemijske komponente da bude usvojena** od strane organizma.
- ❖ Pristup koji podrazumeva brojne pretpostavke vezane za individualne “processe biodostupnosti” i gde nije u potpunosti jasno na koji način su procesi biodostupnosti inkorporirani u procenu rizika.





Procesi biodostupnosti u sedimentu



Procesi biodostupnosti (A, B, C i D)

A Interakcije
zagađujućih
materija
između faza

B/C Transport
zagađujućih
materija do
organizma

D Prolazak
između
fizioloških
membrana

E Cirkulacija kroz organizam,
akumulacija u ciljnom
organu, toksikokinetika i
toksični efekti

Biodostupnost u proceni rizika

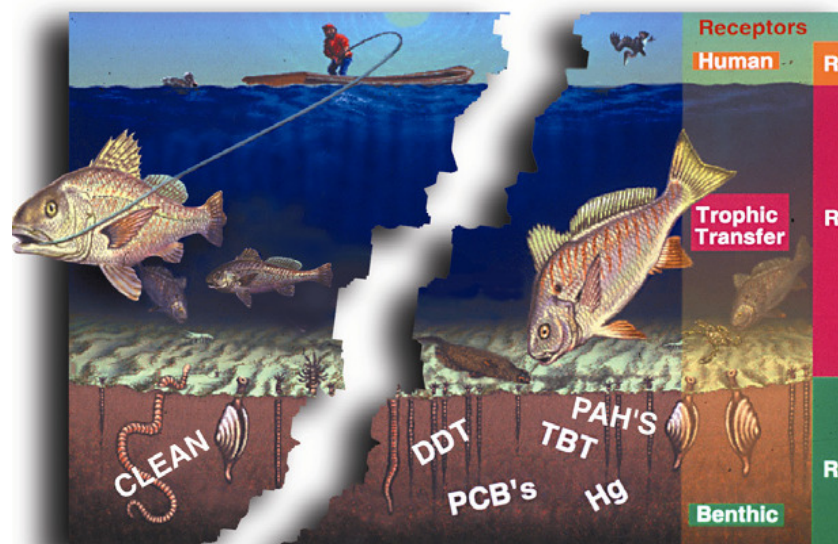
- Prosesi biodostupnosti imaju značajnu ulogu kako u proceni rizika po zdravlje, tako i u ekološkoj proceni rizika – jer pokrivaju ogroman broj puteva ekspozicije.

Tipični putevi ekspozicije uključuju:

- oslobađanje kontaminanata iz sedimenta u vodu koja ga okružuje,
- ingestiju kontaminiranog sedimenta,
- direktan dermalni kontakt sa sedimentom,
- inhalaciju čestičnih materija ili para koje sadrže kontaminante,
- ingestiju hrane koja sadrži akumulirane kontaminante iz sedimenta.

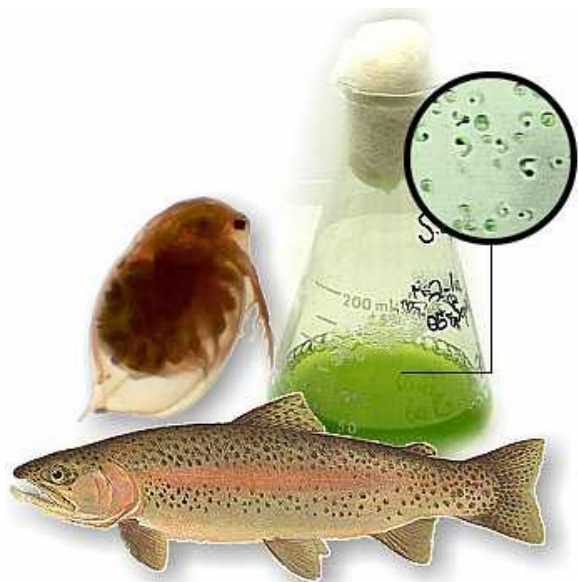
U okviru ekološke procene rizika obuhvaćeni su mnogi faktori koji utiču na procenu stepena ekspozicije, a koji se posebno ne razmatraju u okviru procene rizika po zdravlje ljudi (npr. interakcije između kompetitivnih organizama, struktura ekosistema, interakcije između zajednica organizama i dr).

- Putevi ekspozicije za ekološku procenu rizika često uključuju modele lanca ishrane, posebno za bioakumulativne komponente kao što su PCB, dioksini, pesticidi i metil-živa.
- Teško je biti siguran da li su svi relevantni procesi uzeti u obzir i da li je odgovarajuća pretpostavka zasnovana na validnom konceptu i pouzdanim podacima.





- U cilju poboljšanja ovog aspekta procene rizika, neophodno je **identifikovati relevantne procese biodostipnosti** na transparentniji način, kako bi bolje razumeo mehanizam tih procesa i ocenila mogućnost različitih alata da pruže informacije o procesima biodostupnosti.



- Dugoročno gledano, ovakav pristup omogućava poboljšanje procene izloženosti toksikantima, rezultujući boljom konzistentnosti, pouzdanosti i odbranljivosti merenja, modeliranja i predviđanja.

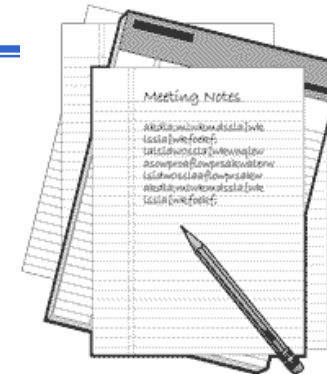


Pri analizi zasnovanoj na proceni rizika preporučuje se:

- Primena više linija dokaza za procenu kvaliteta sedimenta - najčešće se primenjuje karakterizacija trojnom metodologijom.
- Primena dostupnih tehničkih priručnika
- Donošenje konačnih zaključaka predstavlja kompleksan zadatak, ali ga je moguće uprostiti prikupljanjem pravih informacija:
 1. *Koncentracija hemijske komponente u sedimentu u tački kontakta sa individualnim organizmom*
 2. *Promenljive vezane za prirodu i stepen ekspozicije (npr. frekvencija ekspozicije, količina ingestiranog sedimenta, telesna masa) i*
 3. *Toksičnost hemijske komponente.*

Procesi biodostupnosti se mogu odraziti na sve tri grupe podataka.

Biodostupnost u upravljanju sedimentom



- Poslednjih godina monitoring i upravljanje kontaminiranim sedimentom postalo je polje interesa i aktivnosti nekoliko svetskih agencija za zaštitu životne sredine, kao i državnih institucija:
 - EPA – Environmental Protection Agency
 - USACE – U.S. Army Corps of Engineers
 - NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration
 - VROM - Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment
- Ove agencije razvile su svojevrzne tehničke priručnike za evaluaciju potencijala kontaminacije sedimenta u zavisnosti od stepena ispuštanja hemijskih sredstava u vodenu sredinu, za monitoring kvaliteta sedimenta, a takođe i rutinski sprovode kontrolu kvaliteta sedimenta u regionu i dr.

- Međutim, pored pojedinih konceptualnih sličnosti, različite agencije imaju i različit pristup definisanju kvaliteta sedimenta i njegove povezanosti sa procesima biodostupnosti i biološkim efektima.
- **Na primer:**
 - **NOAA** –empirijski, statistički pristup za procenu kvaliteta sedimenta i koji eksplicitno nije baziran na procesima biodostupnosti.
 - **EPA** – više teorijski pristup u razvijanju kriterijuma kojima će se zaštititi ekosistem od toksičnosti sedimenta, a zasnovan na teoriji raspodele kojom se objašnjava na koji način sediment određenih karakteristika utiče na biodostrupnost zagađujućih materija.
 - **VROM** – empirijski, na osnovu testova toksičnosti na sedam taksonomskih grupa, pri čemu je uzet u obzir i procenjen rizik po zdravlje ljudi.



Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

Bez obzira na pristup gotovo sve metode uzimaju u obzir određene **procesе biodostupnosti**, pre svega procese ***asocijacije/disocijacije i sorpcije***.



Potreban je sveobuhvatan pristup zasnovan kako na hemijskim i biološkim, tako i toksikološkim analizama.



A photograph of a pond with reeds and water lilies. The water is blue-green and reflects the sky. There are many small water lilies floating on the surface. In the foreground, there are tall reeds with green leaves and brown seed heads. The background shows a grassy bank.

HVALA NA PAŽNJI!