



ΠΑΒ	1150
8/4/2020	

Προς το Προεδρείο της Βουλής των Ελλήνων

ΑΝΑΦΟΡΑ

Για τους κ.κ. Υπουργούς
Υγείας
Περιβάλλοντος & Ενέργειας

Θέμα: «Κατάθεση επιστολής Επιτροπής Αγώνα Πολιτών Βόλου κατά της καύσης σκουπιδιών από την ΑΓΕΤ»

Ο Βουλευτής Κρίτων Αρσένης καταθέτει σε αναφορά την επιστολή της Επιτροπής Αγώνα Πολιτών Βόλου, με θέμα «Άμεση αναστολή λειτουργίας της ΑΓΕΤ» που αναδεικνύει το πρόβλημα των επιπτώσεων στην υγεία των πολιτών του Βόλου, εξαιτίας της συνεχιζόμενης λειτουργίας του εργοστασίου καύσης απορριμμάτων. Στο αναφερόμενο εργοστάσιο καίγονται, μεταξύ άλλων, απόβλητα από το ΧΥΤΑ Φυλής και ιατρικά απόβλητα, εκπέμποντας 13.000.000 κυβικά μέτρα ρυπογόνων καυσαερίων και απαερίων που βομβαρδίζουν καθημερινά την πόλη του Βόλου, που συνδέονται με τις βαριές ασθένειες από τις οποίες υποφέρουν οι πολίτες της περιοχής.

Επισυνάπτεται η Επιστολή της Επιτροπής Αγώνα Πολιτών Βόλου κατά της καύσης σκουπιδιών από την ΑΓΕΤ.

Παρακαλούμε για την απάντηση και τις ενέργειές σας και να μας ενημερώσετε σχετικά.

Αθήνα, 26/03/2020

Ο καταθέτων Βουλευτής

Κρίτων Αρσένης

.....



ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΑΓΩΝΑ ΠΟΛΙΤΩΝ ΒΟΛΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ ΣΚΟΥΠΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΓΕΤ

Προς: κ. Μητσοτάκη Κυριάκο
Πρωθυπουργό της Ελλάδας
Κοινοποίηση: Υπουργό Υγείας
Υπ. ΥΠΕΚΑ
Εκπρόσωπο Κυβέρνησης
Βουλευτές Ν. Μαγνησίας
ΓΓΠΠροστασίας
Περιφερειάρχη Θεσσαλίας
Αντιπερ/ρχης Μαγνησίας
Δήμαρχος Βόλου
Ι.Σ.Μ
Συνήγορος Πολίτη
ΜΜΕ

Βόλος, 23 Μαρτίου 2020

Θέμα: ΑΜΕΣΗ ΑΝΑΣΤΟΛΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΑΓΕΤ: ΔΕΙΞΤΕ ΕΜΠΡΑΚΤΑ ΤΟ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝ ΣΑΣ!

Τα μέτρα ασφαλείας που αποφασίζετε σταδιακά όλο και πιο πυκνά προκειμένου να θωρακίσετε την Δημόσια Υγεία, παρά το δυσβάστακτο οικονομικό και κοινωνικό τους κόστος, γίνονται σεβαστά και αποδεκτά από τους πολίτες με κατανόηση.

Εργασιακοί χώροι που συγκεντρώνουν μεγάλες ομάδες εργαζομένων και εξυπηρετούμενων πολιτών κλείνουν επ' αόριστον και δραστηριότητες που μπορούν να την επιβαρύνουν αναστέλλονται. Μόλις χθες αναγγείλατε μέτρα απαγόρευσης της κυκλοφορίας των πολιτών.

Τα μέτρα αυτά και κυρίως η μείωση της βιομηχανικής δραστηριότητας, που συνδέεται άμεσα με την ατμοσφαιρική ρύπανση στις μεγάλες πόλεις (<https://bit.ly/2Uxk66S>) και αυτή με μια σειρά ασθενειών εκ των οποίων η επιβάρυνση του αναπνευστικού συστήματος, στο οποίο επιδρά ιδιαίτερα ο κορονοϊός COVID-19 έχουν άμεσο αποτέλεσμα την αισθητή μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Κίνα (<https://bit.ly/2vHwPf0>), στην Ιταλία (<https://bit.ly/2J73WMe>) και σε άλλες μεγάλες πόλεις διεθνώς. Ας αποφύγουμε το χαρακτηριστικό παράδειγμα της ιταλικής περιοχής Μπρέσια, στην οποία τα κρούσματα αποτελούν το 30% των κρουσμάτων όλης της Ιταλίας και αυτό αποδίδεται στην έντονη βιομηχανική δραστηριότητα, την οποία ο δήμαρχος ζήτησε να διακοπεί χωρίς ανταπόκριση αρχικά, έως ότου οι αρνητικές εξελίξεις το επέβαλαν (<https://bit.ly/2QD0hu0>). Ας δράσουμε προληπτικά στην περίπτωση του Βόλου πριν αναγκαστούμε να αντιδράσουμε επί των σοβαρών εξελίξεων.

Ως συνέπεια των παραπάνω, η μείωση της βιομηχανικής δραστηριότητας θα βοηθήσει τις ευπαθείς ομάδες των συνανθρώπων μας στον Βόλο, που υποφέρουν ιδιαίτερα από αναπνευστικά προβλήματα, να ανταπεξέλθουν με περισσότερες πιθανότητες σε μια ενδεχόμενη προσβολή τους στην πανδημία που τους απειλεί άμεσα, όπως έγινε στην Κίνα (<https://bit.ly/2JegrWl>).

Την ίδια περίπου χρονική στιγμή νέες μελέτες και έρευνες ανακοινώνονται για τη σύνδεση καρκίνου με τις εκπομπές της τσιμεντοβιομηχανίας που συναποτεφρώνει (<https://bit.ly/2UsslRJ> στα ισπανικά), για τις επιπτώσεις βαρέων μετάλλων από βιομηχανίες στους εργαζομένους (<https://bit.ly/2y1RICz> στα ελληνικά) και για τη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε παιδιά που ζουν κοντά σε αποτεφρωτήρες (<https://www.mdpi.com/1660-4601/17/6/1919> στα αγγλικά).

Ο Βόλος δυστυχώς είναι μια τέτοια περίπτωση αφού μέσα στον αστικό ιστό ουσιαστικά, σε απόσταση 150μ από

σελ 1 από 2

Blog:epitropiagonavolou.blogspot.gr, **email:**epitropiagonavolou@gmail.com

Facebook:facebook.com/epitropiAqonaVολου, **twitter :**<https://twitter.com/EpitropiV>

Instagram:<https://www.instagram.com/epitropiagonapolitonvolou/>



ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΑΓΩΝΑ ΠΟΛΙΤΩΝ ΒΟΛΟΥ

ΚΑΤΑ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ ΣΚΟΥΠΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΓΕΤ

το κοντινότερο σπίτι, λειτουργεί η τσιμεντοβιομηχανία της LafargeHolcim (ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ).

Δεν είναι μόνο οι συνεχιζόμενες αφίξεις στο λιμάνι της, υπόπτων δεμάτων με "καύσιμα", που διακινούν Ιταλοί εργολάβοι.

Δεν είναι μόνο τα ύποπτα δέματα που έρχονται για καύση από τον ραδιενεργό ΧΥΤΑ της Φυλής.

Δεν είναι οι φόβοι μας για αποτέφρωση μολυσματικών ιατρικών αποβλήτων που έρχονται στο Βόλο για επεξεργασία, από την ίδια ακριβώς εταιρία, την ΕΛΛΑΚΤΩΡ, που φέρνει δωρεάν τα ύποπτα καύσιμα από τη Φυλή στο εργοστάσιο της ΑΓΕΤ, ως προϊόν δικής της επεξεργασίας & παραγωγής.

Δεν είναι τα 13.000.000 κυβικά μέτρα ρυπογόνων καυσαερίων και απαερίων που βομβαρδίζουν καθημερινά τον ουρανό της πόλης μας, μεταφέροντας εκατοντάδες κιλά νικελίου, μολύβδου, υδραργύρου, χαλκού, αρσενικού, καθώς και διοξινών, φουρανίων, διοξειδίου του αζώτου, τσιμεντόσκονης και άλλων επιβλαβών ουσιών που αναπνέουν μεγάλοι και μικροί.

Δεν είναι επίσης το γεγονός ότι οι Βολιώτες πεθαίνουν πρόωρα με πανελλήνιες πρωτιές σε βαριές ασθένειες σύμφωνα με την πρόσφατη μελέτη νοσηρότητας και θνησιμότητας, που έχουν άμεση σχέση με την ατμοσφαιρική ρύπανση, όπως δείχνουν οι μελέτες παγκοσμίως.

Είναι όλα αυτά μαζί που καθιστούν αναγκαία την αναστολή λειτουργίας του εργοστασίου που λειτουργεί μέσα στην πόλη.

Η LafargeHolcim (ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ) είχε το χρόνο να επιδείξει την κοινωνική εταιρική της ευθύνη παίρνοντας η ίδια την απόφαση να αναστείλει την ρυπογόνο λειτουργία της. Δεν το έκανε, ούτε και περιμέναμε να το κάνει.

Οι αρμόδιες Αρχές όμως έχουν την υποχρέωση να το επιβάλλουν, ως ένα ακόμη μέτρο πρόληψης και προστασίας της Δημόσιας Υγείας στην πόλη μας.

Εξασφαλίζοντας φυσικά ότι η εταιρεία θα καταβάλει πλήρεις αποδοχές στους εργαζόμενους της, για όσο χρόνο διαρκούν τα έκτακτα μέτρα.

Κάθε καθυστέρηση θα είναι αδικαιολόγητη και ίσως μάλιστα αποδειχθεί ιδιαίτερα βλαπτική για την πόλη, όπου ακόμη και σήμερα δεν υπάρχει ούτε ένας πιστοποιημένος σταθμός καταγραφής των αερίων ρύπων που επιβάλει η νομοθεσία δηλαδή CO (μονοξείδιο του άνθρακα), NO₂ (διοξείδιο του αζώτου), SO₂ (διοξείδιο του θείου), O₃ (Οζόν), C₆H₆ (Βενζόλιο) και Pb (Μόλυβδος).

Απευθυνόμαστε σε εσάς, κ. Πρωθυπουργέ μετά από τις δύο συναντήσεις που μέλη της Επιτροπής Αγώνα Πολιτών Βόλου είχαμε μαζί σας στο πρόσφατο παρελθόν και με αφορμή τον ηθικό προβληματισμό που μας εκφράσατε για την περίπτωση του Βόλου λόγω της συγκλονιστικής πρωτιάς του σε εγκεφαλικά και καρκίνους. Σας καλούμε να αποδείξετε εμπράκτως το ενδιαφέρον σας για την υγεία των Βολιωτών και να αναστείλλετε τη λειτουργία της τσιμεντοβιομηχανίας, που λειτουργεί μέσα στον αστικό ιστό.

Με τιμή,



Article

Biomonitoring of Metals in Children Living in an Urban Area and Close to Waste Incinerators

Agostino Di Ciaula ^{1,2,3,*} , Patrizia Gentilini ², Giusy Diella ⁴, Marco Lopuzzo ⁴ and Ruggero Ridolfi ²

¹ Division of Internal Medicine, Hospital of Bisceglie (ASL BAT), 76011 Bisceglie, Italy

² International Society of Doctors for Environment (ISDE), 52100 Arezzo, Italy; patrizia.gentilini@villapacinotti.it (P.G.); ruggero.ridolfi@gmail.com (R.R.)

³ Clinica Medica “A. Murri”, Department of Biomedical Sciences and Human Oncology, University of Bari “Aldo Moro”, 70124 Bari, Italy

⁴ Department of Biomedical Science and Human Oncology, University of Study of Bari “Aldo Moro”, 70124 Bari, Italy; giusy.diella@uniba.it (G.D.); marcolopuzzo@gmail.com (M.L.)

* Correspondence: agostinodiciaula@tiscali.it

Received: 5 February 2020; Accepted: 10 March 2020; Published: 16 March 2020



Abstract: The impact of waste incinerators is usually examined by measuring environmental pollutants. Biomonitoring has been limited, until now, to few metals and to adults. We explored accumulation of a comprehensive panel of metals in children free-living in an urban area hosting two waste incinerators. Children were divided by georeferentiation in exposed and control groups, and toenail concentrations of 23 metals were thereafter assessed. The percentage of children having toenail metal concentrations above the limit of detection was higher in exposed children than in controls for Al, Ba, Mn, Cu, and V. Exposed children had higher absolute concentrations of Ba, Mn, Cu, and V, as compared with those living in the reference area. The Tobit regression identified living in the exposed area as a significant predictor of Ba, Ni, Cu, Mn, and V concentrations, after adjusting for covariates. The concentrations of Ba, Mn, Ni, and Cu correlated with each other, suggesting a possible common source of emission. Exposure to emissions derived from waste incinerators in an urban setting can lead to body accumulation of specific metals in children. Toenail metal concentration should be considered a noninvasive and adequate biomonitoring tool and an early warning indicator which should integrate the environmental monitoring of pollutants.

Keywords: metals; children; toenails; biomonitoring; waste; incinerators

1. Introduction

Waste incineration in industrial plants generates bottom and fly ashes, which are released into atmosphere after appropriate purification. This procedure, however, does not completely remove toxic chemicals from the emissions. Heavy metals (manganese, lead, cadmium, copper, nickel, mercury, thallium, and vanadium in particular) cause concerns for public health [1–5]. Fly ash emitted from waste incinerators contains large amounts of metals, leading to potential ecological risk [6,7] also due to a progressive accumulation in surrounding soils [2,8]. A study investigating heavy metals in fly ash from 15 municipal solid waste incinerators showed that metals could easily leach out, mainly due to the high content of acid soluble fraction and reducible fraction. This might generate elevated environmental risk [7]. Metals are abundantly present in particulate matter produced by waste incinerators (mainly fine and ultrafine particles, PM_{0.2–2.5}), with dominant presence of vanadium, nickel, copper, zinc, cadmium, and lead in fine particles and with magnesium, aluminum and thallium in coarse particles [5]. Fine particles emitted from waste incinerators have elevated content of heavy

metals and are more cytotoxic than those emitted from biomass incineration [9], thus contributing to human toxicity [10].

Metals can enter the human body through different routes such as dermal contact, inhalation, and ingestion [11,12]. Children are particularly vulnerable, in terms of biological effects, when exposed to metal pollution [13–17], mainly due to oxidative damage following chronic exposure [18,19]. In pediatric age, the body burden of metals has been linked with a number of pathologic conditions including nononcologic diseases (i.e., altered growth and development [20], obesity [21,22], and neurologic [23–25], cognitive [26], and respiratory [19,27] disorders) and cancer [28–30].

A recent study characterizing the distribution of heavy metals in ambient air particles (PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀) emitted from a municipal waste incinerator, indicated that children living close to this industrial plant had a high noncarcinogenic risk and a high lifetime carcinogenic risk following exposure to toxic metals bound to the emitted particles [28]. Several studies explored the concentration of heavy metals (mainly lead, cadmium, mercury, nickel, and chromium) in adults exposed to emissions from waste incinerators [31–36]. However, in the majority of cases a limited number of metals have been considered, and the sampling procedures were on blood and/or urine, thus mainly representing short- rather than long-term exposure [37–40]. Similarly, previous biomonitoring studies in exposed children only determined the body burden of few trace elements (mainly manganese [3], chromium, lead, and cadmium [41–43]), not considering the wide panel of metals [1,5] emitted by waste incinerators.

Thus, studies investigating the long-term accumulation of multiple metals in children living close to waste incinerators are still lacking. Furthermore, noninvasive biomonitoring tools able to determine, in this age class, the health risk deriving from the discharge of hazardous pollutants into the environment are strongly needed. In fact, human biomonitoring has been proposed as more useful to assess possible health effects than environmental monitoring [44,45]. In this respect, human nails have been frequently employed for the assessment of metal exposure of various origin [46], have been used in pediatric age [47–51], and have been indicated as suitable indicators of long-term exposures [52,53].

2. Methods

2.1. Study Design

The aim of the present study was to measure the body burden of a wide panel of metals (23 different elements, see Section 2.4) in children living in an urban setting, at different distances from two waste incinerators. According to previous evidence, the concentration of metals in toenails was employed as an indicator of chronic environmental exposure [37–39,52,53], adjusting results for possible confounders.

2.2. Study Population and Area

A public campaign served to explain the aims of the study. Subsequently, a total of 220 children (128 males, age range 6–9 years) were enrolled in the city of Forlì (Emilia-Romagna region, Northern Italy, 117,946 residents in 2017) from December 2016 to March 2017, after parents signed informed consent. Children also agreed to participate as volunteers.

Inclusion criteria were living at the same address in the last 6 months before enrollment, and the presence of a signed informed consent.

Subjects with previously known diseases were excluded from the study.

In the urban study area, two incinerators are located about 200 m from each other: a municipal solid waste incinerator (total capacity 100,000 Nm³/h), and a hospital waste incinerator (total capacity of 21,500 Nm³/h). Besides these two plants, according to the official emission inventories, the remaining sources of air pollution in the explored area are vehicular traffic (urban traffic, two major roadways) and domestic heating during cold season.

All enrolled children were georeferentiated. According to previous studies [28,33,41,54–57] and to results from a dispersion model specifically assessed for the two incinerators [54], exposed subjects

were considered those living within a 3 km radius circle around the two plants, with the circle centered in the middle distance between the two (Figure 1).



Figure 1. Study area around incinerators (filled circles), in the city of Forlì (Emilia-Romagna, Northern Italy). Exposed subjects considered were 62 children living within a 3 km radius circle around the two incinerators, with the circle centered in the middle of the distance between the two plants. A total of 158 enrolled children were residents in the remaining city areas (reference area).

Subjects in the reference area (controls) were the residents living outside this circle.

The Romagna Ethical Committee (CEROM) approved the study protocol. The initiative was entirely self-financed with popular events for fundraising or voluntary donations. Written informed consent was signed by both parents.

2.3. Assessment of Potential Confounders

A questionnaire served to explore further possible environmental conditions or personal behaviors able to influence the concentration of metals in toenails. Covariates included residential proximity (i.e., less than 300 m) to busy roads, previous orthodontic treatments, regular practice of outdoor sports, hobbies involving the use of chemicals, exposure to passive smoke, and regular consumption of locally grown vegetables. The questionnaire was administered to parents for self-compilation.

2.4. Nail collection, Sample Preparation, and Analysis

Toenails were selected for sampling as preferential to fingernails due to a minor risk of external contamination [58]. The procedures for toenail collection, sample preparation, and analysis have been extensively employed in previous studies [47,48,59–67].

Toenails were clipped using ceramic blade to avoid possible contamination. Samples were thereafter stored in a 10 mL polypropylene tube for subsequent analysis, and scissors were cleaned with a light-acid solution. Toenails were examined according to a standardized technique [68]. Briefly, samples were immersed in a 70% ethanol solution without stirring or sonication for a period of 10 min, to reduce the risk of microbiological contamination. Exogenous impurities were removed by a

multistep washing procedure with acetone and Milli-Q purified water, and the cleaned samples were kept at room temperature for a period from 24 to 48 h for drying.

The dry samples were weighed, and the concentration of 23 elements (Aluminum (Al), Antimony (Sb), Arsenic (As), Barium (Ba), Beryllium (Be), Boron (B), Cadmium (Cd), Chromium (Cr), Cobalt (Co), Iron (Fe), Manganese (Mn), Mercury (Hg), Molybdenum (Mo), Nickel (Ni), Lead (Pb), Copper (Cu), Selenium (Se), Thallium (Tl), Thorium (Th), Tungsten (W), Uranium (U), Vanadium (V) and Zinc (Zn)) was subsequently calculated, using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and the EPA 6020A 2007 method.

2.5. Statistical Analysis

Frequencies of categorical variables and means and standard errors of continuous variables were calculated. The Wilcoxon test or the chi-squared test were employed to compare differences among groups. Correlations were tested using the Spearman's rank correlation coefficient. Tobit regression models were employed to examine the association between the concentration of metals and potential influencing factors. Tobit regression was also used to accommodate the left-censored nature of values, due to the presence of samples with metal concentration below the limit of detection [69]. Metal concentrations were log-transformed to meet the normal assumption [70]. *P* values < 0.05 were considered statistically significant.

Analyses were performed using R software version 3.5.1 (R Project for Statistical Computing, available from <https://www.r-project.org/>).

3. Results

According to georeferentiation, totals of 62 and 158 children were residents within 3 km from the incinerators (exposed area) and in the control area, respectively.

The concentrations of Mo, Tl, W, and U were lower than the limit of detection (LOD) in all collected toenail samples, irrespective of residence (Table 1 and Figure 2). The concentrations of As, Co, and Th were above the LOD in three (4.8%), one (1.6%) and two (3.2%) subjects living in the exposed area, respectively, but in none of those living in the reference areas. Conversely, Bo was only measurable in one subject living in the reference area.

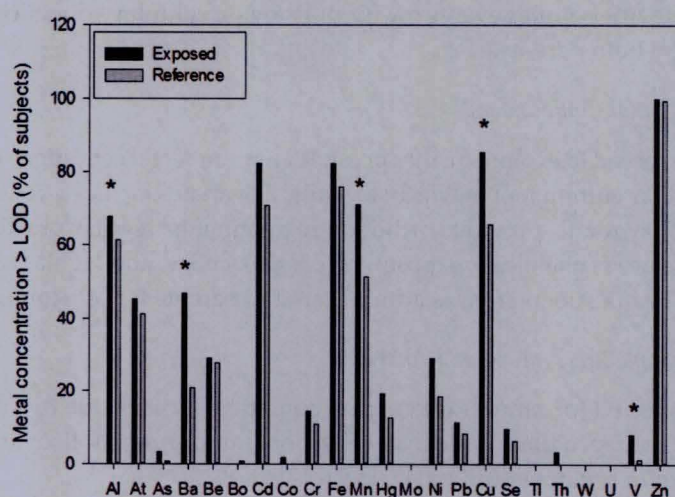


Figure 2. Proportion of children with metal concentration in toenails above the limit of detection (LOD). Children living within a 3 km radius from the two incinerators were considered exposed (*n* = 62). Children in the reference area (*n* = 158) were those living in the remaining city areas. Asterisks indicate *p* < 0.01 (chi-squared test).

As shown in Figure 2, the percentage of children with toenail metal concentrations above the LOD tended to be higher in those living in the exposed than in those living in the reference area in all cases, with significantly higher proportions for Al (67.7% vs. 61.4%, respectively), Ba (46.8% vs. 20.9%), Mn (71% vs. 51.3%), Cu (85.5% vs. 65.8%) and V (8.1% vs. 1.3%).

Table 1 shows the absolute concentrations of metals measured in the two groups of children. Children living within 3 km around the incineration plants had significantly higher concentrations of Ba, Mn, Cu, and V, as compared with those living in reference area. On average, the concentrations of these metals were, respectively, 5.5, 1.8, 1.3 and 9.5 times higher in children living in the exposed area than those in the control area.

According to results of the Tobit regression (Table 2), living in the exposed area was a significant predictor of Ba, Ni, Cu, Mn, and V concentrations, after adjusting for covariates. The analysis of covariates also showed influencing effects of previous orthodontic treatments on Ba and Cu concentrations and of exposure to passive smoke on Ba concentrations. However, the proportions of children with previous orthodontic treatments (9.7% in exposed, 10.1% in reference area, $p = \text{NS}$) or exposed to passive smoke (3.2% in exposed, 6.3% in reference area, $p = \text{NS}$) were similar in the two groups of children.

Table 1. Absolute concentrations of metals ($\mu\text{g/g}$) in toenails from children living within a 3 km radius circle around the two incinerators (exposed area) or in the reference area.

Metal	Exposed Area (n = 62)	Reference Area (n = 158)	<i>p</i>
Al	166.48 $\pm$ 50.42	103.24 $\pm$ 11.01	NS
At	0.07 $\pm$ 0.02	0.10 $\pm$ 0.02	NS
As	0.01 $\pm$ 0.01	0.00	NS
Ba	11.95 $\pm$ 9.01	2.15 $\pm$ 0.87	<0.0002
Be	0.03 $\pm$ 0.01	0.03 $\pm$ 0.005	NS
Bo	0.00	0.15 $\pm$ 0.15	NS
Cd	0.03 $\pm$ 0.004	0.07 $\pm$ 0.02	NS
Co	0.04 $\pm$ 0.04	0.00	NS
Cr	4.82 $\pm$ 3.88	1.28 $\pm$ 0.44	NS
Fe	360.08 $\pm$ 126.57	164.49 $\pm$ 21.06	NS
Mn	4.40 $\pm$ 1.23	2.47 $\pm$ 0.35	<0.05
Hg	0.05 $\pm$ 0.01	0.06 $\pm$ 0.02	NS
Mo	0.00	0.00	NS
Ni	2.23 $\pm$ 1.51	0.43 $\pm$ 0.18	NS
Pb	0.32 $\pm$ 0.13	0.95 $\pm$ 0.47	NS
Cu	6.34 $\pm$ 0.70	4.74 $\pm$ 0.36	<0.05
Se	0.01 $\pm$ 0.005	0.01 $\pm$ 0.003	NS
Tl	0.00	0.00	NS
Th	0.01 $\pm$ 0.01	0.00	NS
W	0.00	0.00	NS
U	0.00	0.00	NS
V	0.19 $\pm$ 0.11	0.02 $\pm$ 0.02	<0.02
Zn	96.27 $\pm$ 9.42	95.30 $\pm$ 3.09	NS

Legend: values are expressed as means and standard errors. NS, not significant.

Table 2. Results of Tobit regression model on metal concentrations in toenails from children living within a 3 km radius circle around the two incinerators (exposed area) or in the reference area, and the effect of covariates.

	Ba	Ni	Cu	Mn	V
Exposed vs. Reference	0.76 *** (0.4 to 1.1)	0.31 * (0.05 to 0.6)	0.22 ** (0.06 to 0.4)	0.2 * (0.06 to 0.4)	1.08 * (0.2 to 2.0)
Residential proximity to busy roads	−0.13 (−0.5 to 0.2)	−0.18 (−0.4 to 0.05)	0.09 (−0.03 to 0.2)	−0.1 (−0.3 to 0.01)	−0.1 (−0.8 to 0.5)
Orthodontic treatments	−0.87 * (−1.6 to −0.2)	−0.08 (−0.5 to 0.3)	0.3 * (0.04 to 0.5)	−0.05 (−0.3 to 0.2)	0.8 (−0.1 to 1.7)
Outdoor sports	0.13 (−0.2 to 0.5)	0.08 (−0.2 to 0.3)	0.006 (−0.1 to 0.2)	0.1 (−0.03 to 0.3)	−0.3 (−1.0 to 0.4)
Hobbies involving chemicals	0.08 (−0.2 to 0.4)	−0.07 (−0.3 to 0.2)	−0.1 (−0.3 to 0.006)	0.06 (−0.09 to 0.2)	−0.2 (−0.9 to 0.5)
Passive smoke	0.8 * (0.3 to 1.4)	0.36 (−0.07 to 0.8)	0.09 (−0.2 to 0.4)	0.2 (−0.2 to 0.5)	1.0 (−0.2 to 2.2)
Consumption of locally grown vegetables	0.1 (−0.06 to 0.3)	0.04 (−0.08 to 0.2)	−0.008 (−0.08 to 0.07)	0.09 (0.01 to 0.2)	0.005 (−0.4 to 0.4)
Constant	0.05 (−0.1 to 0.2)	−0.2 (−0.5 to −0.1)	−0.59 (−0.7 to −0.5)	−0.5 (−0.6 to −0.4)	−0.04 (−0.6 to 0.5)

Legend: only significant results (metal concentration) are presented. Metal concentrations were log-transformed to meet the normal assumption. Results (β coefficients and 95% confidence intervals) have been adjusted for covariates and consider the left-censored data present in metals distribution. * $p < 0.05$, ** $p < 0.02$, *** $p < 0.001$.

Considering the whole group of subjects, the Spearman's correlation matrix showed that Ba, Mn, Ni, and Cu (but not V) were correlated with each other, suggesting the possibility of a common source of emission (Table 3).

Table 3. Spearman's correlation matrix considering the toenail concentrations of Ba, Mn, Ni, Cu, and V in the whole group of enrolled children ($n = 220$).

	Ba	Mn	Ni	Cu	V
Ba	-	0.45	0.36	0.23	0.13
	-	<0.000001	<0.000001	0.0006	<i>0.059</i>
Mn	0.45	-	0.36	0.37	0.09
	<0.000001	-	<0.000001	<0.000001	<i>0.17</i>
Ni	0.36	0.36	-	0.23	0.09
	<0.000001	<0.000001	-	0.0006	<i>0.18</i>
Cu	0.23	0.37	0.23	-	0.02
	0.0006	<0.000001	0.0006	-	<i>0.82</i>
V	0.13	0.09	0.09	0.02	-
	<i>0.059</i>	<i>0.16</i>	<i>0.18</i>	<i>0.82</i>	-

Legend: data are Spearman correlation coefficients (rho, normal text) and p -values (in italic). Significant p -values are marked in bold.

4. Discussion

Results from the present study show for the first time an increased body burden of specific metals in children free-living in an urban area and exposed to emissions from waste incinerators, as compared with controls.

We used toenails as a biomarker of exposure to metals. Metals bind keratin proteins maintaining a stable concentration over time, independently from changes in metabolic activities [38,39]. The slow rate of growth of toenails (on average 1.62 mm/month) [37] allows to evaluate longer term exposure [37], as compared with blood or urine [38–40]. Few studies evaluated the correlation between the concentration of metals in nails and in other biological matrices, with variable results [40] probably due to the different time windows that can be explored using nails (6–12 months earlier [37,40,67,71,72]), blood (2–3 h [73]), and urine (3–4 days [74]). Positive correlations have been documented between concentration in toenails, urine, and blood in the case of Mn [75] which, in the present study, has been found in higher concentration in exposed children than in controls. Of note, positive correlations have been demonstrated between the concentrations of metals in toenails and in environmental matrices such as dust [61,71,76,77], soil [61,63,77,78], and water [63,79], confirming the adequacy of toenail as a biomarker of environmental exposure.

In exposed subjects, we found metals that, conversely, were in all cases below the LOD (As, Co, and Th) or were present in significantly lower concentrations (in particular Ba, Mn, Cu, and V) in children living in the reference area. Living within a 3 km circle from waste incinerators was a significant predictor of Ba, Ni, Cu, Mn, and V concentrations, after adjusting for covariates. The presence, in our study, of a correlation between the concentrations of these metals (with the exception of V) points to a probable common source of exposure. A recent health-risk assessment study indicated that ambient air around 3 km from a municipal waste incinerator had more PM₁, PM_{2.5}, and PM₁₀ particles than general nonpolluted air [28]. The cited study also showed high noncarcinogenic risk and lifetime carcinogenic risk for children, derived from incinerator-emitted particle-bound toxic metals [28].

Our results are in line with a previous study determining air pollutants collected downwind from an Italian incinerator and showing that Mn, Cu, Ba, and V were among metals with the highest concentrations in both the fine and coarse fractions of the particulate matter [1]. In a study assessing the short-term oxidative potential of urban particulate matter in adult nonsmoking volunteers, several metals present in coarse, fine, and ultrafine PM (including Ba, Cu, Ni, and V) were significantly associated with increased levels of biomarkers of systemic inflammation, oxidative stress, and neural function. Ba, in particular, induced a significant increment (+11% at 1 h, +14% at 21 h postexposure) of L1(UCHL1) (traumatic brain injury marker ubiquitin C-terminal hydrolase L1); Cu exposure increased (+14% at 1 h) levels of the DNA oxidation marker 8-hydroxy-deoxy-guanosine; urinary cortisol increased by 88% after exposure to V, and the blood inflammatory marker VEGF (vascular endothelia growth factor) increased by 5.3% 1 h after Ni exposure [80].

Toenail concentration of Mn has been frequently studied both in children [47–50] and in adults [40], with an LOD ranging from 0.001 [81] to 0.33 µg/g [66] and values usually below 10 µg/g [40]. The highest Mn toenail concentrations have been found in subjects living near a highly industrialized city in Pakistan (average value 52.1 µg/g) [82] and in highly polluted areas in Cambodia (average concentration 43.9 µg/g) [66]. In our study, the average Mn concentration recorded in toenails from exposed children (4.4 µg/g) was slightly higher than that previously reported in pediatric age (3.57 µg/g, weighted means) in an analysis of pooled literature [47].

In Brazilian children aged 11–16 years and living in an urban area, fingernail metal concentrations are linked with the degree of urbanization (i.e., population density) and with the extent of vehicular traffic. This explains about half (50.8%) of the variance in metal concentration. In the cited study, the average Mn nail concentration measured in subjects living in the area with the highest population density was 1.3 µg/g, a value about 3.3 times lower than the mean Mn concentration detected in our series of exposed children [48]. This difference could be due, at least in part, to the coexisting exposure in our series of exposed children to vehicular traffic and industrial pollution. In fact, the average Mn nail concentration measured in our study in children living in the reference area (2.47 µg/g) and mainly exposed to vehicular traffic was close to that reported in Brazilian children.

According to a previous observation, urinary concentrations of Mn are inversely related to the distance of residence from a municipal solid waste incinerator, and are directly linked with the exposure

to particulate matter [31]. Mn was present at the highest level among heavy metals in particulate matter collected downwind of an Italian incinerator [1]. Mn has also been described as the metal with the highest concentration in soil [2,83] and with the second highest concentration in air (following Cu [83] or Pb [28]) around a solid waste incinerator.

Inhaled Mn can cross the blood–brain barrier and can enter the brain through axonal transport from the olfactory bulb to the cerebral cortex [84]. Children might be particularly at risk from Mn inhalation. In children aged 7–9 years living in East Liverpool (Ohio), a site with a hazardous waste incinerator and a manganese processor, a link has been shown between blood/hair Mn levels and neurological effects (altered IQ score) after adjusting for potential confounders [3].

In our series of enrolled children, the average Mn concentration in toenails from exposed subjects (4.4 µg/g) was 3 times higher than that measured (1.43 µg/g) in toenails from 225 school-age children (7–12 years) living in a Brazilian industrial region. In this group of subjects, a relationship has been demonstrated between high toenail Mn concentrations and the increased risk of intellectual deficit linked to Pb exposure, although the exposure was low (only 1.8% of children were above the CDC reference value of 5 µg/dL) [49]. A study assessing Mn accumulation in children aged 7–12 years and living near a ferro-manganese alloy plant indicated toenail Mn as a biomarker of environmental exposure, associating the burden of this metal in exposed subjects with disrupting neurobehavior. Of note, in exposed children, the median Mn toenail concentration recorded in the cited study was about 5 times lower than the mean value (0.84 µg/g) observed in our study [50].

Studies exploring the specific concentrations of heavy metals in air samples collected around a Spanish municipal solid waste incinerator showed that the highest concentration was registered for Cu [83,85]. Previous studies assessed nail Cu concentrations both in adults [40,86] and in children [47], indicating an LOD ranging, for this metal, from 0.009 to 0.12 µg/g, with values usually below 10 µg/g [40]. The highest Cu concentration in nails (average value 26.2 µg/g) has been recorded in subjects living in rural areas near a highly industrialized city in Pakistan [82]. The average Cu toenail concentration recorded in our series of exposed children (6.34 µg/g) was slightly higher than that (5.66 µg/g) measured in nails from Arab-American children living in a highly industrialized US area [47].

An increased Cu body burden has been related with increased oxidative stress secondary to the reduction of antioxidant enzyme activity and the generation of reactive oxygen species (ROS). These events are able to promote DNA damage, favoring the onset of cancer [87]. A recent study compared metal concentrations in nails from adults with non-Hodgkin or Hodgkin lymphoma, showing higher Cu levels in both groups of patients as compared with healthy controls. In the cited study, the mean nail Cu concentration in controls (4.8 µg/g) was very similar to that observed in our series of children living in the control area (4.74 µg/g), and Cu concentrations in nail samples from lymphoma patients (7.36 and 7.76 µg/g in non-Hodgkin and Hodgkin lymphoma, respectively) were only slightly higher than the average Cu concentration recorded, in our study, in exposed children (6.34 µg/g) [86].

Of note, children's exposure to Cu has also been linked with nononcologic conditions such as neurologic disorders [23–25] and obesity [22]. Significantly higher blood Cu concentrations have been found in obese children, as compared with healthy controls [88,89]. Additionally, a large cross-sectional survey on US children and adolescents demonstrated a strong association between the highest quartile of blood Cu concentration and obesity [22].

Ba is not essential in human nutrition, but, as mainly suggested by animal studies, health effects secondary to chronic Ba exposure are possible in humans, although results from epidemiologic studies are still scarce [90], as are biomonitoring reports [91]. The main routes of nonoccupational human exposure to Ba are the ingestion of contaminated food and/or water [90]. However, this metal is also frequently detected in particulate matter produced by several industrial combustion processes, including waste incineration [1,90].

In a group of 126 healthy Brazilian children living in an urban area (Porto Alegre) [51], mean Ba concentration in nails (5.6 µg/g) was 2.6-fold higher than that observed, in our study, in children living in the control area (2.15 µg/g), but 2-fold lower than that recorded in our exposed children (11.9 µg/g).

The average concentration of Ba observed in toenails from our series of exposed children was also about 9 times higher than the average Ba nail concentration measured in Arab-American children living in a highly industrialized US area ($1.28 \mu\text{g/g}$) [47] and 3.7 times higher than that reported in a series of 145 adults ($3.21 \mu\text{g/g}$), in whom a significant association between Ba levels in toenails and hearing loss at 8 kHz and 12 kHz was demonstrated after adjustment for sex, age, body mass index, and smoking [92].

Recently, Ba exposure during pregnancy (assessed by measuring Ba concentrations in maternal hair and in fetal placenta) has been dose-dependently linked with the risk of congenital heart defects in offspring, underlying health hazards deriving from prenatal and transplacental exposure to this metal [93]. Furthermore, data from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES 1999–2011) found, in a large cohort of US children aged 6–19 years, a strong association between Ba exposure (urinary Ba concentration) and obesity [21].

Several studies measured the concentration of V in nails [40,47,48,81,94,95], reporting an LOD of $0.001 \mu\text{g/g}$ [81], an inverse relation with age [47,94,95], and values generally lower than $1 \mu\text{g/g}$ [40]. This was also the case of toenail V concentration measured in the exposed children from our study ($0.19 \mu\text{g/g}$). This concentration, however, was higher (about double) than that recorded in nails from Arab-American children living in a highly industrialized US area ($0.09 \mu\text{g/g}$) [47], in a series of Brazilian children living in an urban area ($0.08 \mu\text{g/g}$) [48], and as compared with the average concentration ($0.11 \mu\text{g/g}$) derived from pooled literature values in pediatric age [47].

In the present study, toenail concentration of V was higher in children living in the exposed area than in those in the control area. However, there was no relationship between toenail concentration of V and concentrations of Ba, Mn, Ni, and Cu that, conversely, were correlated with each other. This result could be due to a local source of anthropogenic emission of V different from the two incinerator plants. On the other hand, it is also possible that the same plants generate V, but through combustion processes not involving solid waste. In fact, air concentrations of V have been used as an indicator of emissions from oil combustion [96–98], and it has been suggested that burning waste oil in incinerators or using oil for providing power in incinerator plants can generate V emissions [98]. Vanadium has been measured in air samples around a Spanish incinerator [85], and a cross-sectional study assessing metal concentrations in spot urine samples from subjects living within 4 km from an Italian incinerator showed, in exposed subjects, V levels higher than the reference value for the Italian population [32].

According to our results, living in the exposed area was a significant predictor of toenail Ni concentrations, which were related with toenail concentrations of Ba, Mn, and Cu. Data also showed a trend towards an increased toenail concentration of Ni in children living in the exposed area compared to those in the control area.

Ni has been detected in both air and soil samples collected around a Spanish municipal solid waste incinerator [85], and a study in Taiwan showed that the burden of this metal in the local airborne particles was highly influenced by the stack emission of the local incinerator [4]. Additionally, a study analyzing samples of particulate matter collected in proximity of a Chinese municipal solid waste incinerator described fine particles as dominant, as compared with coarse and ultrafine particles, and anthropogenic metal elements (including Ni, Cu, V) predominantly concentrated in fine particles [5].

The average toenail concentration of Ni measured, in our study, in exposed children ($2.23 \mu\text{g/g}$), was slightly higher than that ($1.8 \mu\text{g/g}$) found in Brazilian children living in an urban area with high population density [48], but much lower than the mean concentration detected in Arab-American children living in an urban setting in a highly industrialized area ($45.18 \mu\text{g/g}$) [47].

In children, the exposure to Ni in particulate matter is negatively associated with indices of lung function. Ni vehiculated by PM₁₀, in particular, has been linked with decrements in forced expiratory volume in the first second [99] and, according to data from school children living in an e-waste recycling area, the accumulation of Ni in serum could generate oxidative damage and decreased pulmonary function [19]. A recent study determining the concentrations of Ni in hair of pregnant women and in fetal placental tissues demonstrated a possible effect of Ni exposure in increasing the occurrence of

congenital heart defects in offspring [100]. Finally, Ni is a IARC Group 1 carcinogen, and a possible relationship has been suggested between urinary Ni levels and childhood acute leukemia, secondary to oxidative DNA damage [101].

A recent report showed increased blood levels of heavy metals (Cr, Pb, Cd), DNA damage and epigenetic changes (altered DNA methylation) in school age children living within 3 km around a Chinese waste incinerator [41]. This study confirmed previous evidence reporting higher Pb and Cd concentrations in blood samples from adolescents living near a Belgian incinerator than in controls [42]. Unfortunately, however, in both these reports, information on body levels of other metals are lacking.

In our series, children living in exposed or in control area showed similar toenail concentrations of Cd, Cr, and Pb. However, the proportion of subjects with concentration of these metals below the LOD tended to be higher in the control area. Our results are in line with two previous works reporting, in adults, no associations between living near a municipal solid waste incinerator and blood Pb and Cd levels [34,35]. Conversely, higher blood concentrations of Cr and Pb have been reported in adults living close to Chinese waste incinerators than in controls, with vegetable ingestion being the main contributor to the total average daily dose of these metals, as compared with Mn [33].

Thus, the possibility exists that site-specific exposure pathways (mainly dependent on dietary habits in rural areas) could influence the internal metal levels in exposed subjects, with consumption of local vegetables grown near incinerators being at risk for specific (i.e., Cr, Pb) body metal accumulation. In fact, in our series of enrolled children (all living in an urban area), consumption of locally grown vegetables was scarce and not linked with metal concentration. In this case, inhalation, rather than ingestion, could be the main exposure route.

In the present study, analysis of covariates suggested a possible influencing effect of previous orthodontic treatments and passive smoke on nail concentration of Ba (both factors) and Cu (only passive smoke). However, the role of these confounders seems to be limited, since living in the exposed area was a significant predictor of Ba, Ni, Cu, Mn, and V nail concentrations after adjusting for all considered covariates. Furthermore, no difference was evident in the distribution of subjects with previous orthodontic treatments and/or passive smoke in the two groups of exposed children.

A previous longitudinal study based on dispersion modeling for exposure assessment explored health outcomes in a large cohort of subjects living in the same area examined in our study (3.5 km around the two incinerators of Forlì). Results showed significant associations between increasing heavy metal exposure and cause-specific mortality: colon cancer in men; all cancer sites, stomach, colon, liver and breast cancer in women; and excess of soft tissue sarcoma in the two sexes combined [54]. These findings point to the existence of an increased health risk in the same urban area in which results from our study have shown a greater internal accumulation of metals in exposed children, as compared with those living in the reference area.

Metals should be considered an indicator of exposure to a complex combination of pollutants generated from waste combustion, including gaseous pollutants, persistent organic pollutants, and a number of other toxic chemicals vehiculated by particulate matter. From this point of view, it should be underlined that cumulative exposure to complex mixtures of chemicals of industrial origin may generate synergistic effects on health [102]. Moreover, possible interactions between multiple and heterogeneous exposures (i.e., industrial pollution, vehicular traffic, contaminated water/food), should overcome the single-pollutant approach with the measurement of the absorbed internal dose of multiple pollutants (the exposome [103]).

Finally, some metals are characterized by a linear dose-response with low-dose effects and no threshold (i.e., Cu, Cd) or by a nonlinear dose-response with low-dose effects (i.e., Ni) [104]. These aspects also generate concern if metals are released in the environment at low concentrations.

Taken together, all these aspects amplify the possibility of health risk in pediatric age, also considering that children are more vulnerable to environmental toxins and have significantly more time, as compared with adults, for developing chronic effects of protracted environmental exposures, including both cancer and noncommunicable diseases.

5. Conclusions

The release of metals from waste incinerators located in an urban area can contribute to human toxicity following chronic exposure, in particular in children.

The present study employed the concentration of metals in toenails as an expression of long-term body accumulation of a wide panel of metals, demonstrating, in children living close to waste incinerators, an increased concentration of specific metals (in particular Ba, Mn, Cu, and V) potentially leading to an increased health risk.

Measuring the concentration of metals in toenails should be considered a noninvasive and adequate biomonitoring tool and an early warning indicator, which could allow a more realistic and comprehensive analysis of risk assessment as compared with the simple monitoring of environmental pollutants.

Author Contributions: A.D.C.: conceptualization, investigation, methodology, validation, writing the original draft, review & editing; P.G. and R.R.: conceptualization, funding acquisition (crowdfunding), investigation, writing the original draft, data curation, supervision; G.D. and M.L.: formal analysis. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Buonanno, G.; Stabile, L.; Avino, P.; Vanoli, R. Dimensional and chemical characterization of particles at a downwind receptor site of a waste-to-energy plant. *Waste Manag.* **2010**, *30*, 1325–1333. [CrossRef]
2. Vilavert, L.; Nadal, M.; Schuhmacher, M.; Domingo, J.L. Concentrations of metals in soils in the neighborhood of a hazardous waste incinerator: Assessment of the temporal trends. *Biol. Trace Elem. Res.* **2012**, *149*, 435–442. [CrossRef]
3. Haynes, E.N.; Sucharew, H.; Hilbert, T.J.; Kuhnell, P.; Spencer, A.; Newman, N.C.; Burns, R.; Wright, R.; Parsons, P.J.; Dietrich, K.N. Impact of air manganese on child neurodevelopment in East Liverpool, Ohio. *Neurotoxicology* **2018**, *64*, 94–102. [CrossRef]
4. Hu, C.W.; Chao, M.R.; Wu, K.Y.; Chang-Chien, G.P.; Lee, W.J.; Chang, L.W.; Lee, W.S. Characterization of multiple airborne particulate metals in the surroundings of a municipal waste incinerator in Taiwan. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 2845–2852. [CrossRef]
5. Cao, L.; Zeng, J.; Liu, K.; Bao, L.; Li, Y. Characterization and Cytotoxicity of PM_{<0.2}, PM_{0.2-2.5} and PM_{2.5-10} around MSWI in Shanghai, China. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2015**, *12*, 5076–5089. [CrossRef]
6. Wang, P.; Hu, Y.; Cheng, H. Municipal solid waste (MSW) incineration fly ash as an important source of heavy metal pollution in China. *Environ. Pollut.* **2019**, *252*, 461–475. [CrossRef]
7. Pan, Y.; Wu, Z.; Zhou, J.; Zhao, J.; Ruan, X.; Liu, J.; Qian, G. Chemical characteristics and risk assessment of typical municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in China. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *261*, 269–276. [CrossRef] [PubMed]
8. Li, Y.; Zhang, H.; Shao, L.; Zhou, X.; He, P. Impact of municipal solid waste incineration on heavy metals in the surrounding soils by multivariate analysis and lead isotope analysis. *J. Environ. Sci.* **2019**, *82*, 47–56. [CrossRef] [PubMed]
9. Shang, Y.; Wu, M.; Zhou, J.; Zhang, X.; Zhong, Y.; An, J.; Qian, G. Cytotoxicity comparison between fine particles emitted from the combustion of municipal solid waste and biomass. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *367*, 316–324. [CrossRef]
10. Lou, Z.; Bilitewski, B.; Zhu, N.; Chai, X.; Li, B.; Zhao, Y. Environmental impacts of a large-scale incinerator with mixed MSW of high water content from a LCA perspective. *J. Environ. Sci.* **2015**, *30*, 173–179. [CrossRef]
11. Jinhui, L.; Huabo, D.; Pixing, S. Heavy metal contamination of surface soil in electronic waste dismantling area: Site investigation and source-apportionment analysis. *Waste Manag. Res. J. Int. Solid Wastes Public Clean. Assoc. Iswa* **2011**, *29*, 727–738. [CrossRef]
12. Zhao, K.; Liu, X.; Xu, J.; Selim, H.M. Heavy metal contaminations in a soil-rice system: Identification of spatial dependence in relation to soil properties of paddy fields. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *181*, 778–787. [CrossRef] [PubMed]

13. Carrizales, L.; Razo, I.; Tellez-Hernandez, J.I.; Torres-Nerio, R.; Torres, A.; Batres, L.E.; Cubillas, A.C.; Diaz-Barriga, F. Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, Mexico: Importance of soil contamination for exposure of children. *Environ. Res.* **2006**, *101*, 1–10. [CrossRef] [PubMed]
14. Claus Henn, B.; Ettinger, A.S.; Hopkins, M.R.; Jim, R.; Amarasiriwardena, C.; Christiani, D.C.; Coull, B.A.; Bellinger, D.C.; Wright, R.O. Prenatal Arsenic Exposure and Birth Outcomes among a Population Residing near a Mining-Related Superfund Site. *Environ. Health Perspect.* **2016**, *124*, 1308–1315. [CrossRef] [PubMed]
15. Haynes, E.N.; Sucharew, H.; Kuhnell, P.; Alden, J.; Barnas, M.; Wright, R.O.; Parsons, P.J.; Aldous, K.M.; Praamsma, M.L.; Beidler, C.; et al. Manganese Exposure and Neurocognitive Outcomes in Rural School-Age Children: The Communities Actively Researching Exposure Study (Ohio, USA). *Environ. Health Perspect.* **2015**, *123*, 1066–1071. [CrossRef] [PubMed]
16. Torres-Agustin, R.; Rodriguez-Agudelo, Y.; Schilman, A.; Solis-Vivanco, R.; Montes, S.; Riojas-Rodriguez, H.; Cortez-Lugo, M.; Rios, C. Effect of environmental manganese exposure on verbal learning and memory in Mexican children. *Environ. Res.* **2013**, *121*, 39–44. [CrossRef]
17. Claus Henn, B.; Bellinger, D.C.; Hopkins, M.R.; Coull, B.A.; Ettinger, A.S.; Jim, R.; Hatley, E.; Christiani, D.C.; Wright, R.O. Maternal and Cord Blood Manganese Concentrations and Early Childhood Neurodevelopment among Residents near a Mining-Impacted Superfund Site. *Environ. Health Perspect.* **2017**, *125*, 067020. [CrossRef]
18. Pizzino, G.; Irrera, N.; Bitto, A.; Pallio, G.; Mannino, F.; Arcoraci, V.; Aliquo, F.; Minutoli, L.; De Ponte, C.; D'Andrea, P.; et al. Cadmium-Induced Oxidative Stress Impairs Glycemic Control in Adolescents. *Oxidative Med. Cell. Longev.* **2017**, *2017*, 6341671. [CrossRef]
19. Zheng, G.; Xu, X.; Li, B.; Wu, K.; Yekeen, T.A.; Huo, X. Association between lung function in school children and exposure to three transition metals from an e-waste recycling area. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* **2013**, *23*, 67–72. [CrossRef]
20. Shah, S.; Jeong, K.S.; Park, H.; Hong, Y.C.; Kim, Y.; Kim, B.; Chang, N.; Kim, S.; Kim, Y.; Kim, B.N.; et al. Environmental pollutants affecting children's growth and development: Collective results from the MOCEH study, a multi-centric prospective birth cohort in Korea. *Environ. Int.* **2020**, *137*, 105547. [CrossRef]
21. Shao, W.; Liu, Q.; He, X.; Liu, H.; Gu, A.; Jiang, Z. Association between level of urinary trace heavy metals and obesity among children aged 6–19 years: NHANES 1999–2011. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2017**, *24*, 11573–11581. [CrossRef]
22. Fan, Y.; Zhang, C.; Bu, J. Relationship between Selected Serum Metallic Elements and Obesity in Children and Adolescent in the U.S. *Nutrients* **2017**, *9*, 104. [CrossRef] [PubMed]
23. Rehmani, N.; Zafar, A.; Arif, H.; Hadi, S.M.; Wani, A.A. Copper-mediated DNA damage by the neurotransmitter dopamine and L-DOPA: A pro-oxidant mechanism. *Toxicol. In Vitro Int. J. Pub. Assoc. BIBRA* **2017**, *40*, 336–346. [CrossRef] [PubMed]
24. Alemany, S.; Vilor-Tejedor, N.; Bustamante, M.; Alvarez-Pedrerol, M.; Rivas, I.; Forns, J.; Querol, X.; Pujol, J.; Sunyer, J. Interaction between airborne copper exposure and ATP7B polymorphisms on inattentiveness in scholar children. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2017**, *220*, 51–56. [CrossRef] [PubMed]
25. Pujol, J.; Fenoll, R.; Macia, D.; Martinez-Vilavella, G.; Alvarez-Pedrerol, M.; Rivas, I.; Forns, J.; Deus, J.; Blanco-Hinojo, L.; Querol, X.; et al. Airborne copper exposure in school environments associated with poorer motor performance and altered basal ganglia. *Brain Behav.* **2016**, *6*, e00467. [CrossRef] [PubMed]
26. Lucchini, R.G.; Guazzetti, S.; Renzetti, S.; Conversano, M.; Cagna, G.; Fedrigi, C.; Giorgino, A.; Peli, M.; Placidi, D.; Zoni, S.; et al. Neurocognitive impact of metal exposure and social stressors among schoolchildren in Taranto, Italy. *Environ. Health Glob. Access Sci. Source* **2019**, *18*, 67. [CrossRef] [PubMed]
27. Madrigal, J.M.; Persky, V.; Pappalardo, A.; Argos, M. Association of heavy metals with measures of pulmonary function in children and youth: Results from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES). *Environ. Int.* **2018**, *121*, 871–878. [CrossRef]
28. Xu, P.; Chen, Y.; He, S.; Chen, W.; Wu, L.; Xu, D.; Chen, Z.; Wang, X.; Lou, X. A follow-up study on the characterization and health risk assessment of heavy metals in ambient air particles emitted from a municipal waste incinerator in Zhejiang, China. *Chemosphere* **2019**, *246*, 125777. [CrossRef]
29. Zumel-Marne, A.; Castano-Vinyals, G.; Kundi, M.; Alguacil, J.; Cardis, E. Environmental Factors and the Risk of Brain Tumours in Young People: A Systematic Review. *Neuroepidemiology* **2019**, *53*, 121–141. [CrossRef]

30. Zhang, H.; Mao, Z.; Huang, K.; Wang, X.; Cheng, L.; Zeng, L.; Zhou, Y.; Jing, T. Multiple exposure pathways and health risk assessment of heavy metal(loid)s for children living in fourth-tier cities in Hubei Province. *Environ. Int.* **2019**, *129*, 517–524. [CrossRef]
31. Ranzi, A.; Fustinoni, S.; Erspamer, L.; Campo, L.; Gatti, M.G.; Bechtold, P.; Bonassi, S.; Trenti, T.; Goldoni, C.A.; Bertazzi, P.A.; et al. Biomonitoring of the general population living near a modern solid waste incinerator: A pilot study in Modena, Italy. *Environ. Int.* **2013**, *61*, 88–97. [CrossRef]
32. Gatti, M.G.; Bechtold, P.; Campo, L.; Barbieri, G.; Quattrini, G.; Ranzi, A.; Sucato, S.; Olgiati, L.; Polledri, E.; Romolo, M.; et al. Human biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons and metals in the general population residing near the municipal solid waste incinerator of Modena, Italy. *Chemosphere* **2017**, *186*, 546–557. [CrossRef] [PubMed]
33. Li, T.; Wan, Y.; Ben, Y.; Fan, S.; Hu, J. Relative importance of different exposure routes of heavy metals for humans living near a municipal solid waste incinerator. *Environ. Pollut.* **2017**, *226*, 385–393. [CrossRef]
34. Lee, C.S.; Lim, Y.W.; Kim, H.H.; Yang, J.Y.; Shin, D.C. Exposure to heavy metals in blood and risk perception of the population living in the vicinity of municipal waste incinerators in Korea. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2012**, *19*, 1629–1639. [CrossRef] [PubMed]
35. Reis, M.F.; Sampaio, C.; Brantes, A.; Aniceto, P.; Melim, M.; Cardoso, L.; Gabriel, C.; Simao, F.; Miguel, J.P. Human exposure to heavy metals in the vicinity of Portuguese solid waste incinerators—Part 1: Biomonitoring of Pb, Cd and Hg in blood of the general population. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2007**, *210*, 439–446. [CrossRef] [PubMed]
36. Wrbitzky, R.; Goen, T.; Letzel, S.; Frank, F.; Angerer, J. Internal exposure of waste incineration workers to organic and inorganic substances. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **1995**, *68*, 13–21. [CrossRef] [PubMed]
37. Yaemsiri, S.; Hou, N.; Slining, M.M.; He, K. Growth rate of human fingernails and toenails in healthy American young adults. *J. Eur. Acad. Derm. Venereol.* **2010**, *24*, 420–423. [CrossRef]
38. Sukumar, A. Human Nails as a Biomarker of Element Exposure. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*; Ware, G.W., Nigg, H.N., Doerge, D.R., Eds.; Springer: New York, NY, USA, 2006; Volume 185.
39. Hopps, H.C. The biologic bases for using hair and nail for analyses of trace elements. *Sci. Total Environ.* **1977**, *7*, 71–89. [CrossRef]
40. Gutierrez-Gonzalez, E.; Garcia-Esquinas, E.; de Larrea-Baz, N.F.; Salcedo-Bellido, I.; Navas-Acien, A.; Lope, V.; Gomez-Ariza, J.L.; Pastor, R.; Pollan, M.; Perez-Gomez, B. Toenails as biomarker of exposure to essential trace metals: A review. *Environ. Res.* **2019**, *179*, 108787. [CrossRef]
41. Xu, P.; Chen, Z.; Chen, Y.; Feng, L.; Wu, L.; Xu, D.; Wang, X.; Lou, X.; Lou, J. Body burdens of heavy metals associated with epigenetic damage in children living in the vicinity of a municipal waste incinerator. *Chemosphere* **2019**, *229*, 160–168. [CrossRef]
42. Schroyen, C.; Baeyens, W.; Schoeters, G.; Den Hond, E.; Koppen, G.; Bruckers, L.; Nelen, V.; Van De Mieroop, E.; Bilau, M.; Covaci, A.; et al. Internal exposure to pollutants measured in blood and urine of Flemish adolescents in function of area of residence. *Chemosphere* **2008**, *71*, 1317–1325. [CrossRef]
43. Reis, M.F.; Sampaio, C.; Brantes, A.; Aniceto, P.; Melim, M.; Cardoso, L.; Gabriel, C.; Simao, F.; Miguel, J.P. Human exposure to heavy metals in the vicinity of Portuguese solid waste incinerators—Part 3: Biomonitoring of Pb in blood of children under the age of 6 years. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2007**, *210*, 455–459. [CrossRef] [PubMed]
44. Llobet, J.M.; Falco, G.; Casas, C.; Teixido, A.; Domingo, J.L. Concentrations of arsenic, cadmium, mercury, and lead in common foods and estimated daily intake by children, adolescents, adults, and seniors of Catalonia, Spain. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 838–842. [CrossRef] [PubMed]
45. Joas, R.; Casteleyn, L.; Biot, P.; Kolossa-Gehring, M.; Castano, A.; Angerer, J.; Schoeters, G.; Sepai, O.; Knudsen, L.E.; Joas, A.; et al. Harmonised human biomonitoring in Europe: Activities towards an EU HBM framework. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2012**, *215*, 172–175. [CrossRef] [PubMed]
46. Esteban, M.; Castano, A. Non-invasive matrices in human biomonitoring: A review. *Environ. Int.* **2009**, *35*, 438–449. [CrossRef] [PubMed]
47. Slotnick, M.J.; Nriagu, J.O.; Johnson, M.M.; Linder, A.M.; Savoie, K.L.; Jamil, H.J.; Hammad, A.S. Profiles of trace elements in toenails of Arab-Americans in the Detroit area, Michigan. *Biol. Trace Elem. Res.* **2005**, *107*, 113–126. [CrossRef]

48. Da Silveira Fleck, A.; Carneiro, M.F.; Barbosa, F., Jr.; Amantea, S.L.; Rhoden, C.R. The use of tree barks and human fingernails for monitoring metal levels in urban areas of different population densities of Porto Alegre, Brazil. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2017**, *24*, 2433–2441. [CrossRef]
49. Menezes-Filho, J.A.; Carvalho, C.F.; Rodrigues, J.L.G.; Araujo, C.F.S.; Dos Santos, N.R.; Lima, C.S.; Bandeira, M.J.; Marques, B.L.S.; Anjos, A.L.S.; Bah, H.A.F.; et al. Environmental Co-Exposure to Lead and Manganese and Intellectual Deficit in School-Aged Children. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2018**, *15*, 2418. [CrossRef]
50. Rodrigues, J.L.G.; Araujo, C.F.S.; Dos Santos, N.R.; Bandeira, M.J.; Anjos, A.L.S.; Carvalho, C.F.; Lima, C.S.; Abreu, J.N.S.; Mergler, D.; Menezes-Filho, J.A. Airborne manganese exposure and neurobehavior in school-aged children living near a ferro-manganese alloy plant. *Environ. Res.* **2018**, *167*, 66–77. [CrossRef]
51. Carneiro, M.F.; Grotto, D.; Batista, B.L.; Rhoden, C.R.; Barbosa, F., Jr. Background values for essential and toxic elements in children's nails and correlation with hair levels. *Biol. Trace Elem. Res.* **2011**, *144*, 339–350. [CrossRef]
52. Hunter, D.J.; Morris, J.S.; Chute, C.G.; Kushner, E.; Colditz, G.A.; Stampfer, M.J.; Speizer, F.E.; Willett, W.C. Predictors of selenium concentration in human toenails. *Am. J. Epidemiol.* **1990**, *132*, 114–122. [CrossRef]
53. Slotnick, M.J.; Nriagu, J.O. Validity of human nails as a biomarker of arsenic and selenium exposure: A review. *Environ. Res.* **2006**, *102*, 125–139. [CrossRef] [PubMed]
54. Ranzi, A.; Fano, V.; Erspamer, L.; Lauriola, P.; Perucci, C.A.; Forastiere, F. Mortality and morbidity among people living close to incinerators: A cohort study based on dispersion modeling for exposure assessment. *Environ. Health* **2011**, *10*, 22. [CrossRef] [PubMed]
55. Elliott, P.; Hills, M.; Beresford, J.; Kleinschmidt, I.; Jolley, D.; Pattenden, S.; Rodrigues, L.; Westlake, A.; Rose, G. Incidence of cancers of the larynx and lung near incinerators of waste solvents and oils in Great Britain. *Lancet* **1992**, *339*, 854–858. [CrossRef]
56. Forastiere, F.; Badaloni, C.; de Hoogh, K.; von Kraus, M.K.; Martuzzi, M.; Mitis, F.; Palkovicova, L.; Porta, D.; Preiss, P.; Ranzi, A.; et al. Health impact assessment of waste management facilities in three European countries. *Environ. Health Glob. Access Sci. Source* **2011**, *10*, 53. [CrossRef] [PubMed]
57. Michelozzi, P.; Fusco, D.; Forastiere, F.; Ancona, C.; Dell'Orco, V.; Perucci, C.A. Small area study of mortality among people living near multiple sources of air pollution. *Occup. Environ. Med.* **1998**, *55*, 611–615. [CrossRef]
58. Barbosa, F., Jr.; Tanus-Santos, J.E.; Gerlach, R.F.; Parsons, P.J. A critical review of biomarkers used for monitoring human exposure to lead: Advantages, limitations, and future needs. *Environ. Health Perspect.* **2005**, *113*, 1669–1674. [CrossRef]
59. Gault, A.G.; Rowland, H.A.; Charnock, J.M.; Wogelius, R.A.; Gomez-Morilla, I.; Vong, S.; Leng, M.; Samreth, S.; Sampson, M.L.; Polya, D.A. Arsenic in hair and nails of individuals exposed to arsenic-rich groundwaters in Kandal province, Cambodia. *Sci. Total Environ.* **2008**, *393*, 168–176. [CrossRef]
60. Coelho, P.; Costa, S.; Costa, C.; Silva, S.; Walter, A.; Ranville, J.; Pastorinho, M.R.; Harrington, C.; Taylor, A.; Dall'Armi, V.; et al. Biomonitoring of several toxic metal(loid)s in different biological matrices from environmentally and occupationally exposed populations from Panasqueira mine area, Portugal. *Environ. Geochem. Health* **2014**, *36*, 255–269. [CrossRef]
61. Butler, L.; Gennings, C.; Peli, M.; Borgese, L.; Placidi, D.; Zimmerman, N.; Hsu, H.L.; Coull, B.A.; Wright, R.O.; Smith, D.R.; et al. Assessing the contributions of metals in environmental media to exposure biomarkers in a region of ferroalloy industry. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* **2019**, *29*, 674–687. [CrossRef]
62. Wilhelm, M.; Lombeck, I.; Ohnesorge, F.K. Cadmium, copper, lead and zinc concentrations in hair and toenails of young children and family members: A follow-up study. *Sci. Total Environ.* **1994**, *141*, 275–280. [CrossRef]
63. Wickre, J.B.; Folt, C.L.; Sturup, S.; Karagas, M.R. Environmental exposure and fingernail analysis of arsenic and mercury in children and adults in a Nicaraguan gold mining community. *Arch. Environ. Health* **2004**, *59*, 400–409. [CrossRef] [PubMed]
64. Oyoo-Okoth, E.; Admiraal, W.; Osano, O.; Ngure, V.; Kraak, M.H.; Omutange, E.S. Monitoring exposure to heavy metals among children in Lake Victoria, Kenya: Environmental and fish matrix. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2010**, *73*, 1797–1803. [CrossRef] [PubMed]
65. Carneiro, M.F.; Rhoden, C.R.; Amantea, S.L.; Barbosa, F., Jr. Low concentrations of selenium and zinc in nails are associated with childhood asthma. *Biol. Trace Elem. Res.* **2011**, *144*, 244–252. [CrossRef] [PubMed]

66. Chanpiwat, P.; Himeno, S.; Sthiannopkao, S. Arsenic and Other Metals' Presence in Biomarkers of Cambodians in Arsenic Contaminated Areas. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2015**, *12*, 14285–14300. [CrossRef] [PubMed]
67. Grashow, R.; Zhang, J.; Fang, S.C.; Weisskopf, M.G.; Christiani, D.C.; Cavallari, J.M. Toenail metal concentration as a biomarker of occupational welding fume exposure. *J. Occup. Environ. Hyg.* **2014**, *11*, 397–405. [CrossRef]
68. Sanches, T.P.; Saiki, M. Establishing a protocol for element determinations in human nail clippings by neutron activation analysis. In Proceedings of the 2011 International Nuclear Atlantic Conference—INAC 2011, Belo Horizonte, Brazil, 24–28 October 2011.
69. Lubin, J.H.; Colt, J.S.; Camann, D.; Davis, S.; Cerhan, J.R.; Severson, R.K.; Bernstein, L.; Hartge, P. Epidemiologic evaluation of measurement data in the presence of detection limits. *Environ. Health Perspect.* **2004**, *112*, 1691–1696. [CrossRef]
70. Tobin, J. Estimation of Relationships for Limited Dependent Variables. *Econometrica* **1958**, *26*, 24–36. [CrossRef]
71. Rodrigues, J.L.G.; Bandeira, M.J.; Araujo, C.F.S.; Dos Santos, N.R.; Anjos, A.L.S.; Koin, N.L.; Pereira, L.C.; Oliveira, S.S.P.; Mergler, D.; Menezes-Filho, J.A. Manganese and lead levels in settled dust in elementary schools are correlated with biomarkers of exposure in school-aged children. *Environ. Pollut.* **2018**, *236*, 1004–1013. [CrossRef]
72. Laohaudomchok, W.; Lin, X.; Herrick, R.F.; Fang, S.C.; Cavallari, J.M.; Christiani, D.C.; Weisskopf, M.G. Toenail, blood, and urine as biomarkers of manganese exposure. *J. Occup. Environ. Med.* **2011**, *53*, 506–510. [CrossRef]
73. Adair, B.M.; Hudgens, E.E.; Schmitt, M.T.; Calderon, R.L.; Thomas, D.J. Total arsenic concentrations in toenails quantified by two techniques provide a useful biomarker of chronic arsenic exposure in drinking water. *Environ. Res.* **2006**, *101*, 213–220. [CrossRef]
74. Hughes, M.F. Biomarkers of exposure: A case study with inorganic arsenic. *Environ. Health Perspect.* **2006**, *114*, 1790–1796. [CrossRef] [PubMed]
75. Hassani, H.; Golbabaie, F.; Shirkhanloo, H.; Tehrani-Doust, M. Relations of biomarkers of manganese exposure and neuropsychological effects among welders and ferroalloy smelters. *Ind. Health* **2016**, *54*, 79–86. [CrossRef] [PubMed]
76. Lucas, E.L.; Bertrand, P.; Guazzetti, S.; Donna, F.; Peli, M.; Jursa, T.P.; Lucchini, R.; Smith, D.R. Impact of ferromanganese alloy plants on household dust manganese levels: Implications for childhood exposure. *Environ. Res.* **2015**, *138*, 279–290. [CrossRef] [PubMed]
77. Berasaluce, M.; Mondaca, P.; Schuhmacher, M.; Bravo, M.; Sauve, S.; Navarro-Villarroel, C.; Dovletyarova, E.A.; Neaman, A. Soil and indoor dust as environmental media of human exposure to As, Cd, Cu, and Pb near a copper smelter in central Chile. *J. Trace Elem. Med. Biol. Organ Soc. Miner. Trace Elem.* **2019**, *54*, 156–162. [CrossRef] [PubMed]
78. Pearce, D.C.; Dowling, K.; Gerson, A.R.; Sim, M.R.; Sutton, S.R.; Newville, M.; Russell, R.; McOrist, G. Arsenic microdistribution and speciation in toenail clippings of children living in a historic gold mining area. *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 2590–2599. [CrossRef] [PubMed]
79. Ab Razak, N.H.; Praveena, S.M.; Hashim, Z. Toenail as a biomarker of heavy metal exposure via drinking water: A systematic review. *Rev. Environ. Health* **2015**, *30*, 1–7. [CrossRef]
80. Liu, L.; Urch, B.; Szyzkowicz, M.; Evans, G.; Speck, M.; Van Huang, A.; Leingartner, K.; Shutt, R.H.; Pelletier, G.; Gold, D.R.; et al. Metals and oxidative potential in urban particulate matter influence systemic inflammatory and neural biomarkers: A controlled exposure study. *Environ. Int.* **2018**, *121*, 1331–1340. [CrossRef]
81. Goulle, J.P.; Sausseureau, E.; Mahieu, L.; Bouige, D.; Groenwont, S.; Guerbet, M.; Lacroix, C. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry multielement analysis in fingernail and toenail as a biomarker of metal exposure. *J. Anal. Toxicol.* **2009**, *33*, 92–98. [CrossRef]
82. Mohmand, J.; Eqani, S.A.; Fasola, M.; Alamdar, A.; Mustafa, I.; Ali, N.; Liu, L.; Peng, S.; Shen, H. Human exposure to toxic metals via contaminated dust: Bio-accumulation trends and their potential risk estimation. *Chemosphere* **2015**, *132*, 142–151. [CrossRef]
83. Rovira, J.; Mari, M.; Nadal, M.; Schuhmacher, M.; Domingo, J.L. Environmental monitoring of metals, PCDD/Fs and PCBs as a complementary tool of biological surveillance to assess human health risks. *Chemosphere* **2010**, *80*, 1183–1189. [CrossRef]

84. Elder, A.; Gelein, R.; Silva, V.; Feikert, T.; Opanashuk, L.; Carter, J.; Potter, R.; Maynard, A.; Ito, Y.; Finkelstein, J.; et al. Translocation of inhaled ultrafine manganese oxide particles to the central nervous system. *Environ. Health Perspect.* **2006**, *114*, 1172–1178. [CrossRef] [PubMed]
85. Rovira, J.; Nadal, M.; Schuhmacher, M.; Domingo, J.L. Concentrations of trace elements and PCDD/Fs around a municipal solid waste incinerator in Girona (Catalonia, Spain). Human health risks for the population living in the neighborhood. *Sci. Total Environ.* **2018**, *630*, 34–45. [CrossRef] [PubMed]
86. Qayyum, M.A.; Shah, M.H. Disparities in Trace Metal Levels in Hodgkin/Non-Hodgkin Lymphoma Patients in Comparison with Controls. *Biol. Trace Elem. Res.* **2020**, *194*, 34–47. [CrossRef] [PubMed]
87. Theophanides, T.; Anastassopoulou, J. Copper and carcinogenesis. *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* **2002**, *42*, 57–64. [CrossRef]
88. Yakinci, C.; Pac, A.; Kucukbay, F.Z.; Tayfun, M.; Gul, A. Serum zinc, copper, and magnesium levels in obese children. *Acta Paediatr. Jpn. Overseas Ed.* **1997**, *39*, 339–341. [CrossRef]
89. Lima, S.C.; Arrais, R.F.; Sales, C.H.; Almeida, M.G.; de Sena, K.C.; Oliveira, V.T.; de Andrade, A.S.; Pedrosa, L.F. Assessment of copper and lipid profile in obese children and adolescents. *Biol. Trace Elem. Res.* **2006**, *114*, 19–29. [CrossRef]
90. Kravchenko, J.; Darrah, T.H.; Miller, R.K.; Lyerly, H.K.; Vengosh, A. A review of the health impacts of barium from natural and anthropogenic exposure. *Environ. Geochem. Health* **2014**, *36*, 797–814. [CrossRef]
91. Poddalgoda, D.; Macey, K.; Assad, H.; Krishnan, K. Development of biomonitoring equivalents for barium in urine and plasma for interpreting human biomonitoring data. *Regul. Toxicol. Pharm.* **2017**, *86*, 303–311. [CrossRef]
92. Ohgami, N.; Mitsumatsu, Y.; Ahsan, N.; Akhand, A.A.; Li, X.; Iida, M.; Yajima, I.; Naito, M.; Wakai, K.; Ohnuma, S.; et al. Epidemiological analysis of the association between hearing and barium in humans. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* **2016**, *26*, 488–493. [CrossRef]
93. Zhang, N.; Liu, Z.; Tian, X.; Chen, M.; Deng, Y.; Guo, Y.; Li, N.; Yu, P.; Yang, J.; Zhu, J. Barium exposure increases the risk of congenital heart defects occurrence in offspring. *Clin. Toxicol.* **2018**, *56*, 132–139. [CrossRef]
94. Masironi, R.; Koirtjohann, S.R.; Pierce, J.O.; Schamschula, R.G. Calcium content of river water, trace element concentrations in toenails, and blood pressure in village populations in New Guinea. *Sci. Total Environ.* **1976**, *6*, 41–53. [CrossRef]
95. Rakovic, M.; Foltynova, V.; Pilecka, N.; Glagolicova, A.; Kucera, J. Assessment of metals and metalloids in skin derivatives of volunteers from capital city of Prague, Czech Republic. *Sbornik Lekarsky* **1997**, *98*, 107–114. [PubMed]
96. Swietlicki, E.; Kemp, K.; Wahlin, P.; Bartnicki, J.; Jalkanen, L. Source–receptor relationships for heavy metals in the European atmosphere. *Nucl. Instrum. Meth. B* **1999**, *150*, 322–332. [CrossRef]
97. Rahn, K.A.; Lowenthal, D.H. Elemental tracers of distant regional pollution aerosols. *Science* **1984**, *223*, 132–139. [CrossRef] [PubMed]
98. Wang, X.; Sato, T.; Xing, B. Size distribution and anthropogenic sources apportionment of airborne trace metals in Kanazawa, Japan. *Chemosphere* **2006**, *65*, 2440–2448. [CrossRef] [PubMed]
99. Eeftens, M.; Hoek, G.; Gruzjeva, O.; Molter, A.; Agius, R.; Beelen, R.; Brunekreef, B.; Custovic, A.; Cyrys, J.; Fuertes, E.; et al. Elemental composition of particulate matter and the association with lung function. *Epidemiology* **2014**, *25*, 648–657. [CrossRef]
100. Zhang, N.; Chen, M.; Li, J.; Deng, Y.; Li, S.L.; Guo, Y.X.; Li, N.; Lin, Y.; Yu, P.; Liu, Z.; et al. Metal nickel exposure increase the risk of congenital heart defects occurrence in offspring: A case-control study in China. *Medicine* **2019**, *98*, e15352. [CrossRef]
101. Yang, Y.; Jin, X.M.; Yan, C.H.; Tian, Y.; Tang, J.Y.; Shen, X.M. Urinary level of nickel and acute leukaemia in Chinese children. *Toxicol. Ind. Health* **2008**, *24*, 603–610. [CrossRef]
102. Carpenter, D.O.; Arcaro, K.; Spink, D.C. Understanding the human health effects of chemical mixtures. *Environ. Health Perspect.* **2002**, *110* (Suppl. 1), 25–42. [CrossRef]

103. Wild, C.P. The exposome: From concept to utility. *Int. J. Epidemiol.* **2012**, *41*, 24–32. [CrossRef]
104. Goodson, W.H., 3rd; Lowe, L.; Carpenter, D.O.; Gilbertson, M.; Manaf Ali, A.; Lopez de Cerain Salsamendi, A.; Lasfar, A.; Carnero, A.; Azqueta, A.; Amedei, A.; et al. Assessing the carcinogenic potential of low-dose exposures to chemical mixtures in the environment: The challenge ahead. *Carcinogenesis* **2015**, *36* (Suppl. 1), S254–S296. [CrossRef]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ORIGINAL PAPER

Επίδραση της επαγγελματικής έκθεσης σε βαρέα μέταλλα στη νοσηρότητα και στη θνησιμότητα

Τα βαρέα μέταλλα είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα στη βιομηχανία και σχετίζονται με σοβαρή περιβαλλοντική ρύπανση, αλλά και με προβλήματα στην υγεία των εργαζομένων στη βιομηχανία. Η έκθεση του εργαζόμενου είναι θεωρητικά μεγαλύτερη εφ' όσον βρίσκεται στην πηγή εκπομπής των τοξικών ρύπων, οι οποίοι πριν αποβληθούν στο περιβάλλον έχουν έλθει σε επαφή με τους εργαζόμενους μέσω ποικίλων οδών εισόδου, με διάφορους βαθμούς επιβάρυνσης. Στη διεθνή βιβλιογραφία, έχει δοθεί μεγάλη έμφαση στην επίδραση των βαρέων μετάλλων στην υγεία του ανθρώπου και στην επιβάρυνση των εργαζομένων σε συγκεκριμένους κλάδους επαγγελματικής απασχόλησης, με επιστημονικές μελέτες που αναλύουν την επίδραση των βαρέων μετάλλων στη νοσηρότητα και στη θνησιμότητα του εργαζόμενου πληθυσμού σε βιομηχανικές μονάδες. Σύμφωνα με τα δημοσιευμένα στοιχεία της διεθνούς βιβλιογραφίας, υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της θνησιμότητας από συγκεκριμένες ομάδες νοσημάτων και των επαγγελματιών της βιομηχανίας, στα οποία οι εργαζόμενοι έρχονται σε άμεση επαφή με συγκεκριμένους βλαπτικούς παράγοντες. Επίσης, γίνονται αναφορές σε χρόνιες βλάβες της υγείας και σε οξεία συμβάντα. Τέτοιοι παράγοντες είναι τα βαρέα μέταλλα, όπως μόλυβδος, αρσενικό, νικέλιο, χαλκός, μαγγάνιο, βηρύλλιο, κάδμιο, αλουμίνιο, αλλά και το χρώμιο. Οι κυριότερες από αυτές τις ομάδες είναι οι καρκίνοι (κυρίως του αναπνευστικού και του πεπτικού συστήματος, αλλά και του εγκεφάλου), σοβαρές αιματολογικές διαταραχές και έκπτωση του ανοσοποιητικού συστήματος, νοσήματα του αναπνευστικού και νευρολογικές διαταραχές. Σπανιότερα, σχετίζονται με δερματολογικές εκδηλώσεις και συστηματικά νοσήματα.

Ο όρος βαρέα μέταλλα περιγράφει μια ομάδα μετάλλων που σχετίζονται με ρύπανση και δυνητική τοξικότητα. Πρόκειται για μέταλλα, των οποίων η πυκνότητα είναι $>6 \text{ g/cm}^3$ ή έχουν ειδικό βάρος >5 . Ο όρος χρησιμοποιείται συνήθως για τα ακόλουθα μέταλλα: Μόλυβδος (Pb), νικέλιο (Ni), χρώμιο (Cr), κάδμιο (Cd), χαλκός (Cu), ψευδάργυρος (Zn), βηρύλλιο (Be), αρσενικό (As), υδράργυρος (Hg). Θεωρούνται τοξικά, καθώς έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στους οργανισμούς ακόμη και όταν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι εν λόγω ουσίες είναι μη βιοδιασπώμενες, δηλαδή δεν διασπώνται και δεν αποβάλλονται από τον οργανισμό, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται και να βρίσκονται τελικά σε υψηλές συγκεντρώσεις.¹

Μέσω των βιογεωχημικών κύκλων και της ανθρώπινης παρέμβασης, τα βαρέα μέταλλα ανακατανέμονται στα διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα. Η βιομηχανική,

η τεχνολογική και η γεωργική δραστηριότητα αποτελούν σημαντικούς παράγοντες ρύπανσης από μέταλλα με την απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων, τις μεταλλευτικές εκμεταλλεύσεις, τον εμπλουτισμό και την παραγωγή μεταλλικών αντικειμένων, καθώς και τη χρήση λιπασμάτων.²

Τα βαρέα μέταλλα, ευρέως διαδεδομένα πλέον στη βιομηχανία, σχετίζονται με σοβαρή περιβαλλοντική ρύπανση. Εκτός από την περιβαλλοντική επιβάρυνση, μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά την υγεία των εργαζομένων. Οι εργαζόμενοι εκτίθενται καθημερινά σε όλους αυτούς τους τοξικούς παράγοντες, πριν εκείνοι αποβληθούν στο περιβάλλον, με περιβαλλοντικά ορθούς ή όχι τρόπους. Η επαφή μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους, όπως κατάποση, εισπνοή ή δερματική επαφή. Επίσης, ποικίλλει ο βαθμός επιβάρυνσης.³

Η επαγγελματική έκθεση σε βαρέα μέταλλα των ερ-

ΑΡΧΕΙΑ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΙΑΤΡΙΚΗΣ 2012, 29(1):70-76
ARCHIVES OF HELLENIC MEDICINE 2012, 29(1):70-76

Π. Κουρουτού,¹
Σ. Κάλης,²
Κ. Χατζησταύρου,¹
Α. Λινού^{1,3}

¹Εργαστήριο Υγιεινής, Επιδημιολογίας
και Ιατρικής Στατιστικής, Ιατρική Σχολή,
Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο
Αθηνών, Αθήνα

²Harvard School of Public Health,
Boston, MA, USA

³Ινστιτούτο Προληπτικής,
Περιβαλλοντικής και Εργασιακής
Ιατρικής, "Prolepsis", Αθήνα

The effects of occupational heavy
metal exposure on morbidity
and mortality

Abstract at the end of the article

Λέξεις ευρετηρίου

Βαρέα μέταλλα
Επαγγελματική έκθεση
Θνησιμότητα
Καρκίνος
Χρώμιο

Υποβλήθηκε 20.6.2011
Εγκρίθηκε 20.7.2011

γαζομένων στις βιομηχανίες σχετίζεται με αύξηση της θνησιμότητας από καρκίνους, κυρίως μέσω οξειδωτικών βλαβών στο γενετικό υλικό, νοσήματα του αναπνευστικού, αιματολογικές και νευρολογικές διαταραχές, καθώς και, σπανιότερα, δερματολογικές εκδηλώσεις και συστηματικά νοσήματα.³⁻⁵

ΥΛΙΚΟ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΣ

Διερευνήθηκε η διεθνής επιστημονική βιβλιογραφία, με τη χρήση μηχανών αναζήτησης. Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν οι βάσεις δεδομένων Medline, μέσω της υπηρεσίας PubMed, καθώς και οι μηχανές αναζήτησης ScienceDirect και EndNote X2. Τα κριτήρια για την επιλογή των συγκεκριμένων βιβλιογραφικών δεδομένων ήταν έρευνες που έχουν δημοσιευτεί κυρίως τα τελευταία 15 χρόνια στην αγγλική γλώσσα, άρθρα που αναφέρονται στην επίδραση των βαρέων μετάλλων στην υγεία των εργαζομένων στη βιομηχανία, άρθρα που αφορούν σε μελέτες επαγγελματικής θνησιμότητας και επιδημιολογικές μελέτες επαγγελματικής έκθεσης. Χρησιμοποιήθηκαν οι λέξεις ευρετηρίου: "heavy metals", "metal exposure", "occupational mortality", "occupational exposure", "hard metal workers", "chromate workers", "chromium", "nickel", "cooper", "manganese", "aluminum", "cadmium", "industrial areas". Εντοπίστηκαν 704 άρθρα, από τα οποία μελετήθηκαν τα 127 και, τελικά, χρησιμοποιήθηκαν 39. Η πλειοψηφία των άρθρων που αποκλείστηκαν αφορούσε σε περιβαλλοντική έκθεση και γενικό πληθυσμό, ενώ σε λίγες περιπτώσεις δεν υπήρχαν αξιόλογα ευρήματα.

Επαγγέλματα υψηλού κινδύνου

Ως επαγγέλματα υψηλού κινδύνου αναφέρονται εκείνα κατά τα οποία ο εργαζόμενος έρχεται καθημερινά σε επαφή με βαρέα μέταλλα και τις τοξικές ενώσεις τους. Συχνότερα, στη βιβλιογραφία αναφέρονται τα επαγγέλματα της βαριάς βιομηχανίας. Η βαριά βιομηχανία περιλαμβάνει βιομηχανίες παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος, μηχανολογικές βιομηχανίες, οικοδομικές βιομηχανίες, βιομηχανίες κατεργασίας δερμάτων και ελαστικού κόμματος (καουτσούκ), βιομηχανίες οικιακών συσκευών, επεξεργασίας ξύλου και χάρτου, παραγωγής σιδήρου, χαλκού, αλουμινίου, εξορυκτικές και μεταλλευτικές βιομηχανίες. Λιγότερο συχνά αναφέρονται βιομηχανίες χημικών προϊόντων, ειδών διατροφής, κλωστοϋφαντουργικές βιομηχανίες, βιομηχανίες φαρμάκων, οινοπνευμάτων και καπνού, στις οποίες όμως επίσης χρησιμοποιούνται βαρέα μέταλλα (πίν. 1).^{6,7}

Τα επαγγέλματα που σχετίζονται με τη βαριά βιομηχανία και επομένως με την έκθεση σε βαρέα μέταλλα είναι οι επεξεργαστές μεταλλευτικών προϊόντων, οι ηλεκτροσυγκολλητές μετάλλων, οι απασχολούμενοι σε φρύξη και κονιοποίηση ξηρού ασβέστη, οι εργάτες τσιμεντοβιομηχανίας, οι εργατοτεχνίτες κοπής και κατεργασίας μαρμάρων, οι εργαζόμενοι στην επεξεργασία στόκου-ταλκ (τριβείς, ψήστες), εργατοτεχνίτες κεραμοποιίας και πλινθοποιίας, εργάτες βυρσοδεψίας, εργαζόμενοι εκτός των υπαλλήλων γραφείου σε βιομηχανίες παραγωγής και κατεργασίας σιδήρου, χυτοσιδή-

Πίνακας 1. Βαρέα μέταλλα και βιομηχανική δραστηριότητα.

Αρσενικό	Χρωστικές και χρώματα, εντομοκτόνα/ ζιζανιοκτόνα, μεταλλουργική επεξεργασία μετάλλων, γυαλί και κεραμικά, βυρσοδεψία
Χρώμιο και ενώσεις του	Ανοδίωση, τσιμέντο, χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, βυρσοδεψία
Κοβάλτιο και ενώσεις του	Καταλύτες, ίνες, χρώματα, χαρτί και χαρτοπολτός
Χαλκός και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις, ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, επεξεργασία επιφανειών, εντομοκτόνα, απόσταξη άνθρακα, οξείδωση κυανιούχων, πλαστικά
Σίδηρος και ενώσεις του	Αλουμίνιο, επιμεταλλώσεις, χρωστικές, ηλεκτρονικά, διοξείδιο του τιτανίου
Μόλυβδος και ενώσεις του	Συσσωρευτές, τυπογραφία, εξάτμιση αυτοκινήτων, εκρηκτικά, πυροτεχνήματα, εντομοκτόνα, χρώματα, διυλιστήρια, πετροχημικά
Μαγγάνιο και ενώσεις του	Καταλύτες, συσσωρευτές, γυαλί, χρώματα, πυροτεχνήματα
Υδράργυρος: Οργανικός	Εντομοκτόνα
Υδράργυρος: Ανόργανος	Ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, εντομοκτόνα, συσσωρευτές, φωτογραφικά, επιστημονικά όργανα, χρώματα, φαρμακευτικά υλικά, χαρτί/χαρτοπολτός, καταλύτες, τσιμέντο, καύση άνθρακα/πετρελαίου
Κασσίτερος και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις
Ψευδάργυρος και ενώσεις του	Συνθετικές ίνες, επιμεταλλώσεις, χαρτί/χαρτοπολτός, επεξεργασία ελαστικών
Βηρύλλιο και ενώσεις του	Πυρηνική βιομηχανία, σιδηρούχα και μη κράματα αεροναυπηγικής
Νικέλιο και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις, συσσωρευτές, καταλύτες
Κάδμιο και ενώσεις του	Χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, πολυμερή

ρου, χάλυβα και παραγωγής χάλυβα σε ελάσματα ή σύρματα, οι εμφυσητές-πιεστές και οι κόφτες σε βιομηχανίες υαλουργίας, οι εργατοτεχνίτες βιομηχανίας παραγωγής χημικών λιπασμάτων, γεωργικών φαρμάκων, απορρυπαντικών, φαρμάκων, καλλυντικών, οι εργαζόμενοι σε βιομηχανίες κατασκευής πυρίμαχων υλικών, οι εργαζόμενοι στην παραγωγή χρωμάτων, βερνικιών και σε κλωστήρια, υφαντήρια, φινιριστήρια, οι απασχολούμενοι σε βιοτεχνία ελαστικού και παραγωγής ελαστικού, υγρών συσσωρευτών μολύβδου, εκρηκτικών υλών και πυρίτιδων.^{3-5,8-10}

Επαγγελματική έκθεση: Επιπτώσεις στη νοσηρότητα και στη θνησιμότητα

Καρκίνος

Τα βαρέα μέταλλα είναι πλέον γνωστά για την καρκινογόνο δράση τους, καθώς άμεσα ή έμμεσα προκαλούν βλάβες στο DNA (γονοτοξικότητα) (πίν. 2).¹¹ Συνήθως, στον εργασιακό χώρο είναι

Πίνακας 2. Κατάταξη της IARC για το βαθμό καρκινικότητας των βαρέων μετάλλων.

Μέταλλο	Κατηγοριοποίηση IARC
Αρσενικό	Ομάδα 1 Η ουσία, μίγμα κ.λπ. είναι καρκινογόνος στον άνθρωπο
Νικέλιο	
Κάδμιο	
Χρώμιο	
Αλουμίνιο	
Βηρύλλιο	Ομάδα 2A Η ουσία, μίγμα κ.λπ. είναι πιθανόν καρκινογόνος στον άνθρωπο
Πυρίτιο	
Κοβάλτιο με καρβίδιο του βολφραμίου	
Ενώσεις μολύβδου (ανόργανες)	Ομάδα 2B Η ουσία, μίγμα κ.λπ. είναι ενδεχόμενα καρκινογόνος στον άνθρωπο
Βανάδιο	
Κοβάλτιο και ενώσεις κοβαλτίου	
Ενώσεις χρωμίου	Ομάδα 3 Η ουσία, μίγμα κ.λπ. δεν μπορεί να ταξινομηθεί ως προς την ικανότητα καρκινογένεσης
Ενώσεις μολύβδου (οργανικές)	

IARC: International Agency for Research on Cancer (Διεθνής Επιτροπή Ερευνών Καρκίνου)

πιο πιθανή η ταυτόχρονη έκθεση σε περισσότερα από ένα βαρέα μέταλλα. Τα βαρέα μέταλλα δρουν μέσω ποικίλων μηχανισμών και σε ένα ή περισσότερα βήματα της καρκινογένεσης. Οι μηχανισμοί αυτοί περιλαμβάνουν άμεσες αντιδράσεις του μετάλλου με το DNA ή άλλους έμμεσους μηχανισμούς που περιλαμβάνουν βλάβες στην επιδιόρθωση του DNA, στη μεθυλίωση του DNA, καθώς και στις μεταβολικές διαδικασίες που εμπλέκονται στο διπλασιασμό και στην έκφραση του DNA.¹² Στα ίδια συμπεράσματα κατέληξε και μια άλλη μελέτη, σύμφωνα με την οποία η έκθεση σε Cd, Cr και Ni των εργαζομένων σε χυτήρια προκαλεί βλάβες στο DNA και καρκινογένεση.¹³ Επίσης, υποστηρίζεται ο σημαντικός ρόλος της ταυτόχρονης έκθεσης των εργαζομένων σε Cd, κοβάλτιο (Co) και παλλάδιο (Pd) για τη δημιουργία γενετικών βλαβών και ανάπτυξη καρκίνου.^{14,15} Γονοτοξικότητα διαπιστώνεται και από τη μελέτη 66 εργαζομένων σε εργοστάσιο συσσωρευτών στην Πολωνία, οι οποίοι έρχονταν σε επαφή με μολύβδο και κάδμιο.¹⁶

Ο καρκίνος του πνεύμονα είναι ο συχνότερα εμφανιζόμενος καρκίνος που σχετίζεται με έκθεση σε βαρέα μέταλλα στο εργασιακό περιβάλλον. Σε γαλλική βιομηχανία κατά το χρονικό διάστημα 1968–1991, το ποσοστό των θανάτων που προκλήθηκαν από καρκίνο του πνεύμονα ήταν σημαντικό συγκριτικά με το συνολικό αριθμό των θανάτων.¹² Κατά τα τελευταία 10 χρόνια, ο κίνδυνος για καρκίνο του πνεύμονα διπλασιάστηκε σε εργαζόμενους που εκτέθηκαν ταυτόχρονα σε κοβάλτιο και βολφράμιο.⁸ Επίσης, ο καρκίνος του πνεύμονα εμφανίζεται συχνότερα σε εργαζόμενους στις βιομηχανίες χημικών χρωμίου λόγω της μακροχρόνιας έκθεσης στο χρώμιο. Συγκεκριμένα, υψηλότερα επίπεδα χρωμίου βρέθηκαν στους πνεύμονες που περιείχαν ιστό όγκου και στην τραχεία των εργαζομένων αυτών, ακόμη και αν είχαν έλθει σε επαφή με χρώμιο πολλά χρόνια πριν μελετηθούν οι ιστοί.^{9,17} Στην ανασκόπησή τους, οι Wiwanitkit et al αναφέρουν σχετική μελέτη σε 6 εργάτες βιομηχανίας χημικών χρωμίου που πέθαναν από καρκίνο του πνεύμονα, η οποία έδειξε ότι το χρώμιο παρέμεινε

στους πνεύμονές τους –κυρίως στους άνω λοβούς– για μεγάλο χρονικό διάστημα μετά από την έκθεσή τους.³ Αναφέρεται ακόμη ότι υπάρχει υψηλός κίνδυνος για καρκίνο του αναπνευστικού συστήματος σε συγκεκριμένες ομάδες εργατών που εκτίθενται σε νικέλιο, όπως οι απασχολούμενοι σε επινικέλωση ή ηλεκτρο-επικάλυψη με νικέλιο και εργάτες σε εργοστάσια συσσωρευτών.³ Βάσει παλαιότερης βιβλιογραφίας, οι Krantz et al υποστηρίζουν ότι υπάρχει 2,6 φορές μεγαλύτερος κίνδυνος για καρκίνο του πνεύμονα και 40 φορές μεγαλύτερος κίνδυνος για καρκίνο του ρινοφάρυγγα σε εργάτες απασχολούμενους στην τήξη νικελίου και τη διεργασία εξευγενισμού μετάλλων (ραφινάρισμα). Στην ίδια μελέτη, για τον καρκίνο του πνεύμονα ενοχοποιείται και η μακροχρόνια εργασιακή έκθεση σε βηρύλλιο.⁴ Σε μελέτη ασθενών-μαρτύρων για τη σχέση μεταξύ πυριτίου και καρκίνου του πνεύμονα διαπιστώθηκε αύξηση του κινδύνου για καρκίνο του πνεύμονα σε καπνιστές εργαζόμενους σε επεξεργασία κασσίτερου, χαλκού και σιδήρου με χρήση πυριτίου.⁸ Μελέτη θνησιμότητας στο Illinois των ΗΠΑ για επτά τύπους καρκίνου που σχετίζονται με την εργασία έδειξε ότι ο κίνδυνος για καρκίνο του πνεύμονα είναι πενταπλάσιος για εργαζόμενους στην εξόρυξη και στην επεξεργασία μετάλλων, καθώς και σε μηχανικούς οχημάτων.⁵

Σύμφωνα με την ίδια μελέτη, υπάρχει αύξηση της πιθανότητας εμφάνισης καρκίνου του πεπτικού συστήματος. Συγκεκριμένα, εργάτες επεξεργασίας τούβλων ή πέτρας και βαφείς που εκτέθηκαν σε βαφές ή διαλυτικά εμφάνισαν αυξημένο κίνδυνο για καρκίνο του στομάχου. Η ίδια τάση παρατηρήθηκε και σε εργάτες που χρησιμοποιούν υγρά κοπής λαδιού ή νερού για την κοπή μετάλλων (ταγιάρισμα). Αυξημένο κίνδυνο για καρκίνο του παγκρέατος εμφάνισαν εργάτες κατασκευής μετάλλων, κυρίως κατασκευαστές μεταλλικών ελασμάτων και ειδών από φύλλα μετάλλου. Πενταπλάσιος είναι ο κίνδυνος για καρκίνο παγκρέατος των εργαζομένων σε βιομηχανίες ηλεκτρικής ισχύος (ηλεκτρολόγοι, χειριστές μηχανημάτων, μηχανικοί).⁵

Επί πλέον, οι εργάτες επεξεργασίας χημικών ουσιών και οι μηχανικοί, κυρίως κατασκευαστές μηχανών οχημάτων, εμφανίζουν συχνότερα καρκίνο του προστάτη, ενώ ο κίνδυνος για καρκίνο της ουροδόχου κύστης πενταπλασιάζεται σε εργαζόμενους στα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και σε εργαζόμενους στην κατασκευή προϊόντων από γυαλί.⁵

Μικρή αύξηση του κινδύνου για κακοήθεις όγκους εγκεφάλου παρατηρήθηκε σε εργαζόμενους στις βιομηχανίες επεξεργασίας μεταλλικών ελασμάτων, ενώ σε εργάτες βιομηχανίας τηλεπικοινωνιών τριπλασιάζεται ο κίνδυνος λόγω της έκθεσης σε χαμηλής συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Επίσης, τριπλάσιος είναι ο κίνδυνος για τους εργαζόμενους στην κατασκευή προϊόντων από γυαλί, καθώς αυτοί εκτίθενται σε ποικιλία χημικών, όπως αρσενικό, μόλυβδο, νικέλιο και χρώμιο, οπότε είναι δύσκολο να προσδιοριστεί ο ακριβής αιτιολογικός παράγοντας.⁵

Οι Szymanska et al μέτρησαν τους καρκινικούς δείκτες σε εργαζόμενους που εκτίθεντο σε Cd, Pd και As. Συγκεκριμένα, μέτρησαν τα επίπεδα του καρκινοεμβρυϊκού αντιγόνου (CEA), του πολυπεπτιδικού ιστικού αντιγόνου (TPA) και του ειδικού πολυπεπτιδικού αντιγόνου (TPS). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπάρχει σημαντική συσχέτιση μεταξύ συγκεντρώσεων καδμίου στο αίμα και CEA, καθώς και της χρονικής διάρκειας της εργασίας υπό έκθεση. Οι καρκινικοί δείκτες TPA και TPS, για τον καρκίνο των ωοθηκών και του παγκρέατος, αντίστοιχα, επηρεάζονται από την έκθεση στον εργασιακό χώρο σε αρσενικό, κάδμιο και μόλυβδο.¹⁸

Νοσήματα του αναπνευστικού συστήματος

Η επίδραση των βαρέων μετάλλων στο αναπνευστικό σύστημα αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία. Στη μελέτη περιπτώσεων-μαρτύρων σε συγκολλητές που εκτίθεντο σε νικέλιο, χαλκό και ψευδάργυρο (συγκόλληση τόξου και συγκόλληση με αντίσταση) παρατηρήθηκε αυξημένο ποσοστό διαταραχών του αεραγωγού, τόσο περιοριστικού όσο και αποφρακτικού τύπου, συγκριτικά με εργάτες μη απασχολούμενους σε αυτόν τον τομέα. Επίσης, παρατηρήθηκε σημαντική σχέση διάρκειας έκθεσης και ενοχλητικών συμπτωμάτων του αναπνευστικού, όπως βήχας, παραγωγή πτυέλων, χρόνια βρογχίτιδα και αίσθημα σύσφιξης στο θώρακα.¹⁹ Οι Wiwanitkit et al αναφέρουν ότι διαταραχές του αναπνευστικού συστήματος μπορεί να προκληθούν και από εισπνοή αλουμινίου στον εργασιακό χώρο.³ Τρεις νόσοι του πνεύμονα μπορεί να είναι αποτέλεσμα της εργασιακής έκθεσης στο βηρύλλιο: Οξεία πνευμονίτιδα, χρόνια βηρυλλίωση και καρκίνος του πνεύμονα.⁴ Χρόνια επαγγελματική έκθεση σε βηρύλλιο σχετίζεται και με κοκκιωματώδεις νόσους του πνεύμονα, όπως η σαρκοείδωση.⁴ Στη μελέτη αυτή, εμφανίζεται επίσης συσχέτιση των βαρέων μετάλλων –χρώμιο, κοβάλτιο, νικέλιο, λευκόχρυσος και σπανιότερα αλουμίνιο, ψευδάργυρος και βανάδιο– με την αυξημένη επίπτωση άσθματος σε εργάτες ποικίλων βιομηχανιών.⁴ Επί πλέον, ευρήματα οξείας ή χρόνιας αναπνευστικής νόσου απαντώνται σε εργαζόμενους στην επεξεργασία μετάλλου ή συγκόλληση, οι οποίοι εκτίθενται σε μεταλλικούς ατμούς πολύ συχνότερα σε σύγκριση με εργαζόμενους σε άλλους τομείς.⁴ Μελετώντας τις συνέπειες της επαγγελματικής έκθεσης στον ψευδάργυρο κατά τη

διαδικασία επιψευδαργύρωσης χαλυβδοσωλήνων, διαπιστώθηκε ότι επηρεάζει την αναπνευστική λειτουργία.²⁰ Παρόμοια συμπεράσματα προέκυψαν, όταν εξετάστηκε η έκθεση σε As, Be, Pd, Cr, βανάδιο (V) και τιτάνιο (Ti) αερογενώς κατά τον αμμοβολισμό, χρησιμοποιώντας ως λειαντικό μέσο το χαλκό.²¹

Νευρολογικά νοσήματα

Οι Krantz et al αναφέρουν μια σειρά από νευρολογικά συμπτώματα σε εργάτες που έρχονταν σε συχνή επαφή με μόλυβδο, σε παλαιότερη βιβλιογραφία. Αυτά περιελάμβαναν ευερεθιστότητα, κόπωση, δυσκολία συγκέντρωσης, έκπτωση μνήμης, προφορικού λόγου και κινητικής δεξιότητας, καθώς και σημεία περιφερικής νευροπάθειας. Οι ίδιοι αναφέρουν την εμφάνιση παρκινσονικού συνδρόμου σε ηλεκτροσυγκολλητή με χρόνια έκθεση στο μαγγάνιο.⁴ Στο άρθρο ανασκόπησης των Wiwanitkit et al αναφέρονται μελέτες σε εργάτες εκτιθέμενους σε μαγγάνιο, στους οποίους διαπιστώθηκε αύξηση της συχνότητας εμφάνισης νευρολογικών και ψυχιατρικών διαταραχών σε σύγκριση με την ομάδα ελέγχου, ενώ υποστηρίζεται η ύπαρξη ενός νευρολογικού συνδρόμου χαρακτηρισμένου από ασυνέργεια, ασθενή μνήμη και κατάθλιψη σε εργαζόμενους που εκτέθηκαν στο αλουμίνιο, το οποίο εμπλέκεται πιθανόν στην αιτιοπαθογένεια της νόσου Alzheimer και άλλων νευροεκφυλιστικών διαταραχών.³ Επίσης, αναφέρεται σημαντική στατιστική συσχέτιση μεταξύ οσφρητικής έκπτωσης και επιπέδων καδμίου στο αίμα και τα ούρα των εργαζομένων σε βιομηχανία χρωμάτων.³ Σχέση αίτιου-αιτιατού μεταξύ καδμίου και πλάγιας μυατροφικής σκλήρυνσης ανέδειξαν οι Bar-Sela et al μετά από μελέτες σε εργάτες που ανέφεραν κνησμό, απώλεια όσφρησης, ρινική συμφόρηση και ρινορραγίες, χρόνια βήχα και δύσπνοια, πονοκεφάλους, οστικά άλγη και μυϊκή αδυναμία.²²

Αιματολογικές διαταραχές και διαταραχές του ανοσοποιητικού συστήματος

Σε μια μελέτη για τη θνησιμότητα εργαζομένων σε βιομηχανίες στο Illinois των ΗΠΑ διαπιστώθηκε αυξημένος κίνδυνος για non-Hodgkin λέμφωμα, πολλαπλούν μυέλωμα και λευχαιμία σε τυπογράφους, ιδίως φωτοχαράκτες και λιθογράφους, καθώς και εργάτες κατασκευών, όπως ξυλουργοί, υδραυλικοί, ηλεκτρολόγοι και βαφείς, σε σχέση με το γενικό πληθυσμό.⁵

Η επίδραση του χρωμίου σε υποκατηγορίες λεμφοκυττάρων και στις ανοσοσφαιρίνες σε εκτιθέμενους εργάτες μπορεί να επηρεάσει αρνητικά το ανοσοποιητικό σύστημα σε σχέση με το μη εκτιθέμενο πληθυσμό.³ Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και μελέτες σε εργάτες βυρσοδεψίας, καθώς και σε εργάτες στην επιμετάλλωση με χρώμιο.²³

Άλλα σπανιότερα νοσήματα

Μελετώντας εργαζόμενους στην κατασκευή ατμομηχανών, μηχανών οχημάτων και συσσωρευτών μολύβδου αναδείχθηκε σημαντική συσχέτιση μεταξύ δερματικών νόσων και Cr, Mn, Fe και Cu, υπέρτασης και Mn, Cd και Cu, ψυχικών διαταραχών και Cd,

Ld, Mn, Ni και Zn, διαβήτη και Cr, Mn και Ni, θωρακικού πόνου και Ld, αναπνευστικών διαταραχών και Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, φυματίωσης και Zn, και οφθαλμικών προβλημάτων και Mn, Fe, Ni και Zn.²⁴

Σε μελέτη για παροδικά ή επίμονα δερματικά συμπτώματα σε εργάτες μεταλλουργίας, οι οποίοι έρχονταν σε επαφή με μεταλλουργικά υγρά λαδιού που περιείχαν βαρέα μέταλλα, διαπιστώθηκε ότι το 10% των εργατών αυτών εμφάνισαν δερματικά συμπτώματα όταν εκτέθηκαν σε βαρέα μέταλλα, και συγκεκριμένα στο χρώμιο, μπορεί να προκαλέσει σοβαρή συστηματική βλάβη.²⁵

Οι Poreba et al, για να προσδιορίσουν τις διαταραχές του κυκλοφορικού συστήματος που σχετίζονται με την επίδραση των βαρέων μετάλλων, κυρίως του μολύβδου, υπέβαλαν σε ηλεκτροκαρδιογράφημα (ΗΚΓ) 60 εργάτες μεταλλουργείου ή διυλιστηρίου. Οι 27 από τους 60 εργάτες που εκτίθεντο στο εργασιακό τους περιβάλλον σε μόλυβδο εμφάνισαν παθολογικά ευρήματα στο ΗΚΓ.²⁷ Οι Krantz et al αναφέρουν σχέση έκθεσης σε μόλυβδο και υπέρτασης, καθώς και θνησιμότητα από αγγειακά εγκεφαλικά επεισόδια σε εργάτες που χρησιμοποιούν μόλυβδο, καθώς και έκπτωση της νεφρικής λειτουργίας σε εργάτες που έρχονται σε επαφή με βαρέα μέταλλα.⁴

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Εργαστηριακά ευρήματα – μετρήσεις βαρέων μετάλλων σε σωματικά υγρά και ιστούς

Μελέτες που σχετίζονται με μετρήσεις βαρέων μετάλλων στα σωματικά υγρά ή στους ιστούς εργαζομένων στη βιομηχανία, ως βιολογικοί δείκτες του κινδύνου νοσηρότητας, είναι συνήθεις, όπως η μελέτη των Vitayavirasuk et al, οι οποίοι μέτρησαν τα επίπεδα Pb στο αίμα, και Cr και Cd στα ούρα βαρέων που χρησιμοποιούν ψεκάστρα, και διαπίστωσαν σημαντικά υψηλότερες τιμές σε σχέση με την ομάδα ελέγχου.²⁸ Μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις Mn, Cu και Mo στην αναπνευστική ζώνη των εργατών συγκόλλησης μετάλλων και διαπιστώθηκε κίνδυνος εμφάνισης αναπνευστικών προβλημάτων, που ήταν ανάλογος με τη συγκέντρωση και τη διάρκεια της έκθεσης.²⁹ Παρόμοιες επιπτώσεις στο αναπνευστικό έδειξε και η μελέτη των Kim et al, οι οποίοι μέτρησαν τις συγκεντρώσεις Cr, V, Ni, Mn, Cu και Ld σε δείγματα ούρων λεβητοποιών που εκτέθηκαν σε κατάλοιπα πτηκτικής τέφρας πετρελαίου.³⁰

Οι Afridi et al μέτρησαν τις συγκεντρώσεις Pd, Cd, Ni, Cr,³¹ As, Cu, Co και Mn³² στο αίμα, στα ούρα και στις τρίχες των εργατών επεξεργασίας χάλυβα (ατσαλιού). Οι τιμές αυτές ήταν υψηλότερες και στα τρία βιολογικά δείγματα της ομάδας των εργατών σε σχέση με την ομάδα αναφοράς. Μετρήσεις συγκεντρώσεων Ni, Cu, Zn και Pb στο τριχωτό της κεφαλής πραγματοποιήθηκαν σε 281 εργάτες, σε 10 βιομηχανίες στη Συρία. Τα αποτελέσματα της ομάδας των

εργαζομένων σε εργοστάσια συσσωρευτών έδειξαν ότι η συγκέντρωση μολύβδου ήταν υψηλότερη από αυτή της ομάδας ελέγχου, ενώ ορισμένες μη φυσιολογικές συγκεντρώσεις χαλκού, ψευδαργύρου και νικελίου παρατηρήθηκαν σε εργαζόμενους στις βιομηχανίες παραγωγής καλωδίων, τυπογραφικές βιομηχανίες και εργοστάσια συσσωρευτών, αντίστοιχα.³³

Αναλογική σχέση μεταξύ έκθεσης και συγκέντρωσης, καθώς και ότι τα υψηλά επίπεδα των βαρέων μετάλλων στα ούρα συνδέονται με διαφόρων ειδών νόσους, προέκυψε μετά από μετρήσεις συγκεντρώσεων στα ούρα Cd, Co, Pd και Ni σε εργάτες παραγωγής χάλυβα,³⁴ Cu, Ni και Co σε εργάτες διυλιστηρίου χαλκού³⁵ και Zn, Cu και Ni σε συγκολλητές οχημάτων.³⁶

Σε μελέτη περιπτώσεων-μαρτύρων, όπου μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις Pd και Cd στο αίμα εργατών απασχολούμενων σε συσσωρευτές μολύβδου και αλκαλικούς συσσωρευτές, αντίστοιχα, βρέθηκαν ότι ήταν υψηλότερες σε σύγκριση με τους μάρτυρες.³⁷

Οι Gerhardsson et al υπολόγισαν τις συγκεντρώσεις Cd, Cu και Zn σε δείγματα ιστών ήπατος, πνεύμονα, νεφρών και εγκεφάλου εργατών σε χυτήρια χαλκού και μολύβδου, οι οποίες, τελικά, ήταν σημαντικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες των μαρτύρων.³⁸ Επιβλαβείς επιδράσεις στη νεφρική και στην ηπατική λειτουργία διαπιστώθηκε και σε βιοχημικό έλεγχο (ουρία, κρεατινίνη, ALT, AST, αλκαλική φωσφατάση, άμεση και ολική χολερυθρίνη) εργατών στη βιομηχανία χρωμάτων που εκτέθηκαν σε Cd, Ni και Pb.³⁹

Συμπερασματικά, φαίνεται ότι η διεθνής βιβλιογραφία ασχολείται κυρίως με τη χρήση μετρήσεων βαρέων μετάλλων σε σωματικά υγρά και ιστούς εργαζομένων που εκτίθενται σε αυτά στο εργασιακό τους περιβάλλον, ως βιολογικούς δείκτες, και τους συσχετίζει με νοσηρότητα. Εξετάζεται η ταυτόχρονη έκθεση σε περισσότερα από ένα μέταλλα, τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στον οργανισμό, η διάρκεια και ο τρόπος έκθεσης ως πιθανά αίτια για την εμφάνιση συγκεκριμένων παθήσεων, όπως οι καρκίνοι. Επίσης, ορισμένες κατηγορίες επαγγελματιών συνδέονται με έκθεση σε συγκεκριμένα μέταλλα ή και με την εμφάνιση συγκεκριμένων νόσων. Ωστόσο, δεν υπάρχουν δεδομένα που να αποδεικνύουν τη σαφή σχέση μεταξύ έκθεσης των εργαζομένων σε βαρέα μέταλλα στον εργασιακό τους χώρο και της θνησιμότητας από συγκεκριμένες νόσους.

Το θέμα της ρύπανσης του περιβάλλοντος από τα λύματα των βιομηχανικών και των βιοτεχνικών μονάδων έχει τεράστιο κοινωνικό και επιστημονικό ενδιαφέρον. Μέγιστης σημασίας είναι η επαγγελματική έκθεση σε όλους αυτούς τους τοξικούς παράγοντες στο χώρο εργασίας, δηλαδή

στην πηγή εκπομπής των ρύπων. Το ζήτημα αποδεικνύεται φλέγον κοινωνικά υπό το πρίσμα της παγκόσμιας οικονομικής κρίσης, κάτω από το βάρος της οποίας η κοινωνική πίεση για διατήρηση της εργασίας καθιστά τους εργαζόμενους ευάλωτους σε καθεστώτα που επιμηκύνουν την παραμονή τους στο χώρο εργασίας –αυξάνοντας και

το βαθμό έκθεσης στους βλαπτικούς παράγοντες– κάτω από συνθήκες που δεν διασφαλίζουν την προστασία της υγείας τους. Στόχος επόμενης μελέτης είναι η διερεύνηση της επίδρασης της επαγγελματικής έκθεσης σε βαρέα μέταλλα στη θνησιμότητα.

ABSTRACT

The effects of occupational heavy metal exposure on morbidity and mortality

P. KOUROUTOU,¹ S. KALES,² K. HADJISTAVROU,¹ A. LINOS^{1,3}

¹Department of Hygiene, Epidemiology and Medical Statistics, Medical School, National and Kapodistrian University of Athens, Athens, ²Harvard School of Public Health, Boston, MA, USA, ³Institute of Preventive Medicine, Environmental and Occupational Health, "Prolepsis", Athens, Greece

Archives of Hellenic Medicine 2012, 29(1):70–76

Heavy metals are widely used in industry and are strongly related not only to severe environmental pollution, but also to health problems caused to industry workers. The exposure of industry workers is typically higher than that of the general population, since workers are close to the source of toxic emissions, and the toxic agents come into contact with the workers in various ways and at different rates, before they are expelled into the environment. Great emphasis is placed in the international literature on the impact of heavy metals on people's health, especially on those who work in fields concerned with such metals, including scientific studies in which the effects of heavy metal exposure on the morbidity and mortality of workers are analyzed in depth. Accordingly, there is documentation of correlation between industrial exposure to harmful agents and mortality from certain types of diseases. Apart from mortality, chronic health problems and acute incidents are also documented in connection with heavy metals such as lead, arsenic, nickel, copper, manganese, beryllium, cadmium, aluminum and chromium. The most important types of exposure-related disease are cancer (mostly cancer of the respiratory and digestive system, but also brain cancer), severe blood disorders and disorders of the immune system, respiratory diseases and neurological disorders, and less frequently there is documentation of dermatological effects and systemic diseases.

Key words: Cancer, Chromium, Heavy metals, Mortality, Occupational exposure

Βιβλιογραφία

1. DUFFUS JH. Heavy metals – a meaningless term? *Pure Appl Chem* 2002, 74:793–807
2. McGEER J, HENNINGSEN G, LANNO R, FISHER N, SAPPINGTON K, DREXLER JW. *Issue paper on the bioavailability and bioaccumulation of metals*. Eastern Research Group, Inc, Lexington, MA, 2004
3. WIWANITKIT V. Minor heavy metal: A review on occupational and environmental intoxication. *Indian J Occup Environ Med* 2008, 12:116–121
4. KRANTZ A, DOREVITCH S. Metal exposure and common chronic diseases: A guide for the clinician. *Dis Mon* 2004, 50:220–262
5. MALLIN K, RUBIN M, JOO E. Occupational cancer mortality in Illinois white and black males, 1974–1984, for seven cancer sites. *Am J Ind Med* 1989, 15:699–717
6. ΒΑΛΑΒΑΝΙΔΗΣ Α. Οικοτοξικολογία και περιβαλλοντική τοξικολογία. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2007
7. ΓΡΗΓΟΡΟΠΟΥΛΟΥ Ε. ΔΠΜΣ επιστήμη και τεχνολογία υδατικών πόρων. Διαχείριση βιομηχανικών αποβλήτων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2005
8. MOULIN JJ, WILD P, ROMAZINI S, LASFARGUES G, PELTIER A, BOZEC C ET AL. Lung cancer risk in hard-metal workers. *Am J Epidemiol* 1998, 148:241–248
9. KISHI R, TARUMI T, UCHINO E, MIYAKE H. Chromium content of organs of chromate workers with lung cancer. *Am J Ind Med* 1987, 11:67–74
10. CHEN W, BOCHMANN F, SUN Y. Effects of work related confounders on the association between silica exposure and lung cancer: A nested case-control study among Chinese miners and pottery workers. *Int Arch Occup Environ Health* 2007, 80:320–326
11. INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Agents classified by the IARC monographs. WHO, Lyon, 2011, vol 1–102. Available at: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>
12. MADDEN EF. The role of combined metal interactions in metal

- carcinogenesis: A review. *Rev Environ Health* 2003, 18:91–109
13. LIU HH, LIN MH, LIU PC, CHAN CI, CHEN HL. Health risk assessment by measuring plasma malondialdehyde (MDA), urinary 8-hydroxydeoxy-guanosine (8-OH-dG) and DNA strand breakage following metal exposure in foundry workers. *J Hazard Mater* 2009, 170:699–704
 14. GLAHN F, SCHMIDT-HECK W, ZELLMER S, GUTHKE R, WIESE J, GOLKA K ET AL. Cadmium, cobalt and lead cause stress response, cell cycle deregulation and increased steroid as well as xenobiotic metabolism in primary normal human bronchial epithelial cells which is coordinated by at least nine transcription factors. *Arch Toxicol* 2008, 82:513–524
 15. HENGSTLER JG, BOLM-AUDORFF U, FALDUM A, JANSSEN K, REIFENRATH M, GÖTTE W ET AL. Occupational exposure to heavy metals: DNA damage induction and DNA repair inhibition prove co-exposures to cadmium, cobalt and lead as more dangerous than hitherto expected. *Carcinogenesis* 2003, 24:63–73
 16. PALUS J, RYDZYŃSKI K, DZIUBALTOWSKA E, WYSZYŃSKA K, NATARAJAN AT, NILSSON R. Genotoxic effects of occupational exposure to lead and cadmium. *Mutat Res* 2003, 540:19–28
 17. FENG Z, HU W, ROM WN, COSTA M, TANG MS. Chromium(VI) exposure enhances polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA binding at the p53 gene in human lung cells. *Carcinogenesis* 2003, 24:771–778
 18. SZYMAŃSKA-CHABOWSKA A, ANTONOWICZ-JUCHNIEWICH J, ANDRZEJAK R. The concentration of selected cancer markers (TPA, TPS, CYFRA 21-1, CEA) in workers occupationally exposed to arsenic (As) and some heavy metals (Pb, Cd) during a two-year observation study. *Int J Occup Med Environ Health* 2007, 20:229–239
 19. LUO JC, HSU KH, SHEN WS. Pulmonary function abnormalities and airway irritation symptoms of metal fumes exposure on automobile spot welders. *Am J Ind Med* 2006, 49:407–416
 20. EL SAFTY A, EL MAHGOUB K, HELAL S, ABDEL MAKSOUD N. Zinc toxicity among galvanization workers in the iron and steel industry. *Ann NY Acad Sci* 2008, 1140:256–262
 21. STEPHENSON D, SPEART, SEYMOUR M, CASHELL L. Airborne exposure to heavy metals and total particulate during abrasive blasting using copper slag abrasive. *Appl Occup Environ Hyg* 2002, 17:437–443
 22. BAR-SELA S, REINGOLD S, RICHTER ED. Amyotrophic lateral sclerosis in a battery-factory worker exposed to cadmium. *Int J Occup Environ Health* 2001, 7:109–112
 23. KATIYAR S, AWASTHI SK, SAHU RK. Suppression of IL-6 level in human peripheral blood mononuclear cells stimulated with PHA/LPS after occupational exposure to chromium. *Sci Total Environ* 2008, 390:355–361
 24. MEHRA R, JUNEJA M. Fingernails as biological indices of metal exposure. *J Biosci* 2005, 30:253–257
 25. MIRABELLI MC, ZOCK JP, BIRCHER AJ, JARVIS D, KEIDEL D, KROMHOUT H ET AL. Metalworking exposures and persistent skin symptoms in the ECRHS II and SAPALDIA 2 cohorts. *Contact Dermatitis* 2009, 60:256–263
 26. LIN CC, WU ML, YANG CC, GER J, TSAI WJ, DENG JF. Acute severe chromium poisoning after dermal exposure to hexavalent chromium. *J Chin Med Assoc* 2009, 72:219–221
 27. POREBA R, POREBA M, GAĆ P, STEINMETZ-BECK A, BECK B, PILECKI W ET AL. Electrocardiographic changes in workers occupationally exposed to lead. *Ann Noninvasive Electrocardiol* 2011, 16:33–40
 28. VITAYAVIRASUK B, JUNHOM S, TANTISAEERANEE P. Exposure to lead, cadmium and chromium among spray painters in automobile body repair shops. *J Occup Health* 2005, 47:518–522
 29. BALKHYOUR MA, GOKNIL MK. Total fume and metal concentrations during welding in selected factories in Jeddah, Saudi Arabia. *Int J Environ Res Public Health* 2010, 7:2978–2987
 30. KIM JY, HAUSER R, WAND MP, HERRICK RF, HOUK RS, AESCHLIMAN DB ET AL. Association of expired nitric oxide with urinary metal concentrations in boilermakers exposed to residual oil fly ash. *Am J Ind Med* 2003, 44:458–466
 31. AFRIDI HI, KAZI TG, JAMALI MK, KAZI GH, ARAIN MB, JALBANI N ET AL. Evaluation of toxic metals in biological samples (scalp hair, blood and urine) of steel mill workers by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Toxicol Ind Health* 2006, 22:381–393
 32. AFRIDI HI, KAZI TG, KAZI NG, JAMALI MK, ARAIN MB, SIRAJUDDIN ET AL. Evaluation of arsenic, cobalt, copper and manganese in biological samples of steel mill workers by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Toxicol Ind Health* 2009, 25:59–69
 33. KHUDER A, BAKIR MA, HASAN R, MOHAMMAD A. Determination of nickel, copper, zinc and lead in human scalp hair in Syrian occupationally exposed workers by total reflection X-ray fluorescence. *Environ Monit Assess* 2008, 143:67–74
 34. HORNG CJ, HORNG PH, HSU JW, TSAI JL. Simultaneous determination of urinary cadmium, cobalt, lead, and nickel concentrations in steel production workers by differential pulse stripping voltammetry. *Arch Environ Health* 2003, 58:104–110
 35. NIEBOER E, THOMASSEN Y, ROMANOVA N, NIKONOV A, ODLAND JØ, CHASCHIN V. Multi-component assessment of worker exposures in a copper refinery. Part 2. Biological exposure indices for copper, nickel and cobalt. *J Environ Monit* 2007, 9:695–700
 36. LUO JC, HSU KH, SHEN WS. Inflammatory responses and oxidative stress from metal fume exposure in automobile welders. *J Occup Environ Med* 2009, 51:95–103
 37. WASOWICZ W, GROMADZIŃSKA J, RYDZYŃSKI K. Blood concentration of essential trace elements and heavy metals in workers exposed to lead and cadmium. *Int J Occup Med Environ Health* 2001, 14:223–229
 38. GERHARDSSON L, ENGLYST V, LUNDSTRÖM NG, SAMDBERG S, NORDBERG G. Cadmium, copper and zinc in tissues of deceased copper smelter workers. *J Trace Elem Med Biol* 2002, 16:261–266
 39. ORISAKWE OE, NWACHUKWU E, OSADOLOR HB, AFONNE OJ, OKOCHA CE. Liver and kidney function tests amongst paint factory workers in Nkpor, Nigeria. *Toxicol Ind Health* 2007, 23:161–165

Corresponding author:

P.M. Kouroutou, 30 Korinis street, GR-320 09 Schimatari, Viotia, Greece
e-mail: vivikouroutou@hotmail.com, vkouroutou@med.uoa.gr

Ο εμπειρογνώμονας του ΠΟΥ συνδέει τις εκπομπές από το εργοστάσιο τσιμέντου Montcada σε καρκίνο

Το πρωτότυπο άρθρο στο:

<https://www.lavanguardia.com/local/barcelona/20141017/54418012372/un-experto-de-la-oms-relaciona-las-emisiones-de-la-cementera-de-montcada-con-el-cancer.html?fbclid=IwAR2lodMrIssXSpwE9uGTJkft7yNJpFRAYULYUPLZz9FD5RBIqUjjBg-Q94>

**Ο καθηγητής και ερευνητής του Π.Ο.Υ, Nicolás Olea, θεωρεί
ότι οι εκπομπές φθαλικών αλάτων «σχετίζονται άμεσα» με
τις περιπτώσεις καρκίνου στην περιοχή**

Η εταιρεία τσιμέντου Lafarge στο Montcada i Reixac σε μια φωτογραφία αρχείου (Own)
ΓΡΑΦΟΝΤΑΣ

10/17/2014 2:17 μμ Ενημερώθηκε 20/10/2014 8:10 μμ

Βαρκελώνη (EUROPA PRESS και EFE)

Οι ρυπογόνες ουσίες που εκπέμπονται από το εργοστάσιο τσιμέντου της Lafarge στο Montcada i Reixac (Βαρκελώνη) έχουν άμεση σχέση με την εμφάνιση καρκίνου στους κατοίκους της περιοχής, όπως αποκάλυψε σε συνέντευξη Τύπου ο καθηγητής στο Πανεπιστήμιο της Γρανάδας και ερευνητής στον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (Π.Ο.Υ.) Nicolás Olea.

Συγκεκριμένα, έχει επισημάνει ότι η υψηλή συγκέντρωση φθαλικών εστέρων ή εστέρων φθαλικού οξέος που εκπέμπονται από την καπνοδόχο του εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου -29 κιλά ετησίως έχει γενική αύξηση σε περιπτώσεις καρκίνου του πνεύμονα, καθώς και γαστρικών όγκων στις γυναίκες και καρκίνο χοληδόχου κύστης στους άνδρες. "Υπάρχει επίσης υποψία ότι οι φθαλικές ενώσεις θα μπορούσαν επίσης να βρίσκονται πίσω από τον καρκίνο του παχέος εντέρου και του ορθού, το οποίο είναι σήμερα το πιο κοινό, αλλά δεν έχει αποδειχθεί ακόμα", πρόσθεσε, και παρότρυνε τις διοικήσεις να σταματήσουν αυτές τις εκπομπές.

Η περίπτωση του Montcada i Reixac μπορεί να προεκταθεί στην ομάδα δήμων με τσιμεντοβιομηχανίες: «Η Ισπανία κατέχει την ευρωπαϊκή πρωτιά στην εκπομπή φθαλικών ενώσεων, οι οποίες έχουν επίσης άμεση σχέση με την κακή ποιότητα του σπέρματος και του καρκίνου των όρχεων». Ο Olea συμμετείχε στη μελέτη για την παιδική ηλικία και το περιβάλλον (Inma), η οποία παρακολούθησε για δώδεκα χρόνια 3.600 μητέρες και τα παιδιά τους από Ribera d'Ebre, Menorca, Granada, Valencia, Sabadell, Asturias και Gipuzkoa και έχει επαληθεύσει μια άμεση σχέση μεταξύ της ρύπανσης του περιβάλλοντος και της ανάπτυξης ασθενειών.

Η εισπνοή μολυσμένου αέρα, ιδιαίτερα κοντά στις εγκαταστάσεις τσιμέντου για την αποτέφρωση, η χρήση καλλυντικών και καπνού είναι ένα τοξικό κοκτέιλ το οποίο μεταφέρουν οι μητέρες στα μωρά τους από την πρώτη στιγμή της κύησης: υπάρχουν στοιχεία ότι οι φθαλικές ενώσεις βρίσκονται πίσω από πολλά μωρά που γεννήθηκαν χωρίς όρχεις. «Είμαστε στην κορυφή της Ευρώπης ως προς την ποσότητα των φθαλικών αλάτων που ουρούν έγκυες γυναίκες και παιδιά», παραπονέθηκε και διευκρίνισε ότι απαγορεύτηκε αυτή η ουσία στη χρήση θηλών και αντικειμένων για βρέφη, αλλά όχι για ενήλικες, με αποτέλεσμα τα παιδιά να εξακολουθούν να μολύνονται από τις μητέρες τους.

Η ουσία αυτή χρησιμοποιείται επίσης στα καλλυντικά και τις κλωστοϋφαντουργικές βαφές των παιδιών, όπως διευκρινίστηκε, και εξέφρασε τη λύπη της για το γεγονός ότι η τοξικότητα των ουσιών μετράται χωριστά και δεν λαμβάνεται υπόψη το συνδυασμένο αποτέλεσμα με άλλες ουσίες.

Ο Olea συμμετείχε σε συνέντευξη Τύπου της πλατφόρμας καταπολέμησης της αποτέφρωσης Montcada i Reixac, συνοδευόμενη από τον εκπρόσωπο της Ένωσης κατοίκων της γειτονιάς Can Sant Joan de Montcada i Reixac, του José Luis Conejero και του περιβαλλοντικού ακτιβιστή Mercè Girona. Οι κάτοικοι της Can Sant Joan καταγγέλλουν ιδιαίτερα τη δραστηριότητα αποτέφρωσης αποβλήτων που εκτελεί η Lafarge από το 2006, εκτός από την παραδοσιακή κατασκευή τσιμέντου.

Σύμφωνα με το Κρατικό Μητρώο Εκπομπών και Πηγών Ρύπων του Υπουργείου Γεωργίας, η Lafarge εκπέμπει μονοξείδιο του άνθρακα (CO) στην ατμόσφαιρα σε ποσότητα 527,887 κιλών / έτος το 2010. διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), 271.780 κιλά το 2012 · Αμμωνία (NH₃), 47.500 κιλά το 2008. οξείδια του αζώτου (NO_x / NO₂), 501,725 κιλά το 2012 · υδράργυρο και ενώσεις, δώδεκα κιλά το 2012. «φθαλικό εστέρα» (DEHP) 29 κιλά το 2012 · αρωματικούς υδρογονάνθρακες, 74,6 κιλά το 2008 και σωματίδια, 66,300 το 2003.

Το πρόβλημα αφορά τις περιφέρειες Nou Barris και Sant Andreu del Palomar της Βαρκελώνης, καθώς και τους δήμους La Llagosta, Santa Coloma de Gramenet, Cerdanyola del Vallès, Barberà

del Vallès, Ripollet και Montcada i Reixac (Βαρκελώνη).

Διάφορες πανεπιστημιακές μελέτες έχουν διαπιστώσει ότι ο πληθυσμός που ζει σε ακτίνα μεταξύ τεσσάρων και πέντε χιλιομέτρων γύρω από έναν αποτεφρωτήρα έχει μεγαλύτερο κίνδυνο να υποφέρει από καρκίνο, όπως ο υπεζωκότας, ο καρκίνος του στομάχου ή του ήπατος, μεταξύ άλλων, ανέφερε ο ερευνητής. Με αυτή την έννοια, ο Olea ανέφερε σχετικά με μια μελέτη του έργου INMA (Παιδιά και Περιβάλλον) στην οποία μετράται η ποσότητα των «φθαλικών αλάτων» στα ούρα των κατοίκων διαφόρων περιοχών του κράτους και η οποία καταλήγει στο συμπέρασμα ότι η Ισπανία βρίσκεται στην ευρωπαϊκή κορυφή ως προς την "υπερβολική έκθεση σε αυτή τη ρυπογόνα ουσία, που υπάρχει σε πολλές συσκευασίες τροφίμων, αρωματοποιίας και καλλυντικών καθώς και παιχνιδιών.

Δικαστική μάχη

Από την πλευρά του, ο Conejero εξήγησε ότι εκκρεμεί προσφυγή που άσκησε η εταιρεία καθώς και η Generalitat σε απόφαση του Superior Court of Catalonia (TSJC), η οποία αποφάνθηκε υπέρ των κατοίκων στην καταγγελία τους για την έλλειψη Περιβαλλοντική άδεια της Lafarge. Έχουν επίσης καταθέσει μια άλλη καταγγελία ενώπιον δικαστηρίου της Cerdanyola del Vallès για τον περιβαλλοντικό θόρυβο που εκπέμπεται από την προαναφερθείσα εταιρεία και για την οποία καταγγέλλουν τον πρώην δήμαρχο της Montcada, τον σύμβουλο για το περιβάλλον και τον πρώην διευθυντή της Lafarge.

Ο José Luis Conejero έχει καταγγείλει ότι έχουν ζητήσει επανειλημμένα από τις αρχές να διεξάγουν επιδημιολογικές μελέτες στις περιοχές που βρίσκονται πλησιέστερα στον αποτεφρωτήρα τσιμέντου, χωρίς αποτέλεσμα. "Δεν θέλουμε να συμφωνήσουν μαζί μας σε τριάντα χρόνια, όπως συνέβη με την περίπτωση των γειτόνων που κατοικούσαν κοντά στην εταιρεία Uralita, στο Ripollet", υποστήριξε, υπενθυμίζοντας τη μακρά πάλη στα δικαστήρια που αναγνώρισε τις σοβαρές ζημιές που το Uralita είχε προκαλέσει την υγεία των εργαζομένων και των γειτόνων του πιο κοντά στο εργοστάσιο.

Σε σχέση με αυτό το θέμα, **η εταιρεία Lafarge εξέφρασε την "έκπληξή" της για τις διαμαρτυρίες που έγιναν, για να δημιουργήσει "μια αδικαιολόγητη και ανεύθυνη ανησυχία"**.

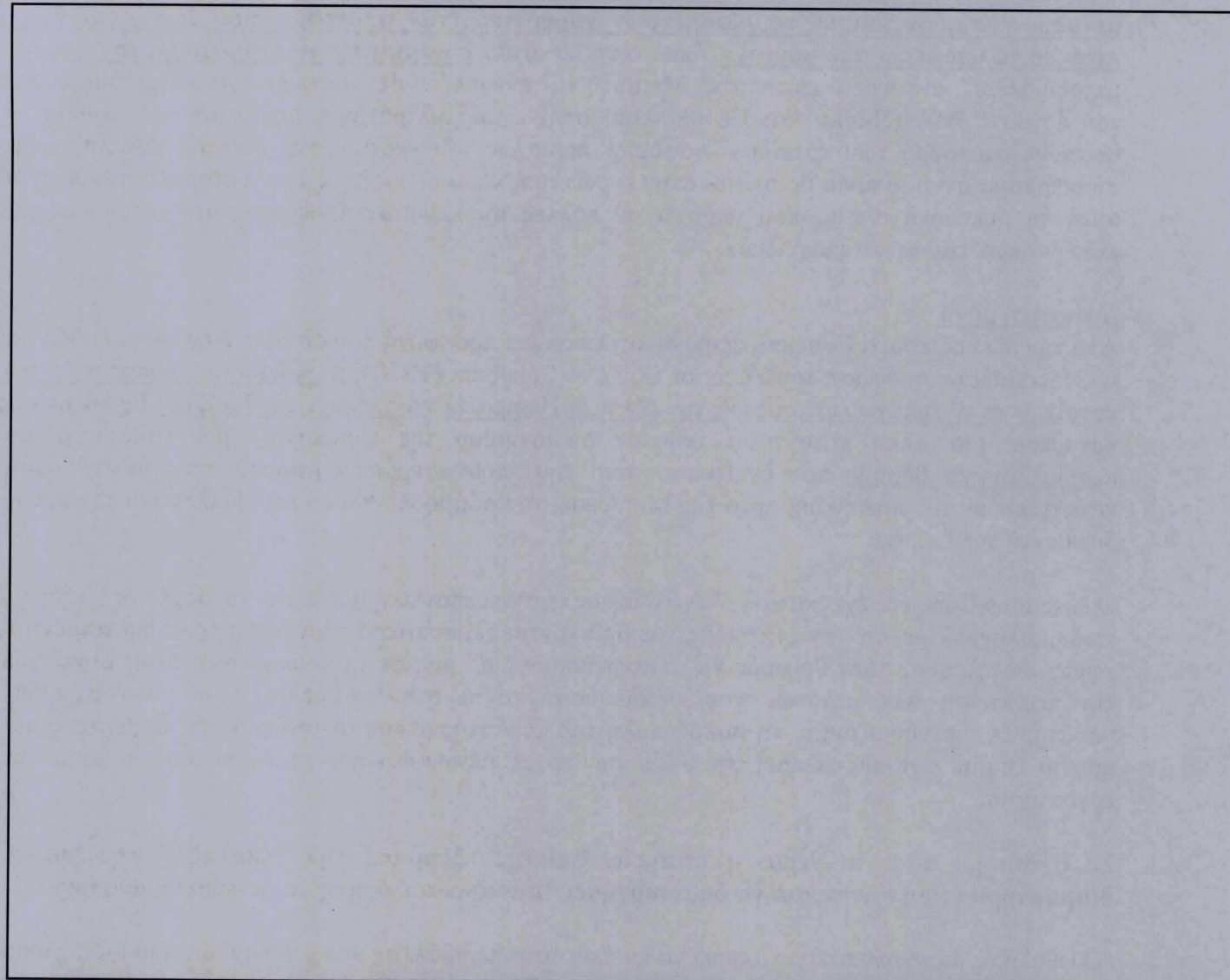
"Ο φθαλικός διφαινυλεστέρας μπορεί να εισέλθει στο περιβάλλον μέσω εκπομπών από βιομηχανίες που παράγουν ή χρησιμοποιούν αυτή την ουσία και ο τομέας τσιμέντου δεν παράγει ή δεν χρησιμοποιεί αυτή την ουσία. Η Διεθνής Υπηρεσία Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) την χαρακτηρίζει ως μη ταξινομημένη όσον αφορά την καρκινογένεση στον άνθρωπο », εξηγεί σε μια δήλωση.

Το εργοστάσιο της Montcada αναφέρει στο PRTR ένα μέτρο δι-φθαλικού, που είναι ακόμη πειραματικό.

Ο Pedro Mora, καθηγητής του Πολυτεχνείου της Μαδρίτης και τεχνικός διευθυντής της ένωσης εργοδοτών Oficemen, δήλωσε: "Όπως αναφέρεται στην ίδια τη MEMP, το διφθαλικό άλας είναι μια παρασκευασμένη χημική ουσία που γενικά προστίθεται στα πλαστικά για να τα κάνει πιο ευέλικτα (τραπεζομάντιλα, κουρτίνες ντους, σωλήνες, ορισμένα παιχνίδια, καλώδια, βερνίκια νυχιών και κόλλες, μεταξύ πολλών άλλων.) Δεδομένου ότι υπάρχουν πολλά στοιχεία καθημερινής χρήσης που περιέχουν φθαλικές ενώσεις, είναι απολύτως επικίνδυνο και στερείται επιστημονικής αυστηρότητας η εκτίμηση των εκπομπών τους από εργοστάσιο τσιμέντου σε συνάρτηση με την εξέλιξη των ασθενειών. Το λάθος γίνεται και πάλι από την σύγχυση μιας οικολογικής μελέτης με μια επιδημιολογική μελέτη. "

Από την πλευρά του, ο Alejandro Josa, καθηγητής στο Πολυτεχνείο της Καταλονίας και διευθυντής της CimentCatalá, δηλώνει: "Αυτές οι δηλώσεις υποστηρίζονται από μια άκυρη σχέση έμμεσης αιτίας-επίδρασης. Δεν υπάρχουν σήμερα αξιόπιστες μελέτες που να δείχνουν σήμερα ότι υπάρχει

σχέση μεταξύ των εκπομπών από ένα εργοστάσιο τσιμέντου και αυτών των ασθενειών. Παρ'όλα αυτά, βλέπουμε ανησυχητικές δηλώσεις όπως αυτές"



Η εταιρεία Lafarge βρίσκεται στη συνοικία Can Sant Joan της Montcada i Reixac. (Ιδιοκτήτης)