



Criteri per valutare il rischio sanitario della presenza di mercurio nei sedimenti

Mario Carere, Maria Rita Cicero

Istituto Superiore di Sanità



Indice

1. Introduzione
2. Obiettivi
3. Concetti chiave
4. Approccio
5. Conclusioni

Introduzione

Il mercurio-analisi della normativa

- Sostanza Pericolosa Prioritaria: Direttiva Quadro Acque 2000/60/CE-eliminazione da tutte le fonti di inquinamento entro una certa data.
- Standard di Qualità Ambientali Direttiva 2008/105/CE colonna d'acqua e biota
- Standard di qualità ambientali DM 56/09 sedimenti acque marino-costiere e di transizione
- Regolamento Europeo 1881/2006/EC: Limiti sanitari nel biota edibile.

Introduzione

Il mercurio-limiti normativi

Biota (SQA) (Direttiva 2008/105/EC)	0,02 mg/kg ww
Colonna d'acqua (disciolto)-DM 56/09	0,03 µg/L (media annuale-acque interne) 0,06 µg/L (max conc. ammissibile)
Sedimento (acque marino-costiere e di transizione)-DM 56/09	0,3 mg/kg dw
Biota edibile-Regolamento 1881/2006	0,5 mg/kg ww (es.muggine) 1 mg/kg ww (es. luccio)

Introduzione

Il mercurio-ciclo biogeochimico

- Solfuro di Mercurio
- Mercurio Metallico
- Ione Mercuroso
- Ione Mercurico
- Metilmercurio

Introduzione

Il metilmercurio-il ciclo biogeochimico

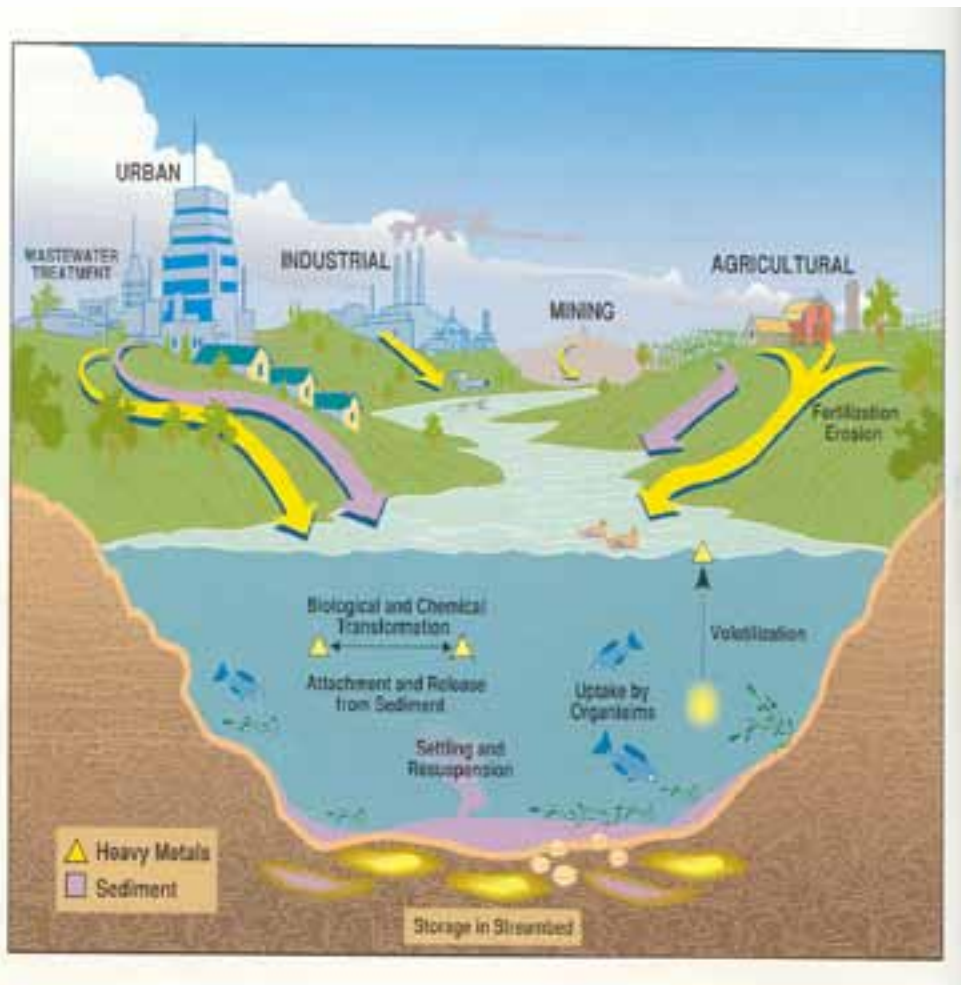
- Il metilmercurio si lega in maniera stabile a composti organici, in particolare ai gruppi tiolici di aminoacidi e proteine.
- La capacità di bioaccumulo deriva dalla capacità di passare le membrane cellulari ricorrendo a processi di trasporto attivo
- Il mercurio inorganico, in forma solubile in acqua, può essere trasformato in metilmercurio
- Nella ripartizione sedimento/acqua il metilmercurio, a differenza del DDT (che si lega al carbonio organico), tende a passare velocemente dal sedimento all'acqua interstiziale e da qui alla colonna d'acqua.
- In genere presenza di basse concentrazioni di metilmercurio nei sedimenti rispetto al mercurio inorganico (10%).

“Ecotossicologia” A cura di M. Vighi e E. Bacci

Introduzione

Il metilmercurio-il ciclo biogeochimico

- Il metilmercurio dà fenomeni di bioconcentrazione, bioaccumulo e biomagnificazione
- Il sedimento è il comparto di produzione del metilmercurio, ma non è il comparto di accumulo.
- Nei sedimenti si accumulano le specie inorganiche poco solubili o quelle con tendenza ad adsorbirsi al particolato nell'acqua.



Introduzione

Il metilmercurio-BCF/BAF

BCF Pesci	1800-85700 (<i>oncorhyncus mykiss</i>)
BCF Molluschi	24-3500 (<i>mytilus edulis</i>)
BAF Pesci	<ul style="list-style-type: none"> •21700 (Sloof et al) •78000000 (Francia 2004) •1600000-6800000 (USEPA 1997) •120.000-27000000 (USEPA 2001)

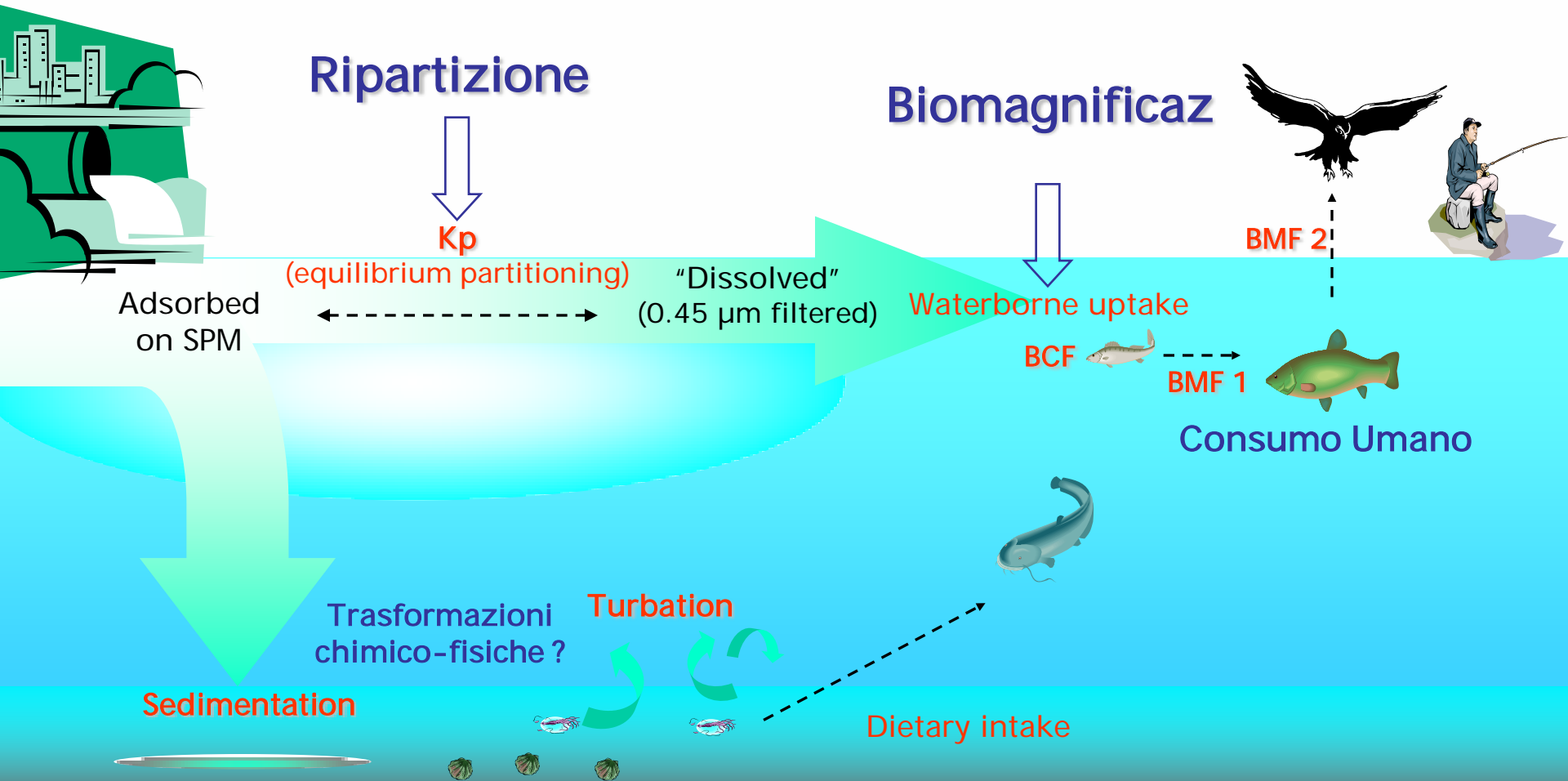
Introduzione

Il mercurio-gli effetti sulla salute umana

CANCEROGENI	Non cancerogeni (ATSDR)
<p style="text-align: center;">2 B (IARC)</p> <p style="text-align: center;">Rene</p>	<p>Danni renali</p> <p>Effetti sullo sviluppo (sistema nervoso centrale)</p> <p>Effetti sulla tiroide</p> <p>Effetti sul sistema gastrointestinale (stomaco e intestino)</p> <p>Effetti pressione sanguigna</p> <p>Riduzione peso corporeo</p>

Obiettivi

Analisi vie di trasporto sedimento-acqua interstiziale-
colonna d'acqua-biota bentonico-biota edibile-uomo



Concetto Chiave

Metilazione

- Domanda: Quali sono le condizioni necessarie affinché avvenga la metilazione del mercurio nel sedimento?
- Risposta: Probabilmente sono quelle moderatamente anaerobiche dove non si ha eccesso di solfuri che portano alla formazione di HgS e dove i batteri demetilanti, in genere aerobici, non contrastano la metilazione

Approcci Aspetti Importanti

- Conoscenza ecologia specie presenti nell'area.
- Presenza di attività di pesca: commerciale, sportiva, dilettantistica
- Conoscenza delle condizioni chimico-fisiche del sedimento (condizioni redox, anaerobicità, presenza di solfuri, granulometria, carbonio organico)



Approcci

Studio dell' ecologia delle specie edibili e non

- Fauna Ittica: Luccio, Carassio, Brema, Tinca, Cefalo, Carpa, Persico Trota, Agone
- Bivalvi: es. *Anodonta Cygnea*
- Macroinvertebrati Bentonici: es. oligocheti
- Macrofite: sommerse (es. *Myriophyllum*), radicate a foglie galleggianti (es. *Nymphaea*) e liberamente galleggianti (es. *Lemna*),



Approcci Altri Elementi Importanti

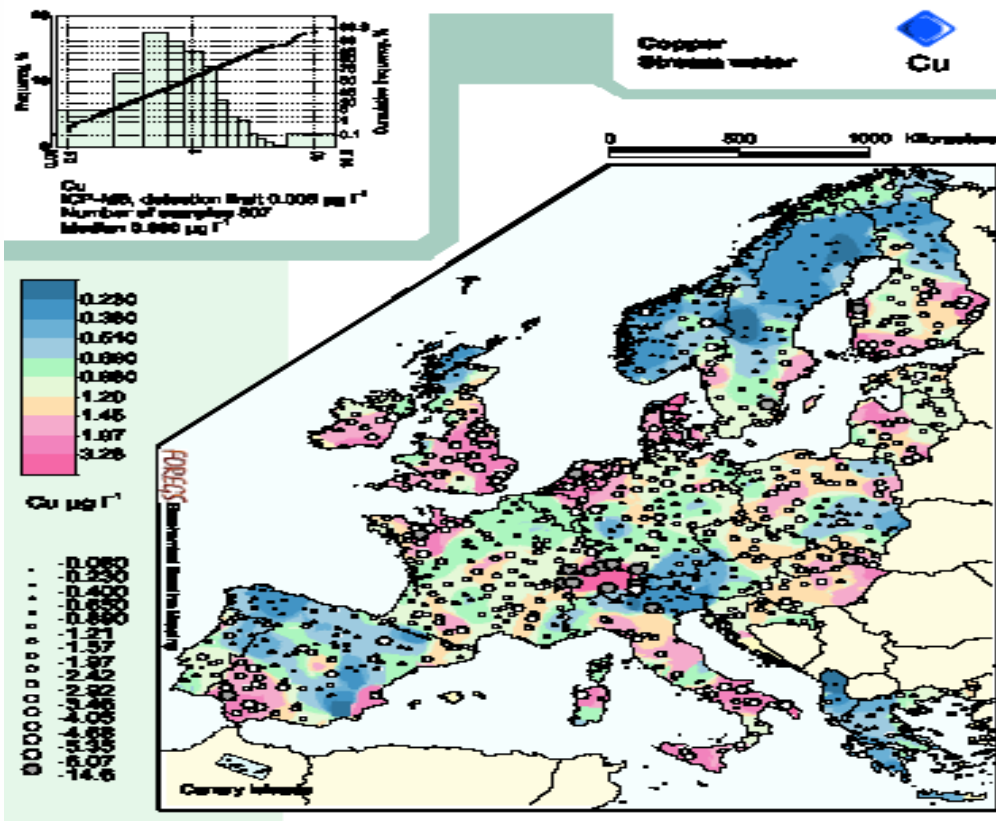
- Consumo Medio giornaliero (o settimanale) prodotti ittici (bambini e adulti) nell'area indagata.
- Peso Corporeo Medio della popolazione nell'area indagata
- Studi Epidemiologici nell'area indagata
- Possibile co-esposizione del mercurio da altre fonti (es. aria)

Approcci Piano di Campionamento

- Analisi Colonna d'acqua (metilmercurio disciolto)
- Analisi Metilmercurio in organismi bentonici
- Analisi Metilmercurio in organismi edibili (bentonici o pelagici)
- Analisi Mercurio e Metilmercurio nei sedimenti e acqua interstiziale
- Sedimento: TOC, granulometria, presenza solfuri, potenziale REDOX
- Specie edibili: Età, Lunghezza, Peso, Contenuto Grassi, Dieta

I campionamenti devono essere effettuati contemporaneamente nella stessa stazione ed in stagioni differenti (es. variazione grasso nelle specie ittiche)

Approcci Valutazione Background naturali



Background concentrazioni:

- Basate su concentrazioni in aree remote
- Basato su complessi modelli geochimici
- Basati su analisi statistiche

Data from FOREGS geological survey
<http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/index.php>

Approcci

Analisi di regressione

Retta di regressione lineare:

$$C_{\text{biota}} = a C_{\text{sedimento}} + b$$

Sostituendo alla C_{biota} il tenore massimo del mercurio nei prodotti alimentari (Regolamento CE 1881/2006) è possibile calcolare la $C_{\text{sedimento}}$ che rappresenta la concentrazione del sedimento a tutela della salute umana (HHSQC)

Approcci

Ripartizione Sedimento/Acqua

- In assenza di una numerosità campionaria per effettuare l'analisi di regressione si può valutare l'esistenza di una relazione lineare tra metilmercurio presente nell'acqua e mercurio presente nel sedimento.
- Quindi la concentrazione in acqua di MeHg disciolto, utilizzando ad esempio un BCF teorico di 10000, può essere correlata al *body burden* del pesce (o dell'organismo) secondo la relazione:

$$C_{\text{pesce}} = \text{BCF} \times C_{\text{acqua}}$$

Conclusioni

- Valutare il rischio per la salute umana causato dalla presenza di mercurio nei sedimenti è una procedura soggetta a diverse incertezze in quanto i fattori che determinano il rischio (ad esempio i BAF) sono estremamente variabili e differenti anche nell'ambito di un medesimo livello trofico.
- Per individuare un valore cautelativo nel sedimento protettivo per la salute umana è necessario progettare preliminarmente uno studio “ad hoc” sito specifico in cui i campionamenti delle diverse matrici dovrebbero essere effettuati nella stessa stazione e nello stesso periodo per individuare eventuali correlazioni.
- Nel caso del mercurio il processo fondamentale che determina il rischio per la salute umana è il processo di metilazione del mercurio ed il suo trasferimento nella catena alimentare.