



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE
DIPARTIMENTO SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE

Corso di Laurea
SCIENZE BIOLOGICHE

**Mercurio e metilmercurio nel riso: esposizione ed effetti sulla salute pubblica in
Bangladesh**

**Total mercury and methylmercury in rice: Exposure and health
implications in Bangladesh**

Tesi di Laurea di:
Egidi Jessica

Docente Referente:
Dott.ssa Benedetti Maura

SESSIONE AUTUNNALE
ANNO ACCADEMICO 2019/2020

ABSTRACT

Le elevate concentrazioni di metilmercurio (MeHg) misurate nel riso sono estremamente preoccupanti e hanno attirato attenzione da parte delle istituzioni di tutto il mondo, che si occupano di salute alimentare, in particolar modo sulle coltivazioni che si trovano nelle aree in cui il riso è considerato l'alimento di base.

Il primo paese al mondo dove si osserva il maggior consumo di riso è il Bangladesh, dove le elevate concentrazioni di mercurio nel riso hanno determinato anche un impatto negativo sulla salute pubblica e sull'economia di questa nazione.

La concentrazione di mercurio totale (THg) e (MeHg) nel riso commerciale è stata misurata per valutare l'esposizione della popolazione al MeHg, ingerito con l'alimentazione, ma anche per valutare la concentrazione di Hg accumulato dalla popolazione in funzione del sesso e della fascia di età.

I risultati indicano che la concentrazione di THg in tutti i campioni di riso ha un range compreso tra 0,42 a 14,4 ng/g, con una media di $2,48 \pm 1,41$ ng/g, mentre la concentrazione di MeHg oscilla da 0,026 a 7,47 ng/g, con una media di $0,83 \pm 0,60$ ng/g.

I valori medi più alti di MeHg e IHg (mercurio inorganico) sono stati osservati nella popolazione di età compresa 2 e 5 anni con valori che possono arrivare fino al 93,7% della dose di riferimento (RfD).

La riduzione del quoziente intellettivo totale causata dall'esposizione al MeHg assunto con il riso potrebbe causare una perdita economica di circa 42,5 milioni di dollari.

Per evitare di accumulare elevate concentrazioni di Hg nella popolazione andrebbe migliorata la dieta soprattutto dei bambini, in particolare in quelli che vivono in aree dove il consumo di riso contaminato dal Hg è molto elevato.

INTRODUZIONE

- **Mercurio** → metallo pesante tossico, considerato un inquinante a livello globale.
Rilasciato da fonti naturali e antropiche; il mercurio inorganico (IHg) si trasforma sotto azione di microrganismi metilati in MeHg.



Figura 1

- **Metilmercurio** → neurotossico, dannoso per lo sviluppo del cervello fetale.
Un'esposizione moderata al MeHg può determinare una diminuzione dell'attenzione, della memoria e dello sviluppo del linguaggio.
Una bassa esposizione può condizionare il sistema immunitario e cardiovascolare in bambini e adulti.
- **Riso** → via principale di esposizione al MeHg soprattutto per i residenti nelle aree minerarie di mercurio, risulta l'alimento base per oltre la metà della popolazione mondiale fornendo:
 - circa 33,6% di energia a 4,5 miliardi di persone nel mondo;
 - 66,7% di calorie quotidiane nella dieta soprattutto per i bangladesi.



Figura 2

Il **Bangladesh** è il paese più densamente popolato al mondo con:

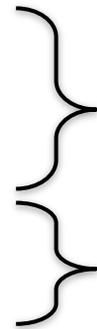
- 1127 persone per chilometro quadrato;
- tasso di assunzione di riso al primo posto con 470,79 g/pro-capite/giorno;
- consuma 26,9 milioni di tonnellate di riso all'anno;
- un numero elevato di consumatori di riso nella dieta gioca un ruolo importante nella salvaguardia della salute dei residenti.

Il clima locale e le proprietà del suolo consentono la coltivazione di riso per tre stagioni:

→ Aus (da marzo a luglio)

→ Aman (da giugno a dicembre)

→ Boro (da dicembre ad aprile)



Dipendono dalle perturbazioni

Dipende dalle irrigazioni

A causa dei processi industriali e le attività agricole in Bangladesh, il suolo, l'acqua e l'aria sono stati contaminati anche da altri metalli pesanti: Cd e Pb.

Nonostante siano conosciute le concentrazioni dei diversi metalli pesanti nel riso, ad oggi si hanno poche informazioni sulle concentrazioni di Hg, in particolare del THg e MeHg nel riso coltivato in Bangladesh e dei conseguenti rischi legati all'esposizione giornaliera della popolazione a questo metallo in traccia.

Pertanto, lo scopo di questo studio è stato quello di:

- Misurare le concentrazioni di THg e MeHg nel riso prodotto in Bangladesh;
- Valutare l'esposizione al mercurio e il rischio associato al consumo di riso;
- Valutare gli impatti negativi sulla salute delle popolazioni, legati al MeHg e ai costi economici associati.

Figura 3



Figura 4

Questo lavoro fornirà quindi una indicazione:

- concentrazioni di Hg ;
- bioaccumulo del Hg nella popolazione del Bangladesh attraverso il consumo il riso «contaminato»;
- fornisce una base per valutare una futura esposizione al mercurio nel mondo attraverso il consumo del riso «contaminato».

METODI e MATERIALI

1. Raccolta dei campioni:

172 campioni di riso sono stati raccolti in Bangladesh in diverse regioni produttrici nel mese di novembre 2018:

- Dhaka → n=30
- Chittagong → n=24
- Barishal → n=28
- Comilla → n=30
- Jessore → n=30
- Rajshahi → n=30

per ogni campione vengono prelevati circa 50 g di riso

2. Preparazione del campione secondo tecniche standard:

Campioni → vengono miscelati e lavati con acqua distillata e poi liofilizzati.



Essiccazione → Frantumati in polvere e setacciati.

3. Analisi Hg:



THg → pesati, digeriti con HNO_3 e H_2SO_4 in acqua a 95°C per 2 h, diluiti a V costante e analizzato con CVAFS.



MeHg → pesati, digeriti con $\text{KOH-CH}_3\text{OH}$ al 25% in acqua a $75\text{-}80^\circ\text{C}$ per 3 h, acidificati con HCl.

Nei campioni il MeHg viene estratto con diclorometano e analizzato con CVAFS.

Campione prelevati 0,5 g

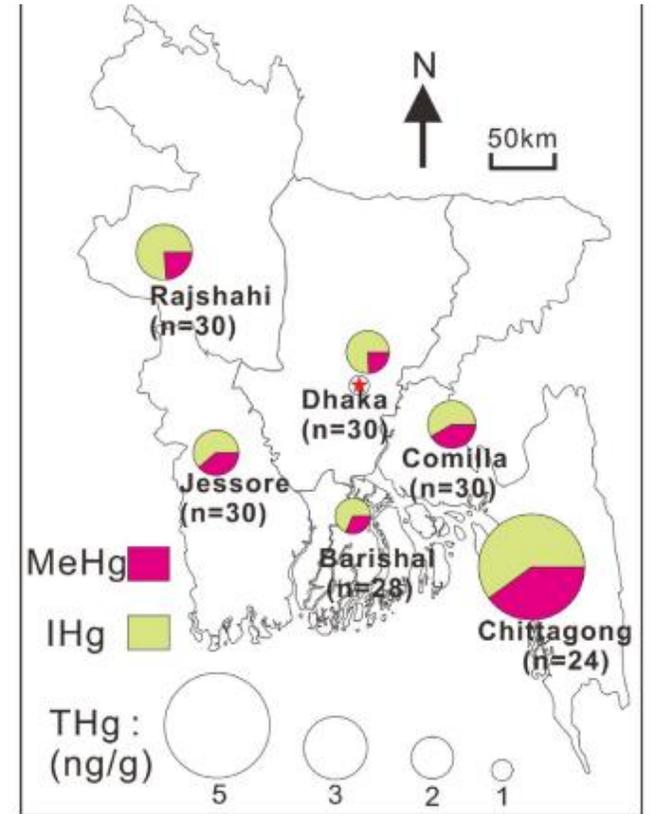


Fig. 1. Sampling sites and geographical distributions of THg, MeHg, and IHg in rice from different district in Bangladesh.

4. Quality Assurance and Quality control:

Il controllo della qualità del metodo analitico includono l'analisi di campioni di riferimento come materiali certificati:

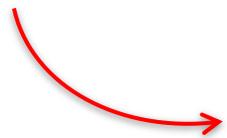
- Percentuale di recupero
- foglie di agrumi → $155 \pm 5,38$ ng/g compreso tra 98,84 al 105,77% del riferimento certificato
 - epatopancreas dell'aragosta → $142 \pm 3,65$ ng/g compreso tra 92,18 e 97,03% del riferimento certificato

5. Analisi statistica:

Le variazioni statisticamente significative di THg e MeHg sono state misurate con SPSS 22, e successivamente, attraverso la *Simulazione Monte Carlo*, si è determinata la probabilità di contaminazione di Hg nel riso e i rischi associati alla salute.

6. Valutazione dell'esposizione al mercurio:

L'assunzione giornaliera (DI) THg e MeHg nel riso viene calcolata:


$$DI = \frac{C_{\text{MeHg or THg}} \times IR \times 10^{-3}}{BW}$$

7. Determinazione del quoziente intellettivo (QI) perso a causa dell'esposizione al Hg tramite assunzione del riso:

È stato costruito un modello che descrive la relazione tra Hg nei capelli della popolazione e DI_{MeHg} nel riso nella regione di Wanshan.

Attraverso questo, è stato possibile ricavare il QI perso di un neonato.

$$QI_{\text{perso}} = DI_{MeHg} \times 22,9 \times 0,18$$

8. Analisi dei costi economici:

Un'esposizione cronica a basse concentrazioni di MeHg influenza negativamente i guadagni a lungo termine.

Per determinare la perdita economica totale, è stata utilizzata una relazione lineare che considera sia il QI perso in seguito all'esposizione al MeHg, sia la valutazione del costo della perdita del QI (V_{QI}) il costo della riduzione del QI associata all'esposizione a MeHg, per:

$$TV_{\text{perso}} = NBP \times QI_{\text{perso}} \times V_{QI}$$

Dai dati della Banca Mondiale il salario annuo in Bangladesh nel 2010 era di 781,15 dollari.

Dato l'aumento del PIL, negli ultimi decenni si presume che il tasso annuo dei salari sia del 5%.

La diminuzione dei guadagni varia dal 1,76 al 2,28% → pertanto la perdita economica era di 1375,51 dollari.

RISULTATI

Table 1
Comparison of THg and MeHg (ng/g) in rice from worldwide markets or non-polluted sites.

Rice origin	Sampling site	Sample size	THg (ng/g)	Range (ng/g)	MeHg (ng/g)	Range (ng/g)	MeHg% (MeHg/THg) %	Reference
Bangladesh	Barishal, Comilla, Rajshahi, Dhaka, Jessore, Chittagong	172	2.48 ± 1.41	0.42-14.4	0.83 ± 0.6	0.026-7.47	33% ± 11% (5.66%-66.3%)	This study
China	15 provinces	23	5.70	1-13	4.70	1.90	No	Shi et al., (2005)
China	7 provinces, south China	284	10.1	0.860-47.2	2.47	0.130-18.2	35.8% (1.70%-96.7%)	Li et al., (2012)
China	20 provinces	712	5.80	0.0200-31.0	No	No	No	Qian et al., (2010)
China	29 provinces	709	4.03 ± 2.37	0.638-31.7	1.40 ± 1.21	0.0200-18.6	36.3% (5-98%)	Xu et al. (2020b)
Cambodia		8	3.92 ± 1.02	1.79-5.02	1.56 ± 0.580	1.11-2.86	41.8 ± 16.6% (29.5-76.4%)	
India		7	1.88 ± 0.180	1.73-2.16	0.680 ± 0.163	0.423-0.889	36.1 ± 7.99% (24.2-42.8%)	
Laos		6	5.26 ± 2.36	2.99-8.90	1.57 ± 0.863	1.04-3.29	30.6 ± 7.67% (16.3-37.0%)	
Pakistan		5	2.33 ± 0.455	1.63-2.85	0.738 ± 0.261	0.338-0.988	30.9 ± 6.80% (20.7-36.2%)	
Spain		2	2.30 ± 0.00900	2.29-2.30	0.680 ± 0.207	0.534-0.827	29.6 ± 8.91% (23.3-35.9%)	
Italy		3	4.29 ± 0.200	4.09-4.49	1.90 ± 0.600	1.40-2.57	44.8 ± 16.2% (31.1-62.8%)	
Japan		6	3.74 ± 1.36	1.88-6.02	1.21 ± 0.749	0.409-2.29	30.9 ± 12.3% (11.2-43.1%)	
Russia		7	2.59 ± 1.14	1.48-4.67	0.584 ± 0.360	0.184-1.10	21.4 ± 8.02% (12.4-35.9%)	
Vietnam		7	2.03 ± 0.780	1.12-3.09	0.662 ± 0.241	0.383-0.948	36.0 ± 20.7% (24.3-82.3%)	
Thailand		8	3.44 ± 1.59	1.74-5.81	0.820 ± 0.491	0.0690-1.47	23.1 ± 10.2% (3.8-36.6%)	
Brazil	Brazil	23	2.30	0.300-10.4	No	No	No	Batista et al., (2012)
Sri Lanka	Sri Lanka	163	1.73 ± 0.89	0.21-6.13	0.51 ± 0.37	0.03-3.81	38.1 ± 18% (0.7-100%)	Xu et al. (2020a)
Cambodia	Kampong, Cambodia	6	8.14	6.16-11.7	1.44	1.17	No	Cheng et al., (2013)
Cambodia	Kandal, Cambodia	6	10.2	5.91-15.1	2.34	0.480	No	Cheng et al., (2013)
Spain	Palma de Mallorca, Spain	12	4.48	2.15-7.25	No	No	No	da Silva et al., (2013)
Madagascar	Madagascar	51	1.10	0.360-3.40	0.120	0.0150	1.3-43%	Rothenberg et al., (2015)
China, Egypt, France, Germany, India, Italy, Pakistan, Sri Lanka, Thailand, USA	Kuwait	18	6.40 ± 2.40	4.00-14.00	No	No	No	Jallad, (2015)
Around world	Britain, Germany, Switzerland	87	3.04 ± 2.70	0.530-11.1	1.91 ± 1.07	0.110	71.0 ± 26.0% (6-100%)	Brombach et al., (2017)
No	Beijing, Qingdao, Nanjing, Wuhan, San Jose, New York, Chicago, Miami	79	3.82 ± 2.83	1.47-15.9	2.29 ± 2.46	0.570	57.0% (16.0-96.0%)	Cui et al., (2017)

TABELLA 1: Jallad, 2015; Rothenberg et al., 2015; Xu et al., 2020a; Xu et al., 2020b

Concentrazione media

- THg → 2,48 ± 1,41 ng/g range 0,42-14,4ng/g
- MeHg → 0,83 ± 0,60 ng/g range 0,026-7,47ng/g

Si possono osservare differenze spaziali tra le diverse regioni in base alle concentrazioni:

- THg: più concentrato nel riso di Chittagong e meno concentrato in quello di Barishal.
- MeHg: alta concentrazione nel riso di Chittagong e bassa concentrazione in quello di Dhaka.

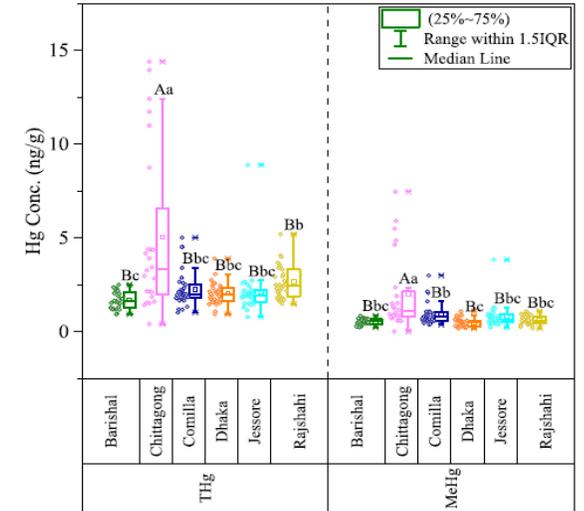


Fig. 3. Comparison of THg and MeHg in rice from different rice producing regions in Bangladesh, difference indicated by capital letter represents significant at $p < 0.01$, and lowercase letter represents significant at $p < 0.05$.

A Chittagong, l'accumulo di MeHg e THg nel riso può dipendere da fonti di emissioni antropogeniche come Impianti di fusione Pb/Zn, scarichi industriali.

Percentuale di MeHg/THg (MeHg%) del 33% ± 11% simile a quella osservata nel riso proveniente da altre regioni asiatiche.

Concentrazione % di MeHg nel riso del Bangladesh leggermente inferiore a quella del riso venduto nei mercati europei.

Elevata variabilità e differenza nelle concentrazioni di THg e MeHg tra le varietà di riso provenienti dalle diverse località:

bassa concentrazione MeHg% (6,16%) → Lal Binni

alta concentrazione MeHg% (56,8%) → Surma

La distribuzione delle diverse varietà di riso in diverse regioni non seguono l'ordine delle concentrazioni di THg e MeHg.

Regioni con più bassa concentrazione di MeHg → Barishal, Dhaka, Jessore.

Fornisce informazioni per i coltivatori di riso e per i consumatori.

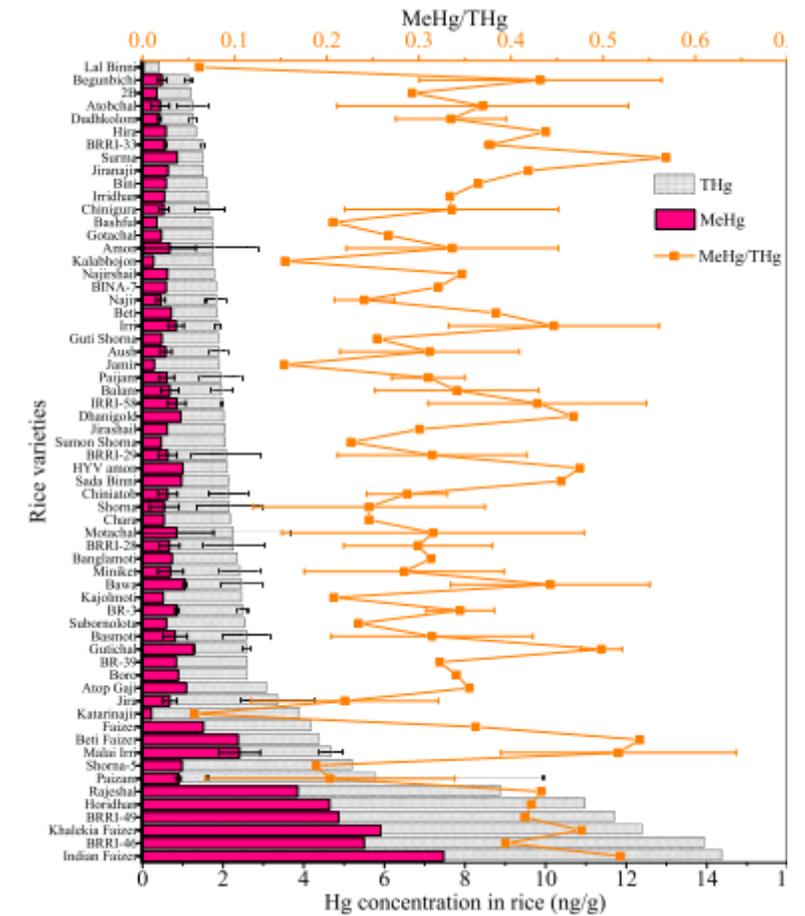


Fig. 4. Distribution of THg and MeHg in rice from different varieties.

Tra le diverse regioni produttrici di riso, Chittagong è quella dove si riscontra i livelli più elevati di THg e MeHg nelle diverse varietà.

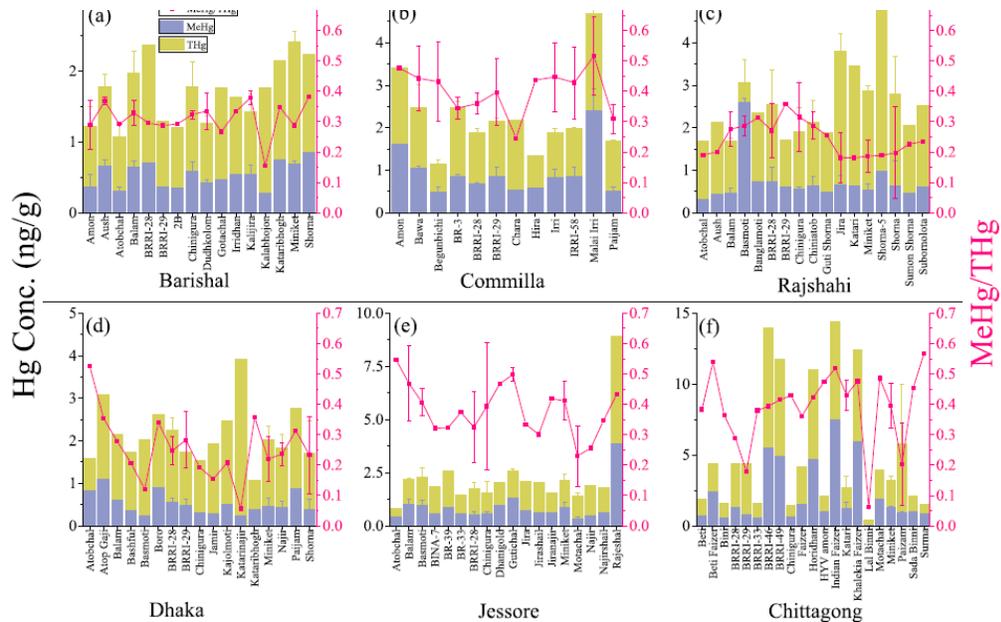
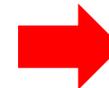


Fig. 5. Distribution of rice THg, MeHg, and MeHg/THg in different rice producing regions in Bangladesh.

Le cinque varietà



- Indian Faizer
- BRRI-46
- Khalekia Faizer
- BIRRI-49
- Horidhan

Produzione annuale di riso del Bangladesh è circa 33,3 milioni di tonnellate che ne soddisfa il consumo interno e l'esportazione.

La valutazione dell'esposizione del riso è determinata dalla concentrazione di Hg, dai tassi di assunzione e dal peso corporeo.

Esposizione media al MeHg tramite l'assunzione del riso varia da 0,00381 - 0,0162 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{giorno}$:

- **RfD** 0,1 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{giorno}$ consigliato dall'USEPA
- **PTWI** 1,6 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{settimana}$ raccomandata dal JECFA

Nel gruppo di età compresa tra 2-5 anni, si è osservato che le esposizioni al MeHg e IHg sono più alte sia per maschi che femmine a causa del rapporto tra tasso di assunzione e peso corporeo.

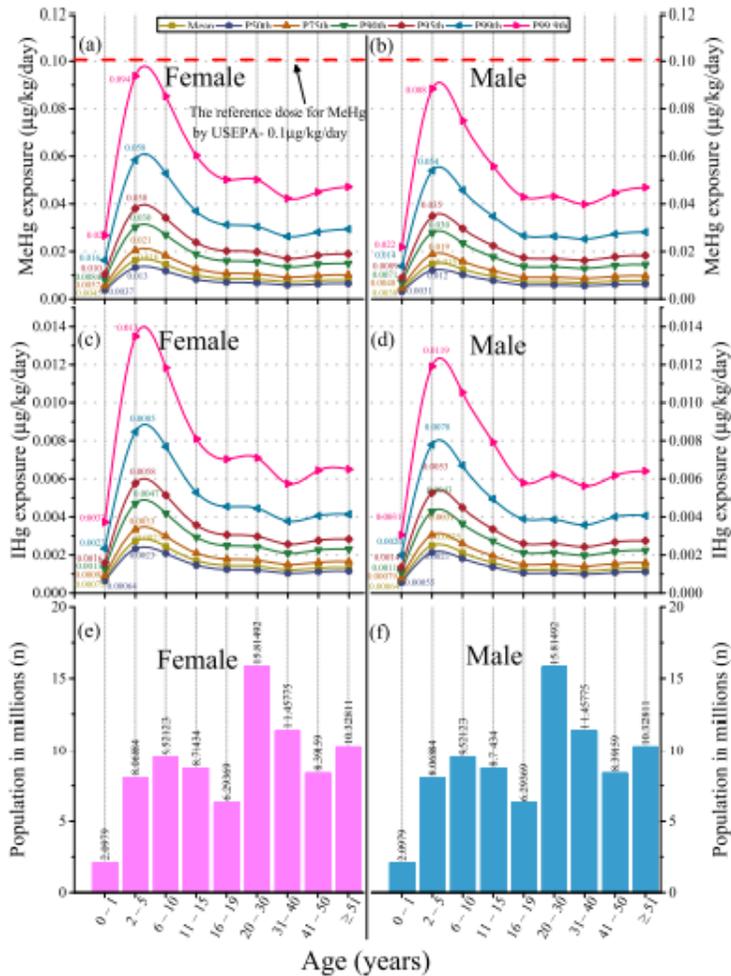


Fig. 6. Percentile distribution of rice MeHg and IHg exposure via rice intake for Bangladeshi from different age-gender population groups

Esposizioni medie:

- MeHg 16,2% e 14,9% della RfD
- IHg 7,09% e 6,52% PTWI

Altri prodotti alimentari consumati in Bangladesh presentano una ulteriore via di esposizione al mercurio.

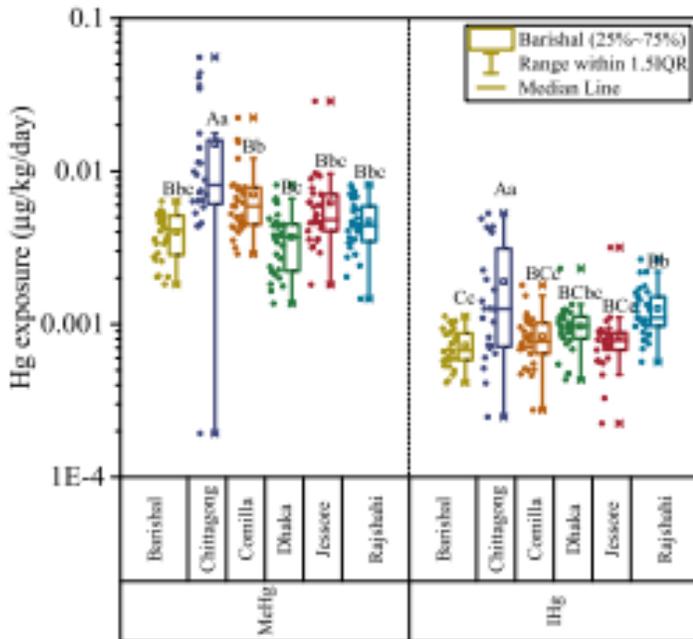
I bambini sono più vulnerabili alla neurotossicità dovuta all'esposizione al MeHg.

RfD è generata da una popolazione che si nutre di pesce in quanto presenta alti livelli di *acido docosaesaenoico (DHA)*



- Attenuare la tossicità del MeHg
- Ridurre gli impatti negativi

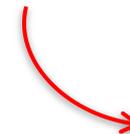
Valore che non potrebbe essere adatto per chi consuma riso specialmente per i bambini.



Differenze regionali nell'esposizione MeHg e IHg.

A Chittagong si riscontrano livelli più elevati di MeHg ($0,0150 \pm 0,0151$ µg/kg/giorno) e di IHg ($0,0150 \pm 0,0151$ µg/kg/giorno).

Anche dei bassi livelli di esposizione al mercurio possono determinare fenomeni di tossicità → l'ingestione di riso poco contaminato per lungo tempo da parte delle madri porta a una diminuzione del QI dei neonati



- Riduzione delle capacità cognitive
- Calo dei risultati scolastici
- Diminuzione reddito

Fig. 7. Regional difference of rice MeHg and IHg exposure in Bangladesh, difference with capital letter indicates significant at $p < 0.01$, and lowercase letter indicates significant at $p < 0.05$.

Si dovrebbero adottare misure per scegliere una tipologia di riso con basso contenuto di mercurio ed una dieta variata.

CONCLUSIONE

- Il problema del mercurio non va sottovalutato in quanto le elevate concentrazioni di MeHg sono state ritrovate anche in alcuni prodotti alimentari ampiamente consumati come il riso.
- La concentrazione del Hg varia in funzione della provenienza e della varietà di riso.
- Le classi più a rischio sono le donne nella fascia di età compresa tra i 20 ai 40 anni rispetto agli uomini ed i bambini.
- Per evitare elevati livelli di esposizione al Hg, si suggerisce che la dieta venga modificata specialmente nei bambini.
- Gli effetti negativi sulla salute causati dalla presenza del Hg possono determinare una riduzione del QI e una perdita economica (75,2 milioni di dollari nel 2010).
- La presenza di MeHg in prodotti alimentari come il riso provenienti da paesi in via di sviluppo, sottolinea l'importanza di valutare le concentrazioni di alcuni metalli in traccia (Hg e anche As) anche nei prodotti presenti nei mercati mondiali.

BIBLIOGRAFIA

Yajie Wang, Md. Habibullah-Al-Mamun, Jialiang Han, Le Wang, Yaru Zhu, Xiaohang Xu, Ning Li, Guangle Qiu. (2020) **Total Mercury and Methylmercury in Rice: Exposure and Health Implications in Bangladesh.** Environmental Pollution 265, 114991

Figura 1: <https://theplatypusreview.files.wordpress.com/2017/01/mercurio.jpg?w=401&h=171>

Figura 2: https://www.nbts.it/media/k2/items/cache/dd45d054dfce696b68bc0b43a11d1bfe_XL.jpg

Figura 3: <https://www.lindro.it/bangladesh-raccolto-record-di-riso-nel-2018/>

Figura 4: <https://www.ilgiornaledelcibo.it/wp-content/uploads/2020/10/variet%C3%A0-riso.jpg?x64184>

Figura 5: <https://www.quandoandare.info/media/bangladesh/bangladesh-fiume.jpg>