



Project funded by
EUROPEAN UNION



Common borders. Common solutions.



Proiect cod eMS BSB27 (MONITOX)

Rețea de cooperare interdisciplinară în Bazinul Mării Negre pentru monitorizarea comună durabilă a migrației compușilor toxici în mediu, evaluarea îmbunătățită a stării ecologice și a impactului substanțelor dăunătoare asupra sănătății umane, și prevenirea expunerii populației

Evaluarea riscului metalelor grele în pești și fructe de mare / *Health risk assessment of heavy metals in fish and seafood*



Coordonator Proiect:

Prof.dr.habil. Antoaneta Ene

Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați, Romania (Partener P3)



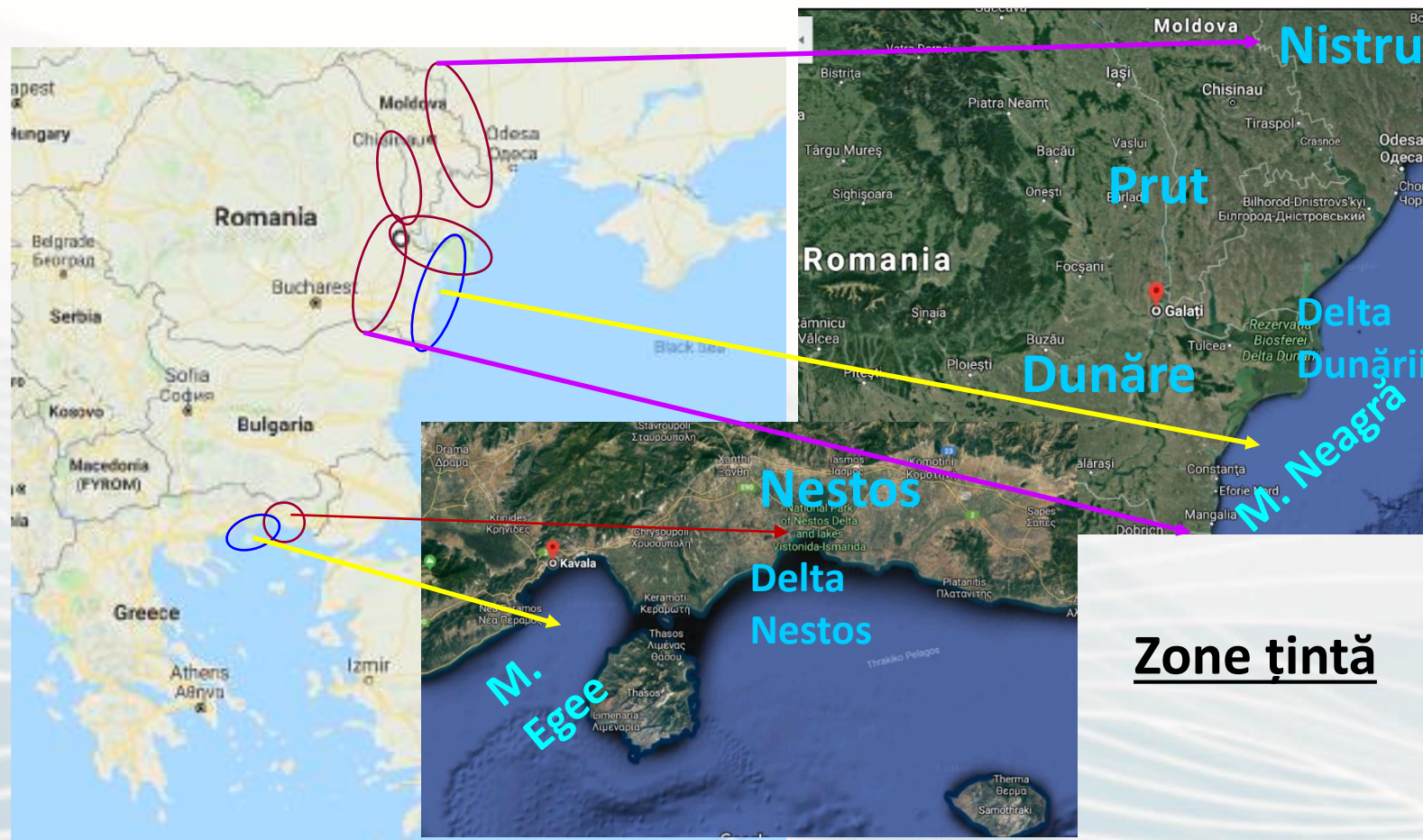
Project funded by
EUROPEAN UNION



Obiectiv general proiect **MONITOX** **Common borders. Common solutions.**

- Întărirea cooperării regionale
transfrontaliere pentru

- ❖ Îmbunătățirea monitorizării în comun a poluării mediului înconjurător cu substanțe toxice și
- ❖ o mai bună partajare a metodologiei de analiză, a datelor și a informațiilor privind starea ecologică și impactul substanțelor nocive asupra sănătății umane.

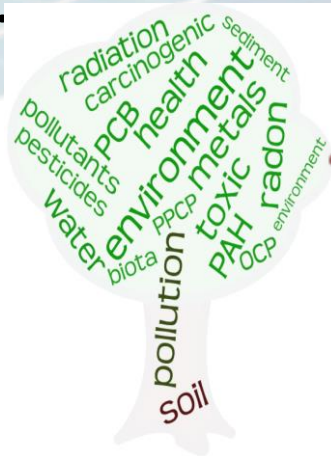
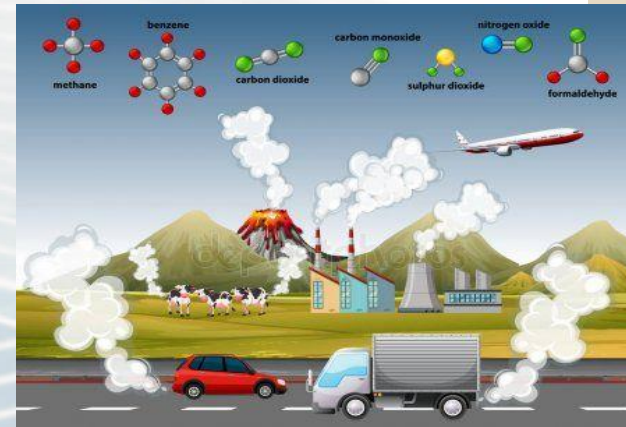


Zone țintă

Common borders. Common solutions.

Clase de substanțe toxice monitorizate în comun în proiectul MONITOX:

- metale grele** și elemente urmă,
- poluanți organici persistenți** (pesticide, bifenili policlorurați),
- hidrocarburi aromatice policiclice**,
- produse farmaceutice și disruptori endocrini, cosmetice**
- izotopi radioactivi,**
- nutrienți.**





Common borders. Common solutions.

Componente de mediu interconectate:

sol, apă de suprafață, apă subterană, roca mamă, sediment, vegetație, faună.

Investigații complexe:

geomorfologice, geologice/mineralogice, hidrogeologice, fizice, chimice, biologice, microbiologice, ecotoxicologice.



MONITOX health risk calculator

SELECT A REGION:



GROUP OF POLLUTANTS:

Heavy metals, trace elements

LOCATION OF POLLUTANTS:

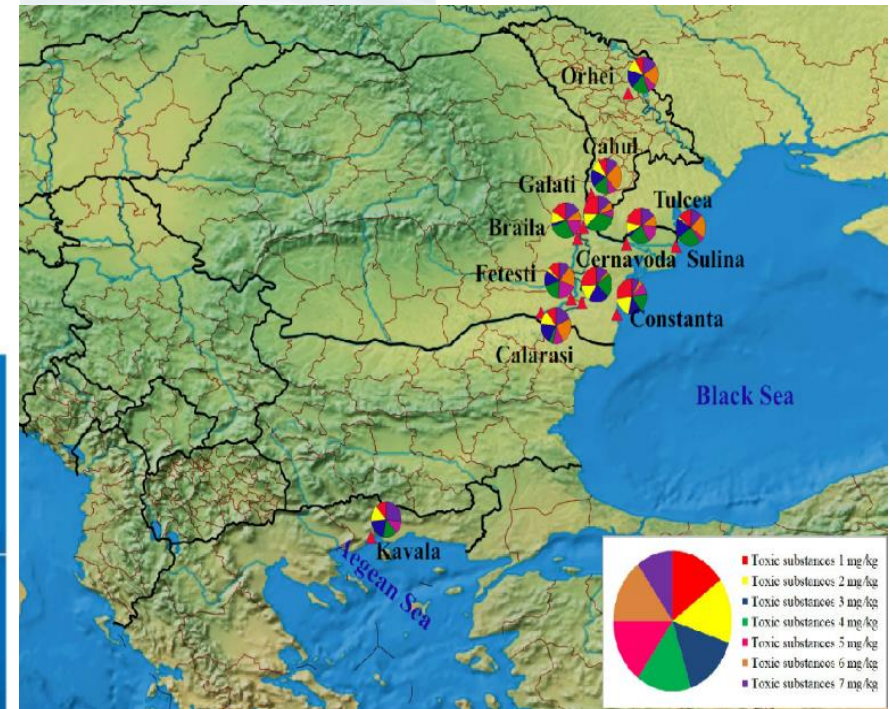
Soil/Sediment and bedrock

AGE GROUP:

Adults



Calculate risk and health effects





Project funded by
EUROPEAN UNION



Common borders. Common solutions.

Metode comune de investigare complexă a compartimentelor de mediu în zonele țintă ale proiectului:

- ✓ Analize micro-elementale (HRCS-AAS & AAS, XRF, ICP-OES, ICP-MS & LA-ICP-MS, FIAS – Hg)
- ✓ Metode cromatografice (GC-MS, GC-ECD, HPLC)
- ✓ Spectroscopie moleculară (UV-VIS, FT-IR)
- ✓ Spectrometrie nucleară gama și alfa
- ✓ Dozimetrie nucleară
- ✓ Analize mineralogice (SEM, XRD)
- ✓ Analize probe biologice
- ✓ Analize microbiologice
- ✓ GIS, Q-GIS



Project funded by
EUROPEAN UNION



MONITOX health risk calculator

SELECT A REGION: [Map of Black Sea region]

GROUP OF POLLUTANTS: Heavy metals, trace elements

LOCATION OF POLLUTANTS: Soil/Sediment and bedrock

AGE GROUP: Adults

Calculate risk and health effects





Project funded by
EUROPEAN UNION



Common borders. Common solutions.

COMPARTIMENT DE MEDIU

Concentrațiile și frecvența expunerii la TOX din **sol/praf**, **apă potabilă** și aerul de interior (**radon**)



CARACTERISTICILE POPULAȚIEI

Pentru adulți, adolescenți, copii, nou-născuți):

Greutate corporală, viteza de ingerare (apă potabilă, sol/praf), viteza de inhalare, timpul petrecut în interior și exterior



ALIMENTE ȘI BĂUTURI

Concentrațiile și frecvența expunerii la TOX din produsul alimentar, consumul pentru fiecare etapă a vieții



ESTIMAREA CONSUMULUI ZILNIC PE DURATA VIEȚII



FACTORII CARE POTENȚEAZĂ CANCERUL



RISCU DE CANCER ÎN EXCES PE DURATA VIEȚII

Matrice pentru calcularea **riscului potențial de cancer pe parcursul vieții** pentru populația din Bazinul Mării Negre asociată cu diferite substanțe toxice (TOX) / cancerigene și căi de expunere





Project funded by
EUROPEAN UNION



Common borders. Common solutions.

- **Poluarea apei** - orice alterare fizică, chimică, biologică sau bacteriologică a apei, peste o limită admisibilă, inclusiv depășirea nivelului natural de radioactivitate produsă direct sau indirect de activitățile umane, care o fac improprie pentru folosirea normală, în scopurile în care această folosire era posibilă înainte de a interveni alterarea.
- **Metalele** în cantități infime sunt necesare pentru organismele vii dar, în cazul concentrațiilor ridicate, ele pot provoca tulburări de echilibru, modificări morfo-fiziologice, boli endemice și chiar intoxicații; uneori pot fi și consecințe letale.



Project funded by
EUROPEAN UNION



Common borders. Common solutions.

Conținutul metalelor în pești constituie una din verigile monitoringului biologic al metalelor și evaluării direcției circuitului substanței și energiei în ecosistemele acvatice. Cercetarea **fenomenului de acumulare a metalelor în pește** are atât o importanță ecologică, cât și igienică. În condițiile influenței antropice crescânde asupra ecosistemelor acvatice, problemele acumulării, în special, a metalelor capătă o importanță majoră. Aceste informații sunt deosebit de valoroase, deoarece microelementele, desigur, în cantități optime, sunt necesare întotdeauna omului, însă în cazul concentrațiilor anormale pot deveni cauza disbalanței, a bolilor endemice și chiar a intoxicației.

Unele metale se acumulează în lanțul trofic, fapt care, în cele din urmă, poate afecta nemijlocit sănătatea omului care se alimentează cu produse piscicole. Sunt bine cunoscute cazurile de intoxicare a oamenilor cu cadmiu, mercur ca rezultat al consumării peștelui poluat



Project funded by
EUROPEAN UNION



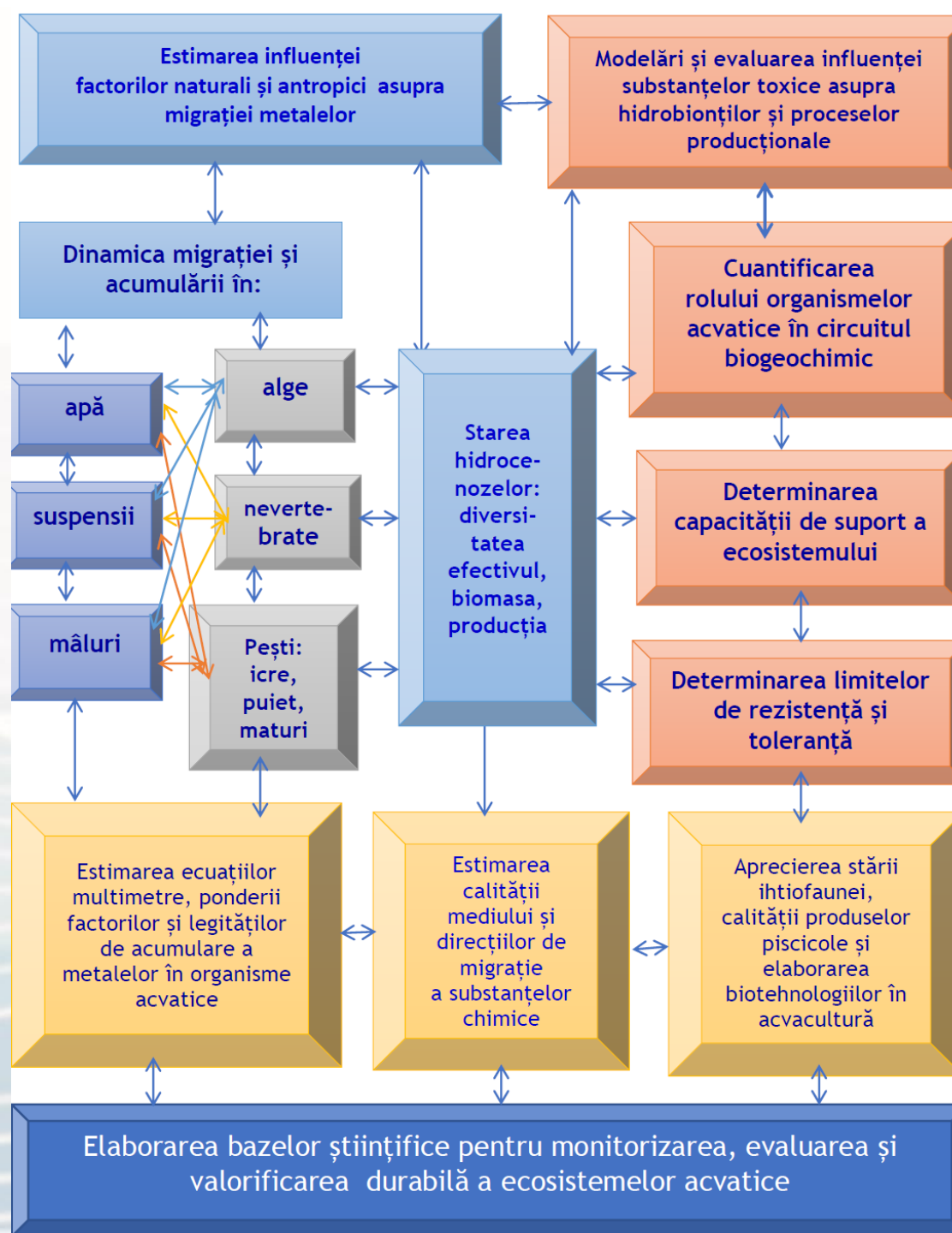
Common borders. Common solutions.

Metalele grele, conform hotărârii numeroaselor comisii internaționale pentru problemele protecției mediului înconjurător și a ocrotirii sănătății, sunt raportate ca substanțe poluante prioritare. Se cunoaște faptul că în concentrații nu prea mari, practic toate metalele participă în procesele biochimice, care decurg în organismele vii și constituie o parte indispensabilă a multor vitamine, fermenți, metaloproteine și a altor compuși, fără de care procesele metabolice sunt imposibile. Însă, odată cu intensificarea acțiunii antropogene asupra ecosistemelor acvatice, de cele mai multe ori ne întâlnim cu problema influenței toxice a metalelor asupra hidrobionților, inclusiv asupra creșterii și dezvoltării peștilor.

La pătrunderea metalelor în organismul peștilor are loc repartizarea lor prin diferite organe - proces dependent de necesitatea biologică. În majoritatea cazurilor, concentrațiile maxime ale Pb, Mo, V, Cu, Ni, Cd sunt depistate în ficat, ale Mn, Al, Zn - în gonade, iar concentrațiile minime ale Mn, Al, Ni, Mo, Cu, Zn - în mușchii scheletici și ale Pb, Cd, V, Ti - în gonade. A fost stabilită schimbarea permanentă a conținutului de microelemente de-a lungul ciclului vital al peștilor, de exemplu, acumularea în ficat a Fe, Cu, Zn și Mn în perioada nutriției intense, mărirea concentrațiilor de Fe, Zn, Mn, Co, Cu, Mo în gonade nemijlocit înainte de depunerea icrelor - proces însoțit de scăderea conținutului lor în mușchi.



Project funded by
EUROPEAN UNION





Project funded by
EUROPEAN UNION



Prelevarea probelor ihtologice



Colectarea probelor cu unelte clasice din plasă



Examinarea uzuală, măsurarea și cântărirea peștelui



Determinarea vârstei



Evaluarea gradului de evoluție a gonadelor



Evaluarea frecvenței indivizilor cu malformații



Project funded by
EUROPEAN UNION



Common borders. Common solutions.

Biomonitorizarea mediului acvatic

- Organismele acvatice = biomonitori ai poluării ecosistemelor acvatice



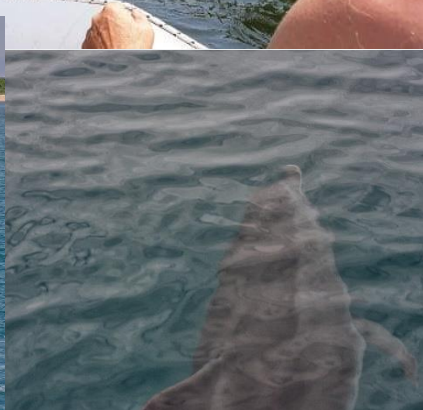
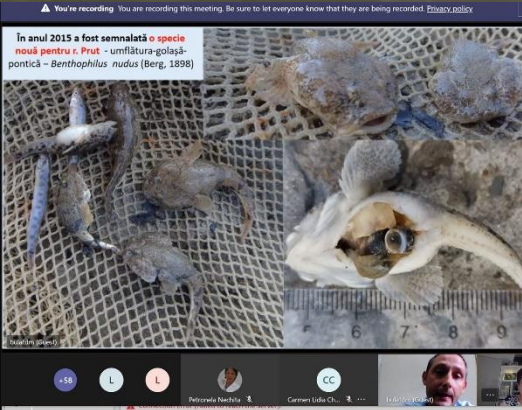


Project funded by
EUROPEAN UNION



Common borders. Common solutions.

Organizarea expedițiilor acvatice pentru colectarea materialului biologic





Project funded by
EUROPEAN UNION



**Organizarea
expedițiilor acvatice
pentru colectarea
materialului biologic**





Project funded by
EUROPEAN UNION



**Organizarea expedițiilor
acvatică pentru colectarea
materialului biologic și a
instruirilor expert în
laboratoarele partenere**





Project funded by
EUROPEAN UNION



Common borders. Common solutions.

Curățarea peștelui

- Îndepărtarea țesuturilor

Cântărirea țesuturilor

- Omogenizarea

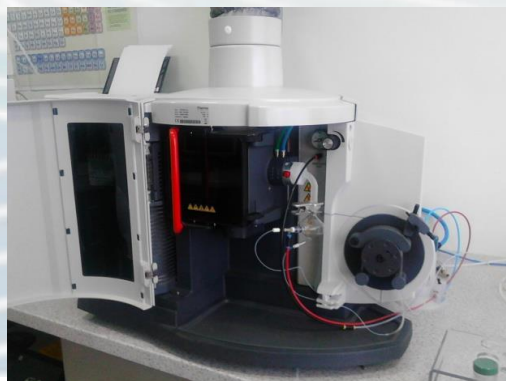
Analiza probelor



Digestor cu microunde SpeedWave four SW-4 și
spectrometru de absorbție atomică ContrAA 700 (Ene A)
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați



**Pregătirea probelor
biologice pentru analiza
metalelor grele**

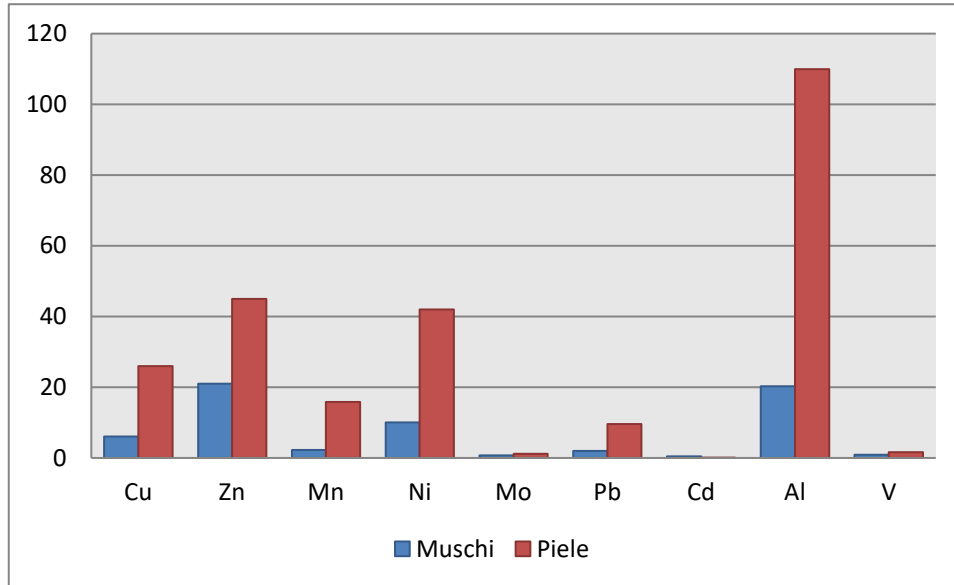


Spectrometru de emisie atomică Thermo
Scientific iCAP 6200 Duo
Institutul de Zoologie, Chișinău (Zubcov E)

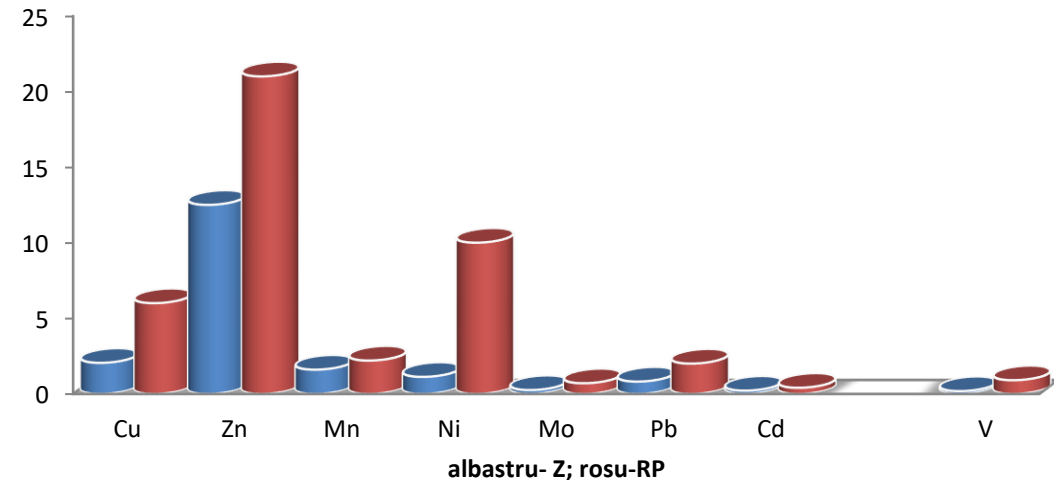
Rezultate analiză metale grele



Urme de metale (mg/kg) din țesutul muscular și piele - specia *Rutilus rutilus heckeli* (oceană)



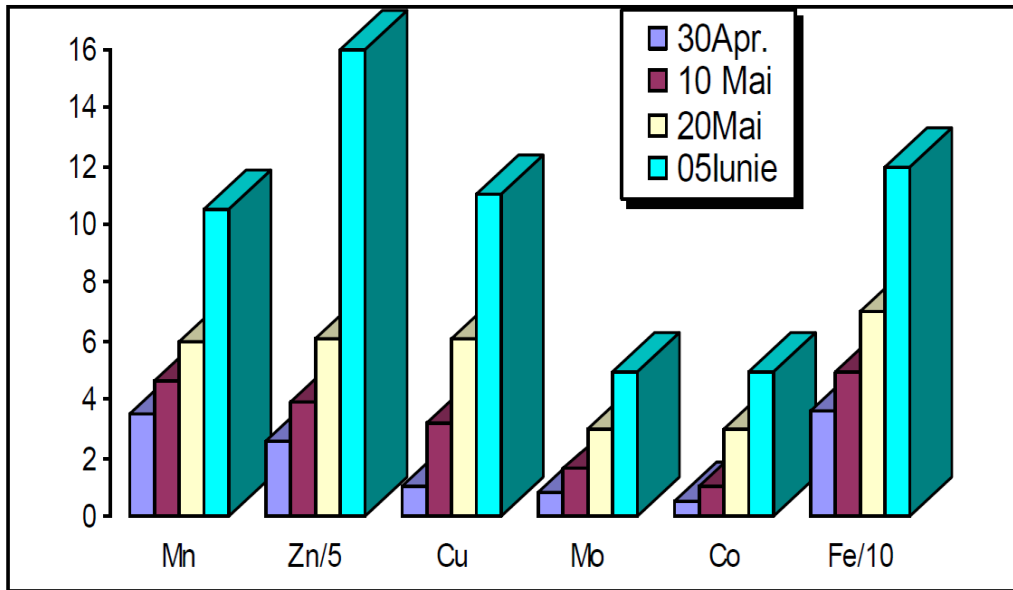
Concentrația metalelor în mușchi (mg/kg)



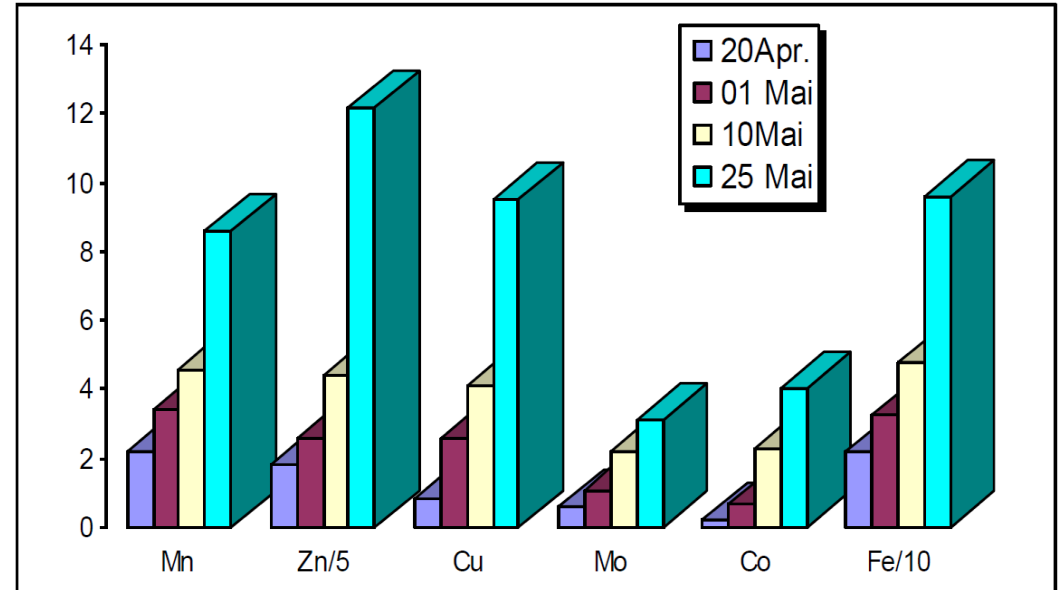
Reprezentarea grafică pentru acumularea metalelor în mușchi de *Stizostedion lucioperca* (adaptat după Zubcov *et al.*) și *Rutilus rutilus heckeli* (rezultate proiect - RP)



Rezultate analiză metale grele

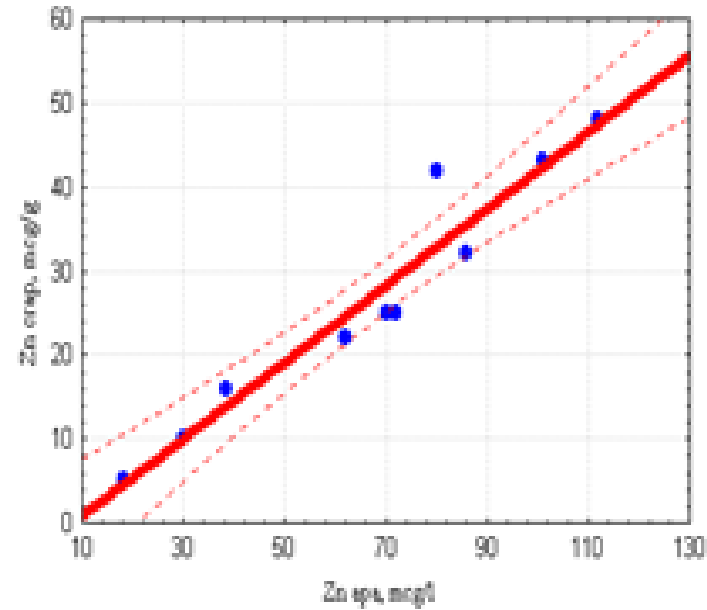
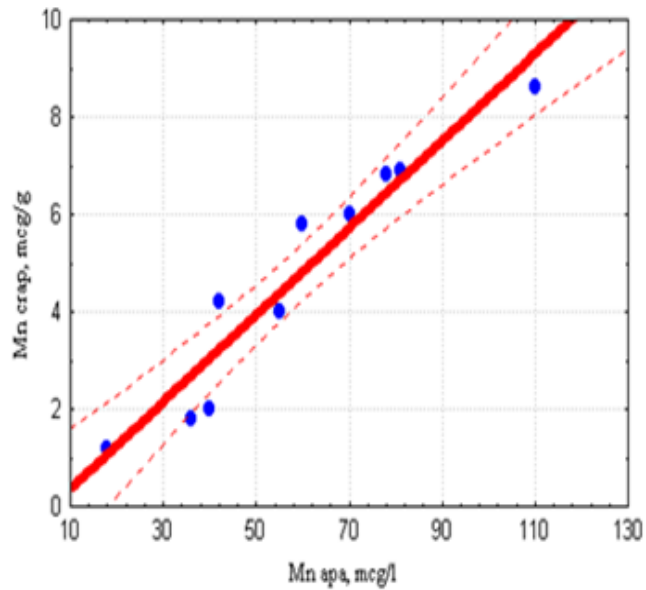
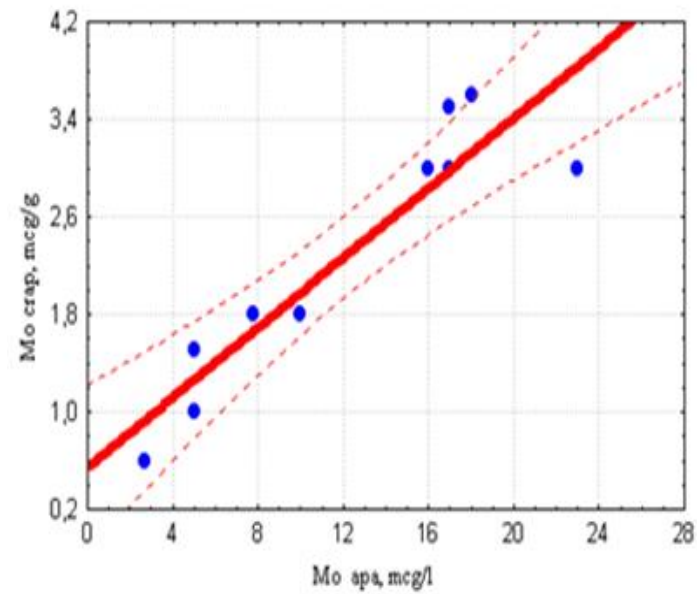
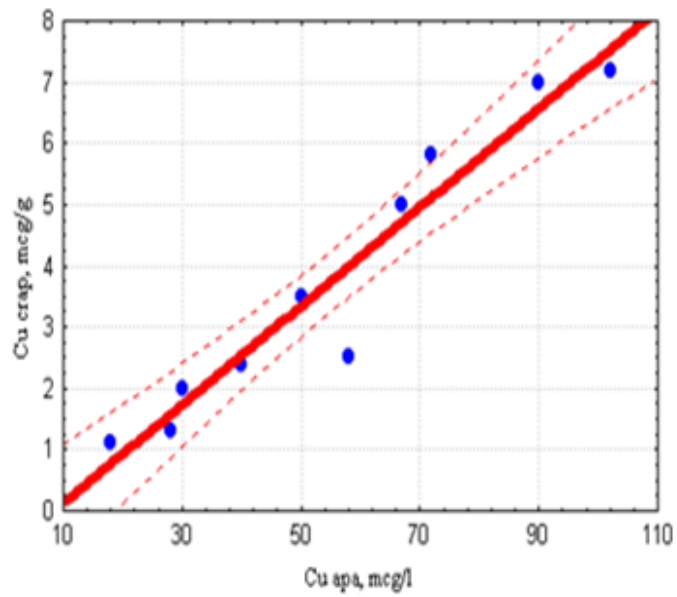


Cyprinus carpio

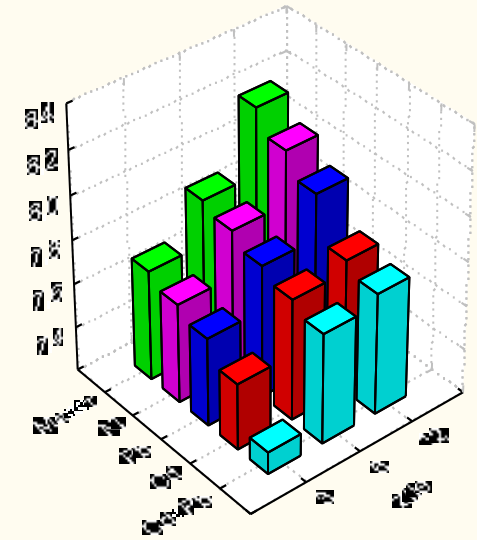


Aristichthys nobilis

Metalele urmă (TM) în gonadele speciilor

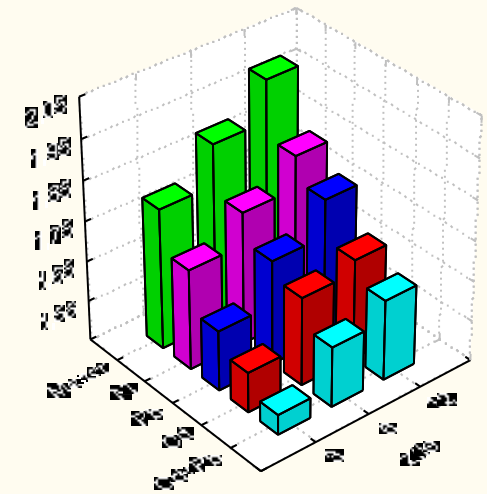


Lungimea larvelor de crap, mm



Modificarea lungimii și masei larvelor de crap sub influența metalelor- după umplerea vezicii înotătoare

Masa larvelor de crap, mg

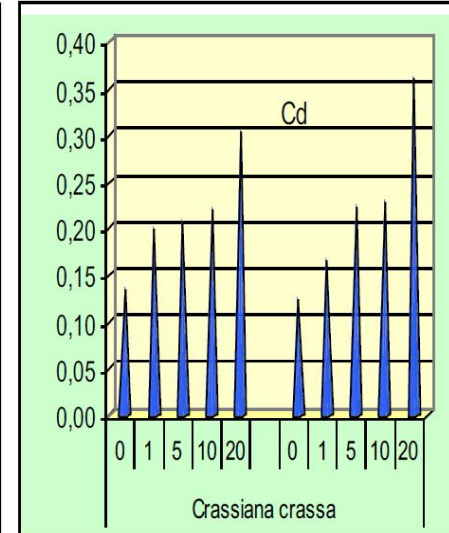
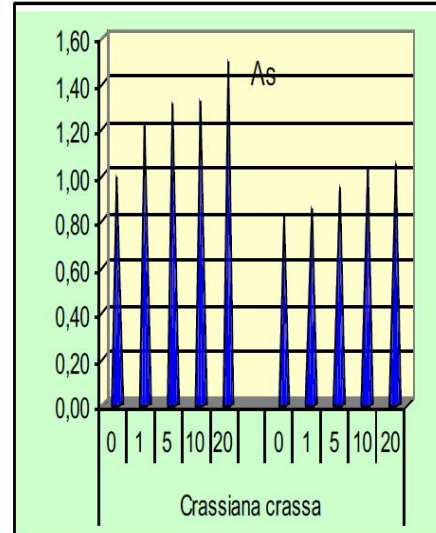
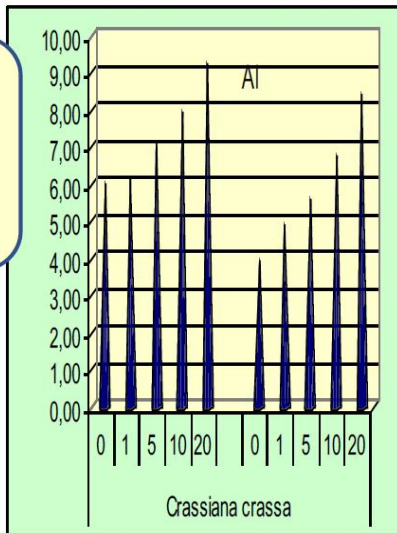


Dependența acumulării metalelor în larvele *Ciprinus carpio* ($r=0,88-0,98$)

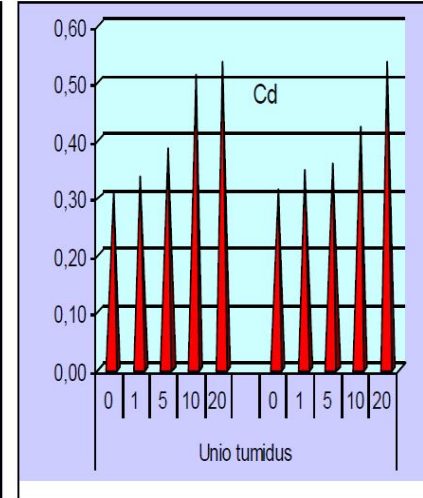
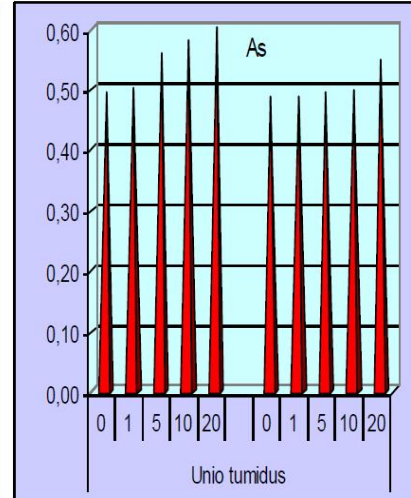
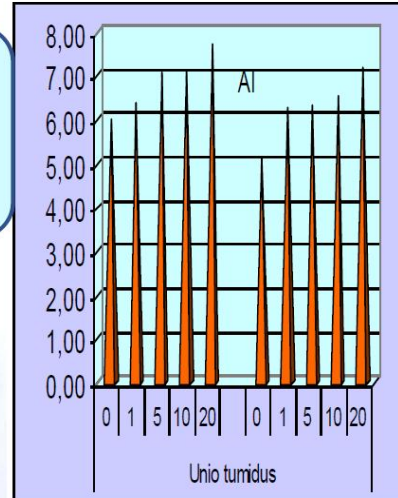
(modelări în condiții de producere).

Rezultate analiză metale grele

Crassiana crassa
 (s. *Unio crassus*)
 (Philipsson, 1788)



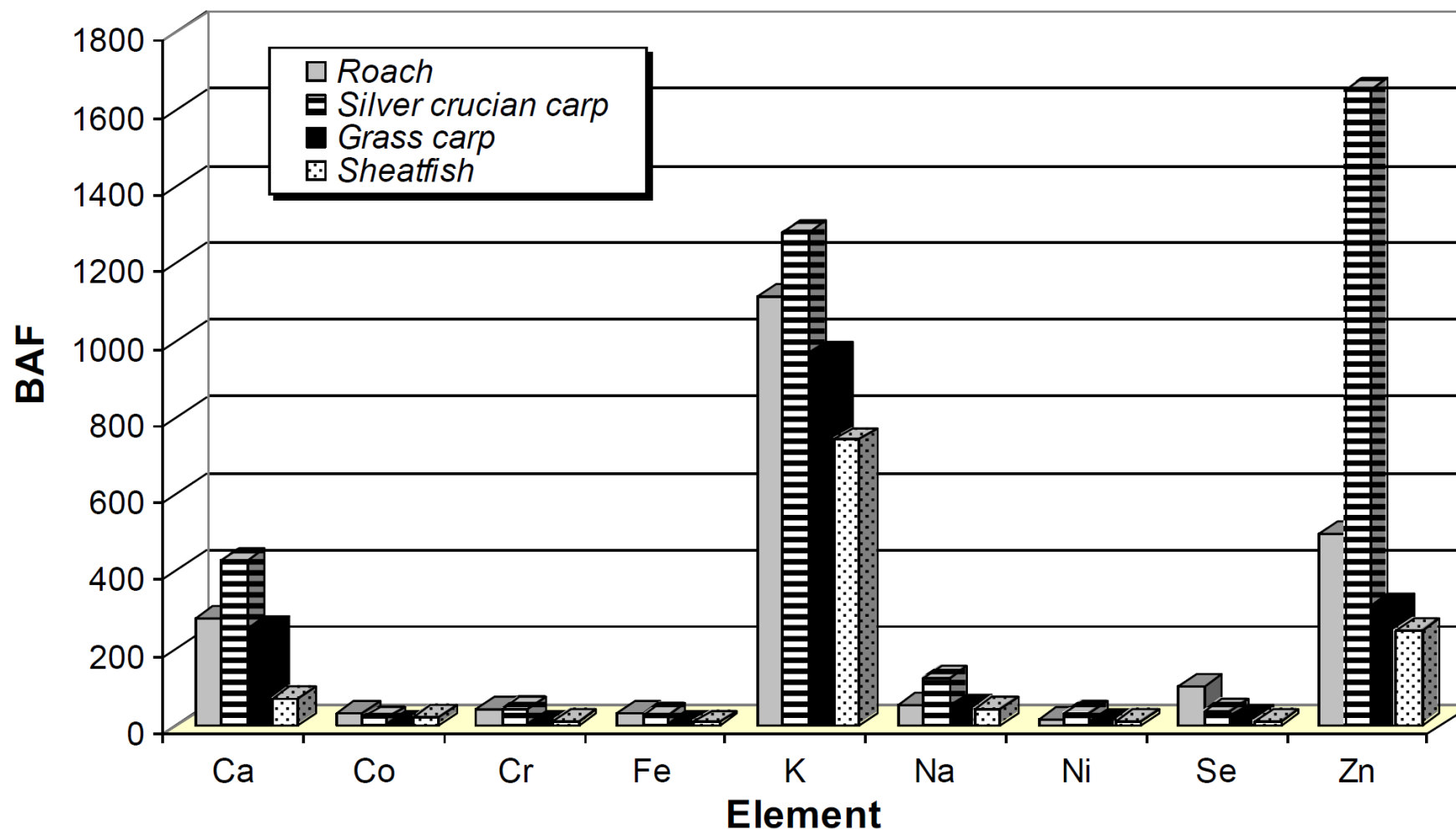
Unio tumidus
 (Philipsson, 1788)



Factori de bioacumulare (BAF) – pești din Dunăre

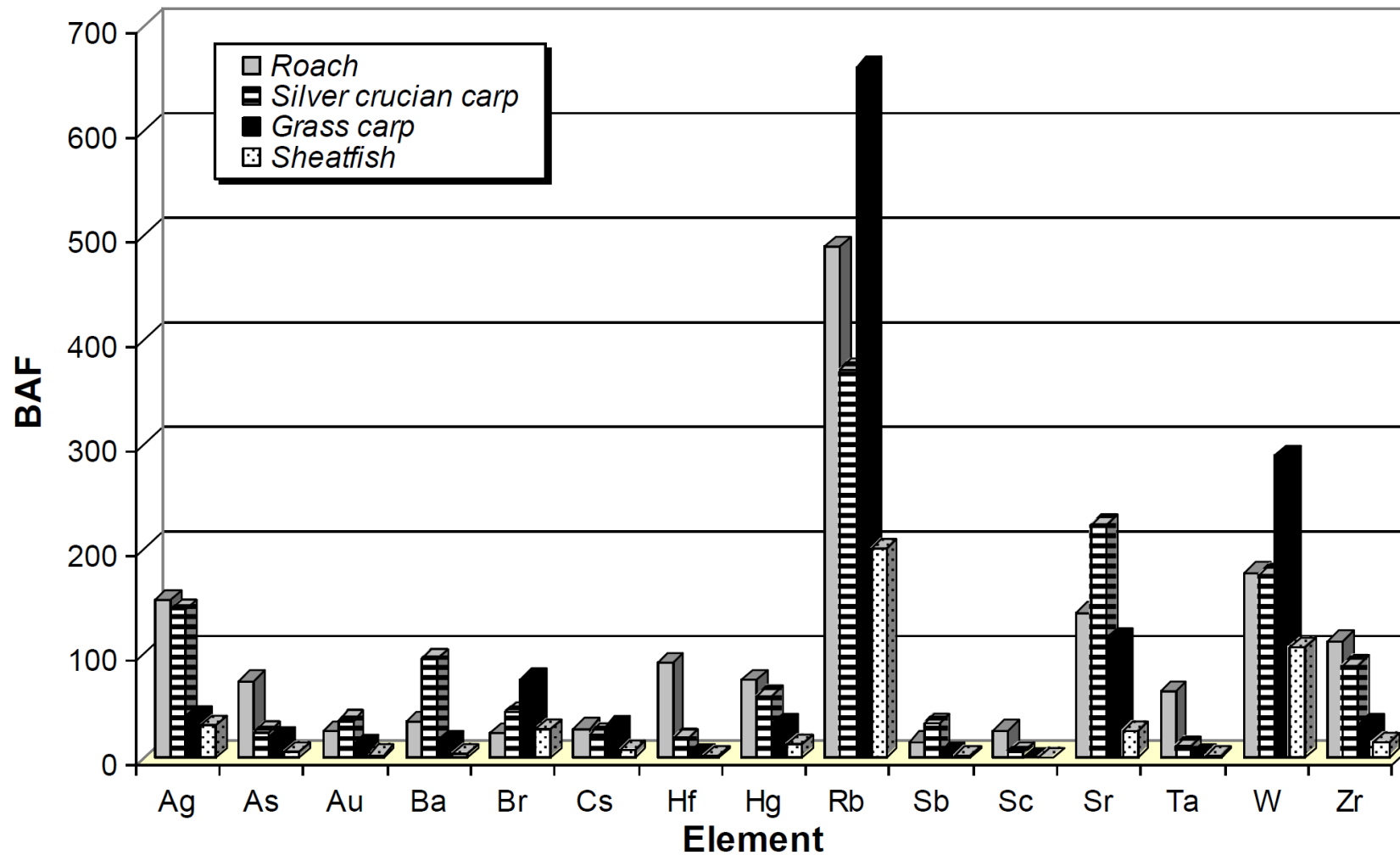
(Pantelica-Ene, 2012)

a) essential elements



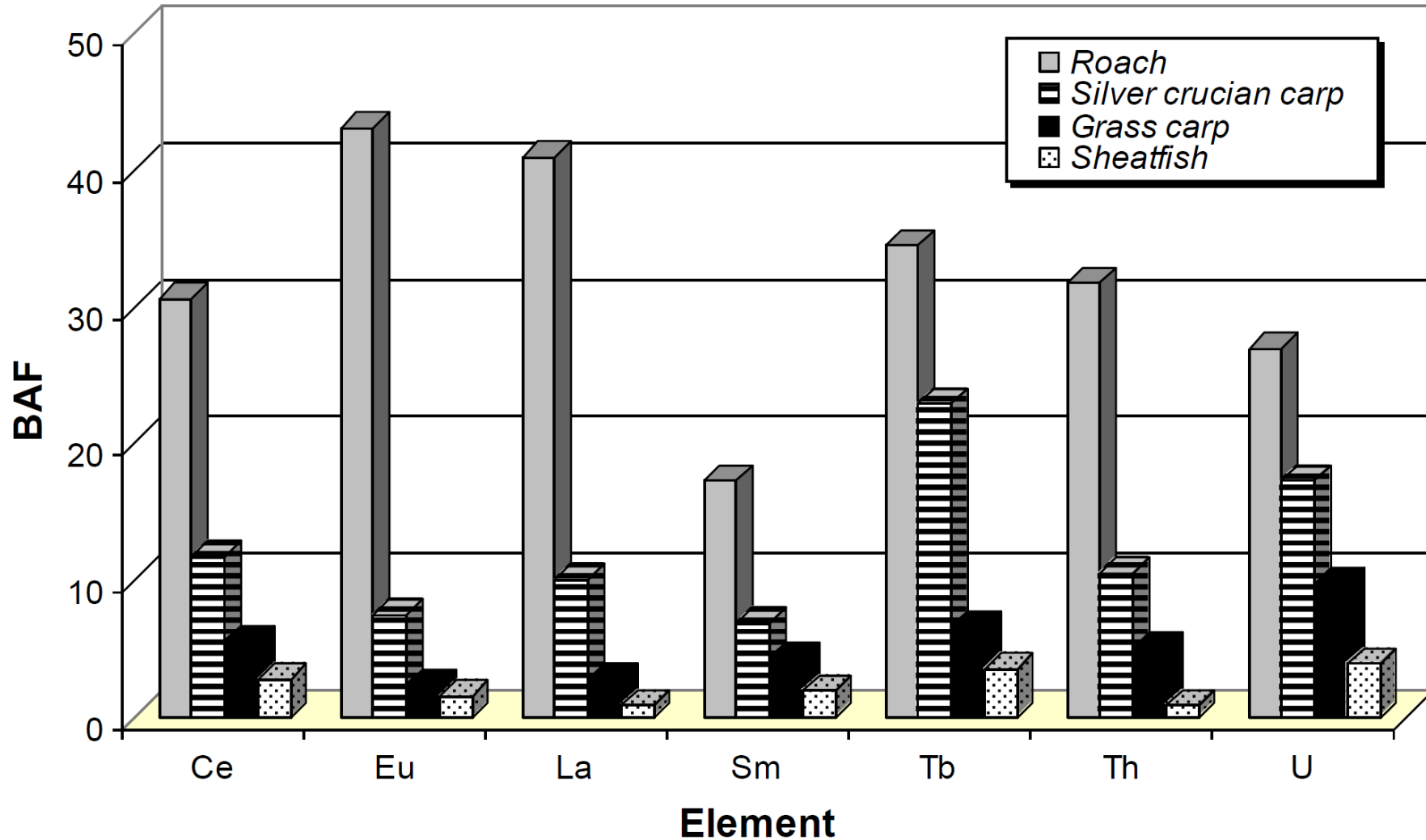
Factori de bioacumulare – pești din Dunăre

b) non-essential elements



Factori de bioacumulare – pești din Dunăre

c) lanthanoides and actinoides



Evaluarea potențialului de risc asupra sănătății umane în urma consumului de pește calculând aportul zilnic estimat (EDI)



În scopul evaluării potențialului de risc pentru sănătatea umană a peștelui testat se determină următorii coeficienți - aportul zilnic estimat (EDI), coeficienții de hazard-țintă (THQ), și raportul de risc cancerigen (R). THQ <1 indică faptul că expunerea zilnică nu provoacă efecte dăunătoare asupra sănătății umane

$$EDI = \frac{C \times W_F}{W_{AB}}$$

Formula utilizată pentru determinarea factorului de risc.

C= concentrația poluantului în mușchiul de pește ($\mu\text{g g}^{-1}$), W_F =consumul mediu zilnic de pește (în funcție de mărimea populației și consumul anual de produse acvatice - se presupune 75 g/zi de persoană), W_{AB} = greutatea corporală medie.

Evaluarea potențialului de risc asupra sănătății umane în urma consumului de pește pe baza factorilor de risc necancerigen (THQ) și cancerigen (R)

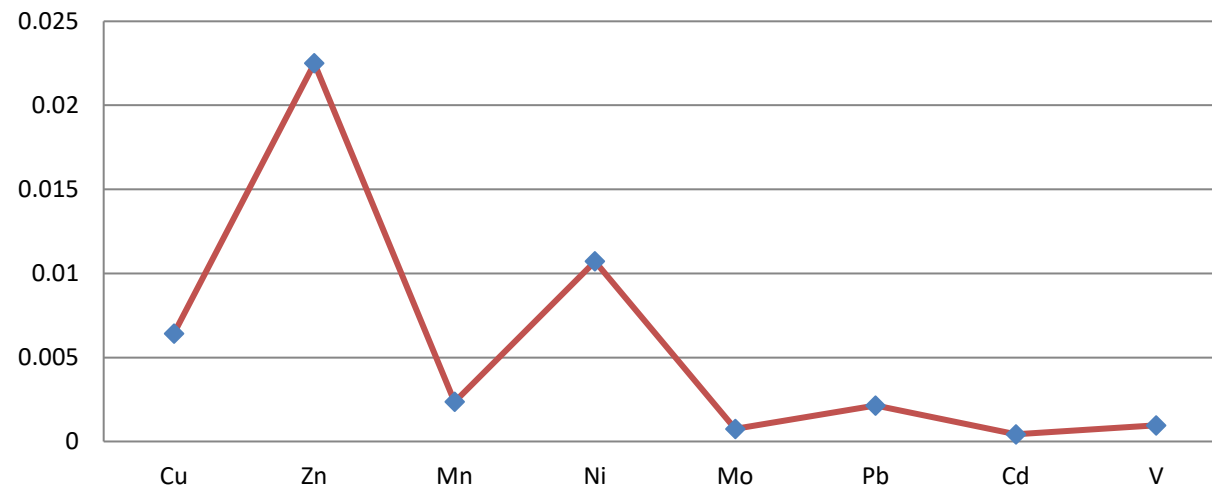


$$\text{THQ} = \frac{E_F \times E_D \times F_{\text{IR}} \times C}{R_{\text{FD}} \times W_{\text{AB}} \times T_A} \times 10^{-3}$$
$$R = \frac{E_F \times E_D \times F_{\text{IR}} \times \text{SF} \times C}{W_{\text{AB}} \times T_A} \times 10^{-3}$$

Formula utilizată pentru
determinarea
THQ și R.

E_F =frecvența de expunere (350 zile an⁻¹), E_D =durata expunerii (70 ani),
 F_{IR} = rata de ingestie alimentară (g persoană⁻¹ zi⁻¹), R_{FD} =doza de referință orală (mg kg⁻¹ zi⁻¹ (BW)), T_A =media timpului de expunere (365 zile an⁻¹ x timpul vieții, 70 ani), SF=factorul de pantă a cancerului oral (mg kg⁻¹ zi⁻¹)⁻¹.

Factorul de risc



Factorul de risc în urma consumului de pește din specia *Rutilus rutilus heckeli* (oceană), calculat pe baza rezultatelor proiectului (EDI_{rp})

Factorul de risc maxim obținut în urma studiilor proiectului, comparat cu valorile maxime admisibile, **EDI_{max}**

	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Mo</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>	<i>V</i>
EDI _{max}	0,40	0	-	1,4	0,036	0,26	0,16	1,87	-	-
EDI_{rp}	-	0,0004	0,00075	0,0064	-	0,0107	0,0021	0,0225	0,0023	0,0009



Concluzii

- Metalele în cantități infime sunt necesare pentru organismele vii dar, în cazul concentrațiilor ridicate, ele pot provoca tulburări de echilibru, modificări morfo-fiziologice, boli endemice și chiar intoxicații; uneori pot fi și consecințe letale.
- Pentru evaluarea nivelului metalelor *la nivel de urmă* în țesuturi de **pești** sau **fructe de mare** se pot aplica tehnici analitice avansate, cum ar fi ICP-MS, ICP-AES, AAS.
- Concentrațiile metalelor determinate în *mușchi și piele* (țesuturi comestibile) nu depășesc limitele admise recomandate de WHO/FAO.
- Pe baza datelor obținute s-a determinat factorul de risc asupra sănătății umane pentru elementele chimice analizate în mușchiul de pește.

Bibliografie selectivă



- Articole elaborate în cadrul proiectului, vizibile pe **Platforma IT**
- Bulat D., Bulat D., Toderăș I., Usatîi M., Zubcov E., Ungureanu L., 2014, *Biodiversitatea, bioinvazia și bioindicația în studiul faunei piscicole din Republica Moldova*, *Monografie*, Chișinău,, pag.23-26,131-186,243-245,355-400.
- Bulat Dumitru, Ihtiofauna Republicii Moldova: amenințări, tendințe și recomandări de reabilitare, Academiei de Științe a Moldovei, Inst. de Zoologie al Acad. de Științe a Moldovei, 2017.
- CF/5 INF/1, martie 2011, CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, JOINT FAO/WHO FOOD STANDARDS PROGRAMME CODEX COMMITTEE ON CONTAMINANTS IN FOODS, WORKING DOCUMENT FOR INFORMATION AND USE IN DISCUSSIONS RELATED TO CONTAMINANTS AND TOXINS IN THE GSCTFF (Prepared by Japan and the Netherlands)
- Ene A., Popescu I.V., Stih C., Gheboianu A., Pantelică A., Petre C., 2010, PIXE analysis of multielemental samples, *Rom. Journ. Phys.*, Vol. 55, Nos. 7–8, P. 806–814.
- Ene A., Pantelică A., 2011, *Tehnici analitice și nucleare utilizate în monitorizarea mediului*, Galați, Editura Universității” Dunărea de Jos”.
- Ene A., Eugen Rusu, Silviu Măcuță, Carmen Gasparotti (editori), Proceedings of the International Conference Danube Black Sea 3E – Energy, Environment & Efficiency, Galati, 18-21 Septembrie 2013, *Analele Universitatii Dunarea de Jos Galati, Matematica, Fizica, Mecanica Teoretica*, FASC. II, AN V(XXXVI)2013, vol.2, 346 pag.
- Ene A., Condurache-Bota S., Praisler M., Gosav S., Paduraru N., Stoica Mandru A., Bogdevich O., 2015a, Instrumental Techniques for Environmental Investigations-Methodological Guide (Ene A.- editor), Iași, Editura Tehnopress.
- Ene A., O. Bogdevich, G.Bahrim, D.I. Moraru, C. Ungureanu (Ene A. - editor), 2015b, *Evaluarea poluării mediului în Euroregiunea Dunărea de Jos*, Ghid-brosura, Grafotek, 40 p.
- Ene A., 2015d, Aplicații ale tehnicilor analitice de înaltă sensibilitate în industrie și managementul poluării pentru caracterizarea compoziției chimice la nivel de urmă a probelor complexe, Teză de abilitare, Galați, Seria AI 4 .Nr.1.
- Ene A., Yuriy Denga, Oleg Bogdevich, Elena Zubcov (editori), 2015e, Atlas of Maps, Ed. Tehnopress, Iasi, ISBN 978-606-687-235-5, 40 p.
- Ene A., 2018, Raport de sustenabilitate 2016-2017, Proiect MIS ETC code 1676 “Cross-border interdisciplinary cooperation for the prevention of natural disasters and mitigation of environmental pollution in Lower Danube Euroregion” , Joint Operational Programme Romania-Ukraine-Republic of Moldova.
- Jovičić K., Nikolić D. M., Višnjić-Jeftić Ž., Đikanović V., Skorić S., Stefanović S.M., Lenhardt M., Hegediš A., Krpo-Ćetković J., Jarić I., 2015, Mapping differential elemental accumulation in fish tissues: assessment of metal and trace element concentrations in wels catfish (*Silurus glanis*) from the Danube River by ICP-MS, *Environ Sci Pollut Res* ,Vol.22, 3820–3827.

Bibliografie selectivă



- Legea apelor nr.107/1996 modificata si completata prin Legea nr.310/2004, Legea nr.112/2006 si O.U.G. nr.12/2007 pentru modificarea si completarea unor acte normative care transpun acquis-ul comunitar in domeniul protectiei mediului , aprobata prin Legea nr.161/2007
- Li Li , Binghui Zheng, Lusan Liu, 2010, Biomonitoring and Bioindicators used for River Ecosystems: Definitions, Approaches and Trends, *Procedia Enviromental Sciences* , Vol. II, pagina 1510-1524.
- Lili Cui, Jing Ge, Yindi Zhu, Yuyi Yang, Jun Wang, 2015, Concentrations, bioaccumulation, and human health risk assessment of organochlorine pesticides and heavy metals in edible fish from Wuhan, China, *Environ Sci Pollut Res* (2015) 22:15866–15879
- Pantelică A., Ene A., Georgescu I.I., 2012, Instrumental neutron activation analysis of some fish species from Danube River in Romania, *Microchemical Journal*, Vol.103, pag.142-147.
- Toderas I., Zubcov E., Bilețchi L., 2015, *Monitoringul calității apei și evaluarea stării ecologice a ecosistemelor acvatice. Îndrumător metodic/ Acad. de Științe a Moldovei, Inst. de Zoologie, Univ. Acad. de Științe a Moldovei. – Chișinău : S. n., 2015* (Tipogr. „Elan Poligraf”).
- Toderas I., Zubcov E., Bilețchi L., Șalaru V., *Hydrochemical and hidrobiological sampling guidance, Chișinău :S.n., 2015* (Tipogr. „Elan Poligraf”).
- USEPA (2000) Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fish advisories. Volume 1: Fish Sampling and analysis, third edition, <https://www.epa.gov/fish-tech/guidance-assessing-chemical-contaminant-data-use-fish-advisories-documents>.
- Vinodhini R., Narayanan M., 2008, Bioaccumulation of heavy metals in organs of fresh water fish *Cyprinus carpio* (Common carp), *Environ. Sci. Tech*, Vol.5, 179-182.
- Zubcov E., Ungureanu L., Toderas I., Bilețchi L., Bagrin N., 2011, *Hydrobiocenosis State of the Prut River in the Sculeni–Giurgulesti Sector*, Chișinău..pag.133-169.
- Zubcov E., Zubcov N., Ene A., Bilețchi L., 2012, Assessment of copper and zinc levels in fish from freshwater ecosystems of Moldova, *Springer, Environ Sci Pollut Res* (2012) 19:2238–2247
- Zubcova E., Bilețchi L., Zubcov N., Bagrin N., 2015, *Cooperarea Transfrontaliera: Evaluarea Migratiei Metalelor si Determinarea Tolerantei Ecosistemelor Acvatice, Akademos*, pag.67-72.
- Зубкова Н., 2011, *Закономерности накопления и роль микроэлементов в онтогенезе рыб, Chișinău, I.E.P. Stiinta*.



Project funded by
EUROPEAN UNION



Common borders. Common solutions.



Prof.dr.habil. Antoaneta Ene
Email: aene@ugal.ro

Interdisciplinary international network for disaster prevention and mitigation of environmental pollution in Lower Danube Euroregion

Centrul de cercetare internațional INPOLDE

Laboratoare din rețeaua interdisciplinară internațională RO-UA-MD creată în cadrul proiectului european MIS ETC 1676

INPOLDE



Director centru:
Prof. dr. habil. Antoaneta ENE
Facultatea de Științe și Mediu
Universitatea Dunărea de Jos din Galați
Email: aene@ugal.ro