

CONTAMINAZIONE DA METALLI PESANTI NEL PESCATO DEL MAR LIGURE

HEAVY METALS CONTAMINATION IN FISH OF THE LIGURIAN SEA

Giorgi I., Abete M.C., Squadrone S., Tarasco R., Arsieni P., Pellegrino M., Leogrande M., Prearo M.
Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Piemonte, Liguria e Valle d'Aosta, Torino

SUMMARY

Aim of this investigation was to evaluate heavy metals contamination (mercury, cadmium and lead) in fish and shellfish from Ligurian Sea. 58 muscle samples (45 fish and 13 shellfish) were collected and analyzed. 20 samples exceeded the maximum residue limits (MRLs) set by regulation for mercury (16 fish and 4 shellfish samples), while only one fish sample was not consistent with the MRL for lead. Therefore, 35,8% of Ligurian fishing turned out to be not adequate and potentially harmful for consumers. In order to estimate the real risk for human health it is necessary to enforce this study, correlating the results with fish species and with the effective fish consumption.

Key words

Heavy metals contamination, Fish and shellfish muscle, Ligurian Sea

INTRODUZIONE

L'inquinamento delle acque marine è dovuto principalmente allo sviluppo delle attività antropiche che determinano l'immissione nell'ambiente acquatico, diretta o indiretta, di sostanze in grado di provocare effetti dannosi sugli organismi viventi e, di conseguenza, sulla salute dell'uomo. In particolare, esso dipende dai contaminanti trasportati in mare dai bacini idrografici interni, lungo i quali insistono numerose attività industriali, agro-zootecniche e fenomeni di urbanizzazione, mentre una quota significativa è dovuta all'immissione direttamente di scarichi urbani e industriali nelle acque costiere (1). I metalli pesanti, quali mercurio, cadmio e piombo possono destare preoccupazioni per il consumatore in virtù della loro capacità di bioaccumulare lungo la catena alimentare, fino a raggiungere nei pesci predatori come tonno e pesce spada, i

più elevati livelli di contaminazione (2).

Il mercurio è un metallo pesante la cui presenza nell'ambiente è sia di origine naturale che antropica. L'avvenuta industrializzazione durante il secolo scorso, ha notevolmente aumentato il rilascio di mercurio nell'ambiente (3). Negli ultimi decenni il suo utilizzo industriale è stato notevolmente ridotto, ma la sua presenza nell'ambiente tuttavia è stazionaria, a causa dell'elevata persistenza nei sedimenti marini (4). Il mercurio nell'ambiente marino, subisce la trasformazione in composti organici, come il metilmercurio, ad opera di microrganismi negli strati superficiali dei sedimenti. Il metilmercurio entra nella catena alimentare attraverso il plancton, per passare poi attraverso gli invertebrati e i pesci situati ai più bassi livelli della catena trofica, fino ai grandi predatori, dove si rinvencono le concentrazioni maggiori (3; 4). L'accumulo nei pesci è maggiore nel tessuto muscolare rispetto a quello adiposo

e circa il 90-99% del mercurio presente si trova sotto forma di metilmercurio, forma estremamente tossica del metallo (5).

Per quanto riguarda il cadmio, le principali fonti di contaminazione di origine antropica sono associate alle attività minerarie, alle industrie metallurgiche, all'uso di fertilizzanti prodotti con fosfati di origine minerale, alle industrie di vernici e smalti e alle industrie della galvanoplastica (6). I molluschi tendono ad accumulare il cadmio in quantità notevolmente superiori agli altri organismi; nell'ambiente acquatico il cadmio ivi presente viene trasferito dai sedimenti e si concentra specialmente nel fitoplancton, nelle macrofite e di conseguenza nei crostacei e nei molluschi. Nei pesci, i fattori di accumulo sono più bassi e il metallo si concentra principalmente nel rene e in altre porzioni non edibili per il consumatore, come branchie ed epatopancreas (7).

Il piombo è un metallo molto diffuso in natura; esso è rilasciato nell'atmosfera dalle industrie di smalti e vernici, durante i processi di fusione dell'acciaio, di combustione dei carburanti fossili, e, fino a non molto tempo fa risultava presente nella benzina per migliorarne le proprietà antidetonanti. Viene immesso nell'ambiente acquatico a seguito del dilavamento superficiale del suolo, anche se il contributo maggiore è attribuibile alle deposizioni atmosferiche (1).

I limiti di mercurio, cadmio e piombo negli organismi acquatici sono stabiliti dal Regolamento CE 1881/2006 (8).

Obiettivo principale di questo lavoro è stato di valutare il livello di contaminazione di mercurio, cadmio e piombo in pesci, crostacei e molluschi destinati al consumo umano, provenienti dal Mar Ligure; inoltre si è voluto prendere in considerazione le eventuali correlazioni tra le varie tipologie del pescato.

MATERIALI E METODI

Nel periodo da luglio 2007 a luglio 2008 sono pervenuti al Laboratorio Specialistico di Ittiopatologia dell'Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Piemonte, Liguria e Valle d'Aosta di Torino, campioni di varie specie di pesci, molluschi e crostacei, pescati nel Mar Ligure. Ogni campione ricevuto era costituito da uno o più soggetti della stessa specie, prelevati dalla stessa partita presente al mercato ittico o pescati nello stesso luogo e nello stesso giorno. Da ogni soggetto del campione veniva prelevata una porzione di muscolo, a costituire un unico pool ed inviato come singolo campione analitico al Laborato-

rio di Sicurezza Ambientale del medesimo Istituto, per le analisi chimiche. Nel corso del periodo suddetto, sono state prelevate porzioni di muscolo da un totale di 135 pesci e 36 molluschi/crostacei, da cui sono stati costituiti 58 pool analitici di tessuto muscolare.

La ricerca del mercurio è stata effettuata mediante l'analizzatore diretto di mercurio TDA-AAS (Thermal decomposition amalgamation and Atomic absorption spectrophotometry), mentre la determinazione analitica di cadmio e piombo è stata condotta mediante spettrofotometria ad assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica in forno di grafite e correzione del fondo mediante effetto Zeeman. I limiti di quantificazione dei metodi utilizzati, sono per il cadmio 0,01 mg/kg (ppm), per il piombo 0,04 mg/kg e per il mercurio 0,10 mg/kg.

I risultati sono stati suddivisi in base alla categoria di appartenenza dei soggetti campionati: pesci (45 campioni) e prodotti ittici (crostacei e molluschi) (13 campioni). La totalità dei campioni inoltre è stata suddivisa in 3 gruppi, in base alla posizione occupata dalla specie nella catena alimentare: nel Gruppo 1 (28 campioni) sono state inserite le specie che si trovano alla base della catena alimentare: crostacei, molluschi e pesci che si nutrono solo di alghe od onnivori; nel gruppo 2 (11 campioni) sono stati inseriti i pesci di piccole/medie dimensioni, che si cibano di crostacei, molluschi e piccoli pesci; nel Gruppo 3 (19 campioni) sono stati inserite le specie con spiccate attitudini predatorie. Infine si è operata un'ulteriore suddivisione dei campioni in altri due gruppi, in base all'habitat della specie di appartenenza: il gruppo A comprende le specie bentoniche (37 campioni) e il gruppo B riunisce le specie pelagiche (21 campioni).

RISULTATI

I valori analitici riscontrati per singolo campione sono riportati nelle tabelle 1 e 2.

Il valore medio di mercurio riscontrato nel pescato è stato 0,46 mg/kg (DS=0,47). Il valore massimo è stato 2,216 mg/kg in un campione di grongo. La contaminazione media rinvenuta nei 45 campioni di pesce è stata di 0,46 mg/kg (DS=0,51), quella riscontrata nei 13 campioni di molluschi e crostacei è stata di 0,47 mg/kg (DS=0,31).

Considerando la totalità dei campioni, in 20 di questi (34,5%) il mercurio superava i limiti di legge imposti dal Regolamento CE 1881/2006; in 25 campioni invece, il livello risultava inferiore ai limiti di legge, mentre in 13 casi, la quantità di mercurio era

inferiore al limite di quantificazione della metodica.

Per quanto riguarda i pesci, su 45 campioni esaminati, 13 presentavano livelli di mercurio non quantificabili, 16 rientravano nei limiti previsti dal Regolamento (15 inferiori a 0,5 mg/kg e 1 inferiore a 1 mg/kg) e 16 (35,5%) superavano i limiti consentiti. Tra questi ultimi, 5 campioni hanno presentato livelli superiori a 1 mg/Kg e in un solo caso concentrazioni superiori a 2 mg/kg.

Nei crostacei invece, 9 campioni rientravano nei limiti del Regolamento CE 1881/2006 e 4 (30,7%) superavano tali limiti. Analizzando i risultati in base alla posizione occupata dalla specie nella catena alimentare, si è potuto riscontrare che nel primo gruppo (Gruppo 1), la contaminazione media risultava di 0,31 mg/kg (DS=0,30), nel secondo (Gruppo 2) 0,33 mg/kg (DS=0,25), mentre nel terzo (Gruppo 3) 0,77 mg/kg (DS=0,60). Prendendo in considerazione invece la suddivisione tra specie bentoniche e pelagiche, il tenore medio di mercurio è risultato rispettivamente di 0,61 mg/kg (DS=0,52) e di 0,21 mg/kg (DS=0,18).

Il valore medio di cadmio riscontrato nel pescato è stato 0,04 mg/kg (DS=0,09), con valore massimo di 0,42 mg/kg in un campione di murice. Nessun campione ha superato i limiti previsti dal Regolamento CE 1881/2006. La contaminazione rinvenuta in tutti i 45 campioni di pesci è stata al di sotto del limite di quantificazione, mentre la concentrazione media nei crostacei è risultata pari a 0,15 mg/kg (DS=0,15).

Il valore medio di piombo riscontrato nel pescato è stato 0,10 mg/kg (DS=0,19). Il valore massimo rilevato di 1,48 mg/kg è relativo ad un campione di cepola. La contaminazione media nei campioni di pesce è risultata pari a 0,10 mg/kg (DS=0,21), mentre quella relativa ai molluschi/crostacei a 0,10 mg/kg (DS=0,03). Solo un campione ha superato i limiti previsti dal Regolamento vigente.

CONSIDERAZIONI E CONCLUSIONI

Il valore medio di mercurio riscontrato nel pescato è risultato molto vicino al limite previsto dal Regolamento CE 1881/2006. Non si osservano particolari differenze tra la contaminazione media di mercurio nei pesci e quella nei molluschi/crostacei. Nell'ambito dei pesci analizzati, 16 campioni (35,5%) hanno superato i limiti consentiti e tra questi, 4 campioni hanno presentato livelli superiori a 1 mg/kg (25%) e un solo campione (6,3%) valori superiori a 2 mg/kg: in tutti questi casi i pesci appartenevano a specie per cui è previsto un limite massimo di 0,5 mg/kg (3 campioni di *Conger conger*, 1 cam-

Tabella 1 – Tenori di metalli pesanti riscontrati nei campioni di pesci analizzati.

| Specie ittica | Hg mg/Kg | Cd mg/Kg | Pb mg/Kg |
|--|----------|----------|----------|
| Boga (<i>Boops boops</i>) | <0,100 | <0,01 | 0,03 |
| Cefalo (<i>Mugil cephalus</i>) | <0,100 | <0,01 | 0,05 |
| Grongo (<i>Conger conger</i>) | 1,615 | <0,01 | 0,05 |
| Occhiata (<i>Oblada melanura</i>) | <0,100 | <0,01 | 0,06 |
| Occhiata (<i>Oblada melanura</i>) | <0,100 | <0,01 | 0,04 |
| Sugarello (<i>Trachurus trachurus</i>) | 0,127 | <0,01 | 0,03 |
| Scorfano di fondale (<i>Helicolenus dactylopterus</i>) | 1,232 | <0,01 | 0,06 |
| Cefalo (<i>Mugil cephalus</i>) | <0,100 | <0,01 | <0,04 |
| Lanzardo (<i>Scomber japonicus</i>) | 0,478 | <0,01 | 0,03 |
| Tanuta (<i>Spondyliosoma cantharus</i>) | <0,100 | <0,01 | 0,03 |
| Pesce prete (<i>Uranoscopus scaber</i>) | 1,411 | <0,01 | 0,03 |
| Pesce sciabola | 0,263 | <0,01 | 0,04 |
| Sarago fasciato (<i>Diplodus vulgaris</i>) | 0,111 | <0,01 | 0,1 |
| Sugarello (<i>Trachurus trachurus</i>) | 0,141 | <0,01 | 0,03 |
| Grongo (<i>Conger conger</i>) | 0,742 | <0,01 | 0,07 |
| Tracina (<i>Trachinus radiatus</i>) | 0,759 | <0,01 | 0,08 |
| Pagello (<i>Pagellus erythrinus</i>) | 0,404 | <0,01 | 0,1 |
| Pagello (<i>Pagellus erythrinus</i>) | 0,595 | <0,01 | 0,11 |
| Sciarrano (<i>Serranus scriba</i>) | 0,578 | <0,01 | 0,05 |
| Sugarello (<i>Trachurus trachurus</i>) | 0,165 | <0,01 | 0,05 |
| Grongo (<i>Conger conger</i>) | 0,163 | <0,01 | 0,16 |
| Torpedine (<i>Torpedo marmorata</i>) | 0,718 | <0,01 | 0,07 |
| Sarago sparaglione (<i>Saragus annularis</i>) | 0,643 | <0,01 | 0,08 |

pione ciascuno di *Helicolenus dactylopterus* e *Uranoscopus scaber*). Per quanto riguarda invece la categoria dei molluschi/crostacei, il 31% dei campioni hanno superato i limiti previsti, tra cui un solo campione (*Natica ebraea*) ha oltrepassato il tenore di 1 mg/kg.

Analizzando i risultati in base alla posizione della specie nella catena alimentare, i valori delle medie risultano crescenti dal gruppo 1 al gruppo 3. Si evidenzia un lieve aumento tra la media del gruppo 1 e quella del gruppo 2, mentre nel gruppo 3 il valore risulta quasi il doppio rispetto al precedente. Tale incremento può essere imputato al fenomeno del bioaccumulo del mercurio negli organismi acquatici (processo attraverso cui sostanze tossiche

Tabella 1

| Specie ittica | Hg mg/Kg | Cd mg/Kg | Pb mg/Kg |
|--|----------|----------|----------|
| Pesce prete (<i>Uranoscopus scaber</i>) | 0,622 | <0,01 | 0,10 |
| Cepola (<i>Cepola rubescens</i>) | <0,100 | <0,01 | 1,48 |
| Nasello (<i>Merluccius merluccius</i>) | 0,211 | <0,01 | 0,11 |
| Gallinella (<i>Trigla lucerna</i>) | <0,100 | <0,01 | 0,06 |
| Cefalo (<i>Mugil cephalus</i>) | <0,100 | <0,01 | 0,08 |
| Pagello (<i>Pagellus erythrinus</i>) | 0,312 | <0,01 | 0,05 |
| Grongo (<i>Conger conger</i>) | 1,612 | <0,01 | 0,09 |
| Tordo fischiato (<i>Labrus mixtus</i>) | 0,123 | <0,01 | 0,07 |
| Pesce balestra (<i>Balistoides viridescens</i>) | 0,211 | <0,01 | 0,14 |
| Sugarello (<i>Trachurus trachurus</i>) | 0,316 | <0,01 | 0,10 |
| Zanchetta (<i>Arnoglossus laterna</i>) | 1,069 | <0,01 | 0,10 |
| Cepola (<i>Cepola rubescens</i>) | <0,100 | <0,01 | 0,08 |
| Ghiozzetto nero (<i>Gobius niger</i>) | <0,100 | <0,01 | 0,10 |
| Cefalo (<i>Mugil cephalus</i>) | <0,100 | <0,01 | <0,04 |
| Boga (<i>Boops boops</i>) | 0,207 | <0,01 | 0,09 |
| Nasello (<i>Merluccius merluccius</i>) | 0,533 | <0,01 | 0,09 |
| Grongo (<i>Conger conger</i>) | 2,216 | <0,01 | <0,04 |
| Triglia di fango (<i>Mullus barbatus</i>) | 0,787 | <0,01 | <0,04 |
| Tracina (<i>Trachinus radiatus</i>) | 0,535 | <0,01 | <0,04 |
| Potassolo (<i>Micromesistius putassou</i>) | 0,409 | <0,01 | <0,04 |
| Scorfano di fondale (<i>Helicolenus dactylopterus</i>) | 0,949 | <0,01 | <0,04 |
| Cefalo (<i>Mugil cephalus</i>) | <0,100 | <0,01 | 0,05 |

persistenti si accumulano all'interno di un organismo, in concentrazioni crescenti man mano che si sale di livello trofico nella catena alimentare).

Prendendo in considerazione la differenziazione tra specie bentoniche e pelagiche, il tenore medio di mercurio riscontrato negli organismi bentonici è risultato circa tre volte quello dei pesci pelagici. La contaminazione incrementa anche attraverso il prolungato contatto di un organismo con i fondali marini, dove il mercurio si deposita prima di essere trasformato in metilmercurio. Tale ipotesi può trovare una parziale conferma nel fatto che i pesci appartenenti alle specie in cui sono stati riscontrati i livelli più alti di mercurio (grongo, scorfano di fondale e

Tabella 2 – Tenori di metalli pesanti riscontrati nei campioni di crostacei/molluschi analizzati.

| Specie ittica | Hg mg/Kg | Cd mg/Kg | Pb mg/Kg |
|--|----------|----------|----------|
| Cicala di mare (<i>Scyllarus arctus</i>) | 0,373 | 0,35 | 0,08 |
| Polpo muschiato (<i>Eledone moschata</i>) | 0,281 | 0,01 | 0,08 |
| Ragno di mare (<i>Pantoda</i>) | 0,339 | 0,06 | 0,08 |
| Murice (<i>Murex brandaris</i>) | 0,229 | 0,42 | 0,11 |
| Gambero rosso (<i>Aristeus antennatus</i>) | 0,685 | 0,06 | 0,1 |
| Cicala di mare (<i>Scyllarus arctus</i>) | 0,269 | 0,39 | 0,09 |
| Gambero bianco (<i>Parapenaeus longirostris</i>) | 0,319 | 0,02 | 0,08 |
| Scampo (<i>Nephrops norvegicus</i>) | 0,312 | 0,11 | 0,13 |
| Natica (<i>Natica hebraea</i>) | 1,379 | 0,06 | 0,2 |
| Scampo (<i>Nephrops norvegicus</i>) | 0,576 | 0,11 | 0,09 |
| Gambero bianco (<i>Parapenaeus longirostris</i>) | 0,457 | 0,03 | 0,11 |
| Cicala di mare (<i>Scyllarus arctus</i>) | 0,239 | 0,3 | 0,1 |
| Gambero bianco (<i>Parapenaeus longirostris</i>) | 0,601 | 0,01 | 0,11 |

pesce prete), oltre ad essere ad elevata attitudine predatoria, vivono in un habitat a stretto contatto con il fondale marino.

Tutti i valori di cadmio riscontrati risultano essere al di sotto dei limiti previsti. Nei crostacei, come già evidenziato dalla bibliografia (7), le concentrazioni riscontrate sono risultate maggiori rispetto a quelle dei pesci (tutti i valori al di sotto del limite di quantificazione del metodo); per tale evidenza la normativa prevede tenori massimi consentiti diversi nelle due tipologie di prodotti della pesca.

La contaminazione da piombo, rispetto a quella da cadmio, si rivela più estesa e maggiormente distribuita, anche se in un solo caso tale contaminazione ha superato i limiti previsti dal Regolamento CE 1881/2006 (un campione di cepola).

I prodotti ittici costituiscono una componente fondamentale nell'alimentazione degli italiani, rappresentando una rilevante fonte di proteine nobili, acidi grassi polinsaturi e micronutrienti; tuttavia l'uomo, attraverso tale consumo, risulta esposto a diversi contaminanti, in relazione alla qualità dell'ambiente da cui essi provengono (1).

Dai dati ottenuti in questo studio risulta che una componente numericamente elevata dei campioni

analizzati del pescato nel Mar Ligure (35,8%) supera i livelli mercuriali limitati dal regolamento, con un possibile rischio che in una certa percentuale della popolazione possa venire superato il PTWI stabilito per tale metallo (5 µg/kg p.c. di cui non più di 1,6 µg/kg p.c. per il metilmercurio)(9). Il mercurio inorganico ha prevalentemente azione nefrotossica (necrosi dell'epitelio tubulare) e irritante a carico delle mucose (gastro-enterica, oculare, respiratoria). I composti organici esercitano principalmente azione a carico del sistema nervoso centrale (neuroni cerebrali e cerebellari), causando alterazioni a carico della barriera ematoencefalica (lesioni vascolari); inoltre possono passare la barriera placentare e causare quindi lesioni nervose anche al feto. Le persone che maggiormente possono risentire dell'effetto tossico di questa contaminazione sono quelle che fanno parte delle categorie considerate a maggior rischio, quali le persone anziane o i bambini, le donne in gravidanza, soprattutto in quella fascia di popolazione in cui il consumo di prodotti ittici è elevato, come ad esempio in quelle residenti sulla costa.

Prendendo in considerazione gli altri metalli oggetto di studio, i risultati ottenuti non evidenziano reali problemi di accumulo nella catena alimentare, per quanto riguarda il pescato del mar Ligure, tali da destare preoccupazione per la salute del consumatore.

I dati ottenuti risultano essere comunque insufficienti per poter stabilire se la contaminazione riscontrata possa essere considerata pericolosa. Per far ciò il monitoraggio dovrà proseguire, cercando di stratificare più dettagliatamente i risultati ottenuti in base alle specie ittiche e al loro effettivo consumo nella popolazione residente. In tal modo, avendo una numerosità campionaria articolata lungo il periodo dell'anno, si potrà valutare un'effettiva analisi del rischio per tale problematica.

Pertanto questo studio preliminare dovrà essere implementato per ottenere risultati maggiormente spendibili su diversi fronti: nella verifica dell'effettivo rischio che si incorre alimentandosi con pesce contaminato; nella valutazione della congruità dei campionamenti attualmente previsti dai piani di sorveglianza e monitoraggio; nella valutazione di eventuali modifiche all'elenco delle specie considerate a maggior contaminazione.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Severino L., Russo R. (2007). La contaminazione da metalli pesanti nei prodotti della pesca. *Il Pesce*, 3: 97-101.
- 2) Storelli M.M., Giacomini-Stuffler R., Storelli A., Marcotrigiano G. O. (2005). Accumulation of mercury, cadmium, lead and arsenic in swordfish and bluefin tuna from Mediterranean Sea: a comparison study. *Marine Pollution Bull.*, 50: 993-1018.
- 3) Mason R.P., Morel F.M.M., Fitzgerald W.F. (1994). The biogeochemical cycling of element mercury: anthropogenic influences. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 58, 15:3191-3198.
- 4) Covelli S., Acquavita A., Piani R., Predonzani S., De Vitor C. (2009) Recent contamination of mercury in an estuarine environment (Marano lagoon, Northern Adriatic, Italy). *Estuarine, Coastal Shelf Science*, 82: 273-284.
- 5) Ferrara F., Funari E. (2004). Rischio chimico associato alla qualità dell'acqua del Mar Adriatico. Rapporto finale delle attività finanziate dal progetto MURST/CNR "Prisma 2". *Rapporti ISTISAN*, 04/4: 1-158.
- 6) Friberg L., Elinder C.G., Kjellstrom T. (1992). Cadmium, environmental aspects. Environmental health criteria. WHO Geneva, 134: 1-280.
- 7) Demirak A., Yilmaz F., Tuna A.L., Ozdemir N. (2006). Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey. *Chemosphere*, 63: 1451-1458.
- 8) Regolamento n. 1881/2006/CE (2006). Regolamento (CE) n. 1881/2006 della Commissione del 19 dicembre 2006 che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari. *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea*, L364: 5-24.
- 9) JECFA (2004) Evaluation of certain food additives and contaminants: sixty-first meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. *Geneva, World Health Organization (WHO Technical Report Series No. 922)*.