

# PRESENZA DI RADIONUCLIDI ED ELEMENTI IN TRACCIA IN MYTILUS GALLOPROVINCIALIS RACCOLTI E COMMERCIALIZZATI IN REGIONE CAMPANIA (ITALIA)

## *TRACE ELEMENTS AND RADIONUCLIDES IN MYTILUS GALLOPROVINCIALIS FROM CAMPANIA REGION (ITALY)*

Marrone R.<sup>1</sup>, Carosielli L.<sup>2</sup>, Chiaravalle A.E.<sup>2</sup>, Miedico O.<sup>2</sup>, Vollano L.<sup>1</sup>, Dellarotonda M.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze Zootecniche e Ispezione degli Alimenti – Sezione di Ispezione degli Alimenti – Università di Napoli “Federico II”, <sup>2</sup>IZS Puglia e Basilicata – Centro di Referenza Nazionale Radioattività – Foggia, <sup>3</sup>Dirigente Veterinario Settore Veterinario Regione Campania

### SUMMARY

Several trace element (As, Al, Cd, Cr, Cu, Pb, Sn, Zn) and gamma radionuclide (Bi-214, Cs-134, Cs-137, K-40, Pb-212, Pb-214, Th-234, Tl-208) contents were detected in *Mytilus galloprovincialis* samples. Analytical checks were carried out to assess hygienic status and marine pollution of sea areas in front of Naples and Salerno coasts. Trace elements values show that only two samples of mussels from legal breeding has exceeded the level of Pb (European Regulation 1661/99). Radionuclides values are low and similar according literature. In this study is confirmed the attitude of *Mytilus galloprovincialis* to behave as a good marine pollution indicator. Furthermore, the present investigation is a starting point to enhance safety and quality of this particular foodstuff and it's also a contribution in the risk assessment related to the consumption of this kind of products.

### KEYWORDS

*Mytilus galloprovincialis*, trace elements and radionuclides, marine pollution indicator.

### INTRODUZIONE

L'acquisizione di informazioni sui livelli di bioaccumulo in organismi acquatici di contaminanti organici persistenti di rilevanza sanitaria, per valutare l'esposizione alimentare dell'uomo. In particolare molto scarse sono le conoscenze sul possibile contenuto di radioattività naturale e di elementi in traccia degli alimenti e dei prodotti ittici specialmente, che potrebbero costituire una sorgente di "esposizione" della popolazione. La particolare conformazione geologica della regione Campania e la forte antropizzazione del territorio in particolare la presenza di industrie, che utilizzano minerali fosfatici per la produzione di acido fosforico e fertilizzanti, possono comportare elevate concentrazioni di radionuclidi naturali in prodotti della pesca, crostacei e molluschi. D'altra parte anche altri contaminati come i metalli pesanti possono

destare preoccupazioni per il consumatore in virtù della loro capacità di bioaccumulare e biomagnificare lungo la catena trofica (DI DOMENICO *et al.*, 2003). Considerando che l'uomo risulta esposto a tali metalli principalmente attraverso il consumo di prodotti ittici, risulta particolarmente importante verificare e/o contenere l'esposizione per l'uomo attraverso il controllo dei livelli di contaminazione dei prodotti della pesca (Regolamento CE n. 1881/2006). Alla luce della probabile contaminazione di ambienti marini, le indagini su alimenti come i molluschi bivalvi, che sono anche organismi marker di contaminazione ambientale, rivestono una notevole importanza. Scopo del presente lavoro è stato valutare la presenza di radionuclidi gamma emettitori (Bi-214, Cs-134, Cs-137, K-40, Pb-212, Pb-214, Th-234, Tl-208) e di diversi elementi in traccia (As, Cd, Al, Cr, Cu, Pb, Se, Zn) in mitili (*Mytilus galloprovincialis*)

provenienti da allevamenti riconosciuti, da punti vendita autorizzati e non, ubicati sul territorio della Regione Campania.

## MATERIALI E METODI

Da Luglio 2007 a Novembre 2009 sono stati effettuati campionamenti di *Mytilus Galloprovincialis* in 11 allevamenti localizzati nel Golfo di Napoli e di Salerno e 22 punti vendita autorizzati e non della Regione Campania. Per ogni allevamento sono state compilate delle schede con data ed ora del prelievo, nome dell'allevamento, zona, longitudine, latitudine e gradi della posizione dell'allevamento, tipo di vento, direzione del vento, corrente marina. Il campione analitico

era composto da un pool di mitili prelevati dalla porzione alta, media e bassa di ogni filare. Il suddetto campione è stato immediatamente trasportato in regime di refrigerazione presso il laboratorio di Chimica degli alimenti della Facoltà di Medicina Veterinaria. In laboratorio i mitili sono stati sgusciati e posti con il liquido intervalvare in contenitori a basso contenuto di metalli e conservati a -20°C. Ogni campione è stato conferito direttamente ai Laboratori dell'Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Puglia e della Basilicata, sede di Foggia, al fine di determinare il contenuto di elementi in traccia e di radionuclidi gamma-emettitori, artificiali e naturali, in essi presenti.

Tabella 1: Risultati relativi alla presenza di nuclidi radioattivi (espressi in Bq/Kg) in campioni di molluschi bivalvi

Campione	K-40	CS-134	CS-137	TL-208	Pb-212	Pb-214	Bi-214	Th-234
1	170	<0,49	<0,55	<0,82	<1,24	<1,59	5,2	45
2	<b>200</b>	<b>&lt;0,50</b>	<b>&lt;0,55</b>	<b>&lt;0,82</b>	<b>&lt;1,24</b>	<b>&lt;1,59</b>	<b>4,3</b>	<b>60</b>
3	<b>180</b>	<b>&lt;0,51</b>	<b>&lt;0,55</b>	<b>&lt;0,82</b>	<b>&lt;1,24</b>	<b>&lt;1,59</b>	<b>7</b>	<b>65</b>
4	280	<0,52	<0,55	<0,80	<1,24	<1,59	3,3	<11
5	270	<0,53	<0,55	<0,80	<1,24	<1,59	20	<11
6	260	<0,54	<0,55	1,6	8,7	37,8	8,7	<11
7	<b>210</b>	<b>&lt;0,55</b>	<b>&lt;0,55</b>	<b>&lt;0,80</b>	<b>&lt;1,24</b>	<b>7,3</b>	<b>6,5</b>	<b>90</b>
8	260	<0,56	<0,55	<0,80	<1,24	<1,59	<0,94	80
9	300	<0,57	<0,55	4	<1,24	<1,59	25	90
10	280	<0,58	<0,55	2,5	<1,24	19	35	42
11	260	<0,59	<0,55	1,9	4,2	4,5	<0,94	56
12	<b>660</b>	<b>&lt;0,60</b>	<b>&lt;0,55</b>	<b>&lt;0,82</b>	<b>&lt;1,24</b>	<b>38</b>	<b>27</b>	<b>170</b>
13	<b>340</b>	<b>&lt;0,61</b>	<b>&lt;0,55</b>	<b>&lt;0,82</b>	<b>&lt;1,24</b>	<b>11</b>	<b>37</b>	<b>42</b>
14	<b>300</b>	<b>&lt;0,62</b>	<b>&lt;0,55</b>	<b>1,5</b>	<b>&lt;1,24</b>	<b>4,6</b>	<b>33</b>	<b>25</b>
15	<b>70</b>	<b>&lt;0,63</b>	<b>&lt;0,55</b>	<b>&lt;0,82</b>	<b>&lt;1,24</b>	<b>1,5</b>	<b>4,7</b>	<b>9</b>
16	208	<0,64	<0,55	1,3	<1,24	4,5	25	30
17	<b>20</b>	<b>&lt;0,65</b>	<b>&lt;0,55</b>	<b>&lt;0,82</b>	<b>&lt;1,24</b>	<b>5,6</b>	<b>22</b>	<b>47</b>
18	160	<0,60	<0,85	<1,5	<1,2	2,28	<3,8	34,6
19	213	<0,60	<0,85	<1,5	<1,2	<0,8	<3,8	54,65
20	283	<0,60	<0,85	<1,5	<1,2	2,43	<3,8	<30
21	309	<0,60	<0,85	<1,5	<1,2	4,54	20,60	<30
22	256	<0,60	<0,85	<1,5	<1,2	7,29	29,62	71,03
23	347	<0,60	<0,85	<1,5	<1,2	4,90	<3,8	<30
24	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
25	187	<0,60	<0,85	<1,5	<1,2	<0,8	<3,8	<30
26	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
27	169	<0,60	<0,85	<1,5	<1,2	<0,8	<3,8	<30
28	576	<0,60	<0,85	<1,5	<1,2	<0,8	39,19	<30
29	275	<0,60	<0,85	<1,5	<1,2	3,81	<3,8	64,31
30	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
31	<b>344</b>	<b>&lt;0,60</b>	<b>&lt;0,85</b>	<b>&lt;1,5</b>	<b>&lt;1,2</b>	<b>3,18</b>	<b>&lt;3,8</b>	<b>65,76</b>
32	<b>348</b>	<b>&lt;0,60</b>	<b>&lt;0,85</b>	<b>&lt;1,5</b>	<b>&lt;1,2</b>	<b>&lt;0,8</b>	<b>&lt;3,8</b>	<b>60,85</b>
33	<b>126</b>	<b>&lt;0,60</b>	<b>&lt;0,85</b>	<b>&lt;1,5</b>	<b>&lt;1,2</b>	<b>&lt;0,8</b>	<b>&lt;3,8</b>	<b>&lt;30</b>

(in grassetto i campioni provenienti da allevamenti).

La determinazione dei metalli pesanti e degli elementi in traccia è stata effettuata con la tecnica ICP-MS quella dei radionuclidi con spettrometria gamma diretta. Per ogni campione è stata effettuata l'analisi in doppio ed il risultato è stato corretto per l'opportuno fattore ricavato sperimentalmente mediante l'utilizzo di un Materiale di Riferimento Certificato.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

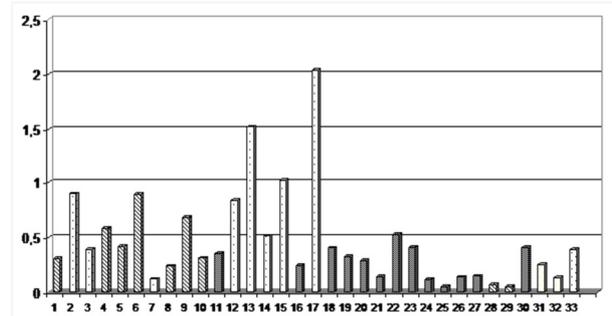
I risultati relativi alla presenza di nuclidi radioattivi (espressi in Bq/Kg) sono riportati nella tabella 1. Da essa si evince che i nuclidi maggiormente significativi hanno presentato le seguenti oscillazioni: Bi-214 (< 0.94 - 37 Bq/Kg); Cs-134 (< 0.49 - <0.65 Bq/Kg), Cs-137 (< 0.55 Bq/Kg), K-40 (20 - 660 Bq/Kg), Pb-212 (< 1.24 - 8.7 Bq/Kg), Pb-214 (< 1.59 - 38 Bq/Kg), Th-234 (< 11 - 170 Bq/Kg), Tl-208 (< 0.80 - 4 Bq/Kg).

Tali risultati mostrano che ad eccezione di alcuni campioni nei quali si è registrato un contenuto elevato di Pb-212, Pb-214 e Tl-208 i valori ottenuti risultano dello stesso ordine di grandezza di quelli riportati da altri autori anche se relativi ad altri organismi e prodotti ittici e mai superiori ai livelli previsti dal Regolamento Comunitario 1661/99.

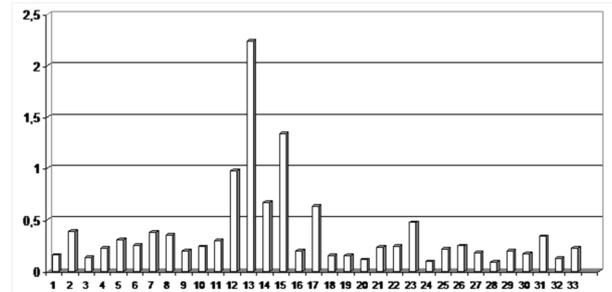
I risultati relativi alla presenza di elementi in tracce, mostrano il superamento dei livelli di Pb previsti dal Reg. CE 1881/2006, che fissa per i molluschi bivalvi un tenore massimo espresso in mg/Kg di peso fresco di 1,5 per il Pb e in due campioni di mitili provenienti da allevamenti riconosciuti (grafico 1). Anche le concentrazioni di Cr nei molluschi provenienti dai medesimi allevamenti risultano elevate (grafico 2). Tuttavia il summenzionato regolamento non ne stabilisce limiti nei molluschi ed in nessun altro prodotto alimentare. La localizzazione geografica degli allevamenti lascerebbe supporre che questa contaminazione potrebbe dipendere dalla vicinanza del sito di campionamento con aree contaminate, in particolare dalla presenza di sedimenti contaminati e di materiali oggetto di discarica. Nelle aree dove sono stati ritrovati i valori più elevati sono infatti presenti industrie che utilizzano il Pb ed il Cr nei loro processi produttivi. E' importante sottolineare che ad eccezione di questi allevamenti nel nostro studio i livelli medi osservati sono comunque sovrapponibili o anche inferiori a quelli evidenziati, sempre in *Mytilus galloprovincialis*, in altri areali marini non contaminati del Mar Mediterraneo (V.-A. Catsiki, H. Florou / J. Environ. Radioactivity 86 (2006).

In particolare il Cd e l'Hg hanno mostrato livelli sempre inferiori al limite di 1 ppm per il Cd, limite specifico per i molluschi bivalvi e di 0,5 ppm per il Hg stabilito tuttavia solo per alcune specie di pesci dal Regolamento 1881/06.

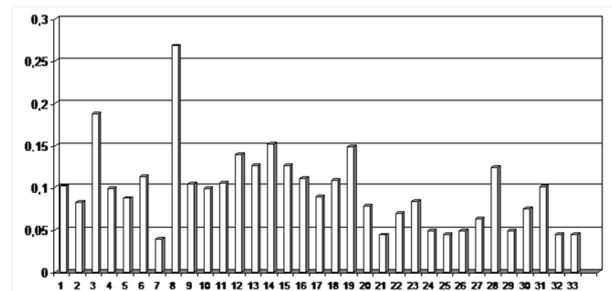
**Grafico 1:** Valori di piombo in campioni di molluschi bivalvi espressi in mg/Kg



**Grafico 2.** Valori di cromo in campioni di molluschi bivalvi espressi in mg/Kg



**Grafico 3.** Valori di cadmio in campioni di molluschi bivalvi espressi in mg/Kg



I linea generale i livelli dei due metalli previsti dal Reg 1881/2006 sono risultati più contenuti nei mitili prelevati da punti vendita non autorizzati

## CONCLUSIONI

Dai dati ottenuti è possibile affermare che i livelli di contaminazione degli elementi in traccia analizzati e dei metalli in particolare, ad eccezione di due campioni provenienti da allevamenti regolarmente registrati, non destano preoccupazione di carattere sanitario. L'appartenenza dei due allevamenti a zone

classificate come A (2,03 mg/Kg) e B (1,62 mg/Kg) è un'ulteriore conferma che i parametri di classificazione delle acque destinate ad allevamento di molluschi, esclusivamente microbiologici, non forniscono garanzie sul livello di contaminanti chimici. D'altra parte la presenza di tutti gli elementi ricercati a livelli più contenuti nei mitili provenienti da rivendite abusive non deve essere in alcun modo utilizzata per confutare l'efficacia dei controlli di filiera previsti dal pacchetto igiene. La diversità dei valori registrati è da attribuire principalmente alla variabilità della composizione geomineralogica ed alla presenza di attività antropiche localizzate nel territorio oggetto di monitoraggio. I risultati relativi alla contaminazione da radionuclidi gamma mostrano valori inferiori a quelli previsti dal Regolamento Comunitario 1661/99, nel caso dei radionuclidi artificiali (600 Bq/kg per la somma di Cs-134 e Cs-137), mentre per quanto riguarda i radioelementi appartenenti alla serie radioattive naturali i valori riscontrati, essendo leggermente superiori alla minima attività rilevabile, contribuiscono in maniera solo marginale alla dose efficace introdotta per ingestione. La nuova disciplina comunitaria sulla sicurezza alimentare focalizza l'attenzione sul controllo di filiera. Solo integrando e coniugando al meglio la salute dell'ambiente con le produzioni agro-zootecniche si porteranno efficaci miglioramenti alla salute del consumatore.

## BIBLIOGRAFIA

1. Catsiki, V. A., & Florou, H. (2006). Study on the behavior of the heavy metals Cu, Cr, Ni, Zn, Fe, Mn and <sup>137</sup>Cs in an estuarine ecosystem using *Mytilus galloprovincialis* as a bioindicator species: The case of Thermaikos gulf, Greece. *Journal of Environmental Radioactivity*, 86, 31–44. doi:10.1016/j.jenvrad.2005.07.005.
2. European Communities (2001). Commission regulation (EC) No 466/2001 of 8 March 2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. L77/1.
3. IMST (2007). MEDPOL II Long-term scientific monitoring and measurement project in the Aegean Sea. Izmir: Institute of Marine Sciences & Technology, Technical Final Report.
4. Kucuksezgin, F., Kayatekin, B. M., Ulu-turhan, E., Uysal, N., Acikgoz, O., & Gonenc, S. (2008). Preliminary investigation of sensitive biomarkers of trace Metal pollution in mussel (*Mytilus galloprovincialis*) from Izmir Bay (Turkey). *Environmental Monitoring and Assessment*, 141, 339–345. doi:10.1007/s10661-007-9900-2.
5. ARPA Campania, Gestione e tutela dell'ambiente marino-costiero in Campania, 2005.
6. Capelli R., Drava G., Siccardi C., De Pellegrini R., Minganti V. – Study of distribution of trace elements in six species of marine organisms of the Ligurian Sea (northwestern Mediterranean) – comparison with previous findings, *Ann. Chim.*, 2004, 94: 533-546.
7. Severino L., Anastasio A. – I contaminanti organici persistenti nel pesce allevato e pescato, *Il pesce* n. 5, anno 2006.
8. Storelli M. M., Marcotrigiano G. O. – Consumption of bivalve mollusc in Italy: estimable intake of cadmium and lead, *Food Addit. Contam.*, 2001, 18: 303-307.
9. Storelli M. M., Marcotrigiano G. O. – Bioindicator organisms: heavy metal pollution evaluation in the Ionian Sea (Mediterranean Sea – Italy), *Environ Monit. Assess.*, 2005, 102: 159-166.
10. WHO, – Cadmium, *Environmental Health Criteria*, 1992. Vol. 134, Ginevra.