

# MERCURIO NEI PRODOTTI DELLA PESCA DEL MEDIO ADRIATICO (CONTROLLI UFFICIALI 1995-2009)

## *MERCURY IN FISHERY PRODUCTS FROM CENTRAL ADRIATIC SEA (OFFICIAL CONTROLS FROM 1995 TO 2009)*

Ciccarelli C., Aliventi A., Di Trani V., Semeraro A. M., Capocasa P.  
ASUR MARCHE Zona Territoriale n. 12 – San Benedetto del Tronto  
Dipartimento di Prevenzione, Servizio Veterinario Igiene degli Alimenti di Origine Animale

### SUMMARY

Thanks to its properties, methylmercury is the most bioavailable form of mercury compounds. In fact, it causes the most toxic effects on the immune, cardiovascular, renal and central nervous systems, in particular the fetal brain. Seafood consumption is recognized as being the largest environmental mercury source to most human populations. So, fishery products are the most important source of methylmercury exposure in human. As the mercury burden of fish increases for transference to upper trophic levels (biomagnification), piscivores have the potential to accumulate extremely high mercury loads, in the methylated form, 70 to 100% in the muscular tissues. Reg. CE 1881/2006 sets, lastly, allowed maximum levels of mercury in seafood. Several authors found out an increase of mercury levels with size of carnivorous fishes. But this relationship strictly depends on fish species, and is a result of the interaction between environmental and physiological effects. This paper describes the results of a monitoring of mercury levels in fishery products, from 1995 to 2009, before they were sold by auction in the Wholesale Fish Market in the town of San Benedetto del Tronto. The authors' aim was to set a correlation between increasing fish size (weight) and loads of the metal up to maximum levels by law.

### KEYWORDS

Mercury, Seafood.

### INTRODUZIONE

Il mercurio (Hg) rappresenta uno dei contaminanti più diffusi tra quelli che vengono riscontrati nei prodotti della pesca di tutto il mondo: questo può avere rilevanti conseguenze sulla salute del consumatore, particolarmente durante lo sviluppo fetale e nell'infanzia, con rilevanti ripercussioni a livello del sistema nervoso (1). I limiti massimi di Hg consentiti sono stati definiti, da ultimo con il Reg. CE/1881/2006. Naturalmente presente nella crosta terrestre ed in parte residuo di attività antropiche, questo metallo, per le sue peculiari caratteristiche chimiche, viene diffuso alla maggior parte degli ecosistemi attraverso l'ambiente acquatico e l'atmosfera (2). In forma ionica e nei suoi composti inorganici è scarsamente assimilato dalle forme viventi, ma in forma di metilmercurio as-

sume caratteristiche lipofile ad elevato tropismo per i tessuti biologici (3). La metilazione può avvenire con meccanismi abiotici e, soprattutto, attraverso processi biologici, legati ai batteri solfito-riduttori, particolarmente in ambiente acquatico (4). La presenza nei prodotti della pesca è legata sia al fenomeno del bioaccumulo (5), con l'assunzione diretta dei composti del Hg dall'ambiente acquatico, fenomeno diffuso soprattutto nei livelli trofici più bassi, sia al fenomeno della biomagnificazione (6), attraverso la catena trofica, che interessa le specie poste all'apice della piramide alimentare. L'elevata efficienza nell'assorbimento intestinale ed il relativamente basso tasso di escrezione (5) possono portare, lungo la catena trofica, ad un tasso di incremento del contenuto di Hg con valori intorno a  $10^6$  (7). L'entità del fenomeno è anche influenzata, nelle

specie pelagiche, dal livello di profondità delle acque nelle quali queste si alimentano abitualmente (10) (11). Alcuni autori hanno dimostrato, soprattutto per le specie predatrici, una relazione positiva tra la taglia del soggetto ed il suo contenuto di Hg: questa relazione è strettamente legata alla specie ed alla localizzazione geografica (8) (9).

Con il presente lavoro vengono elaborati i risultati degli esami di laboratorio per la ricerca di Hg, su campioni di prodotti della pesca commercializzati nel Mercato Ittico all'Ingrosso di San Benedetto del Tronto, nell'arco di tempo che va dal 1995 al 2009. Ciò con l'intento di confrontare i risultati ottenuti con quanto riportato in letteratura e definire se possibile, un modello predittivo della taglia per cui, determinate specie, raggiungono il limite di mercurio massimo consentito.

## MATERIALI E METODI

Negli anni che vanno dal 1995 al 2009, presso il Mercato Ittico all'Ingrosso di San Benedetto del Tronto, dalle partite ivi presentate per la commercializzazione, sono stati raccolti n. 629 campioni di prodotti della pesca, ai fini della ricerca del contenuto di Hg. Tra questi n. 422 (67,10%) campioni erano costituiti da teleostei, n. 149 (23,69%) da selacei, n. 56 (8,90%) da cefalopodi e n. 2 (0,31%) da crostacei.

Tali campioni sono stati conferiti al laboratorio della sezione di Ancona dell'IZSUM previo congelamento; la ricerca, per il mercurio totale, è stata eseguita sul tessuto muscolare con la metodica ufficiale in quel momento in uso.

Per ciascun campione sono stati registrati data, specie, nome del motopeschereccio e contenuto di Hg; per quelli prelevati a partire dal 1999 è stato registrato anche il peso dei soggetti campionati; per tutti i campioni l'area di pesca è riconducibile al medio Adriatico ma non sono disponibili indicazioni più dettagliate.

Tutte queste informazioni sono state elaborate, tramite l'utilizzo di un software di calcolo elettronico.

## RISULTATI

I risultati complessivi, distinti per singola specie e comprendenti il numero di campioni esaminati, il valore medio di Hg, la relativa deviazione standard, i limiti attualmente consentiti per il consumo umano e la percentuale di risultati non conformi riscontrati, sono stati riportati nella tabella 1.

Per alcune specie, palombo (*Mustelus mustelus* *M. asterias*), spinarolo (*Squalus acanthias*), gattuccio (*Scyliorhinus canicula*), pesce sciabola (*Lepidopus caudatus*), melù (*Micromesistius*

*poutassou*), lanzardo (*Scomber japonicus*), suro (*Trachurus trachurus*, *T. mediterraneus*), gronco (*Conger conger*), limitatamente ai campioni per i quali era disponibile il peso dei soggetti esaminati, è stato costruito il diagramma di dispersione, riportante in ascisse il peso ed in ordinata il contenuto di Hg (range e media), con rappresentata la linea di tendenza. Tali diagrammi sono riportati nel grafico 1.

Per queste medesime specie è stata ricercata l'eventuale dipendenza del contenuto di Hg in funzione del peso del soggetto, determinando l'equazione di regressione, sul modello della regressione lineare semplice; il relativo coefficiente (b) è stato calcolato con il metodo dei minimi quadrati (Model I). La significatività della retta è stata testata mediante il *Test F* di Fischer, sulla base dell'ipotesi nulla, confrontando i risultati ottenuti con il tabulato delle tavole sinottiche per i corrispondenti gradi di libertà. I dati relativi sono riassunti nella tabella 2 dove è indicato anche il risultato del confronto con l'ipotesi nulla (assenza di legame di regressione).

## CONSIDERAZIONI E CONCLUSIONI

L'esame dei valori medi di Hg riscontrati (Tabella 1), confrontato con i limiti attualmente consentiti per il consumo umano, mette in evidenza come solo in pochi casi, che riguardano specie all'apice della catena trofica (gattuccio, squalo capopiatto, spinarolo, squalo volpe, verdesca e tonno rosso), il contenuto medio di Hg sia prossimo a quello non tollerato: questo in accordo con quanto riscontrato già da molti altri autori.

Le non conformità riscontrate, oltre alle specie citate, hanno riguardato anche palombo, gronco, pesce sciabola, melù e suro. In queste ultime specie la deviazione standard, se sommata alla media, è tale da superare il limite consentito, anche se di poco, solo nel suro: solo per questa specie quindi i soggetti non conformi potrebbero costituire una parte, non trascurabile, del pescato.

L'esame dei diagrammi di dispersione e delle relative linee di tendenza (Grafico 1) mostra come per quasi tutte le specie (palombo, spinarolo, lanzardo, sciabola, gattuccio, gronco e melù) vi sia una relazione positiva tra peso e contenuto di Hg. Nel suro, invece, la relazione appare negativa. Quest'ultimo risultato è in contrasto con quanto riportato da altri autori tra cui i citati Chovojka (8) e Storelli et al.(9).

La valutazione della significatività del coefficiente di regressione calcolato, effettuata mediante il *Test F* di Fischer (Tabella 2), depone per la conferma dell'ipotesi nulla e cioè che non esiste relazione lineare, statisticamente signifi-

cativa,; quindi non è possibile, sulla base dei dati disponibili, ottenere un modello predittivo del contenuto di Hg in funzione della taglia. Anche questo in contrasto con quanto riportato da Storelli et al (9).

Diversi autori hanno posto l'accento sul fatto che il contenuto di Hg è il risultato di una complessa interazione tra fattori fisiologici ed ambientali: tra questi l'ecologia alimentare (12) (13), l'habitat (11), la velocità di accrescimento (14), il tasso di alimentazione (15), l'indice metabolico (16), la strutturazione trofica (17) ed i parametri chimici dell'acqua (18).

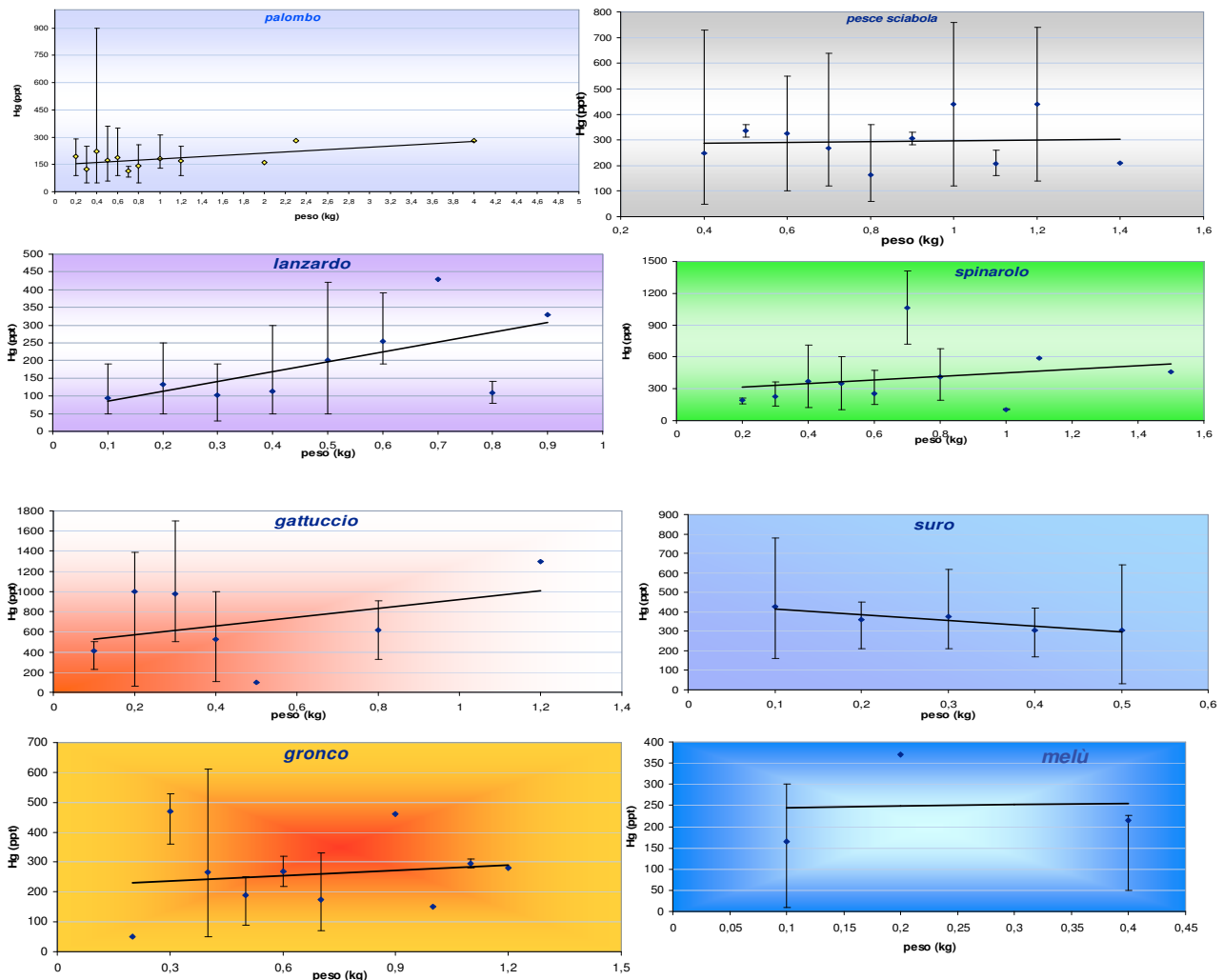
I lavori precedentemente citati (8) (9), che riferiscono della relazione tra il peso dei soggetti ed il loro contenuto di Hg, sono basati su dati a stretta localizzazione geografica e temporale.

Al contrario, i dati presi in considerazione in

questo lavoro, sono relativi ad un arco temporale molto ampio e con una base geografica non ben definibile ma, sicuramente, piuttosto vasta anch'essa (Centro Adriatico). La nostra ipotesi è che la scarsa significatività del coefficiente di regressione e, nel caso del suro, la relazione negativa tra peso e contenuto di Hg, possano essere attribuite al fatto che i soggetti considerati appartengono a categorie molto disomogenee dal punto di vista fisiologico e provengono da aree di cattura diverse e, forse, sottoposte a livelli di contaminazione da Hg notevolmente differenti.

Se questa ipotesi trovasse conferma i modelli predittivi, del contenuto di Hg in funzione della taglia dei soggetti, manterrebbero la loro significatività su stretta base geografica e legati ad un arco temporale ravvicinato.

**Grafico 1:** diagramma di dispersione (peso dei soggetti e contenuto in Hg) e linea di tendenza



**Tabella 1.** Campioni esaminati distinti per specie

denominazione	nome scientifico	n. soggetti	valore medio Hg (ppb)	Dev. standard	limite ammesso (ppb)	% non conformità
sciabola	<i>Lepidopus caudatus</i>	153	269	203	1000	
lanzardo	<i>Scomber japonicus colias</i>	91	170	118	500	1,09
suro	<i>Trachurus trachurus, T. mediterraneus</i>	69	301	219	500	11,59
palombo	<i>Mustelus mustelus, M. asterias</i>	61	252	344	1000	4,91
gattuccio	<i>Scyliorhinus canicula</i>	42	807	694	1000	28,57
spinarolo	<i>Squalus acanthias</i>	38	419	735	1000	5,26
gronco	<i>Conger conger</i>	36	276	153	500	11,11
melù	<i>Micromesistius poutassou</i>	32	246	194	500	9,37
nasello merluzzo	<i>Merluccius merluccius</i>	22	119	73	500	
totano	<i>Illex coindetii</i>	17	95	71	500	
triglia	<i>Mullus barbatus</i>	16	154	164	1000	
seppia	<i>Sepia officinalis</i>	14	99	73	500	
moscardino	<i>Eledone spp</i>	14	231	132	500	
cefalo	<i>Mugil cephalus, M. capito</i>	14	97	109	500	
sgombro	<i>Scomber scombrus</i>	14	111	88	500	
polpo	<i>Octopus vulgaris</i>	11	191	107	1000	
palamita tonnetto	<i>Sarda sarda</i>	7	206	220	1000	
squalo capopiatto	<i>Hexanchus griseus</i>	6	957	762	1000	16,66
pesce spada	<i>Xiphias gladius</i>	4	407	351	1000	
verdesca	<i>Prionace glauca</i>	4	755	512	1000	25
tonno	<i>Thunnus thynnus</i>	4	932	671	1000	50
rana pescatrice	<i>Lophius spp</i>	3	317	62	1000	
razza	<i>Raja spp</i>	3	73	21	1000	
musdea	<i>Phycis spp</i>	2	305	85	500	
panocchia	<i>Squilla mantis</i>	2	55	5	500	
squalo volpe	<i>Alopias vulpinus</i>	2	1035	45	1000	50
busbana	<i>Trisopterus minutus capelanus</i>	1	130	-	1000	
cappone gallinella	<i>Trigla spp</i>	1	50	-	500	
tracina	<i>Trachinus spp</i>	1	120	-	500	
pesce prete	<i>Uranoscopus scaber</i>	1	10	-	500	
aquila di mare	<i>Myliobatis aquila</i>	1	110	-	1000	
gattopardo	<i>Scyliorhinus stellaris</i>	1	280	-	1000	
mormora	<i>Lithognathus mormyrus</i>	1	50	-	500	
luccio	<i>Esox lucius</i>	1	50	-	1000	
sogliola	<i>Solea vulgaris</i>	1	70	-	500	

**Tabella 2.** Coefficiente della retta di regressione e significatività con il *Test F*

denominazione	n. soggetti	Coefficiente di regressione (b)	F	gdl	valore tabulato p<0,05 – p<0,01	Ipotesi nulla
Palombo	46	0.039587	0,9738719	44	4,06 – 7,24	vera
Spinarolo	28	0.286868	0,9807994	26	4,22 – 7,72	vera
Gattuccio	34	1.731743	0,9883919	32	4,15 – 7,50	vera
Lanzardo	49	0.363727	0,9956166	47	4,04 – 7,19	vera
Suro	36	-0.174954	0,9966241	34	4,13 – 7,44	vera
Gronco	21	0.178005	0,9836072	19	4,38 – 8,18	vera
Pesce sciabola	31	0.181422	0,9917286	29	4,18 – 7,60	vera
Melù	13	2.038324	0,9719003	11	4,04 – 9,65	vera

**BIBLIOGRAFIA**

1. Aschner M. Neurotoxic mechanism of fish-borne methylmercury. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2002; 12: 101-4
2. Nriagu J. Becker C. Volcanic emission of mercury to the atmosphere: global and regional inventories. *Sci. Total Environ* 2003; 304: 1-12
3. Hodso PV. The effect of metabolism on uptake, disposition and toxicity in fish. *Aqua Toxicol.* 1988; 11: 3-18
4. Craig PJ ed. *Organometallic compounds in the environment. Principles and reactions*; Leicester UK; Longman Group Limited 1986; 368
5. Watras CJ, Back RC, Halvorsen S, Hudson RJ, Morrison KA, Wentz SP. Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs. *Sci. Total Environ.* 1998; 68:203-8
6. Laporte M, Truchot JP, Ribeyre F, Boudou A. Combined effects of water pH and salinity on the bioaccumulation of inorganic mercury and methylmercury on the shore crab *Carcinus maenas*. *Mar. Pollut. Bulletin* 1997; 34(11): 880-93
7. Francesconi KA, Lenanton RCJ,. Mercury contamination in a semi-enclosed marine embayment: organic and inorganic mercury content of biota and factors influencing mercury levels in fish. *Mar. Environ. Res.* 1992; 33:189-212
8. Chvojka R. Mercury and selenium in axial white muscle of yellowtail kingfish from Sidney AU. *Mar. Pollut. Bull.* 1988; 19(5): 210-13
9. Storelli MM, Barone G, Piscitelli G, Marcotrigiano GO. Mercury in fish: concentration vs. fish size and estimates of mercury intake. *Food Addit. Contamin.* 2007; 24(12) 1353-57
10. Anela Choy C, Popp BN, Kaneko JJ, Drazen JC. The influence of depth in mercury levels in pelagic fishes and their prey. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 2009; 106 (33) 13865-69
11. Magalhaes MC, Costa V, Menezes GM, Pinho MR, Santos RS, Monteiro LR. Inter- and intra-specific variability in total and methylmercury bioaccumulation by eight marine fish species from the Azores. *Mar. Pollut. Bull.* 2007; 54 1654-62
12. Storelli MM, Giacomelli SR, Marcotrigiano GO. Total and methylmercury residues in cartilaginous fish from the Mediterranean Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 2002; 44 1354-58
13. Ariams DH. Total mercury levels in tuna from offshore waters of Florida Atlantic coast. *Mar. Pollut. Bull.* 2004; 49 659-67
14. Monteiro LR, Lopez HL,. Mercury content in swordfish, *Xiphias gladius* in relation to length, weight, age and sex. *Mar. Pollut. Bull.* 1990; 21(6) 293-96
15. Kojadinovic J, Potier M, Le Corte M, Cosson RP, Bustamante P. Mercury content in commercial pelagic fish and its risk assessment in the Western Indian Ocean. *Sci. Total Environ.* 2006; 366 688-700
16. Brill RW. Selective advantage conferred by the high performance physiology of tunas, billfishes and dolphin fish. *Comp. Biochem. Physiol* 1996; 113A 3-15
17. Storelli MM, Marcotrigiano GO. Total mercury level in muscle tissue of swordfish (*Xiphias gladius*) and bluefin tuna (*Thunnus thynnus*) from the Mediterranean Sea (Italy). *J. Food Protect.* 2001; 64(7) 1058-61
18. Futter MN. Pelagic food-web structure influences probability of mercury contamination in lake trout (*Salvelinus namaycush*).