Studio sulla contaminazione da metalli in prodotti ittici provenienti dall'area marina di Crotone

Mauro Esposito[1], Pasquale Maglio[1], Tiziana Hauber[1], Oto Miedico[2], Francesco Paolo Serpe[1], Eugenio A. Chiaravalle[2]

[1]*Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Mezzogiorno, Via Salute 2, 80055 Portici (Italy)*
[2]*Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Puglia e della Basilicata, Via Manfredonia 20, 71121 Foggia (Italy)*

e-mail ebenedetti@pubblicitaitalia.com

Introduzione

L'interesse per gli effetti dell'inquinamento urbano e industriale sul comparto pesca è sempre crescente dal momento che diverse sostanze tossiche derivanti da fonti naturali o antropogeniche sono immesse continuamente nell'ambiente acquatico e pongono tutta una serie di problemi a causa delle loro caratteristiche di alta persistenza, bioaccumulo e biomagnificazione lungo la catena alimentare (Gray, 2002; Papagiannis et al., 2004). Gli elementi in tracce in particolare, possono raggiungere elevate concentrazioni negli organismi marini analogamente agli inquinanti organici persistenti (POPs); le specie acquatiche infatti possono assimilare questi elementi, siano essi essenziali o non essenziali, e accumularli in vari organi. Il grado di accumulo dipende dall'equilibrio tra apporto e eliminazione dal loro organismo (Karadede et al., 2004) per cui la concentrazione mostra enorme variabilità tra i diversi elementi in traccia e tra le varie specie animali (Rainbow, 2007). Vari studi hanno dimostrato che la concentrazione dei metalli nel tessuto muscolare è solitamente inferiore rispetto a quella nel fegato (Papagiannis et al., 2004; Karadede et al. 2004), ma in genere il muscolo è considerate un efficace biomarcatore per la valutazione dell'inquinamento da metalli nei sistemi acquatici (Barak and Mason, 1990; Rashed, 2001) ma soprattutto è utile per la valutazione del rischio per i consumatori di pesce poiché esso rappresenta la parte edibile dei pesci.

I prodotti ittici costituiscono una componente importante della dieta in Italia, soprattutto nelle regioni del sud caratterizzate da lunghe coste; negli ultimi anni però molte aree del Mezzogiorno sono state segnalate come fortemente inquinate, in misura tale da richiedere interventi di bonifica ambientale e un monitoraggio costante. Tra questi luoghi, l'area industriale di Crotone in Calabria è stata inserita tra i Siti di Interesse Nazionale (D.M. 468/01) a causa di una preoccupante contaminazione da metalli (piombo, cadmio, arsenico, rame e zinco) e un'alta incidenza di patologie neoplastiche nei dintorni dell'area industriale (WHO, 2001). Questo sito è costituito dall'area a nord della città di Crotone racchiusa tra le foci dei due fiumi Esaro e Passovecchio e comprendente le due città di Cassano allo Jonio e Cerchiara Calabria, due insediamenti industriali abbandonati, una discarica municipale e tutta l'area costiera dell'area industriale. Nelle aree intorno agli stabilimenti dismessi sono stati riscontrati elevati livelli di zinco, cadmio e nichel, e l'eventualità che questi inquinanti possano essere immessi nel Mar Ionio ha portato le autorità sani-

tarie a cercare di stabilire lo stato di contaminazione ambientale da elementi in traccia attraverso la determinazione dei loro livelli nel pesce, giustamente considerato come un valido indicatore per il bio-monitoraggio dell'ambiente marino. Inoltre, la valutazione della presenza di metalli non essenziali e tossici nei pesci destinati al consumo umano costituisce un rilevante aspetto della sicurezza alimentare, in particolare nel caso di quei metalli (piombo, cadmio e mercurio) per i quali la norma europea ha fissato limiti massimi (Reg. CE 1881/2006).

Obiettivo del presente studio è conoscere i livelli di elementi in traccia negli organismi marini catturati in una zona a elevato rischio di inquinamento e fornire dati necessari per sviluppare strategie e politiche per ridurre il rischio salute per i consumatori di pesce e, in generale, per le persone che vivono lungo la costa della regione Calabria. Gli oligoelementi determinati sono stati piombo, cadmio, mercurio, cromo, arsenico, rame, manganese, nichel, vanadio e zinco. I metalli per i quali sono stati stabiliti limiti (piombo, cadmio e mercurio) appartengono al gruppo degli elementi non essenziali e tossici, per i quali non sono conosciute funzioni nei processi biochimici, in questo gruppo, il mercurio è considerato l'elemento più pericoloso per l'ambiente e la salute umana, in particolare per quanto riguarda la sua capacità di biomagnificazione (Gray, 2002). Tuttavia, nonostante siano svariate le fonti di emissione, da quelle naturali (vulcanica, geotermica) a quelle industriali (cemento, plastica, siderurgica) in Europa è stata osservato un calo complessivo di emissione antropica di metalli pesanti, soprattutto mercurio (Pacyna et al., 2001). Tra i metalli tossici con alcune funzioni biologiche, l'arsenico è molto diffuso nelle due forme diverse, organico o inorganico, e proprio in quest'ultima forma l'arsenico è stato classificato nel Gruppo A dei cancerogeni per l'uomo (US EPA, 1999). Fortunatamente, nella maggior parte dei prodotti ittici, in particolare nei molluschi, l'arsenico è presente nelle forme meno organiche tossiche (EFSA, 2009). Per quanto riguarda il cromo, analogamente all'arsenico, è stata ben stabilita la tossicità per l'uomo, in particolare del Cr VI che è stato incluso nel Gruppo A dei cancerogeni per inalazione (US EPA, 1998). La presenza negli alimenti di questi due elementi essenziali, arsenico e cromo, non è regolamentata a causa della mancanza di sufficienti dati tossicologici ma l'interesse crescente ha fatto sì che le autorità sanitarie come l'EFSA (European Food Safety Authority) abbiano prodotto una serie di pareri su questi elementi ma anche su altri, come il vanadio, che viene introdotto nell'ambiente durante l'estrazione di prodotti petrolchimici e nella produzione di acciai e insetticidi.

Nel gruppo degli elementi essenziali sono compresi rame, manganese, nichel, vanadio e zinco, che di solito sono presenti ad alte concentrazioni in organi come fegato e reni e nel tessuto muscolare, presumibilmente a causa della loro funzione di co-fattore di numerosi enzimi (es. superossido dismutasi, catalasi, tirosinasi, ecc). Questi metalli pur essendo essenziali per la normale crescita e lo sviluppo degli organismi possono diventare tossici a concentrazioni elevate (Zatta et al., 2003).

Per quanto riguarda l'apporto settimanale tollerabile (TWI), utile per valutare il rischio per la salute umana, l'EFSA ha accettato di ridurre i livelli per metalli come cadmio, per i quali il TWI è stato portato a 2,5 mg/kg di peso corporeo, sulla base della tossicità e esposizione europea. L'esposizione dei consumatori e rischi per la salute correlati sono di solito espresse come PTDI (dose giornaliera tollerabile provvisoria), che è un valore di riferimento stabilito dal JECFA (Joint FAO / WHO); FAO / OMS per impostare un limite per l'assunzione di metalli pesanti basata sul peso corporeo per un adulto medio (60 kg). PTDI per il piombo, cadmio, rame e zinco sono 214 μg/persona, 60 μg/persona, 3 mg/persona e 60 mg/persona, rispettivamente.

Materiali e metodi

In questo studio sono stati analizzati 56 campioni in rappresentanza di 27 specie (pesci, molluschi e crostacei) per la presenza di 10 elementi in traccia (Pb, Cd, Hg, Cr, As, Cu, Mn, Ni, V e Zn). Tutti i campioni provenivano dalla zona costiera di Cro-

tone, in particolare i punti di campionamento sono stati scelti dalle autorità veterinarie vicino alla zona industriale della città. I prodotti ittici erano costituiti sempre dal contenuto delle reti dei pescatori locali, riunendo in ogni campione da 2 a 9 unità per specie. Dopo la raccolta, i campioni sono stati immediatamente inviati al laboratorio dove sono stati conservati a -20 °C fino al momento dell'analisi.

Per l'analisi dei metalli, i campioni sono stati scongelati e sgocciolati, quindi dopo aver eliminato interiora, squame e lische, il tessuto muscolare è stato raccolto e omogeneizzato. Da questo omogenato è stata pesata l'aliquota destinata alla mineralizzazione effettuata mediante sistema a microonde Ethos E (Milestone, Italy) con acido nitrico 70% e perossido di idrogeno 30%. Dopo digestione acida i campioni sono stati raffreddati e quindi dopo aver portato a volume di 50 mL con acqua ultrapura prodotta in laboratorio mediante un sistema Milli-Q™ (Millipore, US Massachusetts), sono stati sottoposti all'analisi strumentale.

Gli elementi nichel, vanadio, rame, zinco e manganese sono stati analizzati mediante ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer con cella di Reazione Dinamica, Perkin-Elmer). Per la determinazione quantitativa sono state allestite delle curve di taratura mediante l'impiego di soluzioni standard degli elementi in traccia ottenute per diluizione di soluzioni madre a 1000 ppm in HNO_3 2% (CPI International, US California) e utilizzando il Rodio come standard interno.

Gli elementi piombo, cadmio, cromo e arsenico sono stati analizzati invece mediante uno spettrofotometro di assorbimento atomico con fornetto di grafite a effetto Zeeman (Aanalyst 800, Perkin-Elmer) mentre il mercurio totale è stato analizzato impiegando la tecnica della formazione degli idruri (CV-AAS) con uno spettrofotometro di assorbimento atomico con cella di quarzo (3110, Perkin-Elmer) e sistema di evaporazione del mercurio (MHS 10, Perkin-Elmer) mediante riduzione con sodio boroidruro.

Le soluzioni di piombo, mercurio, cadmio, cromo e arsenico necessarie per la taratura sono state ottenute per diluizione di soluzioni madre a 1000 mg/L (Merck, Darmstadt - Germania)

Tutte le concentrazioni dei metalli sono espresse in mg/kg su peso fresco eccetto che per il nichel e il vanadio espressi in ng/g di peso fresco.

I metodi per la determinazione degli elementi in tracce nei prodotti ittici sono stati sottoposti a procedura di validazione. In particolare, sono stati effettuati studi di ripetibilità e accuratezza mediante l'analisi di Materiali di Riferimento Certificati quali il BCR 1566b (Oyster tissue fornito dal NIST, MD, USA), l'LGC 7160 (Crab paste" fornito dalla LGC, U.K.) e l'IAEA-407 (Fish homogenate ottenuto dalla IAEA, Osterreich). Inoltre è stata calcolata l'incertezza di misura per ciascun analita, considerando i dati di ripetibilità, taratura e recupero come pure le incertezze legate alla dispensazione di volumi e alla pesata dei campioni.

Per mercurio, piombo e cadmio, la validazione è stata effettuata tenendo conto delle prescrizioni del regolamento CE 333/2007 che ha stabilito dei criteri di prestazione specifici per l'analisi di questi metalli. I metodi analitici sono sottoposti infine a VEQ (Valutazione Esterna di Qualità) attraverso partecipazione a Proficiency test (PT) o circuiti interlaboratorio come il FAPAS. Gli esiti di questi test sono stati sempre soddisfacenti con valori dello z score inferiori a 2.0. La qualità dei dati infine è stata sottoposta a monitoraggio continuo attraverso l'uso di carte di controllo allo scopo di verificare in ogni sessione analitica il rispetto dei parametri stabiliti in fase di validazione dei metodi.

Risultati e discussione

I pesci campionati appartengono alle specie più diffuse nel mar Ionio e a maggiore frequenza di consumo. I risultati ottenuti in questo studio sono mostrati nelle tabelle 1 e 2 che riportano le specie analizzate e i valori medi, minimo e massimo e mediani delle concentrazioni dei dieci elementi determinati.

Riguardo ai metalli per i quali sono stati stabiliti dei limiti massimi negli alimenti (Reg. CE 1881/2006), le concentrazioni di piombo rilevate

variano tra < 0.030 mg/kg (LOQ) e 0.336 mg/kg con una mediana di 0.041 mg/kg, risultati che sono in accordo con i dati già pubblicati in passato su pesci raccolti in altre aree del mar Mediterraneo. Basse concentrazioni sono state rilevate nelle specie analizzate *Rajae* e *Gadidae*, con valori medi che vanno 0,12-0,15 mg/kg (Storelli et al., 2000) mentre, in uno studio su specie di pesci nel mare Adriatico, la concentrazione di piombo è stata spesso al di sotto dei limiti di rilevazione dei metodi (Sepe et al, 2003).

Per quanto riguarda il cadmio, invece, sono stati rilevati bassi livelli in quasi tutti i campioni analizzati, in particolare da < 0.005 mg/kg (LOQ) a 0.704 mg/kg (in *Mytilus* spp.) con risultati analoghi a quelli trovati in *Solea vulgaris* e *Mugil cephalus* prelevati in Spagna in cui le concentrazioni erano tutte al di sotto del limite massimo consentito per il consumo umano (Usero et al., 2003) e in specie ittiche del mare Adriatico (Sepe et al, 2003; Bilandzic et al 2009).

Infine, riguardo al mercurio per la maggior parte dei campioni i valori sono risultati inferiori a 0.030 mg/kg (LOQ) in un intervallo da < LOQ a 0.570 mg/kg. Questi valori sono in accordo con alcuni studi condotti su prodotti ittici provenienti dal mar Adriatico in cui le più alte concentrazioni riscontrate erano 0.36 mg/kg in *Scomber scombrus* e 0.59 mg/kg *Merluccius merluccius*, rispettivamente (Perugini et al., 2009), e variavano tra 0.12 mg/kg e 0.42 mg/kg in un altro lavoro su pesci catturati nel mare Adriatico (Ghidini et al., 2003) e tra 0.13 mg/kg e 0.35 mg/kg in *Thunnus thynnus* proveniente dal mar Ionio (Storelli et al., 2005). In pochi casi il mercurio ha raggiunto valori più elevati, tra 0.490 mg/kg e 1.809 mg/kg nel tonno (Srebocan et al., 2007) e fino a 2.65 mg/kg in *Rajae* spp. (Storelli et al., 1998) mentre valori più bassi (0.072 mg/kg) sono stati trovati in *Sardinops melanosticus* (Srebocan et al., 2007). Le differenze nei tenori di mercurio sono da attribuire alle diverse specie analizzate, infatti alti valori in *Thunnus spp* o in pesci come *Xiphias gladius* sono dovuti alla loro posizione all'apice della catena trofica nell'ambiente marino per cui essi possono accumulare mercurio così come gli altri contaminanti.

Le concentrazioni rilevate di piombo, cadmio e mercurio in tutte le specie analizzate in questo studio sono risultate inferiori ai livelli massimi stabiliti dalla normativa comunitaria (Reg. CE 1881/2006) per cui dal punto di vista della sicurezza dei consumatori per i prodotti ittici provenienti dall'area costiera di Crotone è garantita la loro salubrità.

Per quanto concerne invece i risultati per gli elementi per i quali non sono previsti limiti massimi negli alimenti, la valutazione può essere fatta solo dal confronto con i dati provenienti da studi simili. Per il cromo totale le concentrazioni rilevate variano nell'intervallo da < 0.017 mg/L (LOQ) in *Sardina* spp e *Octopus* spp a 0.129 mg/kg riscontrati in due campioni di *Squilla mantis*. I dati riportati in letteratura mostrano che nei pesci pescati nel mare Adriatico le concentrazioni di cromo totale sono generalmente basse, in particolare 0.028 mg/kg in *Trachurus trachurus*, 0.031 mg/kg in *Mullus surmuletus* e 0.083 mg/kg in *Engraulis encrasicolus* (Sepe et al, 2003).

I livelli di arsenico totale invece sono risultati più alti passando da 0.7 mg/kg in *Thunnus spp* a 6.4 mg/kg in *Sepia officinalis* con un valore della mediana pari a 2.1 mg/kg. In studi simili, livelli elevati di arsenico sono stati riscontrati in *Rajae spp* (61.5 mg/kg) e *Gadidae spp* (21.5 mg/kg) catturati nel mare Adriatico (Storelli et al., 2000) mentre livelli più bassi sono stati trovati in *Engraulis encrasicolus* (2.61 mg/kg) e *Sarda spp*. (1.27 mg/kg) mentre i molluschi bivalvi hanno mostrato concentrazioni più alte (6.94 mg/kg) così come crostacei e cefalopodi (Ghidini et al., 2000). In un altro lavoro su pesci del mare Adriatico sono stati rilevati livelli di arsenico tra 0.43 mg/kg in *Engraulis encrasicolus* a 5.91 mg/kg in *Mullus surmuletus* (Bilandzic et al. 2009).

Tra i metalli senza limiti massimi fissati dalla legge, i valori per il nichel sono risultati nell'intervallo 10.6 - 57.2 ng/g con una mediana di 21.5 ng/g. Valori simili, nel range 2.94 - 46 ng/g, sono stati riportati in pesci e molluschi raccolti in Spagna (Lavilla et al., 2008) mentre livelli più elevati, tra 0.03 mg/kg e 1.72 mg/kg, sono stati determinati in pesci provenienti dai mari Egeo e Mediterraneo (Turkmen et al., 2009).

Riguardo al vanadio, i livelli riscontrati nei pesci dell'area di Crotone variano dai 3.9 ng/g in *Trigla lucerna* ai 53.0 ng/g in *Sardina pilchardus*, con una mediana pari a 11.0 ng/g. Pochi tuttavia i dati presenti in letteratura sulla presenza di vanadio nei pesci provenienti da mari italiani. Valori più elevati sono stati rilevati in specie del mare Adriatico, 89.9 ng/g in *Engraulis encrasicolus*, 79.1 ng/g in *Mullus spp.* e 43.5 ng/g in *Scomber scombrus* (Sepe et al., 2003) mentre valori variabili da 0.82 a 5.14 ng/g sono stati trovati in pesci e molluschi raccolti in Spagna (Lavilla et al., 2008). Ampie variazioni invece sono state riscontrate per il contenuto in rame nelle diverse specie di prodotti ittici prelevate a Crotone, con valori che vanno da 0.123 mg/kg in *Serranus cabrilla* a 2.30 mg/kg in *Sepia officinalis* (media su tre campioni) con una mediana pari a 0.318 mg/kg. Queste concentrazioni sono più basse di quelle osservate in pesci gatto e *Mullus spp.*, rispettivamente 4.27 mg/kg e 1.36 mg/kg (Karadede et al. 2004). I risultati per i tenori in rame di questo studio sono in accordo con quelli ottenuti per campioni di pesci (0.65-2.78 mg/kg) raccolti nel mar Nero (Tuzen, 2009) e di pesci provenienti dal mare Adriatico (0.13-1.47 mg/kg) (Bilandzic et al., 2010) mentre livelli più elevati (2.19-4.41 mg/kg) sono stati trovati in sei specie di pesci, compreso *Sparus aurata* e *Mugil cephalus*, provenienti dal mare Mediterraneo (Canli et al., 2003).

Infine, il contenuto di zinco totale, nei campioni analizzati è risultato variare tra 1.10 mg/kg e 70.4 mg/kg, come nei pesci del mar Nero (38.8 - 93.4 mg kg^{-1}) (Tuzen, 2009), mentre il tenore in manganese va da 0.054 mg/kg a 2.98 mg/kg, con un intervallo inferiore a quello trovato (2.76 - 9.10 mg/kg) nei pesci del mar Nero (Tuzen, 2009).

Conclusioni

Gli elementi tossici piombo, mercurio e cadmio sono stati utilizzati come indicatori di contaminazione chimica dell'ambiente marino ma è importante anche il contributo all'inquinamento di altri elementi, spesso di origine industriale ma più in generale di origine antropogenica, per i quali vi è un interesse crescente in considerazione dei recenti risultati di alcuni studi sulla loro tossicità.

In Italia, soprattutto nelle regioni del Mezzogiorno, normalmente sono consumate grosse quantità di prodotti ittici, pesce, molluschi, e i benefici riconosciuti del consumo di pesce non devono essere inficiati dalla presenza di elementi tossici che superino i livelli consentiti o consigliati nel caso in cui non siano previsti limiti massimi.

I risultati di questo studio evidenziano che malgrado le attività principalmente industriali che hanno causato una diffusa contaminazione da metalli nell'area costiera di Crotone e il rischio di inquinamento delle acque nelle aree marine prospicienti quest'area, i livelli di elementi in traccia nei prodotti ittici pescati in queste acque sono risultati paragonabili a quelli di altri mari senza riconosciute fonti di contaminazione.

Per quanto concerne i metalli i cui livelli sono fissati dalla legislazione europea, si può concludere che la loro concentrazione nei prodotti pescati nell'area di Crotone non rappresenta un problema critico per la sicurezza dei consumatori. Riguardo agli altri elementi in tracce i livelli riscontrati sono stati confrontati con quelli riportati in letteratura e sono risultati comparabili se non addirittura inferiori, così come sono lontani dai valori soglia indicate nei documenti EFSA.

Bibliografia

BARAK N.A.E. e MASON C.F. Mercury, cadmium and lead concentrations in five species of freshwater fish from Eastern England. Science of the Total Environment 1990; 92:257-63.

BILANDŽIĆ N., SEDAK M., VRATARIĆ D., PERIĆ T., ŠIMIĆ B. Lead and cadmium in red deer and wild boar from different hunting grounds in Croatia. Science of the Total Environment 2009; 407 (14):4243-47.

CANLI M. e ATLI G. The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. Environmental Pollution 2003; 121(1):129-36.

D.M. 18 September 2001, n. 468 "Programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale dei

siti inquinati". Gazzetta Ufficiale 22 gennaio 2003.

European Food Safety Authority (EFSA). Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Scientific Opinion on Arsenic in Food. EFSA Journal 2009; 7(10):1351.

GHIDINI S., CAMPANINI G., DELBONO G. Cd, Hg and As concentrations in fish caught in the North Adriatic Sea. Veterinary Research Communications 2003; 27(1):297-9.

GRAY J.S. Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. Marine Pollution Bulletin, 2002; 45 (1-12):46-52.

Joint FAO/WHO, Expert Committee on Food Additives, Summary and Conclusions, Rome 1999; 53rd Meeting.

KARADEDE H., OYMAK S.A., UNLU E. Heavy metals in mullet, *Liza abu*, and catfish, *Silurus triostegus*, from the Ataturk Dam Lake (Euphrates), Turkey. Environment International 2004; 30:183-88.

LAVILLA I., VILAS P., BENDICHO C. Fast determination of arsenic, selenium, nickel and vanadium in fish and shellfish by electrothermal atomic absorption spectrometry following ultrasound-assisted extraction. Food Chemistry 2008; 106: 403-9.

PACYNA E.G., PACYNA J.M., PIRRONE N. European emissions of atmospheric mercury from anthropogenic sources in 1995. J. Atmospheric Environment 2001; 35:2987-96.

PAPAGIANNIS I., KAGALOU I., LEONARDOS J., PETRIDIS D., KALFAKAKOU V. Copper and zinc in four freshwater fish species from Lake Pamvotis (Greece). Environment International 2004; 30: 357-62.

PERUGINI M., VISCIANO P., MANERA M., GIAMMARINO A., AMORENA M. Distribution of high molecular weight PAHs in Atlantic Mackerel (*Scomber scombrus* L, 1758) and European Hake (*Merluccius merluccius* L, 1758). Proceedings of 10th EAVPT International Congress published by Blackwell Publishing as a Supplement of the Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics 2006; 29 (1):176.

RAINBOW P.S. Trace metal bioaccumulation: models, metabolic availability and toxicity. Environment International 2007; 33:576-82.

RASHED M.N. Monitoring of environmental heavy metals in fish from Nasser lake. Environment International. 2001; 27:27-33.

Regolamento CE N. 333/2007 relativo ai metodi di campionamento e di analisi per il controllo ufficiale dei tenori di piombo, cadmio, mercurio, stagno inorganico, 3-MCPD e benzo(a)pirene nei prodotti alimentari. G.U. dellU.E., L 88, 29 March 2007.

Regolamento CE N. 1881/2006 che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari. G.U. dellU.E., L 364, 20 December 2006.

SEPE A., CIARALLI L., CIPROTTI M., GIORDANO R., FUNARI E., COSTANTINI S. Determination of cadmium, chromium, lead and vanadium in six fish species from the Adriatic Sea. Food Additives & Contaminants: Part A 2003; 20(6):543-52;

SREBOCAN E., POMPE-GOTAL J., PREVENDAR-CRNIC A., OFNER E. Mercury concentrations in captive Atlantic bluefin tuna (*Thunnus thynnus*) farmed in the Adriatic Sea, Veterinarni Medicina 2007; 52(4):175-7.

STORELLI M.M., GIACOMINELLI-STUFFLER R., STORELLI A., Marcotrigiano G.O. Accumulation of mercury, cadmium, lead and arsenic in swordfish and bluefin tuna from the Mediterranean Sea: A comparative study. Marine Pollution Bulletin 2005; 50:1004-7.

STORELLI M.M. E MARCOTRIGIANO G.O. Organic and inorganic arsenic and lead in fish from the South Adriatic Sea, Italy. Food Addititives and Contaminants 2000; 17(9):763-8.

STORELLI M.M. E MARCOTRIGIANO G.O. Total, organic and inorganic arsenic and mercury in crustaceans (*Squilla mantis*). Italian Journal of Food Science 2000; 12(3):365-70.

STORELLI M.M., GIACOMINELLI STUFFLER R., Marcotrigiano G.O. Total mercury in muscle of benthic and pelagic fish from the South Adriatic Sea (Italy). Food Additives and Contaminants 1998; 15:876-83.

TURKMEN M., TURKMEN A., TEPE Y., TORE Y., ATES A. Determination of metals in fish species from Aegean and Mediterranean seas. Food Chemistry 2009; 113:233-37.

World Health Organization. Report "Rapporto Annuale su Salute e Ambiente in Italia", 2001.

YILMAZ F. The comparison of heavy metal concentrations (Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn) in tissues of three economically important fish (*Anguilla anguilla, Mugil cephalus* and *Oreochromis niloticus*) inhabiting Köycegiz Lake-Mugla (Turkey). Turkish Journal of Science and Technology 2009; 4 (1):7-15.

ZATTA P., LUCCHINI R, VAN RENSBURG S.J. AND TAYLOR A. The role of metals in neurodegenerative processes: aluminum, manganese and zinc (Review). Brain Research Bulletin 2003; 62:15-28.

Tabella 1. Livelli dei microelementi espressi in mg kg^{-1} (LOQ = limite di quantificazione; NA = non analizzato).

	As	Cd	Cr	Hg	Pb
LOQ (mg kg^{-1})	0.300	0.005	0.017	0.030	0.030
Incertezza estesa (%)	14	7	8	7	9
Aristeus antennatus	2,7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	<LOQ	<LOQ	0,122	<LOQ	<LOQ
Belone belone	1,0	<LOQ	0,031	<LOQ	<LOQ
Boops boops	6,3	<LOQ	0,026	<LOQ	<LOQ
	NA	<LOQ	NA	<LOQ	<LOQ
Dentex dentex	0,75	<LOQ	0,025	<LOQ	0,062
Diplodus spp	3,1	<LOQ	0,089	0,100	0,078
	2,0	<LOQ	NA	0,570	0,095
	3,2	<LOQ	0,032	0,043	<LOQ
	2,6	<LOQ	0,022	0,313	0,167
	0,64	<LOQ	<LOQ	0,090	0,082
Helicolenus dactylopterus	0,70	<LOQ	0,073	0,110	0,060
	1,1	<LOQ	0,050	0,222	<LOQ
	1,2	<LOQ	0,043	0,212	0,055
Lichia amia	2,1	<LOQ	0,061	0,044	0,032
Lithognathus mormyrus	1,6	<LOQ	<LOQ	0,431	0,118
	1,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,147
	6,3	<LOQ	0,034	0,226	<LOQ
	<LOQ	<LOQ	0,092	0,080	0,036
Mugil cephalus	0,34	<LOQ	0,026	<LOQ	0,034
	3,6	<LOQ	0,069	NA	0,036
Mullus surmuletus	3,1	<LOQ	<LOQ	0,093	0,108
	9,0	<LOQ	0,088	0,060	0,037
	3,8	<LOQ	0,238	<LOQ	<LOQ
Mytilus spp	50,0	0,704	0,066	0,088	0,284
	3,3	0,285	0,108	0,033	0,033
Naustellum brandaris	1,9	0,157	0,229	<LOQ	0,336
Oblada melanura	<LOQ	<LOQ	0,029	<LOQ	0,032
Octopus vulgaris	3,8	<LOQ	0,390	<LOQ	<LOQ
	3,2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,230
Sardina pilchardus	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,167
Sarpa salpa	0,37	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,048
	0,22	<LOQ	0,059	<LOQ	<LOQ
	2,1	<LOQ	0,038	<LOQ	0,046
	<LOQ	<LOQ	0,209	<LOQ	<LOQ
Sepia officinalis	6,2	<LOQ	0,059	0,038	0,030
	8,5	0.014	0,025	<LOQ	0,155
	8,3	<LOQ	0,027	0,052	0,059
	7,2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,051
	8,7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	0,90	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	2,1	<LOQ	0,192	<LOQ	0,157
	9,1	<LOQ	0,064	<LOQ	0,042
Seriola dumerilii	2,5	<LOQ	0,034	<LOQ	<LOQ
Serranus cabrilla	2,6	<LOQ	0,024	0,220	0,043
Solea vulgaris	0,70	<LOQ	0,048	<LOQ	<LOQ
Sparus aurata	2,6	<LOQ	0,022	0,080	0,040
	4,2	<LOQ	<LOQ	0,172	0,133
	1,1	<LOQ	0,132	0,160	<LOQ
	5,7	<LOQ	0,021	0,091	0,049
Sphyraena sphyraena	1,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,069
Squilla mantis	0,68	0,146	0,118	0,050	<LOQ
	2,7	0,124	0,140	<LOQ	0,059
Thunnus spp	0,65	<LOQ	0,024	NA	0,050
Trachurus trachurus	1,2	<LOQ	0,028	<LOQ	<LOQ
Trigla lucerna	4,1	<LOQ	0,110	0,194	0,068
Mean	3,67	0,026	0,063	0,067	0,059
Median	2,10	<LOQ	0,033	<LOQ	0,041
Min.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Max.	50,0	0,704	0,390	0,570	0,336
SD	6,87	0,106	0,074	0,115	0,073

Tabella 2. Livelli dei microelementi espressi in ng g^{-1} per nickel e vanadio e in mg kg^{-1} per rame, zinco e manganese (LOQ = limite di quantificazione).

	Ni	**V**	**Cu**	**Zn**	**Mn**
LOQ	**10.5 ng g^{-1}**	**2.3 ng g^{-1}**	**0.031 mg kg^{-1}**	**0.195 mg kg^{-1}**	**0.032 mg kg^{-1}**
Incertezza estesa	10%	8.5%	8%	11%	12%
Belone belone	30,0	9,2	0,413	7,045	0,137
Boops boops	27,7	11,0	0,252	4,545	0,154
Dentex dentex	25,7	8,5	0,650	2,009	0,217
Diplodus spp	11,5	20,2	0,350	4,239	0,259
	11,6	<LOQ	0,204	7,000	0,111
	21,5	17,3	0,408	4,306	0,228
	12,2	17,7	0,203	3,644	0,158
Helicolenus dactylopterus	55.0	19,9	0,200	3,010	0,209
	17,9	7,6	0,178	1,201	0,175
Lithognathus mormyrus	<LOQ	6,4	0,154	3,142	0,065
	<LOQ	7,3	0,167	3,727	0,078
	22,3	<LOQ	0,113	2,346	0,087
	<LOQ	23,4	0,592	3,553	0,218
Mugil cephalus	25,0	<LOQ	0,448	3,589	0,122
	21,0	21.0	0,520	1,687	0,180
Mullus surmuletus	24,8	20.0	0,159	4,072	0,239
	11,7	6,5	0,272	2,626	0,174
Mytilus spp	286	253	15,88	1,102	2,330
Naustellum brandaris	323	640	1,932	70,450	2,981
Oblada melanura	14,6	7,3	0,256	2,073	0,139
Sardina pilchardus	56,5	53.0	0,520	14,870	1,427
Sarpa salpa	25,1	10,0	0,467	10,793	0,162
	<LOQ	8,5	0,173	6,535	0,173
	24.0	25.0	0,207	2,521	0,157
Scorpaena scrofa	99.0	32.0	0,606	2,165	0,540
Sepia officinalis	39,1	25,7	2,873	16,109	0,348
	47,9	16,9	2,187	13,650	0,611
	46,1	4,9	1,850	5,733	0,175
Seriola dumerilii	<LOQ	<LOQ	0,456	5,430	0,054
Serranus cabrilla	17,9	8,9	0,123	7,567	0,277
Solea vulgaris	45,2	6,6	0,318	2,398	0,264
Sparus aurata	24,1	2,6	0,288	4,015	0,080
	<LOQ	<LOQ	0,121	5,427	0,088
	20,1	57.0	0,232	3,390	0,232
	<LOQ	23,9	0,238	3,659	0,153
Sphyraena sphyraena	27,2	6,2	0,322	2,165	0,114
Thunnus spp	<LOQ	10,8	0,780	3,278	0,130
Trachurus trachurus	10,6	<LOQ	0,266	5,187	0,099
Trigla lucerna	15,6	3,9	0,336	1,659	0,390
Mean	**36,9**	**42,2**	**0,916**	**6,46**	**0,352**
Median	**21,5**	**11,0**	**0,318**	**3,66**	**0,174**
Min.	<LOQ	**2,60**	**0,113**	**1,10**	**0,054**
Max.	**323**	**640**	**15,9**	**70,5**	**2,98**
SD	**66,2**	**115,6**	**2,53**	**11,1**	**0,593**