



Consumo di molluschi bivalvi e rischi collegati

Contaminazione chimica dei molluschi: vecchi e nuovi rischi

Roberta Orletti

CEREM – IZSUM Ancona

Sesto Fiorentino, 20 novembre 2012



SORGENTI

Naturali

- ridistribuite attraverso i cicli biologici e geologici

Attività Industriali

- fumi, rifiuti liquidi e solidi

Gas di scarico

Rifiuti urbani

Fertilizzanti usati in agricoltura

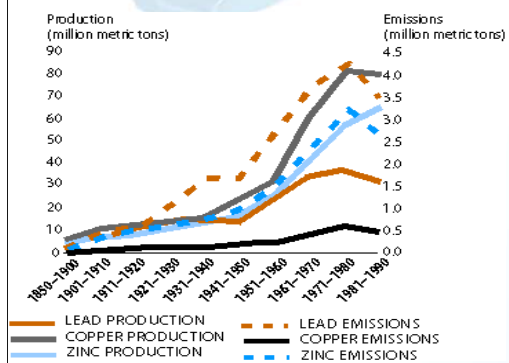
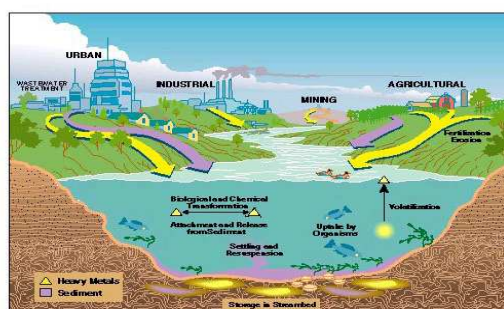


Figure 21--Sources and Sinks of Heavy Metals



Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

IZS Umbria Marche

LA LORO FUNZIONE

TABLE 12-5 METALS ESSENTIAL TO LIFE

ELEMENT	COMMENTS
Light Abundant Metals	
Sodium	Principal extracellular cation
Magnesium	Activates many enzymes
Potassium	Principal cellular cation
Calcium	Major component of bone; required for some enzymes
Heavy Trace Metals	
Vanadium	Essential in lower plants, certain marine animals and humans
Chromium	Essential in higher animals, related to insulin activity
Manganese	Activates several enzymes
Iron	Most important transition metal ion; essential in hemoglobin and many enzymes
Cobalt	Activates several enzymes, in vitamin B ₁₂
Copper	Essential in oxidative and other enzymes and hemocyanin
Zinc	Activates many enzymes
Molybdenum	Activates several enzymes
Tin	Essential in rats; function unknown

Metalli aventi una densità maggiore di 5.0 g/cm³. Attualmente sono definiti metalli pesanti tutti quelli in grado di determinare alterazioni a livello biologico
Tra i più diffusi ci sono Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Mo, Pb, Se, Zn.

Alcuni come Se, Zn e Cu sono indispensabili per lo sviluppo dei vegetali e il metabolismo degli animali (micro-elementi). Gli stessi sono però tossici se assunti in quantità superiore al necessario.
Pb, Hg e Cd sono conosciuti solo come tossici.

METALLI E METALLOIDI DI MAGGIORE INTERESSE

H																			He
Li	Be																		
Na	Mg																		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra																		
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

In rosso quelli di interesse storico
Cerchiati quelli emergenti

Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

TOSSICOLOGIA

- Elevata affinità per lo zolfo presente nei legami enzimatici
- Si legano ai gruppi carbossilico ed aminico delle proteine
- Precipitano i biocomposti fosforati o catalizzano la loro decomposizione
- Interagiscono nel metabolismo di elementi utili



Riduzione dello sviluppo e della crescita
Disturbi renali
Danni al sistema nervoso
Danni metabolici e strutturali alle cellule
Cancerogenicità

Table 2

Genotoxic Effects

Contaminant	Double-Stranded Breaks	DNA/DNA Crosslinks	DNA/Protein Crosslinks
As (III) or As (V)	-	+	+
Ni (II)	0	+	+
Pb (II)	+	-	-
Co (II)	+	-	+
Fe-NTA (III)	+	-	-
Cd (II)	+	-	-
Cr (VI)	+	-	0

BIOACCUMULO

Incremento della concentrazione nel tempo negli organismi biologici. Si accumulano ad ogni ingestione in quanto vengono metabolizzati o escreti in tempi molto lunghi



TEMPI DI DIMEZZAMENTO

Hg (metilmercurio)	70 giorni
Pb	4 anni
Cd	19-38 anni

BIOMAGNIFICAZIONE

Incremento della concentrazione dell'elemento nei tessuti attraverso la catena alimentare, ovvero salendo lungo la catena trofica.



SOGGETTI A RISCHIO

Anziani

Fumatori

Bambini: maggiore consumo di cibo per peso corporeo, maggiore assorbimento intestinale di metalli, rapida crescita cellulare

- difficoltà di apprendimento
- danni al sistema nervoso
- aggressività e iperattività
- danni al cervello



ATSDR

Agency for Toxic Substances and Disease Registry



Priority List Hazardous Substances

Sostanze particolarmente pericolose in base alla combinazione della loro frequenza, tossicità e esposizione potenziale per l'uomo

Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche



2001 CERCLA PRIORITY LIST HAZARDOUS SUBSTANCES

- 1 ARSENIC
- 2 LEAD
- 3 MERCURY
- 4 VINYL CHLORIDE
- 5 POLYCHLORINATED BIPHENYLS
- 6 BENZENE
- 7 CADMIUM
- 8 BENZO(A)PYRENE
- 9 POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS
- 10 BENZO(B)FLUORANTHENE
- 11 CHLOROFORM
- 12 DDT, P,P'-
- 13 AROCLOR 1254
- 14 AROCLOR 1260
- 15 TRICHLOROETHYLENE
- 16 DIBENZO(A,H)ANTHRACENE
- 17 DIELDRIN
- 18 CHROMIUM, HEXAVALENT
- 19 CHLORDANE
- 20 HEXACHLOROBUTADIENE

I MOLLUSCHI BIVALVI

- Organismi filtratori adattabili agli ambienti inquinati
- Bioindicatori in quanto non presentano meccanismi biochimici di regolazione delle concentrazioni di contaminanti (presenza di inquinanti nei tessuti proporzionale al livello ambientale)



Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

I CONTROLLI PREVISTI DAI PIANI DI SORVEGLIANZA

Ricerca di Cd, Pb e Hg – metalli normati dal Reg. (CE) 1881/2006 e s.m.i.

Cadmio - Periodo 2006-2011

- analisi effettuate 3398, positività riscontrate 7 – 0.2% (2 mitili, 5 ostriche, 0 vongole, 0 vongole veraci)

Piombo - Periodo 2005-2011

- analisi effettuate 4528, positività riscontrate 1 – 0.02% (1 mitili, 0 ostriche, 0 vongole, 0 vongole veraci)

Mercurio - Periodo 2004-2011

- analisi effettuate 4525, positività riscontrate 2 – 0.04% (2 mitili – Toscana Orbetello, 0 ostriche, 0 vongole, 0 vongole veraci)

Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

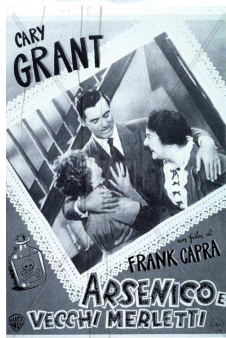


**E SE ANDIAMO A VEDERE COSA SUCCEDE PER QUANTO
RIGURDA I MOLLUSCHI E ALTRI ELEMENTI?**

Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche



L'ARSENICO



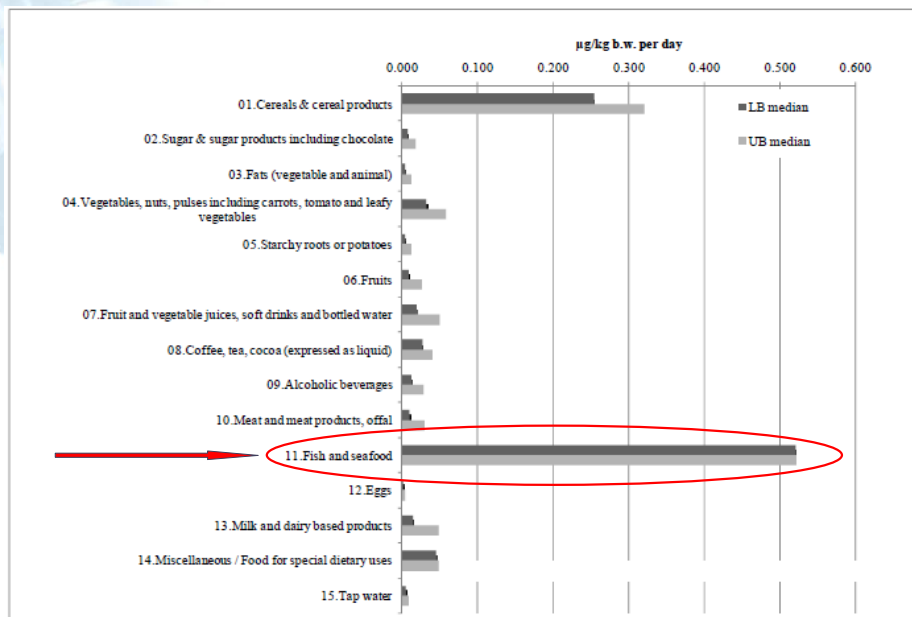
Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

In realtà abbiamo a che fare con l'arsenico più di quanto immaginiamo...

■ Beer	0.001	mg/kg
■ Milk	0.002	mg/kg
■ Vegetables	< 0.01	mg/kg
■ Beef	0.05	mg/kg
■ Chicken	0.09	mg/kg
■ Rice	0.2	mg/kg
■ Tuna	0.5	mg/kg
■ Shrimp	1.9	mg/kg
■ Seaweed species*	20-100	mg/kg

Schoof et al. 1999, *Feldmann et al. 2000

Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche



EFSA, Opinion on arsenic in food, 2009

Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche



Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

Nell'ambiente marino sono state riscontrate più di 50 differenti specie di arsenico!

As inorganico

La forma più tossica!

Forme metilate

Forme trimetilate

Forma predominante
nei prodotti ittici

Arsenozuccheri

Forma predominante
nei bivalvi

Arsenolipidi

Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

**Le normali procedure di cottura non trasformano i
composti organici dell'arsenico in arsenico
inorganico!!!!**



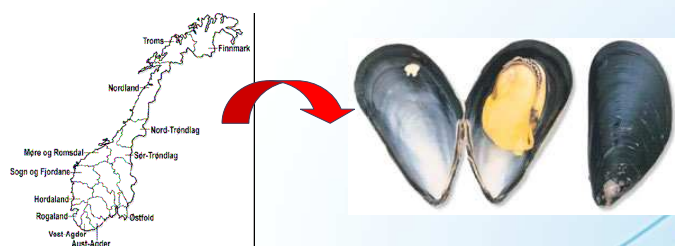
Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

**Nei prodotti ittici l'arsenico inorganico costituisce meno dell'1%
dell'arsenico totale**

Sloth et al, J.Agric.Food Chem., 2005, 53, 6011-6018

**Nei mitili l'arsenico inorganico è meno del 10% dell'arsenico totale ma
in alcuni casi è stata riscontrata una percentuale fino al 42% (*Mytilus
edulis* con un contenuto di As totale pari a 13.8 mg/kg)**

Sloth and Julshamn 2008, J. Agri.FoodChem., 56, 1269-1273



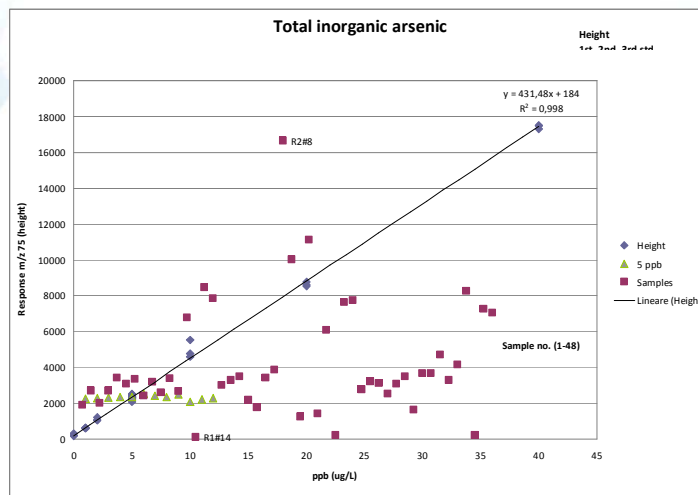
Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche



26 campioni di mitili
2 campioni di ostriche
2 campioni di mactra

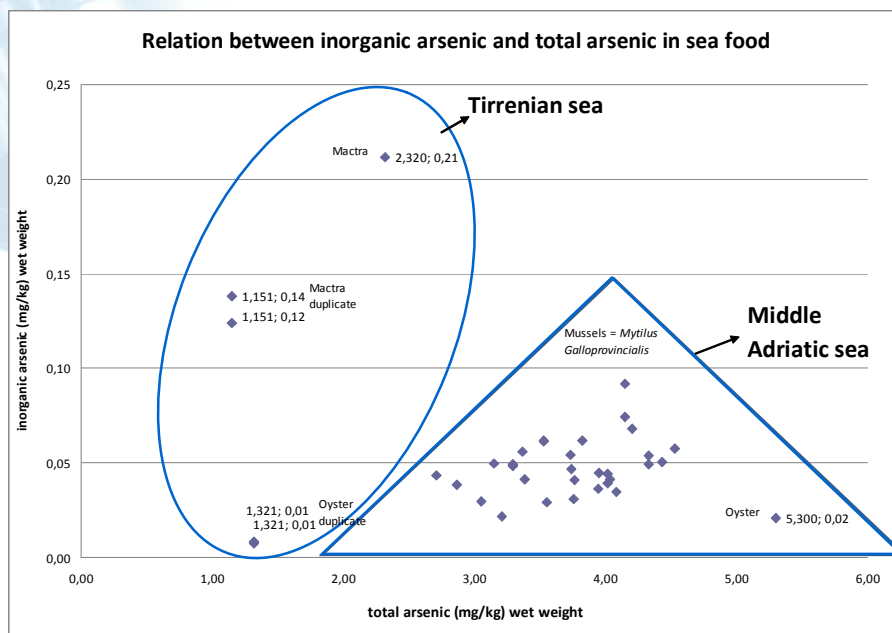


Technical University of Denmark



Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche





Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

Progetto di Ricerca Corrente 2011 (IZSUM 05/11 RC)

“Valutazione del contenuto di arsenico totale, organico e inorganico nei mitili italiani”

- **8 IIZZSS coinvolti (IZSUM – CEREM, IZSLER, IZSPB, IZSSI, IZSME, IZSLT, IZSSA, IZSPLV) oltre al DTU FOOD di Copenhagen**
- **Obiettivi del progetto:**
 - 1. Valutare il livello di As totale nei mitili italiani;**
 - 2. Determinarne le percentuali di As organico e inorganico per studiare la loro tossicità e valutare eventuali differenze in base alla provenienza;**
 - 3. Identificazione delle diverse forme organiche (identificazione della provenienza geografica).**

ARSENICO

- As inorganico → facile assorbimento tratto g.i.
- As organico → scarso assorbimento, rapida eliminazione
- Avvelenamento acuto da As trivalente che attacca i gruppi -SH di proteine ed enzimi
- L'esposizione cronica provoca neuriti, congiuntiviti, melanosi, inappetenza

JEFCA

PTWI (ATPS) settimanale 15 µg/kg p.c.

ADI (DGA) giornaliera 2.1 µg/kg p.c.
(recentemente portata a 3 µg/kg p.c. da JEFCA, 0.3-8 µg/kg p.c. da EFSA)

Come As inorganico

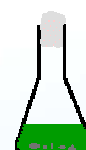
Non sono disponibili dati di assunzione stimata giornaliera per l'Italia

CROMO

- E' presente nell'ambiente in 2 stati di valenza, +3 e +6, in equilibrio tra loro; questo ne influenza l'assorbimento
- Il Cr^{+6} non ha un ruolo biologico, è considerato tossico, mutageno ed anche cancerogeno, oltre ad essere facilmente assorbito dagli organismi
- Il Cr^{+3} è coinvolto nella regolazione del normale metabolismo del glucosio, delle proteine e dei grassi (?)
- Gli organismi hanno diversi sistemi per ridurre il Cr^{+6} normalmente presente nella dieta a Cr^{+3}
- La WHO ha fissato in 250 ug/day la dose massima di integrazione di Cr per un adulto [3], ma non una PMTDI [4] (scarsa disponibilità di dati)
- Cr^{+3} genotossico *in vivo*?



Oxidation state = +6
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



Oxidation state = +3
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

CROMO

- Ubiquitario a basse concentrazioni tranne in zone con depositi minerali o particolarmente industrializzate, quasi esclusivamente come Cr+3
- il Cr+6 deriva da attività umane: impianti per il trattamento dei metalli, industrie di finitura, produzione di pigmenti, torri di raffreddamento e utilizzo di combustibili fossili
- il Cr+3 deriva invece dalla colorazione di tessuti, da applicazioni fotografiche, produzione del vetro e prodotti ceramici, concia dei pellami, produzione di carta, fertilizzanti e acciaio, raffinerie di petrolio e trattamenti per il legno come dalle operazioni di trivellazioni in mare aperto
- i fattori di bioconcentrazione per il Cr+6 stabiliti dall'U.S. EPA vanno da 125 a 236 per i molluschi mentre per il Cr+3 il range per i prodotti ittici è compreso tra 86 e 153 [5]

CROMO

Dal 2003 i 100 campioni prelevati semestralmente lungo le 56 zone individuate durante la classificazione delle acque destinate alla molluschicoltura lungo la costa marchigiana sono stati sottoposti alla ricerca di Cd, Hg e Pb, come da richiesta, ma anche alla analisi del Cromo totale

Dati ottenuti al febbraio 2008

Numero analisi effettuate	Valore medio (mg/kg)	Valore minimo (mg/kg)	Valore massimo (mg/kg)
682	0.314 +/- 0.159	0.051	1.379

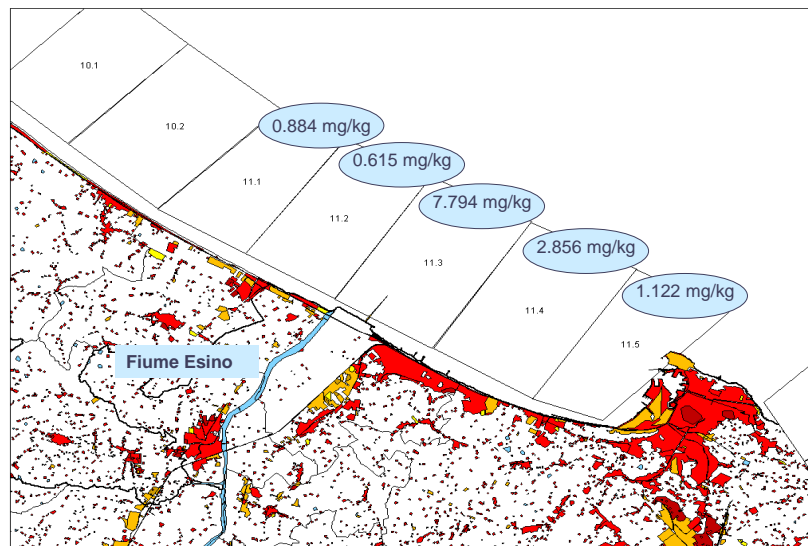
Confrontabili con i dati di letteratura

Valore riscontrato (mg/kg)	Matrice esaminata	Fonte
0.329 +/- 0.012	Vongole (Senigallia)	Rapporto Istisan 04/4 (apr-mag 1997)
0.519 +/- 0.001	Vongole (Porto S. Giorgio)	Rapporto Istisan 04/4 (apr-mag 1997)
0.449 +/- 0.024	Vongole (Civitanova M.)	Rapporto Istisan 04/4 (nov 1997-gen 1998)

Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

**Risultati dei prelievi di *Chamelea galina* effettuati in data 26/03/2008 nelle zone
adiacenti la foce del fiume Esino**

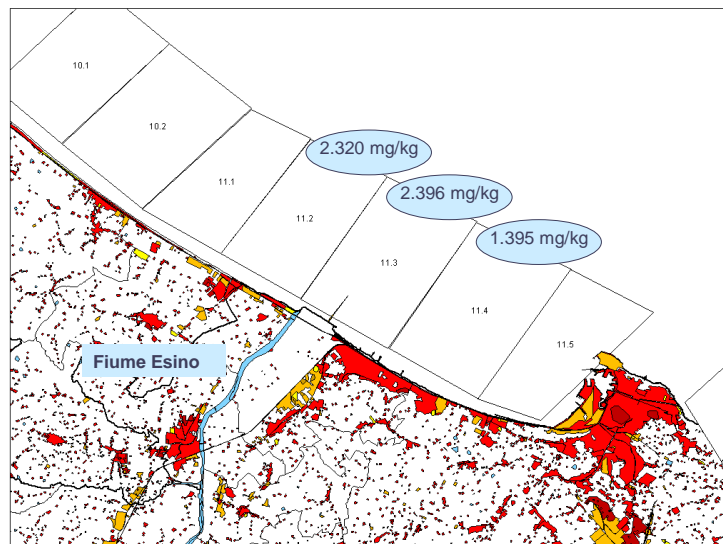
(valori medi delle 2 distanze, picco di 13.42 mg/kg)



Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

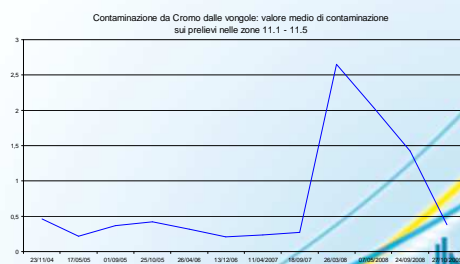
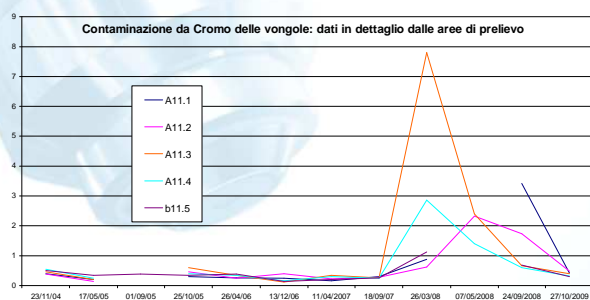
**Risultati dei prelievi di *Chamelea galina* effettuati in data 07/05/2008 nelle zone
adiacenti la foce del fiume Esino**

(valori medi delle 2 distanze)



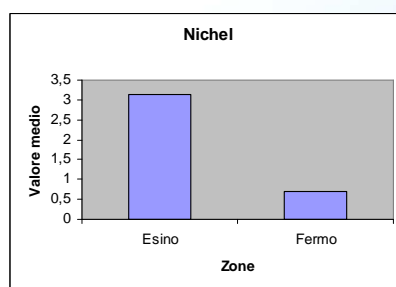
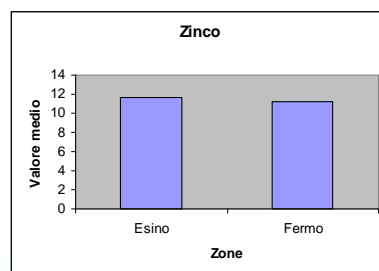
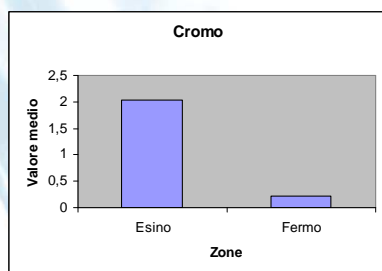
Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

GRAFICAMENTE...



Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

Dal confronto tra campioni prelevati in contemporanea in zone differenti della costa marchigiana



Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

Il fiume Esino: lunghezza 85 Km, portata 18 m³/sec, nasce dal monte Cafaggio (MC), sfocia a Falconara



Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

Risultati del prelievo di sedimenti del fiume Esino (campionamento del 17/04/2008)

(fonte ARPAM – Dipartimento di Ancona)

Cr sedimenti fiume Esino = 36000 ug/Kg ss

Commento: il livello di cromo è incrementato (da 13.000 ug/Kg ss nel 2005-2006 agli attuali 36.000 ug/Kg ss) , anche se in linea con i valori ottenuti in altre stazioni (Foglia, Chienti e Tronto) che negli anni passati si aggiravano tra 10.000 e 25.000 con picchi a 30.000. Sui sedimenti risultano comunque aumentati anche i valori di Cd, Cu, Ni, V, Zn, a Al.

Risultati del prelievo di mitili sentinella posizionati alla foce del fiume Esino

(campionamento del 26/03/2008)

(fonte ARPAM – Dipartimento di Ancona)

Cr mitili sentinella foce fiume Esino = 2860 ug/Kg ss

Commento: il cromo risulta in linea con i dati dell'anno precedente



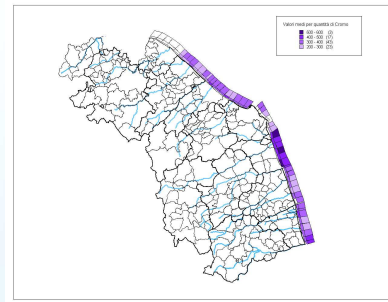
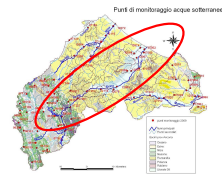
Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche



RC 12/2008

IZSUM – ARPAM – ASUR Marche ZT 7

- Non individuata la causa del fenomeno osservato, ma è frequente trovare valori di Cr e Ni superiori agli standard nei sedimenti della foce del fiume Esino (SIN di Falconara M.ma)
- Attualmente la situazione è sotto controllo: fenomeno episodico ma esiste la possibilità che si ripeta
- Al momento i tenori più elevati sono riferibili alla zona del bacino del fiume Chienti (SIN)
- I livelli più alti di Cr sono stati riscontrati in autunno e primavera, quando si ha la maggiore piovosità (scarichi e effetti di dilavamento di aree contaminate lungo il corso del fiume)



Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

NICHEL

- Il contenuto nel suolo varia da 0.2 a 450 ppm in alcune argille (media 20 ppm)
- Utilizzato principalmente nella produzione di leghe (acciaio inossidabile)
- Proprietà:
 - resistenza
 - duttilità
 - resistenza a calore e corrosione
- Viene rilasciato dagli inceneritori di rifiuti e centrali elettriche
- Se presente in alte concentrazioni nelle acque di superficie si ha diminuzione di crescita delle alghe
- Presente principalmente nel cioccolato, tè e fagioli si accumula nell'organismo specie per consumo di verdure inquinate (piante originano accumulo di Ni) e con il fumo

Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

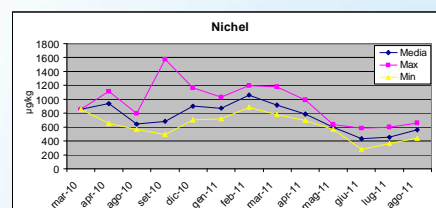
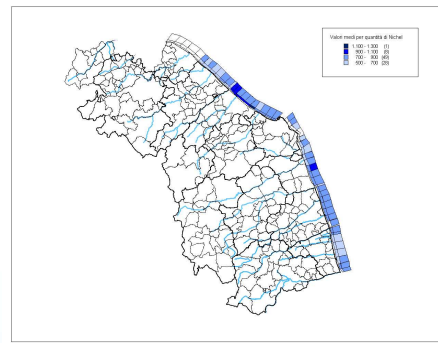
NICHEL

- **Essenziale a piccole concentrazioni a livelli superiori origina:**
 - maggiore probabilità di cancro a polmoni, laringe e prostata
 - Problemi respiratori
 - Asma e bronchite cronica
 - Problemi di cuore
- **Il Ni e alcuni suoi composti sono stati classificati da alcune organizzazioni come agenti cancerogeni confermati o potenziali**
- **Facilmente assorbito dal materiale organico (contenuto in elevate concentrazioni nei prodotti petroliferi) – uso come indicatore**

RC 12/2008

IZSUM – ARPAM – ASUR Marche ZT 7

- Non più osservate concentrazioni di Ni paragonabili a quelle rilevate nel 2008. I valori riscontrati risultano superiori a quelli evidenziati in passato nelle stesse zone e paragonabili a quelli dell'Adriatico settentrionale
- La zona a maggiore contaminazione è riferibile al porto di Senigallia, sede negli ultimi tempi di importanti lavori di ristrutturazione
- E' necessario tenere in considerazione l'andamento stagionale che determina una riduzione del Ni nel periodo estivo



Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

VANADIO

- E' presente in 65 diversi minerali, ottenuto come sottoprodotto nella produzione di altri metalli
- Si ridistribuisce nell'ambiente per erosione (composti molto solubili)
- Usato come additivo per l'acciaio o in lega per motori o aerei ad alta velocità, anche nei reattori nucleari. Gli ossidi si usano come catalizzatori per acido solforico, anidride maleica e ceramiche. Colorante per vetri
- Essenziale per l'attività di alcuni enzimi, non è considerato molto pericoloso anche se un alto assorbimento si possono avere problemi di salute
- Assunto in particolare con la dieta specie da grano saraceno, soia, olio di oliva, mele e uova
- Granchi e mitili sono in grado di concentrarlo più di 100 volte rispetto alla concentrazione nell'acqua di mare

Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche



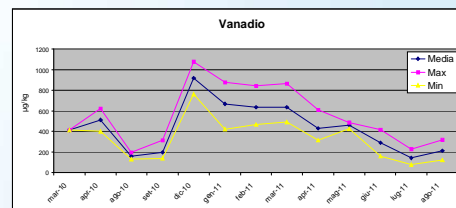
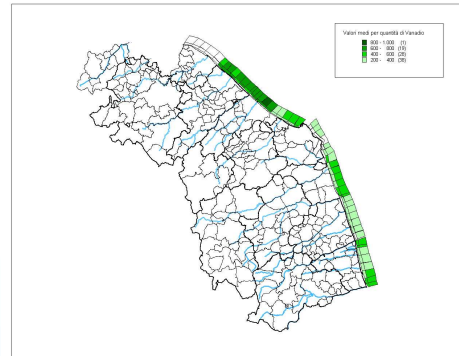
VANADIO

- Gli effetti acuti sono irritazione a polmoni, gola, occhi e naso.
- Altri effetti:
 - danneggiamento del sistema nervoso
 - sanguinamento di fegato e reni
 - tremore e paralisi
 - infiammazione di stomaco e intestino
 - Indebolimento
 - mal di testa
 - stordimento
- Effetti neurologici su animali (inibizione di enzimi), danni al sistema riproduttivo maschile, alterazioni al DNA ma non cancro
- E' presente nei prodotti petroliferi (utilizzo come indicatore)

RC 12/2008

IZSUM – ARPAM – ASUR Marche ZT 7

- I valori medi riscontrati sono risultati in linea con i dati di letteratura
- La zona a maggiore contaminazione è compresa tra il litorale di Fano e nuovamente il porto di Senigallia
- La riduzione del Vanadio nel periodo estivo è decisamente più marcata che per il Ni



Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

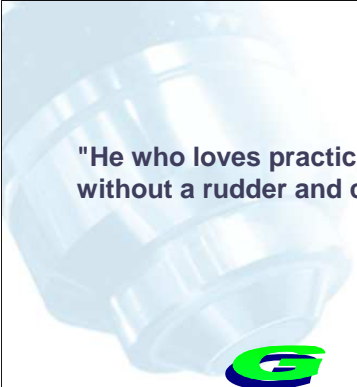
IZS Umbria Marche

Quindi...

...per una completa conoscenza dei parametri igienico-sanitari dei molluschi e anche della situazione ambientale delle zone da cui provengono non ci si può limitare alla ricerca di ciò che è generalmente previsto dalla normativa ma è assolutamente necessaria una valutazione del territorio che possa orientare le analisi verso i parametri più adeguati



Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche



"He who loves practice without theory is like the sailor who boards ship without a rudder and compass and never knows where he may cast."

Leonardo da Vinci

GRAN-LE

Roberta Orletti
IZSUM – Ancona
r.orletti@izsum.it

Roberta Orletti – Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche

