



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Breve nota sui risultati analitici dei campioni ittici relativi al caso Venezia



ARPAT – Settore Mare – Livorno 28-09-2012

INSIEME PER UN FUTURO SOSTENIBILE

INDICE

Premessa.....	3
Composizione delle specie.....	3
Risultati analitici	4
Confronto tra l'area dei fusti e il bianco	8
Traffic Lights	13
Conclusioni (provvisorie)	17

RTB-Nota vers. 4 del 28 set 2012

Premessa

In questa breve nota si analizzano statisticamente i risultati delle concentrazioni dei cinque metalli (Co, V, Mo, Ni e Sb) nei campioni di pescato realizzati da ARPAT nel periodo da gennaio 2012 a luglio 2012. Sono state effettuate 6 pescate nella zona di affondamento dei fusti e 4 in una zona di “bianco”: le specie analizzate sono molto simili, ma non sono in tutti i casi perfettamente coincidenti, a quelle utilizzate dall’Università di Siena a partire dal mese di marzo.

Le analisi chimiche sono state realizzate dall’Istituto Zooprofilattico Sperimentale delle regioni Lazio e Toscana con i seguenti LOD.

Limits Of Detection		
	LOD fino a giugno compreso	LOD a luglio
Co	0,01	0,02
V	0,007	0,04
Mo	0,02	0,05
Ni	0,08	0,26
Sb	0,007	0,02

Poiché il 76% delle analisi (346 casi su 457) ha fornito valori inferiori al LOD si è attribuito a questi casi un valore convenzionalmente pari a LOD/2.

Composizione delle specie

Il campionamento, realizzato con la rete a strascico, ha fornito una composizione di cattura variabile da cui sono state estratte complessivamente 28 specie presenti in quantità sufficienti per le analisi. Ovviamente tali specie non sono state catturate in ogni pescata e in ogni zona: quelle risultate più comuni e abbondanti sono state il gambero rosa (*Parapenaeus longirostris*), la mostella (*Phycis blennoides*), il gattuccio boccanera (*Galeus melastomus*), lo scampo (*Nephrops norvegicus*) e il rombo quattrocchi (*Lepidorhombus boscii*).

n	Specie Ittica	area fusti	bianco	Totale complessivo
1	Coelorinchus coelorinchus	5	10	15
2	Conger conger	5	5	10
3	Dipturus oxyrinchus	5		5
4	Eledone cirrhosa	10		10
5	Etmopterus spinax	14	9	23
6	Gadiculus argenteus	5		5
7	Galeodea echinophora	9		9
8	Galeus melastomus	24	19	43
9	Helicolenus dactylopterus	5	10	15
10	Hoplostetus mediterraneus		5	5
11	Illex coindetii	4	4	8
12	Lepidopus caudatus	5	5	10
13	Lepidorhombus bosci	15	15	30
14	Lophius budegassa	14	4	18
15	Lophius budegassa FEGATO	5		5
16	Merluccius merluccius	19		19
17	Micromesistius poutassou	15		15
18	Munida intermedia	9	4	13
19	Nephrops norvegicus	29	14	43
20	Notoscopelus elongatus	5		5
21	Parapenaeus longirostris	29	19	48
22	Pasiphaea sivado	5		5
23	Phycis blennoides	28	19	47
24	Pteroctopus tetracirrus	5	1	6
25	Seppietta oweniana	15		15
26	Todarodes sagittatus	10	5	15
27	Todaropsis eblanae	5		5
28	Trachurus trachurus	5	5	10
	Totale complessivo	304	153	457

Numero di analisi realizzate su ogni specie ittica nella zona dei fusti e in quella di bianco

Risultati analitici

Le concentrazioni espresse in mg/kg (peso secco o peso fresco ?) sono state inserite in un database che al momento contiene 457 records, relativi ad ogni singolo risultato analitico. Nelle tabelle successive sono riportati i valori medi e massimi rilevati in ogni campionamento.

I valori medi delle concentrazioni sono stati anche calcolati per ogni singola specie in quanto si è rilevato che, per ragioni etologiche e metaboliche, queste possono variare anche di un ordine di grandezza tra una specie e l'altra. Quelle che hanno mostrato un accumulo maggiore sono risultate essere in ordine decrescente: il crostaceo *Munida intermedia*, il mollusco gasteropode *Galeodea echinophora*, la rana pescatrice *Lophius budegassa* (solo fegato), il gamberetto *Pasiphaea sivado*, lo scampo *Nephrops norvegicus* e il gambero rosa *Parapenaeus longirostris*.

Nei successivi grafici tridimensionali vengono riportate le concentrazioni medie e massime di ogni campionamento: nel complesso si rileva una variabilità più elevata sull'asse temporale che non tra la zona dei fusti e quella di bianco.

Media di valore	sostanza e zona											Totale
	Co		Mo		Ni		Sb		V			
	AreaFusti	Bianco	AreaFusti	Bianco	AreaFusti	Bianco	AreaFusti	Bianco	AreaFusti	Bianco		
19-gen-2012	0,020		0,068		0,182		0,004		0,041		0,063	
24-feb-2012	0,014	0,021	0,022	0,013	0,220	0,243			0,052	0,038	0,078	
23-mar-2012	0,014		0,009		0,040		0,004		0,038		0,021	
2-mag-2012	0,009	0,013	0,010	0,016	0,040	0,046	0,004	0,004	0,025	0,030	0,020	
1-giu-2012	0,036	0,013	0,016	0,010	0,183	0,132	0,004	0,004	0,057	0,042	0,053	
20-lug-2012	0,014	0,018	0,025	0,025	0,130	0,175	0,010	0,010	0,036	0,097	0,051	
Totale complessivo	0,018	0,016	0,026	0,016	0,136	0,135	0,005	0,005	0,042	0,047	0,046	

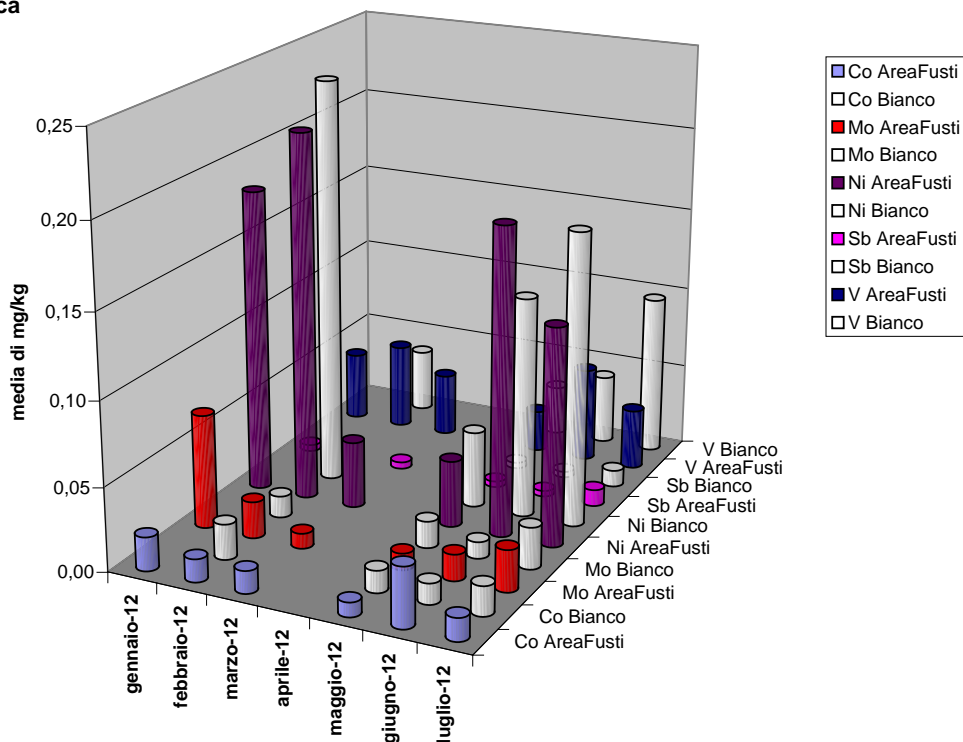
Max di valore	sostanza e zona											Totale
	Co		Mo		Ni		Sb		V			
	AreaFusti	Bianco	AreaFusti	Bianco	AreaFusti	Bianco	AreaFusti	Bianco	AreaFusti	Bianco		
19-gen-2012	0,08		0,50		1,60		0,01		0,23		1,60	
24-feb-2012	0,04	0,07	0,13	0,03	0,70	0,90			0,16	0,16	0,90	
23-mar-2012	0,05		0,01		0,04		0,01		0,15		0,15	
2-mag-2012	0,03	0,05	0,01	0,05	0,04	0,11	0,00	0,00	0,13	0,13	0,13	
1-giu-2012	0,30	0,04	0,08	0,01	0,39	0,27	0,00	0,00	0,24	0,13	0,39	
20-lug-2012	0,03	0,06	0,03	0,03	0,13	0,40	0,01	0,01	0,15	0,48	0,48	
Totale complessivo	0,30	0,07	0,50	0,05	1,60	0,90	0,01	0,01	0,24	0,48	1,60	

Valori medi e massimi delle concentrazioni (in mg/kg) rilevate per ogni metallo e campionamento

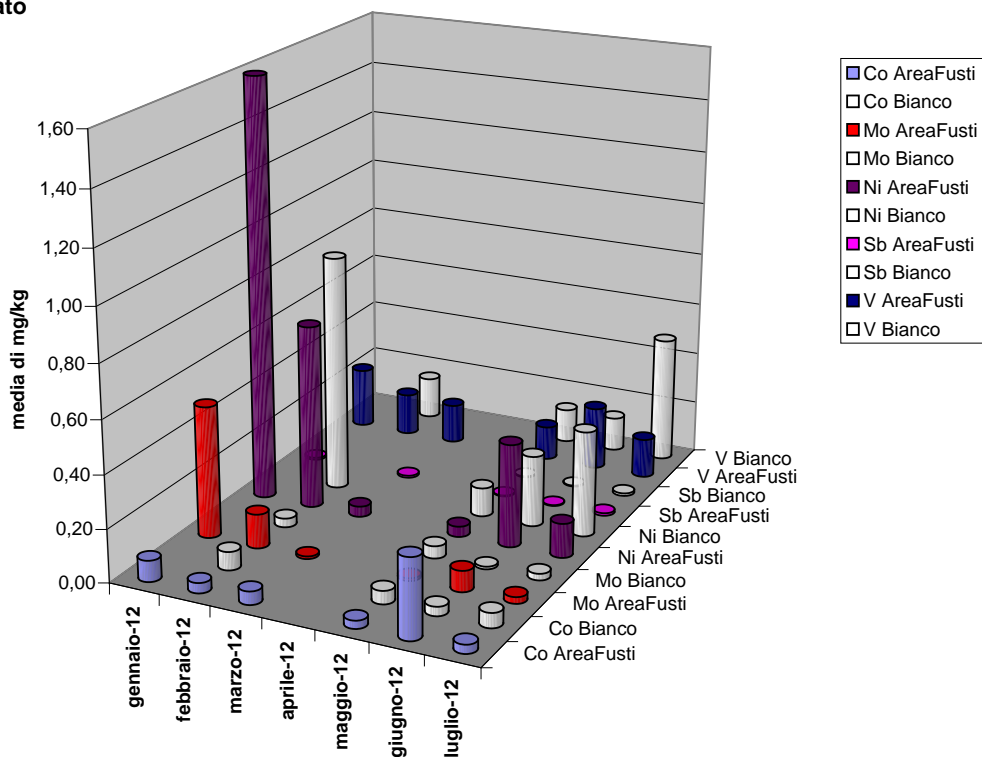
Media di valore	sostanza e zona											Totale
	Co		Mo		Ni		Sb		V			
	AreaFusti	Bianco	AreaFusti	Bianco	AreaFusti	Bianco	AreaFusti	Bianco	AreaFusti	Bianco		
Coelorinchus coeloricinus	0,005	0,008	0,010	0,018	0,040	0,085	0,004	0,007	0,009	0,019	0,023	
Conger conger	0,005	0,005	0,010	0,010	0,130	0,040	0,004	0,004	0,004	0,004	0,021	
Dipturus oxyrinchus	0,005		0,010		0,040		0,004		0,004		0,012	
Eledone cirrhosa	0,008		0,014		0,085		0,007		0,022		0,027	
Etmopterus spinax	0,013	0,018	0,010	0,010	0,040	0,040	0,006	0,004	0,073	0,027	0,027	
Gadiculus argenteus	0,010		0,025		0,130		0,010		0,020		0,039	
Galeodea echinophora	0,050		0,140		0,280		0,008		0,160		0,141	
Galeus melastomus	0,006	0,006	0,013	0,019	0,078	0,090	0,005	0,006	0,014	0,015	0,026	
Helicolenus dactylopterus	0,005	0,008	0,010	0,018	0,040	0,085	0,004	0,007	0,009	0,018	0,022	
Hoplostetetus mediterraneus		0,005		0,047		0,040		0,004		0,014	0,022	
Illex coindetii	0,005	0,005	0,010	0,010	0,040	0,040			0,004	0,026	0,017	
Lepidopus caudatus	0,005	0,005	0,010	0,010	0,120	0,040	0,004	0,004	0,004	0,004	0,020	
Lepidorhombus bosci	0,007	0,007	0,015	0,015	0,090	0,070	0,006	0,006	0,009	0,015	0,024	
Lophius budegassa	0,005	0,005	0,010	0,034	0,077	0,800	0,004		0,010	0,004	0,064	
Lophius budegassa FE	0,300		0,080		0,150		0,004		0,070		0,121	
Merluccius merluccius	0,006		0,014		0,063		0,006		0,008		0,020	
Micromesistius poutassou	0,007		0,015		0,070		0,006		0,009		0,021	
Munida intermedia	0,018	0,010	0,016	0,010	0,370	0,900	0,004		0,077	0,004	0,145	
Nephrops norvegicus	0,035	0,052	0,013	0,010	0,223	0,117	0,005	0,004	0,102	0,120	0,074	
Notoscopelus elongatus	0,005		0,010		0,130		0,004		0,033		0,036	
Parapenaeus longirostris	0,021	0,042	0,013	0,016	0,105	0,168	0,005	0,006	0,115	0,190	0,067	
Pasiphaea sivado	0,005		0,010		0,320		0,004		0,080		0,084	
Phycis blennoides	0,006	0,006	0,094	0,014	0,325	0,078	0,005	0,006	0,007	0,011	0,065	
Pteroctopus tetracirrillus	0,005		0,010	0,020	0,040		0,004		0,004		0,014	
Seppietta oweniana	0,007		0,015		0,100		0,006		0,013		0,028	
Todarodes sagittatus	0,008	0,014	0,018	0,010	0,085	0,040	0,007	0,004	0,012	0,034	0,024	
Todaropsis eblanae	0,080		0,010		0,040		0,004		0,050		0,037	
Trachurus trachurus	0,005	0,005	0,010	0,010	0,040	0,110	0,004	0,004	0,004	0,010	0,020	
Totale complessivo	0,018	0,016	0,026	0,016	0,136	0,135	0,005	0,005	0,042	0,047	0,046	

Valori medi delle concentrazioni (in mg/kg) rilevate per ogni metallo e specie

media aritmetica



massimo rilevato



Valori medi e massimi delle concentrazioni (in mg/kg) rilevate per ogni metallo e campionamento

Confronto tra l'area dei fusti e il bianco

Poiché si è rilevato che le concentrazioni sono significativamente variabili tra le specie pescate e al momento non si vuole prendere in considerazione l'eventuale evoluzione nel tempo, per ogni metallo si è rappresentata la correlazione tra le concentrazioni nella zona dei fusti (in ascisse) e quella del bianco (in ordinate).

Ovviamente i valori che si trovano nell'intorno della bisettrice indicano casi di concentrazione equivalente nelle due aree, mentre quelli che se ne discostano maggiormente sono i determinanti, responsabili della variabilità osservata.

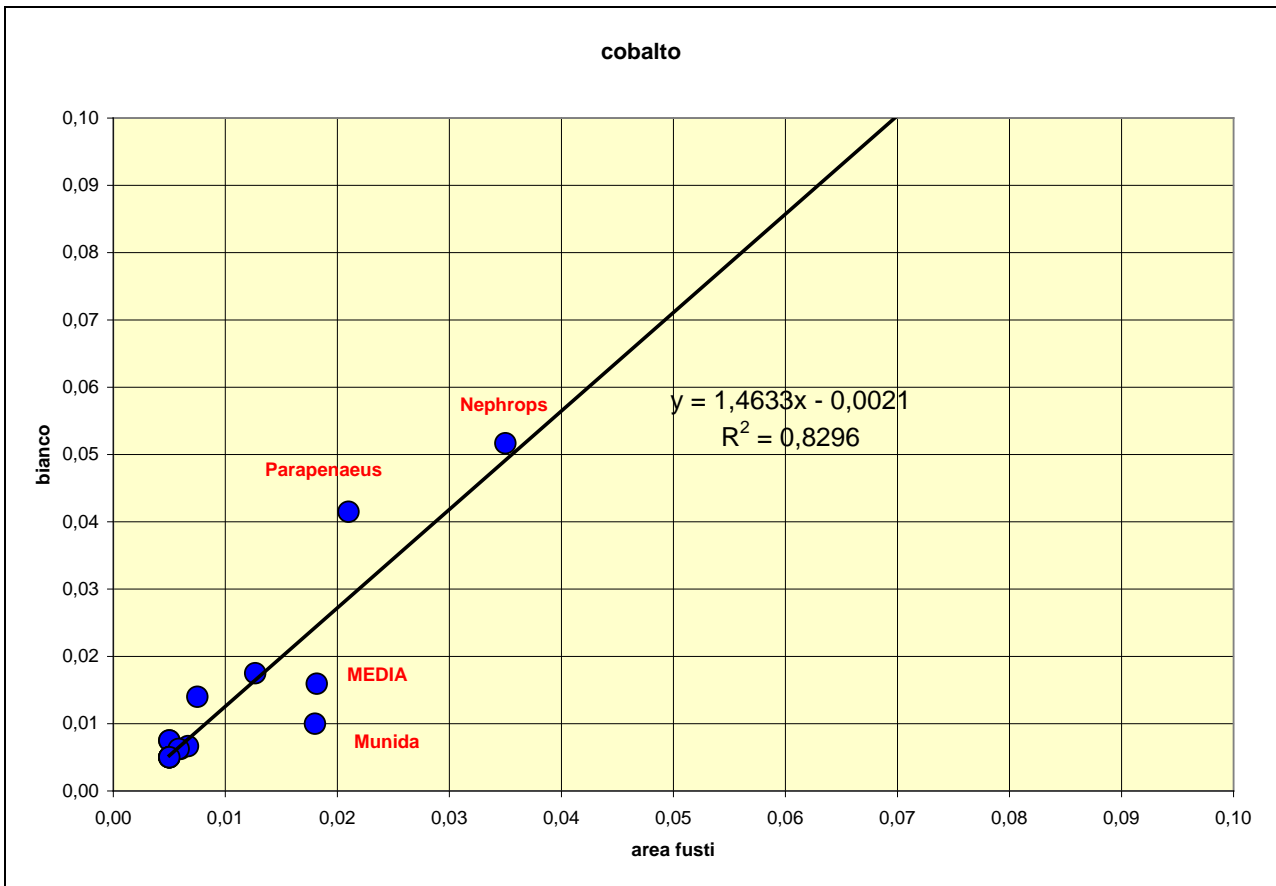
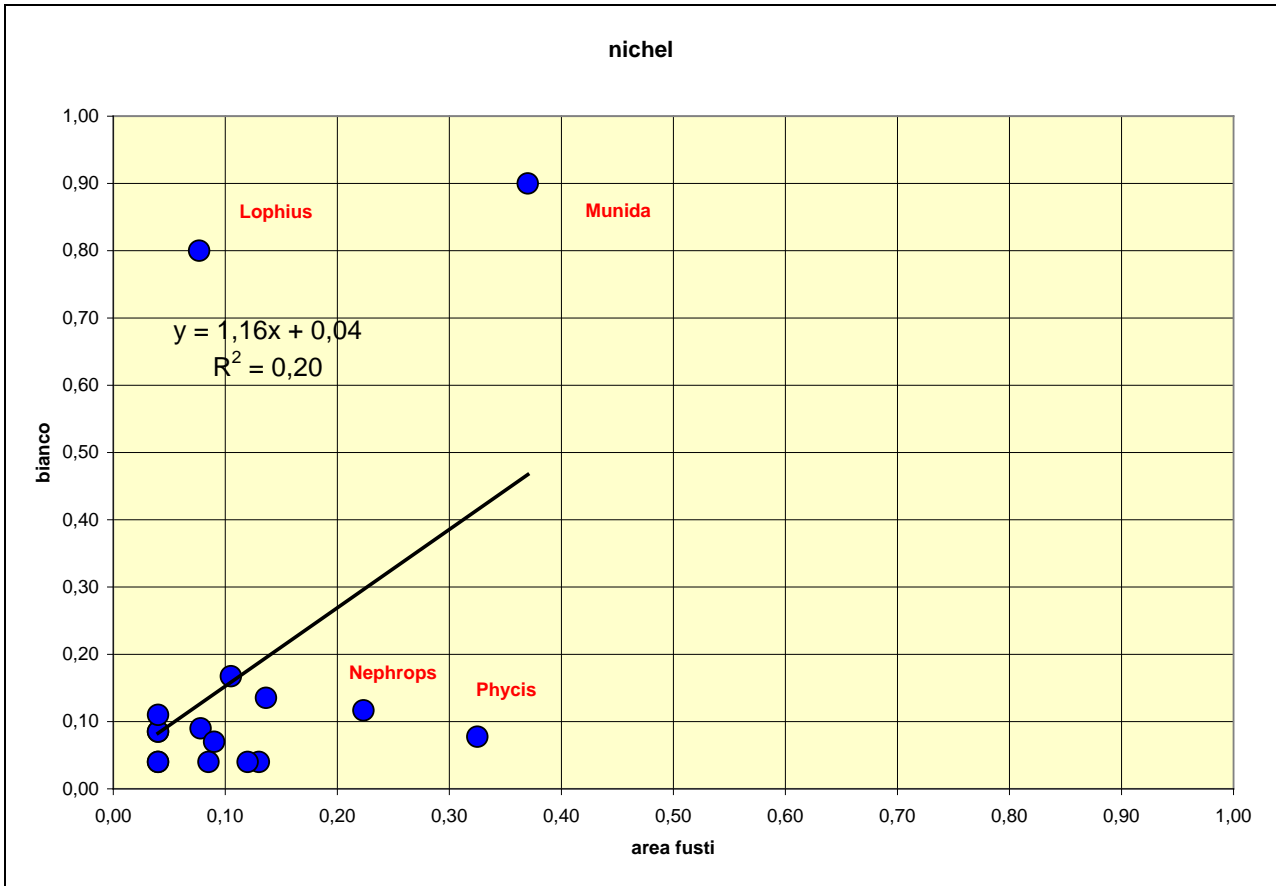
Per quanto riguarda il nichel la rana pescatrice *Lophius* e il crostaceo *Munida* hanno concentrazioni molto superiori nella zona del bianco rispetto a quella dei fusti. Il contrario, anche se in modo meno marcato avviene per lo scampo *Nephrops* e la mostella *Phycis*.

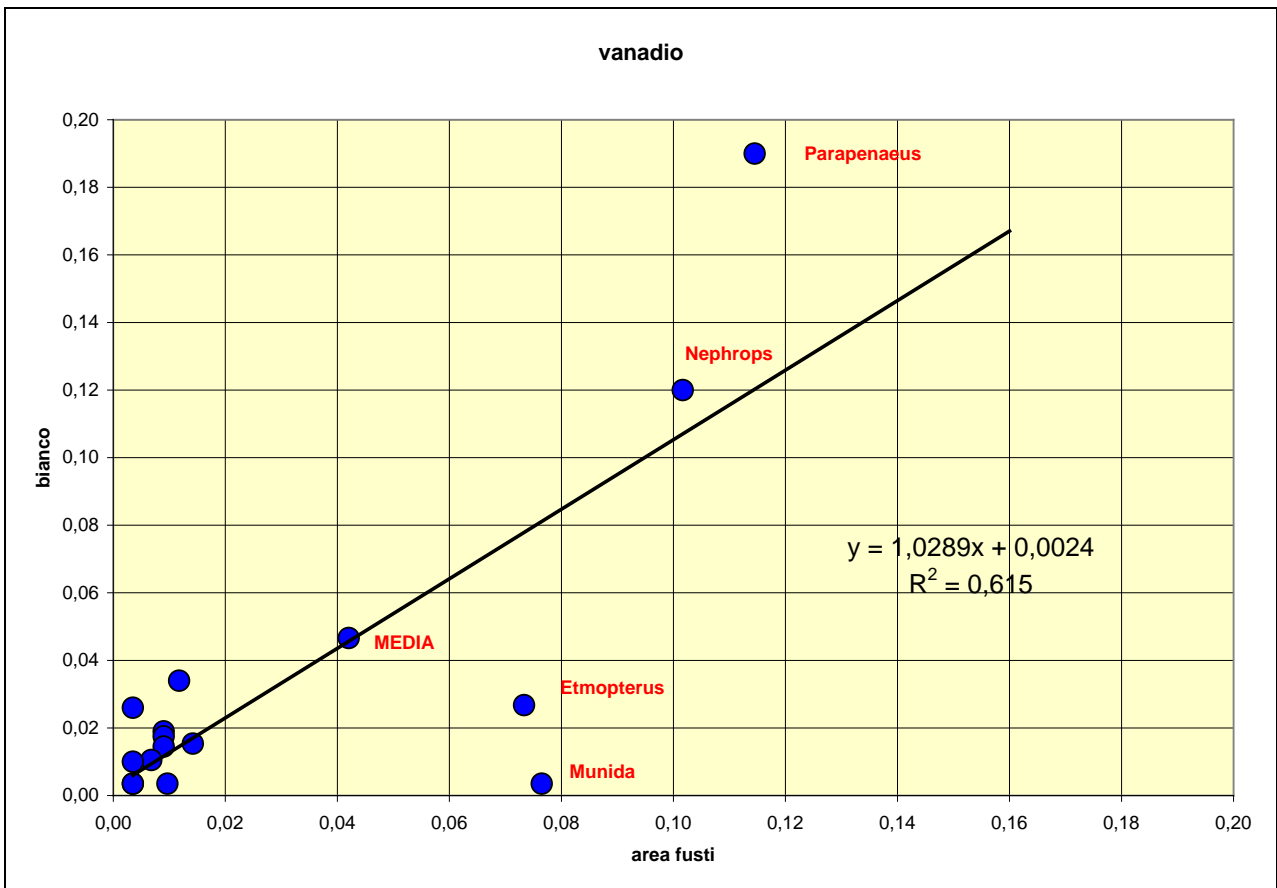
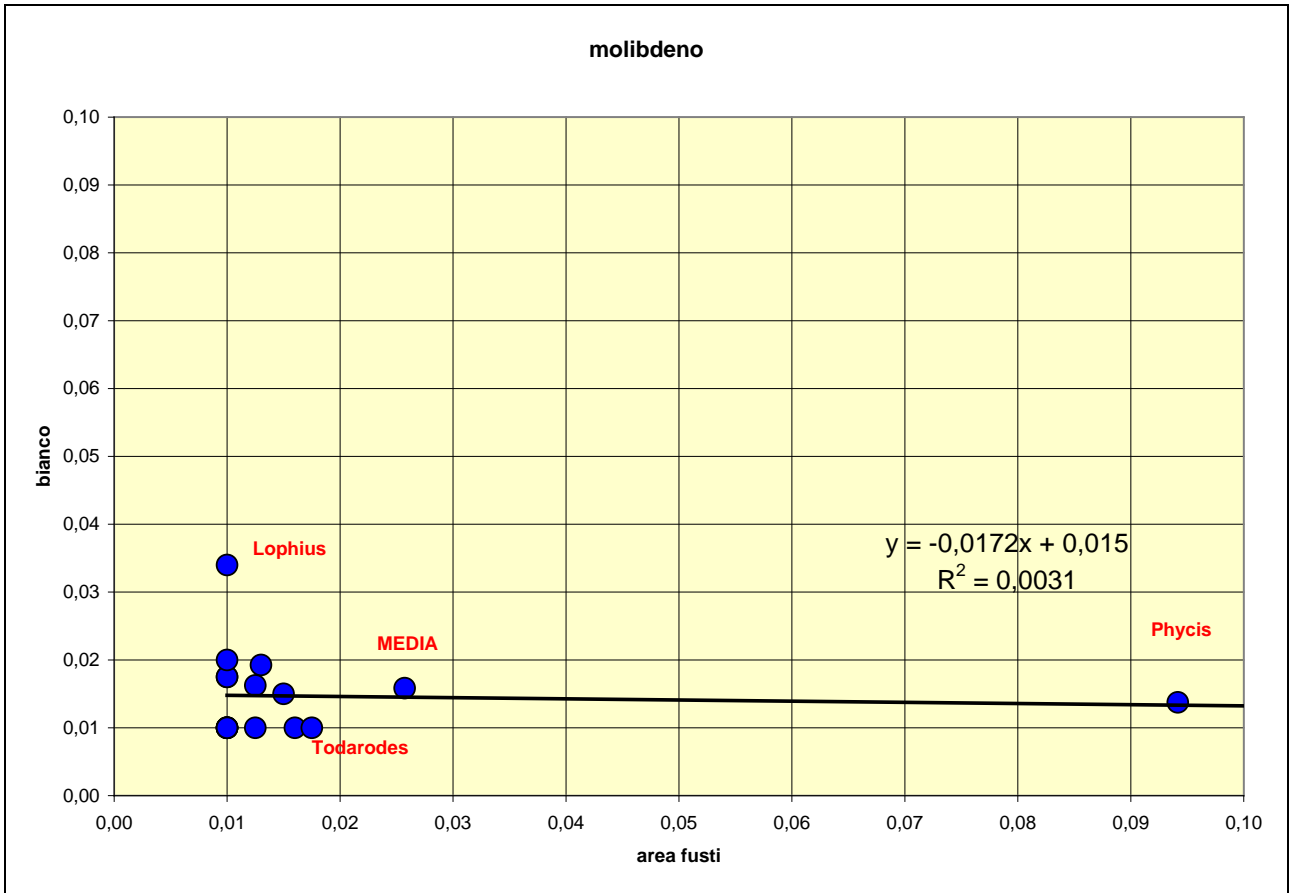
Per il cobalto, le specie che hanno concentrazioni superiori nella zona del bianco rispetto a quella dei fusti sono lo scampo *Nephrops* e il gambero rosa *Parapenaeus* mentre il crostaceo *Munida* ha concentrazione superiore nella zona dei fusti.

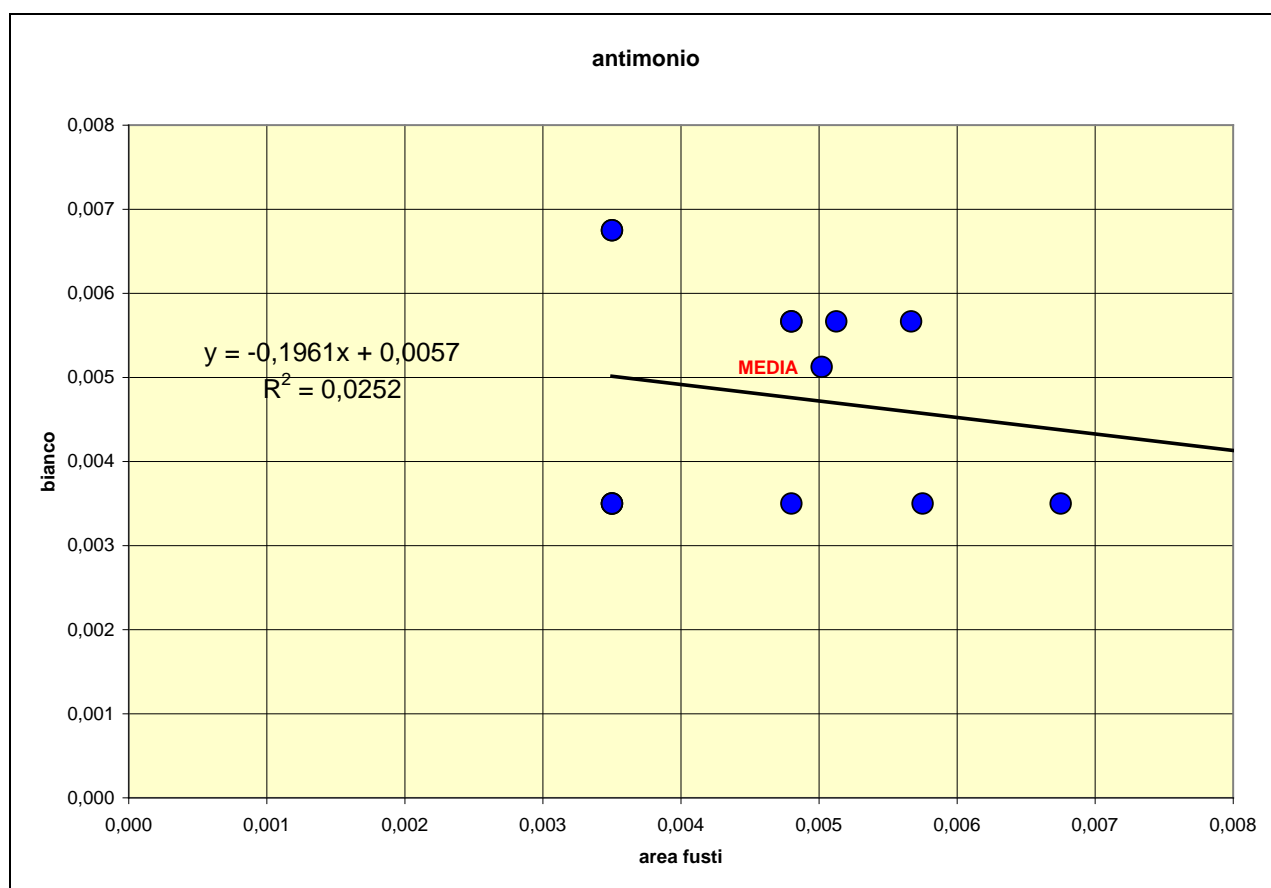
Il molibdeno è presente in concentrazioni prossime alla soglia di rilevabilità per tutte le specie ad esclusione della mostella *Phycis* che ha un valore quasi 10 volte superiore a tutti gli altri. La specie che presenta la massima concentrazione nella zona dei fusti è la rana pescatrice *Lophius*, mentre quella nel bianco è il totano *Todarodes*.

Il vanadio mostra un pattern molto simile al cobalto: le specie che hanno concentrazioni superiori nella zona del bianco rispetto a quella dei fusti sono il gambero rosa *Parapenaeus* e lo scampo *Nephrops*, mentre il crostaceo *Munida* e lo squalletto *Etmopterus* hanno concentrazioni superiori nella zona dei fusti.

L'antimonio si registrano valori bassissimi, quasi sempre inferiori al limite di rilevabilità.







Valori delle concentrazioni (in mg/kg) per ogni metallo e specie nell'area dei fusti e nel bianco

Considerando i valori medi delle concentrazioni dei metalli sulla base dei gruppi tassonomici, occorre escludere i risultati relativi al fegato della rana pescatrice *Lophius budegassa* e il mollusco gasteropode *Galeodea echinophora*, che in pratica sono sempre superiori agli altri gruppi.

Molibdeno, cobalto e antimonio possono considerarsi presenti in concentrazioni equivalenti nei crostacei, nei cefalopodi, nei selaci e nei pesci ossei.

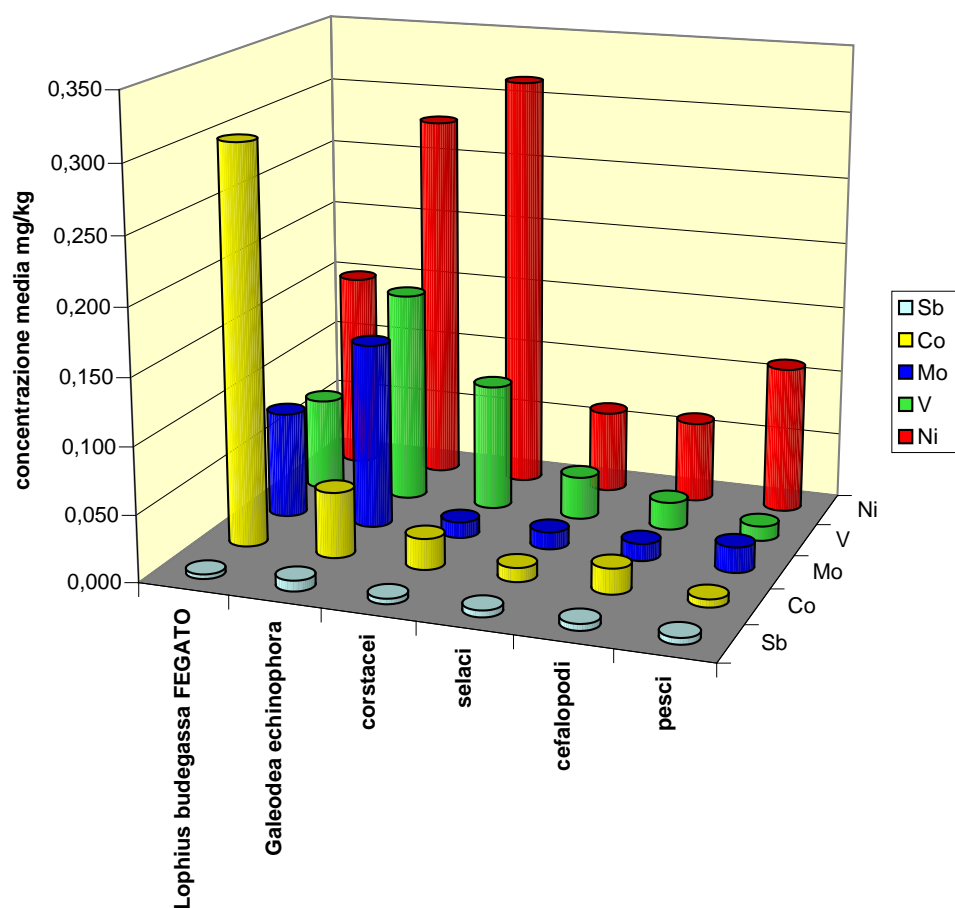
Il vanadio è significativamente più elevato nei crostacei, come il nichel, presente però anche nei pesci, seppur in concentrazioni decisamente minori.

taxa	Co	Mo	Ni	Sb	V
Lophius budegassa FEGATO	0,300	0,080	0,150	0,004	0,070
Galeodea echinophora	0,050	0,140	0,280	0,008	0,160
corstacei	0,023	0,012	0,315	0,004	0,096
selaci	0,011	0,013	0,062	0,005	0,032
cefalopodi	0,019	0,013	0,061	0,005	0,021
pesci	0,006	0,019	0,111	0,005	0,011
avg	0,015	0,014	0,137	0,005	0,040

Valori delle concentrazioni medie (in mg/kg) per ogni metallo e gruppo tassonomico.

taxa	Co	Mo	Ni	Sb	V
corstacei	1,584	0,847	2,294	0,871	2,390
selaci	0,718	0,910	0,451	1,066	0,809
cefalopodi	1,297	0,903	0,446	1,044	0,524
pesci	0,402	1,340	0,809	1,018	0,277

Scostamento relativo delle concentrazioni dalla media per ogni metallo; sono evidenziati in grigio i valori >1, ovvero i gruppi tassonomici con maggior bioaccumulo.



Valori delle concentrazioni medie (in mg/kg) per ogni metallo e gruppo tassonomico.

Traffic Lights

Considerando che la distribuzione statistica dei 457 dati analitici di concentrazione segue il modello di Poisson, i valori sono stati normalizzati con la trasformazione logaritmica (logaritmo naturale con range tra $-5,81$ e $-0,11$). Le medie per ogni metallo, area e mese di campionamento sono riportati nella seguente tabella.

metallo	area	gen	feb	mar	apr	mag	giu	Totale
Co	area fusti	-4,54	-4,67	-4,80	-5,01	-4,60	-4,41	-4,66
	bianco		-4,40		-4,83	-4,74	-4,32	-4,61
Totale Co		-4,54	-4,55	-4,80	-4,92	-4,65	-4,38	-4,65
Mo	area fusti	-3,93	-4,35	-4,76	-4,61	-4,43	-3,69	-4,27
	bianco		-4,45		-4,29	-4,61	-3,69	-4,28
Totale Mo		-3,93	-4,39	-4,76	-4,43	-4,49	-3,69	-4,27
Ni	area fusti	-2,88	-2,39	-3,22	-3,22	-1,81	-2,04	-2,56
	bianco		-2,46		-3,13	-2,27	-1,85	-2,56
Totale Ni		-2,88	-2,42	-3,22	-3,17	-1,97	-1,97	-2,56
Sb	area fusti	-5,58		-5,55	-5,65	-5,65	-4,61	-5,41
	bianco				-5,65	-5,65	-4,61	-5,39
Totale Sb		-5,58		-5,55	-5,65	-5,65	-4,61	-5,40
V	area fusti	-4,48	-3,70	-4,51	-4,61	-4,00	-3,61	-4,13
	bianco		-4,51		-3,90	-4,32	-3,38	-4,03
Totale V		-4,48	-4,06	-4,51	-4,22	-4,11	-3,53	-4,10

Medie delle concentrazioni espresse in LN (mg/kg) per ogni metallo area e mese.

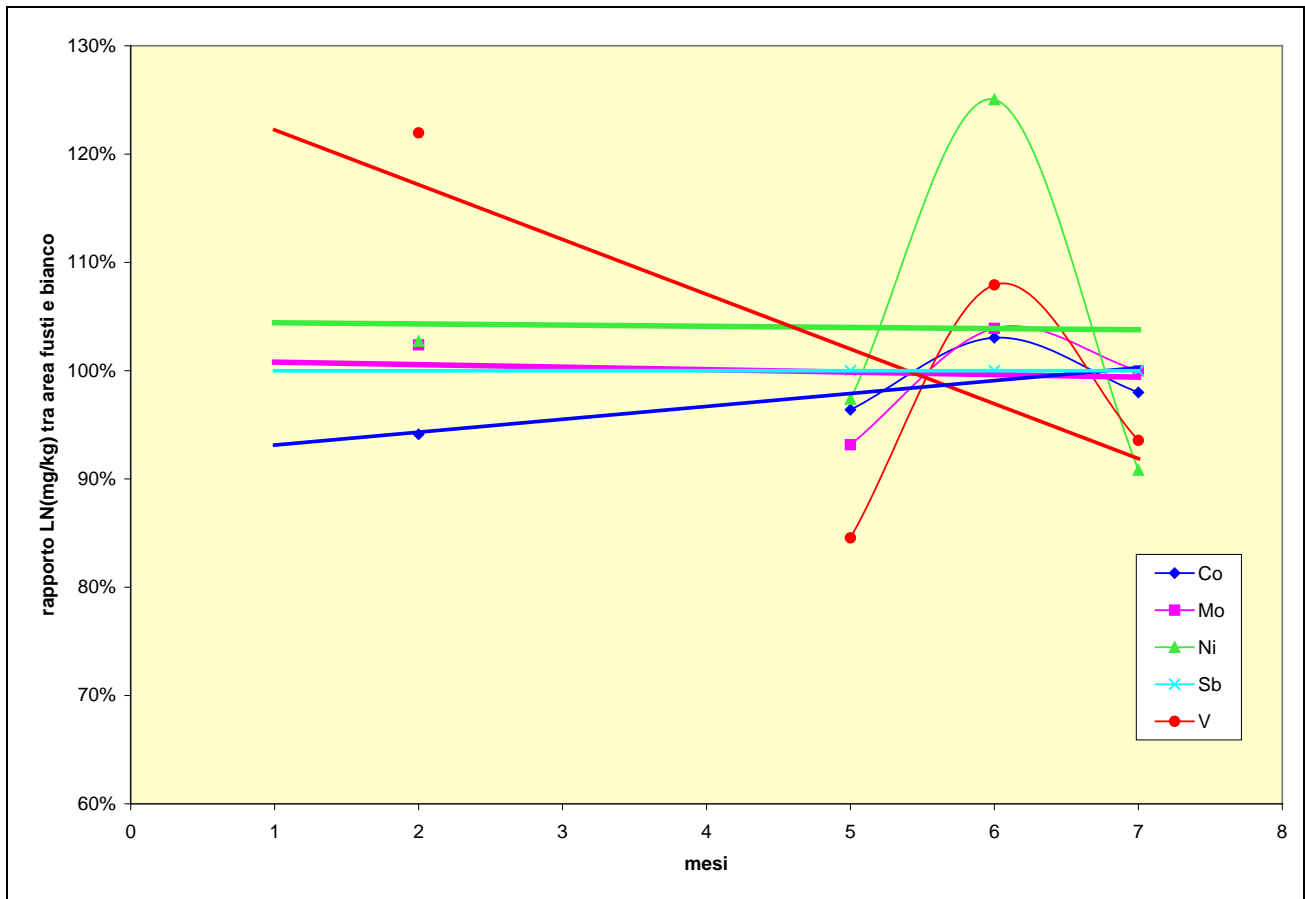
Per fornire una sintesi immediatamente intuitiva dei rapporti tra l'area dei fusti e quella di bianco e stata utilizzata la tecnica dei traffic lights, in cui si rappresentano in rosso i casi negativi (nel senso di indesiderati) e in verde quelli positivi. Nel caso in esame si è utilizzato quale indicatore il rapporto tra la concentrazione media (dei logaritmi) osservata nella zona dei fusti e quella nella zona del bianco (rapporto invertito in quanto i valori sono sempre <1).

In verde vengono contrassegnati i casi in cui il bianco ha concentrazioni maggiori dell'area di affondamento dei fusti, in rosso i casi opposti e in giallo quelli in cui in entrambe le aree nessun valore supera il LOD.

	gen	feb	mar	apr	mag	giu	lug	totale
Co		94%			96%	103%	98%	99%
Mo		102%			93%	104%	100%	100%
Ni		103%			97%	125%	91%	100%
Sb					100%	100%	100%	100%
V		122%			85%	108%	94%	98%

Rapporto in percentuale tra le concentrazioni in LN(mg/kg) nell'area dei fusti e nel bianco.

Esaminando l'evoluzione delle concentrazioni sull'asse temporale si osserva che nichel, antimonio e molibdeno sono tendenzialmente stabili, mentre il vanadio è decrescente e il cobalto leggermente crescente: questi ultimi due casi sono però da considerarsi non significativi in quanto la variabilità che si osserva tra un mese e l'altro (es. 20-30% nei mesi 5, 6, 7) è superiore a quella che risulta nei trend mensili ($<10\%$).



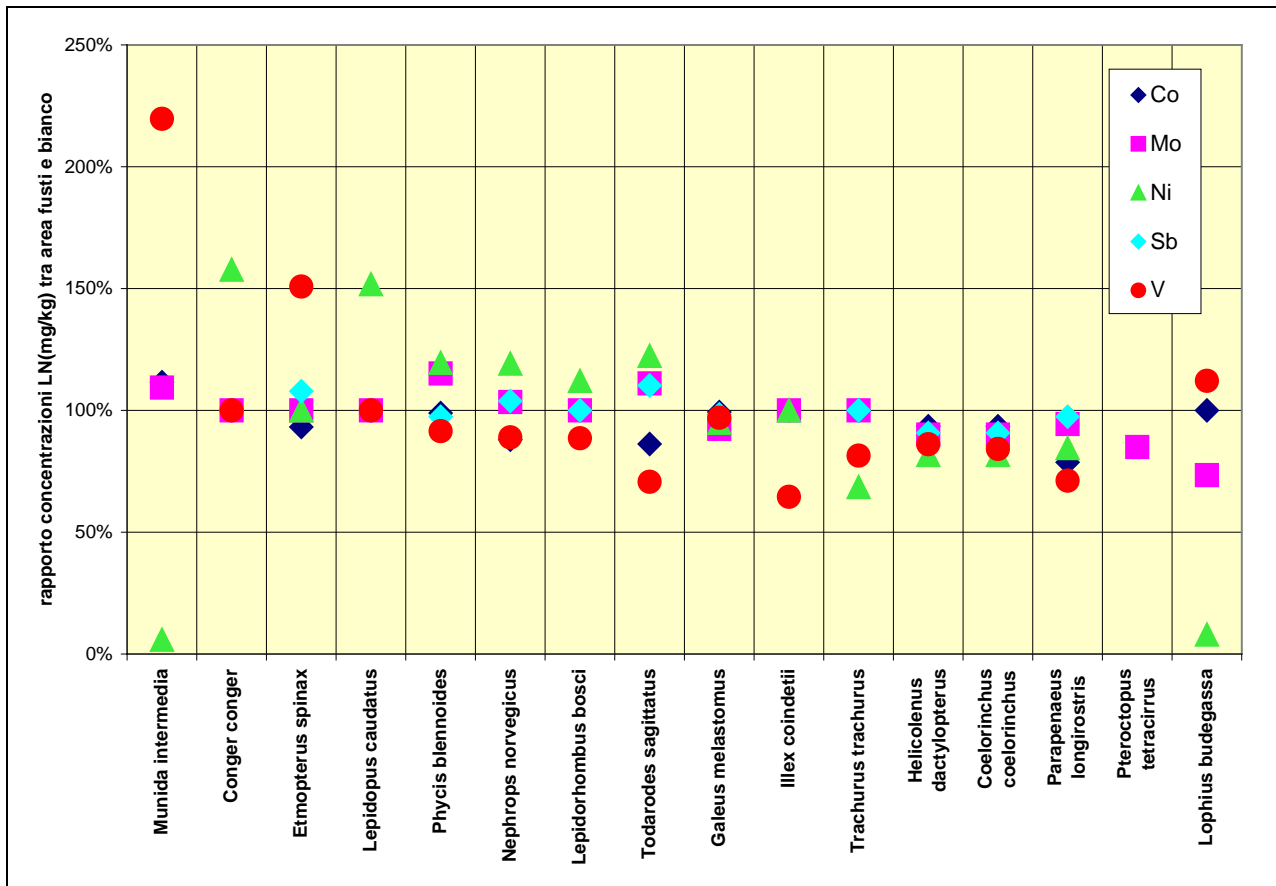
Rapporto in percentuale tra le concentrazioni in LN(mg/kg) nell'area dei fusti e nel bianco.

Anche analizzando le medie relative alle singole specie campionate il rapporto tra le concentrazioni in zona fusti e nel bianco, salvo alcuni outliers come in *Munida* e *Lophius*, oscilla non più del 20-30% intorno alla condizione di eguaglianza.

Nella tabella e figura seguenti sono riportati i valori puntuali: notare che la media di tutte le specie si discosta dal 100% al massimo del 2% (vanadio) e oltretutto con concentrazione maggiore nel bianco che non nella zona dei fusti.

	Co	Mo	Ni	Sb	V
Coelorinchus coelorinchus	93%	90%	82%	91%	84%
Conger conger	100%	100%	158%	100%	100%
Dipturus oxyrhincus					
Eledone cirrhosa					
Etmopterus spinax	93%	100%	100%	108%	151%
Gadiculus argenteus					
Galeodea echinophora					
Galeus melastomus	99%	92%	95%	98%	97%
Helicolenus dactylopterus	93%	90%	82%	91%	86%
Hoplostetetus mediterraneus					
Illex coindetii	100%	100%	100%		65%
Lepidopus caudatus	100%	100%	152%	100%	100%
Lepidorhombus bosci	100%	100%	112%	100%	89%
Lophius budegassa	100%	73%	8%		112%
Lophius budegassa FEGATO					
Merluccius merluccius					
Micromesistius poutassou					
Munida intermedia	112%	109%	6%		220%
Nephrops norvegicus	88%	103%	119%	104%	89%
Notoscopelus elongatus					
Parapenaeus longirostris	79%	94%	85%	97%	71%
Pasiphaea sivado					
Phycis blennoides	99%	115%	120%	97%	92%
Pteroctopus tetracirrus		85%			
Seppietta oweniana					
Todarodes sagittatus	86%	111%	122%	110%	71%
Todaropsis eblanae					
Trachurus trachurus	100%	100%	69%	100%	81%
totale	99%	100%	100%	100%	98%

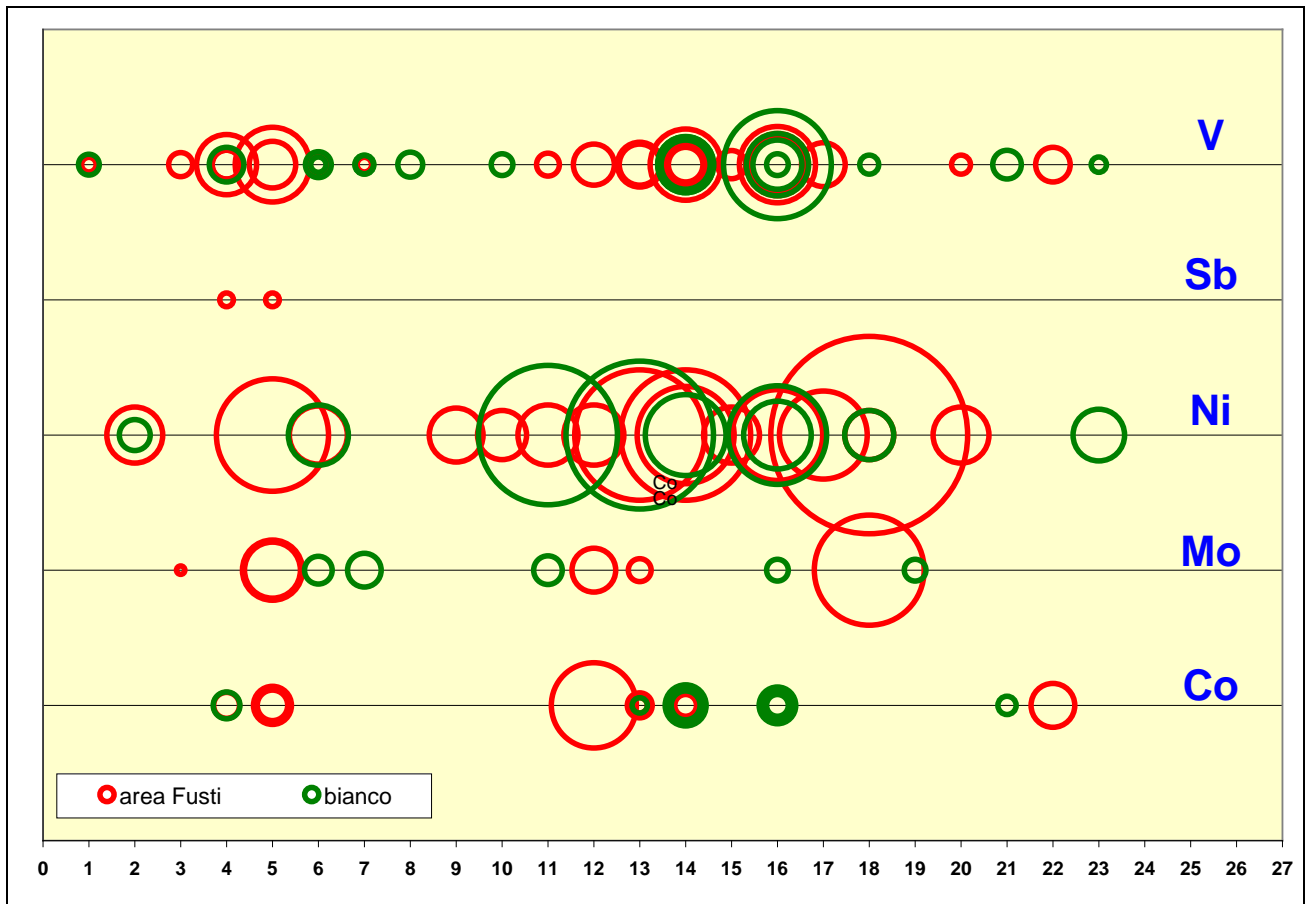
Rapporto in percentuale tra le concentrazioni di ogni metallo nell'area dei fusti e nel bianco, dettagliato per ogni specie (i box bianchi indicano casi in cui non sono disponibili i risultati analitici in entrambe le aree, per cui il calcolo del rapporto è impossibile).



Rapporto in percentuale tra le concentrazioni di ogni metallo nell'area dei fusti e nel bianco,

Prescindendo dai valori inferiori al LOD, una descrizione sincretica dei risultati analitici può essere fornita rappresentando, per ogni singolo campione esaminato, il valore di concentrazione (nell'area fusti o nel bianco) con un anello di area proporzionale al contenuto di metallo.

Il pattern evidenziato nella figura seguente evidenzia come, per ogni specie, i valori di concentrazione del metallo siano più elevati in un'area o nell'altra senza alcun criterio che non possa essere definito casuale.



Valori di concentrazioni di ogni metallo (dimensione dell'anello) nell'area dei fusti e nel bianco per ogni campione di ogni specie esaminata (in ascisse, codificate 1...23).

Conclusioni (provvisorie)

Nel 76% delle analisi effettuate le concentrazioni sono risultate inferiori alla soglia di rilevabilità strumentale, negli altri casi i valori mostrano un comportamento molto erratico.

Per quanto è finora disponibile si può concludere che non si hanno evidenze statistiche di una differenza significativa tra le due aree in quanto risultano essere molto maggiori le differenze (stocastiche a posteriori) tra le specie o i campionamenti rispetto a quelle (deterministiche a priori) tra le due zone.

Anche sotto il profilo temporale, da gennaio a luglio, non si rilevano variazioni delle concentrazioni che siano significative.

In altri termini, poiché la distribuzione statistica che soggiace alle concentrazioni dei metalli deve essere di tipo lognormale, la naturale variabilità che esiste nella concentrazione dei metalli tra le specie e tra gli individui è superiore alle differenze finora osservate tra l'area di affondamento dei fusti e quella utilizzata come bianco.