

# PRESENZA DI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI IN PRODOTTI DELLA PICCOLA PESCA DEL GOLFO DI NAPOLI

## *POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN SEAFOOD CAUGHT OFF IN NAPOLI GULF (ITALY)*

Marrone R.<sup>1</sup>, Mercogliano R.<sup>1</sup>, Palma G.<sup>2</sup>, Chirollo C.<sup>1</sup>, Smaldone G.<sup>1</sup>, Anastasio A.<sup>1</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>Direttore del Mercato Ittico all’Ingrosso di Pozzuoli (NA)

### SUMMARY

Benzo(a)pyrene and other 12 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined by high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detection in different seafoods (*Merluccius merluccius*, *Arnoglossus laterna*, *Scomber japonicus*, *Eledone moschata* and *Penaeus kerathurus*) collected along the coast of Napoli gulf (Italy). The results showed that Bap levels exceeded the limit fixed by EU Regulation 1881/2006 in several species and the concentrations of PAHs were higher in winter than in summer season. The presence of carcinogenic PAH in fish is dangerous to human health and should be seriously considered.

### KEYWORDS

Polycyclic aromatic hydrocarbons; Napoli gulf; seafoods

### INTRODUZIONE

La piccola pesca apporta un contributo importante alle produzioni ittiche. Sebbene con quantità ridotte rispetto a quelle garantite da altri sistemi di cattura, tali produzioni sono spesso caratterizzate da un elevato valore commerciale in quanto lo stretto legame con un areale geografico relativamente limitato e gli sbarchi giornalieri determinano un elevato livello di apprezzamento del prodotto. Le aree costiere rappresentano ambienti fortemente dinamici, anche quando l'intervento umano è assente o trascurabile ed in costante mutamento per azione di forzanti fisici quali correnti, onde, maree, vento, ruscellamento, dinamica fluviale e di versante e a processi biologici. Laddove, invece, è presente un impatto antropico, i tassi di cambiamento sono drammaticamente accentuati e la necessità di una corretta gestione e conservazione della fascia costiera risulta prioritaria. Anche se la “deindustrializzazione” del litorale del golfo di Napoli e dell’area di Bagnoli in particolare, ha avuto in sé effetti positivi, perman-

gono ancora i “danni” determinati dalla presenza, durata circa cento anni, di insediamenti industriali nelle acque antistanti e latitanti il litorale bagnolese.

Nella valutazione del rischio chimico connesso alla piccola pesca del Golfo di Napoli un ruolo di primo piano, alla luce di quanto sopra riportato, è occupato dagli idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Il presente studio si propone di analizzare il possibile rischio chimico dovuto alla presenza di IPA in prodotti della piccola pesca del litorale campano e precisamente del pescato del Golfo di Napoli.

### MATERIALI E METODI

Da Dicembre 2008 a Ottobre 2009 sono stati effettuati 3 campionamenti di cui due invernali (dicembre 2008 e febbraio 2009) ed uno primaverile (maggio 2009). Al fine di fornire un quadro rappresentativo della distribuzione degli IPA in prodotti della pesca con differente habitat sono state prelevate dal pescato di un singolo peschereccio per garantire un’omogeneità dei

fattori esterni (temperature superficiale e profonda dell'acqua, corrente marina, ecc.) le seguenti specie ittiche: nasello "*Merluccius merluccius*", zanchetta "*Arnoglossus laterna*", lanzardo "*Scomber japonicus*", moscardino "*Eledone moschata*" e mazzancolla "*Penaeus kerathurus*". L'areale di pesca considerato comprendeva la zona tra Licola e Ercolano rispettivamente zona a nord e a sud del golfo di Napoli. Il quantitativo di pescato consisteva ogni volta di circa 400 cassette da 6 Kg ognuna e per il prelievo è stata considerata un'aliquota per ciascuna specie del 10 % sul totale pescato. I prodotti, appena giunti al punto di sbarco, sono stati immediatamente trasportati al laboratorio sito all'interno del Mercato Ittico all'Ingrosso di Pozzuoli, dove è stata eseguita, secondo la metodica riportata da Bosset et. al. (1999), la determinazione dei seguenti IPA: acenaftene, AC; fluorene, FL; fenantrene, PHE; antracene, AN; fluorantene, FA; benzo (a) antracene, BaA; crisene, CHR, il benzo (b) fluorantene, BbFA; benzo (k) fluorantene, BkFA; benzo (a) pirene, BaP; dibenz-(a, h) antracene, DBAhA; benzo (ghi) perilene, BghiP; indeno (1,2,3-cd) pirene, IP. I livelli di idrocarburi sono stati calcolati con il metodo dello standard esterno. Il limite di rilevabilità è stato di 0.05 µg/g.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati relativi alla presenza di IPA nelle diverse specie analizzate sono riportati nella tabella 1, 2 e 3. Nel nasello il livello di BaP, idrocarburo marker, è stato sempre superiore, Tab.1, anche se in misura maggiore nei campionamenti invernali, al limite di 2 µg/Kg per il muscolo di pesce non affumicato, stabilito dal Reg. CE 1881/06. In questa specie sono state evidenziate anche elevate concentrazioni di FA, FL e BaA.

Anche nel moscardino le concentrazioni di BaP sono risultate più elevate in inverno rispetto al prelievo estivo ma solo nel secondo campionamento invernale è stato superato il limite normativo. In generale in questa specie i valori totali di IPA riscontrati sono stati comunque più bassi rispetto a quelli delle altre specie analizzate, con una leggera prevalenza di FL, BaA e FA.

Nella mazzancolla le concentrazioni di BaP e di tutti gli altri IPA ricercati sono risultate elevate unicamente nel primo campionamento invernale. Nei due successivi controlli i livelli di BaP (1,36 e 0,95 µg/Kg) si sono drasticamente ridotti ed alcuni IPA sono risultati addirittura sotto il livello di rilevabilità.

Nella zanchetta e nel lanzardo sono state rile-

vate discrete concentrazioni di BaP. I limiti del regolamento CE 1881/2006 sono stati superati nella prima specie in entrambi i campionamenti invernali (21,7 e 44,2 µg/Kg rispettivamente) e nel lanzardo solo nel secondo campionamento (17,40 µg/Kg).

Tra gli altri IPA sono stati evidenziati in misura maggiore il DBAhA, il BbFA, BkFA e l'AN nella zanchetta ed il FA, PHE il DBAhA, il BbFA, BkFA e IP nel lanzardo.

## CONCLUSIONI

I risultati di questo studio confermano la presenza di miscele di IPA negli organismi acquatici dell'areale di pesca oggetto di studio. Da essi si evince che in tutte le specie esaminate le concentrazioni di BaP risultano maggiori nel periodo invernale rispetto al periodo estivo, a differenza di quanto affermato da Jovanovich e Marion (1987) i quali hanno osservato maggiore tasso di eliminazione di IPA durante i mesi freddi [8].

Questo risultato potrebbe essere dovuto alla particolare presenza in queste aree di flussi di acque sotterranee e correnti marine che caratterizzano l'idrodinamica del Golfo di Napoli [9]. A causa del senso di queste correnti, che d'inverno non consentono un ricircolo ottimale delle acque, e delle tempeste e mareggiate che sono più frequenti nei mesi invernali, le particelle più piccole sono portate in superficie determinando maggiore torbidità delle acque e divenendo più biodisponibili per il pesce. Inoltre questo modello di contaminazione potrebbe dipendere dalla vicinanza del sito di campionamento con aree contaminate, in particolare dalla presenza di sedimenti e di materiali oggetto di discarica.

Relativamente alla tipologia di IPA riscontrati, in accordo con altri autori, è stata evidenziata una maggiore presenza di composti a basso peso molecolare, a differenza di quanto avviene nei molluschi bivalvi.

Infatti, in un lavoro similare svolto nel Golfo di Napoli da Perugini et al. (2004) indipendentemente dalla stagione, la concentrazione di IPA nei bivalvi è stata dominata dalla presenza di IPA con quattro anelli seguiti da quelli con cinque anelli.

Questo modello non è stato confermato nel pesce, in cui IPA a peso molecolare elevato come BaP, DBAhA, BghiP, IP non sono mai stati rilevati, alla stregua di quanto rilevato nel presente studio.

Tabella 1.

Campionamento 20.12.2008					
IPA µg/Kg	Nasello	Moscardino	Mazzancolla	Zanchetta	Lanzardo
AC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FL	0.00	10.54	180.38	52.75	34.57
PHE	5.35	7.00	200.75	0.00	36.20
AN	47.80	2.69	143.20	28.69	2.40
FA	208.43	6.99	183.61	0.00	16.01
BaA	58.31	7.06	172.29	0.00	19.53
CHR	16.02	2.35	138.44	28.83	1.41
Bbfa	5.08	2.15	143.62	29.22	1.77
BkFA	4.89	1.93	133.85	28.64	1.70
BaP	11.76	1.71	72.68	21.27	1.44
DbahA	13.53	2.01	143.10	23.13	3.49
BghiP	4.88	2.33	119.90	17.84	1.56
IP	80.41	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabella 2.

Campionamento 25.02.2009					
IPA µg/Kg	Nasello	Moscardino	Mazzancolla	Zanchetta	Lanzardo
AC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FL	0.00	99.08	33.34	0.00	9.59
PHE	62.98	55.32	25.53	39.93	108.90
AN	49.76	1.20	1.31	94.88	27.36
FA	292.85	47.62	28.86	0.00	115.61
BaA	255.32	55.28	47.38	0.00	94.74
CHR	42.77	4.94	3.23	0.00	57.91
Bbfa	44.02	3.03	1.12	84.91	80.49
BkFA	39.63	1.90	0.47	80.53	30.36
BaP	22.44	16.59	1.36	44.25	17.40
DbahA	58.11	10.15	3.39	161.66	85.62
BghiP	26.07	3.74	0.00	64.25	74.76
IP	0.00	0.00	15.10	0.00	0.00

Tabella 3.

Campionamento 12.05.2009					
IPA µg/Kg	Nasello	Moscardino	Mazzancolla	Zanchetta	Lanzardo
AC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FL	99.90	17.26	6.53	0.00	0.00
PHE	39.68	41.13	25.32	52.10	3.82
AN	3.90	3.97	3.04	57.52	0.47
FA	64.70	42.25	20.94	0.00	6.83
BaA	64.59	108.39	44.11	45.08	15.36
CHR	5.07	5.85	0.00	38.39	0.97
Bbfa	0.00	1.06	0.84	3.17	0.00
BkFA	0.00	0.46	0.37	2.77	0.05
BaP	2.80	1.46	0.95	1.47	0.11
DbahA	11.17	6.52	7.11	6.82	0.81
BghiP	0.00	0.00	0.00	2.77	0.52
IP	13.26	0.00	20.74	0.00	195.69

Molto probabilmente i bivalvi filtratori possono

concentrare elementi ad alto peso molecolare,

mentre i pesci assorbono solo elementi a minore peso molecolare disciolti in acqua e possono metabolizzarli largamente [24].

Altra possibile spiegazione della maggior presenza di IPA a basso peso molecolare può essere la loro metabolizzazione da prodotti a peso molecolare elevato con trasformazione operata a livello epatico (Meador et al., 1995) [13]. Il pesce, infatti, può rapidamente convertire in metaboliti fino al 99% di IPA entro 24 h dall'assunzione, con modifica del modello di concentrazione nei vari tessuti (Ahokas & Pelkonen, 1984) [14]. In aggiunta, i cambiamenti nel comportamento dei soggetti, la qualità nutrizionale e lo stress, come pure il maggiore consumo di ossigeno, possono influenzare i livelli IPA (Lemke e Kennedy, 1997) [15].

Questo lavoro riporta risultati preliminari, in quanto sono in corso ulteriori analisi al fine di monitorare l'areale di pesca considerato in un arco di tempo più ampio e significativo. Tali risultati, accanto ad altri fattori e in particolare a quelli correlati al livello medio di assunzione delle specie analizzate, forniranno un utile strumento per la valutazione del potenziale rischio connesso all'ingestione di questi contaminanti. Sulla base della classificazione stilata dallo IARC, i composti a basso peso molecolare, ritrovati in grande quantità nel nostro studio, sembrano non essere cancerogeni per l'uomo, e che idrocarburi come il BaA, evidenziato con particolare frequenza e indipendentemente dalla stagione in tutte le specie analizzate, viene classificato come possibile cancerogeno per l'uomo. E' tuttavia da considerare che, in una discreta percentuale di casi, i livelli di BaP, sicuro cancerogeno per l'uomo, hanno superato i limiti legislativi.

## BIBLIOGRAFIA

1. Bosset, J.O., Bütikofer, U., Sieber, R., Dafflon, O., Koch, H. und Scheurer, L.: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Käsen. *Agrarforschung* 4, 411–414 (1997).
2. WHO, 1998. World Health Organization and International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans.
3. Reg. CE 178/02. Regolamento (CE) 178/2002 del Parlamento Europeo e del Consiglio che stabilisce i principi e i requisiti generali della legislazione alimentare, istituisce l'Autorità Europea per la sicurezza alimentare e fissa procedure nel campo della sicurezza alimentare.
4. IARC, 1983. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. Polynuclear aromatic compounds, Part I, Chemical, environmental, and experimental data. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
5. Regolamento CE n.333/2007. Reg CE 333/07 della Commissione del 28 marzo 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.
6. Reg CE 1881/06. Reg (CE) N. 1881/2006 della commissione del 19 dicembre 2006 che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari.
7. C. P. Chiu / Y. S. Lin / B. H. Chen Comparison of GC-MS and HPLC for Overcoming Matrix Interferences in the Analysis of PAHs in Smoked Food *Chromatographia* Vol.44, No.9/10, May 1997.
8. Jovanovich, M.C., Marion, K.R., 1987. Seasonal variation in uptake and depuration of anthracene by the brackish water clam *Rangia cuneata*. *Mar. Biol.* 95, 395–403.
9. Pennetta, M.; Valente, A.; Abate, D.; Boudillon, G.; De Pippo, T.; Leone, M.; Terlizzi, F. Influenza della morfologia costiera sulla circolazione e sedimentazione sulla piattaforma continentale campanolaziale tra Gaeta e Cuma (Italia meridionale). *Boll. Soc. Geol. Ital.* 1998, 117, 281-295.
10. Monia Perugini, Pierina Visciano, Maurizio Manera, Giuseppe Turno, Antonia Lucisano, and Michele Amorena, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Marine Organisms from the Gulf of Naples, Tyrrhenian Sea.
11. Amodio Cocchieri, R.; Arnese, A.; Minicucci, A. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine organisms from Italian Central Mediterranean coasts. *Mar. Pollut. Bull.* 1990, 21, 15-18.
12. Nakata, H., Sakai, Y., Miyawaki, T., Take-mura, A., 2003. Bioaccumulation and toxic potencies of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in tidal flat and coastal ecosystems of the Ariake Sea, Japan. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3513–3521.
13. Meador, J.P., Stein, J.E., Reichert, W.L., Varanasi, U., 1995. Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine organisms. *Rev. Environ. Contamin. T* 143, 79–165.
14. Ahokas, J. T. & O. Pelkonen, 1984. Metabolic activation of polycyclic aromatic hydrocarbons by fish liver cytochrome P450. *Mar. enviro. Res.* 14: 59–69.
15. Lemke, M.A., Kennedy, C.J., 1997. The uptake, distribution and metabolism of ben-

zo(a)pyrene in coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*) during the parr-smolt transfor-

mation. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 1384–1388.

*Ricerca eseguita nell'ambito dei progetto corrente IZSM02 Analisi del rischio microbiologico e chimico in prodotti della piccola pesca del litorale campano.*