

PRESENZA DI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA) IN PRODOTTI DELLA PICCOLA PESCA DEL GOLFO DI CORIGLIANO CALABRO (CS)

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS) IN SEAFOODS CAUGHT IN CORIGLIANO CALABRO GULF (CS, ITALY)

Marrone R., Smaldone G., Pepe T., Mercogliano R., De Felice A., Anastasio A.

Dipartimento di Scienze Zootecniche e Ispezione degli Alimenti – Sezione di Ispezione degli Alimenti – Università degli studi di Napoli “Federico II”.

SUMMARY

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined by high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detection in seafoods (*Merluccius merluccius*, *Arnoglossus laterna*, *Scomber japonicus*, *Penaeus kerathurus*, *Eledone cirrhosa*) collected along coasts of Corigliano Calabro gulf (Calabria Region - Italy). The results showed that Bap levels exceeded the limit fixed by EU Regulation 1881/2006 in only four samples of *Merluccius merluccius*, *Arnoglossus laterna* and *Scomber japonicus* particularly. PAH concentrations detected in samples caught in winter were higher than those found in summer.

KEYWORDS

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); Corigliano Calabro gulf; seafoods.

INTRODUZIONE

Per piccola pesca si intende la pesca artigianale esercitata con imbarcazioni aventi lunghezza inferiore a 12 metri tra le perpendicolari e comunque di stazza inferiore alle 10 tonnellate di stazza lorda e 15 gross tonnage (D.M. del 14 settembre 1999). In deroga a questa disposizione legislativa, in Calabria sono presenti alcune realtà produttive classificate come piccole strascicanti o “paranze” che eseguono bordate con una o più cale a strascico. Sebbene con quantità ridotte rispetto a quelle garantite da altri sistemi di cattura, questo tipo di pesca apporta alle produzioni ittiche regionali un contributo importante in termini economici in quanto questi prodotti hanno un elevato valore commerciale. Il golfo di Corigliano è il golfo calabrese situato più a nord e, nell’ambito del suo porto, nella frazione di Schiavonea, è allocato uno dei mercati ittici più importanti della Calabria. In considerazione del fatto che nella zona di localizzazione del golfo non insistono grandi insediamenti industriali, scopo di questo lavoro è stato quello di fornire dati utili per una analisi del rischio chimico correlato alla presenza di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) in prodot-

ti della piccola pesca provenienti dall’areale del litorale calabro.

MATERIALI E METODI

Il campionamento è stato effettuato da febbraio a luglio 2010 presso il Mercato Ittico all’ingrosso di Schiavonea (CS). Il prodotto campionato è stato pescato nel corso di bordate eseguite da piccole strascicanti o “paranze”. Al fine di verificare eventuali influenze stagionali sui parametri chimici controllati, i campionamenti sono stati così distribuiti nel tempo: due invernali (Febbraio 2010 e Marzo 2010), due primaverili (Aprile 2010 e Maggio 2010) e due estivi (Giugno 2010 e Luglio 2010). L’individuazione delle diverse campagne di pesca è stata dettata dalla maggiore probabilità di poter disporre contemporaneamente delle specie individuate come target. Ogni campionamento è stato ottenuto da una singola motonave al fine di fornire un quadro rappresentativo della presenza di IPA in prodotti della pesca provenienti da uno specifico areale georeferenziato. La scelta delle specie individuate come target è stata dettata dai seguenti ordini di motivi: differente habitat; stanzialità delle specie; rappresentati-

vità della popolazione ittica locale. Le specie campionate di crostacei, pesci e molluschi cefalopodi sono riportate nella seguente tabella 1, con la relativa denominazione in lingua italiana ai sensi del D.M. 31 gennaio 2008, successivamente modificato ed integrato con D.M. 5 marzo 2010 e D.M. 23 dicembre 2010.

Tabella 1. Crostacei, pesci e molluschi cefalopodi campionati.

Ordine	Famiglia	Specie	Denominaz.
<i>Decapoda</i>	<i>Penaeidae</i>	<i>Penaeus kerathurus</i>	Mazzancolla
<i>Perciformes</i>	<i>Scombridae</i>	<i>Scomber japonicus</i>	Lanzardo o Sgombro occhione
<i>Pleuronectiformes</i>	<i>Bothidae</i>	<i>Arnoglossus laterna</i>	Zanchetta o Suacia
<i>Gadiformes</i>	<i>Merluccidae</i>	<i>Merluccius merluccius</i>	Nasello o Merluzzo
<i>Octopoda</i>	<i>Octopodidae</i>	<i>Eledone cirrhosa</i>	Moscardino bianco

L'areale di pesca considerato comprendeva la zona tra Roseto Capo Spulico (CS) a nord e Rossano (CS) a sud.

Ogni campionamento è stato effettuato dal pescato di un singolo peschereccio. Il quantitativo di pescato consisteva ogni volta in circa 200-250 cassette da 6 Kg ognuna e, per il prelievo, è stata considerata una aliquota per ciascuna specie del 10 % sul totale pescato.

I prodotti, immediatamente dopo la pesca sono stati congelati ad una temperatura di -20°C e successivamente trasportati con automezzo re-

frigerato al laboratorio del Mercato Ittico all'ingrosso di Pozzuoli, dove si è provveduto all'esecuzione delle analisi per la determinazione dei seguenti IPA: acenafte, 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; di-benz-(a, h) antracene, DBAhA; benzo (ghi) perilene, BghiP; indeno (1,2,3-cd) pirene, IP secondo la metodica riportata da Bosset et. al. (1999) (1). I livelli di idrocarburi sono stati calcolati con il metodo dello standard esterno. Il limite di rilevanza è stato di 0.05 µg/g.



RISULTATI

I risultati relativi alla presenza di IPA nelle diverse specie analizzate sono riportati nella tabella 2, 3, 4, 5, 6, 7, suddivisi in base al periodo di cattura.

Tabella 2. Febbraio 2010.

IPA µg/Kg	Nasello	Moscardino	Mazzancolla	Zanchetta	Lanzardo
AC	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FL	n.d.	8,53	n.d.	35,11	85,04
PHE	33,36	55,96	4,75	72,69	5,63
AN	34,35	26,34	12,90	8,67	18,44
FA	61,52	9,99	47,21	67,55	14,89
BaA	23,63	35,29	40,22	44,45	92,50
CHR	19,84	2,35	2,11	1,43	15,70
Bbfa	25,64	2,15	6,38	5,90	2,73
BkFA	31,39	1,96	5,08	4,94	2,03
BaP	18,22	2,48	n.d.	2,91	2,29
DBahA	15,38	2,01	6,99	1,59	1,93
BghiP	19,15	15,00	22,04	13,09	12,24
IP	80,41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabella 3. Marzo 2010.

IPA µg/Kg	Nasello	Moscardino	Mazzancolla	Zanchetta	Lanzardo
AC	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FL	n.d.	n.d.	29,21	n.d.	19,57
PHE	1,16	66,43	6,23	1,86	13,37
AN	1,74	54,33	3,76	0,87	14,64
FA	23,17	10,69	26,78	1,37	73,36
BaA	12,07	12,19	8,27	n.d.	29,11
CHR	3,83	73,40	0,08	0,91	20,94
Bbfa	3,02	55,21	1,26	0,89	26,14
BkFA	1,58	52,26	1,29	1,11	28,11
BaP	0,12	33,14	3,77	1,09	22,60
DbahA	8,18	47,89	2,78	1,20	25,09
BghiP	4,94	60,39	12,19	3,53	55,91
IP	n.d.	n.d.	3,38	n.d.	n.d.

Tabella 4. Aprile 2010.

IPA µg/Kg	Nasello	Moscardino	Mazzancolla	Zanchetta	Lanzardo
AC	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	46,10
FL	n.d.	9,69	28,54	13,76	13,42
PHE	1,38	44,97	4,85	0,50	2,37
AN	1,55	73,59	3,31	5,93	n.d.
FA	5,37	41,43	6,76	7,11	33,00
BaA	16,93	32,97	6,10	17,48	13,60
CHR	4,18	22,47	0,64	1,45	16,25
Bbfa	0,84	79,35	2,59	7,85	44,51
BkFA	1,65	9,96	0,09	0,12	2,60
BaP	0,11	59,07	n.d.	0,92	3,75
DBahA	5,51	18,25	n.d.	20,94	2,97
BghiP	2,74	14,27	n.d.	1,09	28,95
IP	n.d.	19,73	n.d.	11,99	21,17

Tabella 5. Maggio 2010.

IPA µg/Kg	Nasello	Moscardino	Mazzancolla	Zanchetta	Lanzardo
AC	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	62,91
FL	65,86	41,93	29,29	28,25	15,27
PHE	1,97	3,23	5,11	0,82	2,32
AN	1,50	0,82	3,19	3,59	n.d.
FA	12,21	5,85	22,53	36,63	33,03
BaA	71,25	4,63	7,92	18,54	13,61
CHR	5,19	0,50	0,06	2,70	14,86
Bbfa	3,31	0,62	0,83	1,66	43,82
BkFA	1,34	0,25	1,53	1,64	2,80
BaP	0,34	0,20	3,91	1,76	3,56
DBahA	17,56	13,07	2,72	1,10	3,12
BghiP	0,90	36,99	10,64	8,40	27,86
IP	89,87	87,54	2,50	n.d.	22,02

Tabella 6. Giugno 2010.

IPA µg/Kg	Nasello	Moscardino	Mazzancolla	Zanchetta	Lanzardo
AC	n.d.	n.d.	n.c.	n.d.	n.d.
FL	n.d.	7,82	n.c.	n.d.	46,66
PHE	19,98	1,12	n.c.	68,82	6,88
AN	4,03	44,35	n.c.	29,56	32,52
FA	13,36	10,97	n.c.	58,62	68,62
BaA	11,40	1,16	n.c.	10,75	27,44
CHR	7,16	24,67	n.c.	22,27	n.d.
Bbfa	1,18	7,99	n.c.	3,07	3,89
BkFA	n.d.	0,63	n.c.	0,36	n.d.
BaP	0,81	n.d.	n.c.	n.d.	0,68
DBahA	11,42	14,82	n.c.	6,02	44,32
BghiP	10,86	10,49	n.c.	20,37	2,07
IP	15,16	18,96	n.c.	5,11	10,86

Tabella 7. Luglio 2010.

IPA µg/Kg	Nasello	Moscardino	Mazzancolla	Zanchetta	Lanzardo
AC	n.d.	n.d.	n.c.	n.d.	n.d.
FL	19,86	27,97	n.c.	48,39	60,42
PHE	13,55	5,41	n.c.	17,08	17,77
AN	6,33	7,05	n.c.	2,58	6,20
FA	4,70	41,33	n.c.	46,05	34,45
BaA	14,31	13,98	n.c.	51,92	88,73
CHR	0,76	14,35	n.c.	8,72	24,08
Bbfa	0,80	1,10	n.c.	2,87	2,88
BkFA	n.d.	0,58	n.c.	1,56	1,76
BaP	n.d.	n.d.	n.c.	n.d.	n.d.
DBahA	46,54	1,51	n.c.	28,76	83,66
BghiP	0,54	2,17	n.c.	14,92	17,45
IP	9,79	n.d.	n.c.	n.d.	14,07

Nel nasello le concentrazioni degli IPA ricercati risultano elevate nel primo campionamento di febbraio ed il BaP, in particolare, è stato ritrovato a livelli superiori al tenore massimo di 2 µg/Kg ppb fissato dal Reg. 1881/06. Nei campionamenti successivi risultano poco rappresentati tutti i composti, con una prevalenza di quelli a basso peso molecolare. La zanchetta ha presentato concentrazioni di BaP superiori al limite solo nel campionamento di febbraio mentre nei campionamenti successivi sono state rilevate basse concentrazioni. Gli altri IPA sono diversamente rappresentati, ma in misura maggiore sono stati evidenziati FL, FA, BaA e Phe. Lo sgombro ha presentato discrete concentrazioni di BaP nei campionamenti di febbraio, marzo, aprile e maggio ed il livello più alto, 22,5 ppb, è

stato evidenziato nel mese di marzo. Decisamente basse sono risultate le concentrazioni nei campionamenti estivi; FA, FL e BaA sono stati evidenziati durante tutto il periodo di analisi a elevati livelli. Nella mazzancolla le concentrazioni di BaP non hanno mai superato la concentrazione di 5 µg/Kg fissata dalla normativa, e FL, FA e BaA sono risultati maggiormente rappresentati. Nel moscardino, infine, per il quale è previsto lo stesso limite della mazzancolla, le concentrazioni di BaP sono risultate elevate nei campionamenti di marzo ed aprile. I livelli totali di IPA sono stati comunque complessivamente bassi, con una leggera prevalenza di FL, BaA e FA.

Tabella 8.

BaP (ppb)	Nasello	Moscardino	Sgombro	Mazzancolla	Zanchetta	Polpo
Febbraio	<u>18.22</u>	2.48	<u>2.29</u>	Nd	<u>2.91</u>	1.25
Marzo	0.12	<u>33.14</u>	<u>22.59</u>	3.77	1.09	2.96
Aprile	0.11	<u>59.07</u>	<u>3.75</u>	0.0	0.92	0.43
Maggio	0.34	0.2	<u>3.56</u>	3.91	1.76	0.84
Giugno	0.81	Nd	0.68	Nc	0.0	3.32
Luglio	0.00	Nd	0.0	Nc	0.0	0.56

CONCLUSIONI

Dall'analisi dei risultati si evince che le concentrazioni, per tutte le specie analizzate, sono risultate maggiori nel periodo invernale rispetto a quello estivo, a differenza di quanto riportato da altri autori in distretti marini diversi (Jovanovich e Marion et al., 1987; Perugini et al., 2007) (2-3). I livelli evidenziati in questo studio ed il relativo modello di accumulo di IPA sono abbastanza irregolari e denotano una sostanziale differenza rispetto a quanto osservato in molluschi bivalvi. Nei pesci infatti, a differenza di quanto riportato in letteratura per i bivalvi, è stata evidenziata, indipendentemente dal periodo, una maggiore presenza di composti a basso peso molecolare. IPA a peso molecolare elevato, come DBA_hA, BghiP, IP invece sono stati rilevati sempre a basse concentrazioni. I dati del nostro lavoro sembrano confermare questa ipotesi e sono in accordo con i risultati di uno studio di Nakata et al. (2003) (4) che, nel muscolo di diverse specie ittiche, hanno evidenziato essenzialmente IPA a basso peso molecolare ed hanno attribuito tale dato alla diretta assimilazione intestinale di acqua contenente particolato contaminato da IPA a basso peso molecolare, maggiormente idrosolubili. Anche la disomogeneità del modello di accumulo è riportata in letteratura (Meador, J.P et al.) (5). In analogia con quanto evidenziato in questo lavoro, in alcuni areali del mar Adriatico, il modello di concentrazione degli IPA in diverse specie ittiche variava in relazione alla stagione, ma con concentrazioni maggiori durante i campionamenti eseguiti nei mesi estivi rispetto a quelli invernali (Perugini et al., 2007) (6). Lo sgombro è il pesce risultato maggiormente contaminato e ciò potrebbe essere dovuto alla sua posizione nella catena trofica, rispetto alle altre specie analizzate, il che consentirebbe un maggior accumulo di composti lipofili. Inoltre, considerato il basso impatto antropico del golfo di Corigliano, l'evidenziazione di livelli più elevati in tale pesce potrebbe essere attribuito alla sua provenienza da areali vicini maggiormente contaminati, considerate le sue caratteristiche di piccolo migra-

tore pelagico, differentemente dalle altre specie considerate che sono maggiormente stanziali. Gli IPA a basso peso molecolare (FA, FL, AN), ritrovati anche ad elevate concentrazioni nel pescato oggetto di studio, sembrerebbero non essere cancerogeni per l'uomo, mentre composti come il BaA, evidenziato con particolare frequenza indipendentemente dalla stagione in tutte le specie analizzate, è classificato come possibile cancerogeno per l'uomo, anche se presenta un indice di cancerogenicità molto basso se paragonato al BaP. In linea generale le concentrazioni di BaP rilevate, ad eccezione dei pochi casi in cui è stato superato il livello normativo, e quelle degli altri IPA ricercati sembrano denotare una contaminazione più contenuta rispetto ad altri areali di pesca da noi valutati (Marrone et al., 2010) (7). Al fine di una corretta valutazione del rischio è importante considerare la contaminazione da miscele di IPA, e non del singolo idrocarburo, anche se ritenuto marker. A tal proposito è da sottolineare che è stata recentemente emanata dalla Commissione Europea una proposta di emendamento al Reg. CE 1881/2006 in cui - a seguito delle considerazioni, espresse dall'E.F.S.A., relative all'inidoneità del BaP come marker e all'utilità, invece, di impiegare come markers negli alimenti un sistema di quattro o otto specifici composti IPA (E.F.S.A. Journal, 2008) - la Commissione ha ritenuto opportuno modificare i parametri ed i limiti riportati nella Sezione 6 dell'Allegato al Reg. CE in questione, coinvolgendo, tra le diverse matrici alimentari, anche i prodotti ittici (Draft Commission Regulation, 2010) (14).

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. 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.

3. 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. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, 55 (5), pp 2049–2054.
4. 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.
5. 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.
6. M. Perugini a, P. Visciano, A. Giammarino, M. Manera, W. Di Nardo, M. Amorena. Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine organisms from the Adriatic Sea, Italy. *Chemosphere* 66 (2007) 1904–1910.
7. R. Marrone, R. Mercogliano, G. Palma, C. Chirillo, G. Smaldone, A. Anastasio. “Presenza di idrocarburi policiclici aromatici in prodotti della piccola pesca del golfo di napoli ”ATTI DEL XX CONVEGNO NAZIONALE A.I.V.I., Copanello di Stalettì (CZ) 16-17-18 Giugno 2010.
8. WHO, 1998. World Health Organization and International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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 campano laziale tra Gaeta e Cuma (Italia meridionale). *Boll. Soc. Geol. Ital.* 1998, 117, 281-295.
13. 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.
14. Draft Commission Implementing Regulation amending Regulation (EC) No 1881/2006 SANCO/10616/2009 rev. 5 (21.2.2011)