

PESTICIDI ORGANOCLORURATI IN CAMPIONI DI KRILL (*Euphausia superba*) E ACQUA PRELEVATI NEL MARE DI ROSS (ANTARTIDE)



N. Borghesi^a, A. Schiavone^a, S. Corsolini^a, A. Cincinelli^{*}, T. Martellini^{*}, L. Lepri^{*}, S. Focardi^a
^a Dipartimento di Scienze Ambientali "G. Sarfatti", Università degli Studi di Siena, via P.A. Mattioli, 4 - 53100 Siena; E-mail: borghesi2@unisi.it
^{*} Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze, via della Lastruccia, 3 - 50019 Sesto Fiorentino Firenze.



Università degli Studi di Firenze

INTRODUZIONE

Fin dagli anni '60 i pesticidi clorurati sono stati ritrovati anche in Antartide, dove la loro presenza è da attribuire a fenomeni di distribuzione globale. Studi recenti continuano a dimostrare l'accumulo di tali sostanze in organismi antartici sebbene il loro uso sia ormai proibito nella maggior parte dei paesi industrializzati. Le catene trofiche pelagiche in Antartide sono relativamente semplici e il krill (*Euphausia superba*) riveste un ruolo chiave all'interno di esse. Infatti il krill rappresenta il principale organismo zooplanctonico e da esso dipendono i grandi predatori dell'Oceano Meridionale come: pesci, balene, pinguini e foche. Lo scopo di questo studio è quello di fornire un'indicazione quantitativa dei livelli di esaclorobenzene (HCB) e degli isomeri dell'esaclorocicloesano (α -HCH, β -HCH, γ -HCH e δ -HCH) in organismi posizionati alla base della rete trofica marina e confrontare tali dati con quelli trovati nelle acque dove tali organismi vivono.



Figura 1: Siti di campionamento

CAMPIONAMENTO

I campioni di krill e di acqua di mare (circa 150L, alla profondità di 20m) sono stati prelevati nel Mare di Ross durante la XIX Campagna Antartica 2003-2004.



MATERIALI E METODI

I campioni d'acqua prelevati sono stati filtrati su filtri in fibra di vetro ed estratti su colonne di XAD-2, secondo la metodologia riportata da Dickhut *et al.*, 2005. Il krill campionato è stato tenuto a -20°C fino alle analisi di laboratorio. L'analisi dei contaminanti è stata effettuata usando il metodo descritto da Kannan *et al.* (1998). Dopo l'omogeneizzazione dei campioni per la formazione dei pool i campioni sono stati estratti in Soxhlet per 12 ore. L'estratto è stato purificato mediante cromatografia su colonna impaccata con gel di silice. Le concentrazioni di HCB e HCHs sono state determinate utilizzando un gas-cromatografo con detector a cattura di elettroni (GC-ECD) per l'analisi degli organismi e un gas-cromatografo accoppiato ad un detector di massa operante in NCI (HP5973MSD) per l'analisi dei campioni di acqua di mare (fase disciolta).

RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati sono riportati in tabella 1. I valori di HCB in *E. superba* variano da 0,06 ng/g a 0,006 ng/g peso fresco, con una media di $0,02 \pm 0,02$ ng/g. Tali valori erano inferiori di un ordine di grandezza rispetto a quelli trovati in studi condotti sulla stessa specie da Corsolini *et al.* (2002) e Aono *et al.* (1997), in cui la concentrazione di HCB risultava essere rispettivamente 0,37 ng/g. e 0,30 ng/g. Questa tendenza è in accordo con i dati degli ultimi anni che riportano un decremento delle concentrazioni di questo composto a livello globale e in tutti i livelli trofici (Weber *et al.*, 2003; Huestis *et al.*, 1996; Addison *et al.*, 1998). Inoltre, questo andamento sembra più accentuato alle basse latitudini piuttosto che alle alte a causa della ridistribuzione di questo composto tra i due emisferi attraverso il trasporto atmosferico. I valori di Σ HCH variavano da 0,32 ng/g a 0,05 ng/g, con una media di $0,11 \pm 0,07$ ng/g ed erano quindi inferiori a quelli trovati in campioni di krill antartico da Corsolini *et al.* (2006) (0,28 ng/g p.f.), e superiori di un ordine di grandezza rispetto ai dati ottenuti sempre nel krill antartico da Aono *et al.* (1997) (0,028 ng/g).

Tabella 1: Concentrazioni medie di HCB, Σ HCH e dei suoi isomeri (ng/g peso fresco) nei campioni di krill analizzati.

Krill n = 12pool	Media	Deviazione standard	Min	Max
α -HCH	0,03	0,05	0,16	0,001
β -HCH	0,02	0,03	0,08	0,001
γ -HCH	0,04	0,02	0,07	0,01
δ -HCH	0,02	0,01	0,04	0,001
Σ HCH	0,11	0,07	0,32	0,05
γ HCH/ α HCH	7,2	9	27	0,3
HCB	0,02	0,02	0,06	0,006

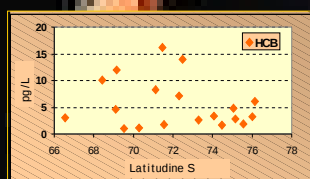
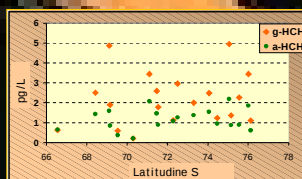


Figura 2: Concentrazioni medie di α -HCH, γ -HCH e HCB (pg/L) in campioni di acqua di mare



L'esaclorobenzene viene indicato come uno dei composti che contribuisce maggiormente alla concentrazione totale di composti organoclorurati in campioni di acqua di mare (Barrie *et al.*, 1997) perché ha una tensione di vapore molto elevata e quindi un potenziale di trasporto atmosferico favorito rispetto agli altri inquinanti organoclorurati. I valori di concentrazione determinati in questo studio variano da 1,2 a 12,1 pg/L, e sono simili a quelli determinati in campioni di acqua di mare durante una campagna oceanografica condotta dall'emisfero Nord all'emisfero Sud, in cui sono state trovate concentrazioni di HCB di 4,3-7,7 pg/L e 2,2-2,4 pg/L, rispettivamente, suggerendo una distribuzione globale di questo composto (Figura 2).

Per quanto riguarda gli isomeri dell'HCH, non si è trovata una differenza di concentrazione fra gli isomeri, la cui abbondanza relativa variava dal 17% per l' α -HCH al 34% per il γ -HCH (Figura 3). La predominanza dell'isomero gamma in campioni di krill antartico è stata trovata anche da Sen Gupta *et al.* (1996), in cui da solo costituiva il 56,87% della quantità totale di HCH, mentre nello studio di Corsolini *et al.* (2006) il γ -HCH è risultato essere l'unico isomero presente nei campioni di krill. Anche nei campioni di acqua di mare è stata evidenziata una predominanza dell'isomero gamma (Figura 2) osservata anche nei campioni di ghiaccio marino, neve e acqua di mare, prelevati subito dopo lo scioglimento dei ghiacci nella penisola antartica da Dickhut *et al.* (2005).

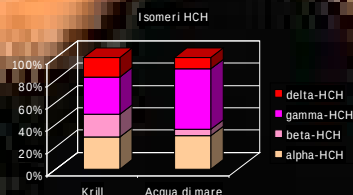


Figura 3: Percentuale relativa degli isomeri dell'HCH nei campioni di krill e di acqua di mare.

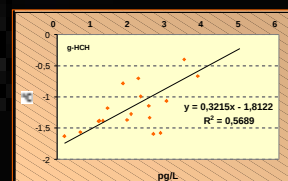


Figura 4: Concentrazione del γ -HCH in funzione della temperatura dell'acqua di mare

Gli HCHs e l'HCB potrebbero venire rilasciati nell'acqua superficiale antartica o indirettamente dal rilascio locale in atmosfera seguita da gas deposition o con lo scioglimento stagionale del ghiaccio marino. La concentrazione del γ -HCH sembra infatti direttamente correlata alla temperatura dell'acqua di mare (Figura 4). E' probabile che il lindano, un pesticida ancora utilizzato, venga accumulato nel ghiaccio marino e nella neve durante i mesi invernali, e rilasciato nell'acqua di mare durante il periodo di scioglimento dei ghiacci (mesi estivi e primaverili), come già osservato da Dickhut *et al.*, 2005.

La concentrazione di α -HCH in acqua di mare varia da 0,21 a 2,22 pg/L ed è per tutti i campioni inferiore alla concentrazione di γ -HCH che varia da 0,62 a 4,9 pg/L. Il confronto con i dati presenti in letteratura (Tabella 2) mostra una significativa diminuzione della concentrazione dell' α -HCH in campioni di acqua di mare nell'Emisfero Sud negli ultimi 20 anni, dimostrando il netto declino nell'utilizzo della miscela tecnica a favore dell'utilizzo del lindano ($> 99\%$ di γ -HCH). La predominanza dell'isomero γ in acqua di mare che nei campioni di krill, può essere dovuta al fatto che ancora oggi alcuni paesi in via di sviluppo della fascia tropicale dell'emisfero meridionale continuano a usare il lindano dagli inizi degli anni 1990 (Li *et al.*, 1996, 2003, 2004; Senthil *et al.*, 2001). Infatti in alcuni alimenti campionati in Australia, è stata trovata un'elevata percentuale relativa di γ -HCH, indice di un recente uso di lindano in agricoltura (Kannan *et al.*, 1994).

Il rapporto γ -HCH/ α -HCH dà utili informazioni sia sulle sorgenti di inquinamento sia sul destino degli HCHs nell'ambiente e sulla loro distribuzione globale. Un valore $> 1,0$ indica un trasporto episodico di γ -HCH (Vileij *et al.*, 1998).

La frazione γ -HCH/ α -HCH negli organismi studiati è $7,2 \pm 9$ (Tabella 1), suggerendo un trasporto di γ -HCH attraverso il frazionamento globale dalle regioni dove è stato usato fino agli anni 1990, e da quelle dove ancora in uso. L'elevata deviazione standard osservata, è dovuta alle grandi variazioni di concentrazioni nei biota che dipendono dall'età, dal genere, e dal numero di individui analizzati per pool.

La proporzione relativa degli isomeri dell'HCH negli organismi zooplanctonici è simile a quella trovata nell'acqua di mare come riscontrato anche da Moisey *et al.* (2001). Questo suggerisce una minima biotrasformazione degli HCH negli invertebrati. Infatti, in generale, gli invertebrati sono considerati avere una limitata capacità di metabolizzare i POPs (Boon *et al.*, 1989).

BIBLIOGRAFIA

- Addison R.F. *et al.* (1998). *Arctic Sci* 51:253-261.
- Aono S. *et al.* (1997). *Environmental Pollution* 98:81-89.
- Barrie L.A. *et al.* (1997). In: Jensen, J. *et al.*, Canadian Arctic Contaminants Assessment Report, Chapter 2, Ottawa, Indian and Northern Affairs, Canada, 25-182.
- Boon J.P. *et al.* (1989). *Mar Environ Res* 27: 159-176.
- Borgia K. *et al.* (2005). *Environ. Sci. Technol* 39:3482-3493.
- Corsolini S. *et al.* (2002). *Microchem. Journal* 73:187-193.
- Dickhut R. M. *et al.* (2005). *Environ. Sci. Technol.* 39(2): 465-470.
- Huestis S.V. *et al.* (1996). *J. Great Lake Res.* 22:310-330.
- Husta H. *et al.* (1993). *Environ. Sci. Technol* 27: 1080-1098.
- Jantunen L.M. *et al.* (2004). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, Volume 51, Issues 22-24: 2661-2672.
- Kannan K. *et al.* (1998). *Environmental Science and Technology* 32: 2507-2514.
- Kannan K. *et al.* (1994). *Science of the Total Environment* 153:29-49.
- Kutz F.W. *et al.* (1993). *Rev Environ. Contam. Toxicol* 120:1-82.
- Lakaschus S. *et al.* (2002). *Environ. Sci. Technol* 36: 139-145.
- Li Y.F. *et al.* (1996). *Environmental Science and Technology* 30:3525-3533.
- Li Y.F. *et al.* (2003). *Environmental Science and Technology* 37:3493-3498.
- Li Y.F. *et al.* (2004). *Science of the Total Environment* 324:151-159.
- Moisey J. *et al.* (2001). *Environ. Sci. Technol.* 35:1920-1927.
- Schreimüller J. *et al.* (1995). *Environ. Sci. Technol* 29: 207-215.
- Sen Gupta R. *et al.* (1996). *Deep-Sea Research* 43:119-124.
- Senthil K. *et al.* (2001). *Environmental Science and Pollution Research* 8:35-47.
- Wolter K. *et al.* (2003). *Chemosphere* 53:687-678.
- Wolter K. *et al.* (1998). *Environmental Science and Technology* 32:2197-2207.

RINGRAZIAMENTI

Questa ricerca è stata finanziata dal Programma Nazionale di Ricerche in Antartide.