



Università  
Ca' Foscari  
Venezia



Consiglio Nazionale  
delle Ricerche

Corso di Laurea  
Magistrale  
in Chimica e tecnologie sostenibili  
(LM-54)

Tesi di Laurea

***Small microplastics (< 100 μm),  
additivi e plastificanti in matrici  
ambientali: metodi quantitativi e  
qualitativi***

**Relatore**

Prof. Andrea Gambaro

**Correlatrici**

Dr. Fabiana Corami CNR-ISP

Dr. Elena Gregoris CNR-ISP

**Laureanda**

Silvia Spinello

Matricola 858935

**Anno Accademico**

2020 / 2021



# INDICE

<b>SCOPO E OBIETTIVI.....</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUZIONE.....</b>	<b>9</b>
<b>1.1. Contesto Globale e produzione dei materiali plastici.....</b>	<b>9</b>
<b>1.2. I polimeri plastici.....</b>	<b>11</b>
1.2.1. Polimeri amorfi e cristallini .....	12
1.2.2. Polimeri termoplastici .....	13
1.2.3. Reazione di polimerizzazione .....	13
<b>1.3. Tipologie di polimeri termoplastici.....</b>	<b>15</b>
1.3.1. Polipropilene.....	15
1.3.2. Polietilene.....	15
1.3.3. Polimeri fluorurati .....	16
1.3.4. Poliammidi.....	17
1.3.5. Poliestere .....	18
1.3.6 Bioplastica.....	19
<b>1.4. Degradazione polimerica .....</b>	<b>23</b>
<b>1.5. Microplastiche.....</b>	<b>25</b>
1.5.1. Definizione di microplastiche e microlitter.....	25
1.5.2. Microplastiche primarie e secondarie .....	26
<b>1.6. Distribuzione, trasporto e contaminazione .....</b>	<b>27</b>
<b>1.7. Tossicità per gli esseri viventi.....</b>	<b>31</b>
<b>1.8. Campionamento di matrici ambientali per l'analisi di additivi,     plastificanti e <i>small microplastics</i> (SMPs).....</b>	<b>35</b>
<b>MATERIALI E METODI.....</b>	<b>39</b>
<b>2.1. Siti e metodi di campionamento .....</b>	<b>39</b>
2.1.1. Campionamento di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter in aerosol urbano .....	39
2.1.2 Campionamento di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter in acqua marina .....	40

2.1.3. Campionamento di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter in <i>Procambarus clarkii</i> .....	41
2.1.4. Campionamento di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter nel sedimento di Sacca Sessola.....	43
<b>2.2. Pretrattamento (estrazione, purificazione e filtrazione) dei campioni per l'analisi di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter.....</b>	<b>45</b>
2.2.1. Messa a punto del metodo di pretrattamento (estrazione e purificazione) di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter presenti nell'aerosol urbano .....	46
2.2.2. Messa a punto dell'elutrazione per l'acqua marina e procedura di oleoestrazione di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter presenti nell'acqua marina.....	47
2.2.3. Pretrattamento (estrazione e purificazione) di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter in <i>Procambarus clarkii</i> .....	50
2.2.4. Pretrattamento (estrazione e purificazione) di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter nei sedimenti di Sacca Sessola .....	52
<b>2.3. Analisi quantitativa e identificazione di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter.....</b>	<b>53</b>
2.3.1. Spettroscopia FTIR.....	53
2.3.2. Spettroscopia Micro-FTIR.....	57
2.3.3. PYR-GC/MS.....	60
<b>RISULTATI E DISCUSSIONE.....</b>	<b>67</b>
<b>3.1. SMPs e APFs nell'aerosol urbano.....</b>	<b>67</b>
3.1.1. Messa a punto del metodo di pretrattamento (estrazione e purificazione) di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter presenti nell'aerosol urbano e analisi via Micro-FTIR .....	67
3.1.2. Intercalibrazione via PYR-GC/MS .....	77
<b>3.2. SMPs e APFs nell'acqua marina.....</b>	<b>81</b>
3.2.1. Messa a punto del metodo di pretrattamento (estrazione e purificazione) di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter presenti nell'acqua marina e analisi via Micro-FTIR .....	81
3.2.2. Intercalibrazione via PYR-GC/MS .....	95
<b>3.3. SMPs e APFs in <i>Procambarus clarkii</i>.....</b>	<b>101</b>



3.3.1. Analisi quantitativa e qualitativa via Micro-FTIR di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter presenti negli individui di <i>Procambarus clarkii</i> .....	101
3.3.2. Intercalibrazione via PYR/GC-MS .....	108
<b>3.4. Sedimento di Sacca Sessola.....</b>	<b>113</b>
3.4.1. Intercalibrazione tra l'analisi quantitativa e qualitativa tramite microFTIR e la PYR/GC-MS di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter presenti nel sedimento di Sacca Sessola.....	113
<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>119</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>121</b>
<b>APPENDICE .....</b>	<b>129</b>
A.1. Aerosol urbano.....	129
A.2. Acqua marina.....	135
A.3. <i>Procambarus clarkii</i> .....	149
A.4. Sedimento di Sacca Sessola.....	155



## SCOPO E OBIETTIVI

Le microplastiche (MPs) sono particelle di materiale plastico di piccole dimensioni, dell'ordine dei micrometri, recentemente considerate dei contaminanti emergenti e persistenti, che hanno destato preoccupazione e interesse per la loro capacità di diffondersi in tutte le matrici ambientali ed entrare a far parte della catena trofica. Ad esse si aggiungono altre sostanze, quali ad esempio additivi, coloranti, filler, presenti nei materiali plastici allo scopo di migliorarne le proprietà chimico-fisiche, che rientrano a far parte del microlitter (APFs), risultando anch'essi dei contaminanti, a volte più pericolosi e nocivi delle particelle di microplastica, per via della loro natura.

L'obiettivo principale del presente elaborato di tesi è la messa a punto di un metodo che permetta l'analisi qualitativa e quantitativa di *small microplastics* (SMPs), additivi, plastificanti, fibre (APFs) e altre componenti del microlitter, mediante un'inter-calibrazione di due tecniche analitiche: la spettrometria Micro-FTIR e la pirolisi accoppiata a una gas cromatografia e una spettrometria di massa (PYR-GC/MS).

Il lavoro è stato svolto in matrici diverse, nello specifico aerosol urbano di Venezia, acqua del Mar Tirreno, sedimento superficiale della Laguna di Venezia e individui di *Procambarus clarkii*, gambero rosso della Louisiana, una specie aliena diffusa in tutta Italia. Lo scopo è la dimostrazione che la procedura preanalitica ottimizzata per l'identificazione e la quantificazione mediante spettroscopia Micro-FTIR, necessariamente variabile al variare della matrice ambientale, allo scopo di garantire un segnale analitico ottimale e il più elevato possibile, risulti essere applicabile anche ad un'analisi qualitativa mediante una tecnica distruttiva, quale è la PYR-GC/MS, che identifichi i prodotti di pirolisi dei polimeri e ne confermi pertanto la presenza nel campione. Si ottiene quindi una standardizzazione della fase di pretrattamento, che risulta essere applicabile ad un'analisi con due tecniche analitiche differenti.

Per quanto concerne l'aerosol urbano, è stato messo a punto un metodo che ha previsto un'elutrazione dal filtro ed una successiva oleoestrazione, filtrazione e purificazione, per poter eseguire un'analisi qualitativa e quantitativa mediante spettroscopia Micro-FTIR, seguita da una conferma identificativa con PYR-GC/MS.

Per quanto riguarda la matrice marina, il campione è stato raccolto con tre metodi di campionamento diversi: una rete Manta, una rete da Plankton e una bottiglia di Niskin, in due siti di campionamento nel Sud Italia; ciò ha reso possibile anche un confronto, in termini soprattutto di abbondanza, di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter, a seguito dei distinti limiti di campionamento dovuti alle dimensioni delle maglie delle reti, assenti nella bottiglia di Niskin.

Si è inoltre proceduto con la messa a punto di un metodo che ha previsto un'elutrazione dal filtro seguita da un'ottimizzazione del metodo di estrazione, filtrazione e purificazione, che ha permesso un'identificazione e una quantificazione ottimale mediante spettrometria Micro-FTIR e una successiva identificazione con PYR-GC/MS, a conferma della presenza dei polimeri presenti.

Per le matrici di sedimento e biota sono state ottimizzate metodologie preparative precedentemente messe a punto.



# INTRODUZIONE

## 1.1. Contesto Globale e produzione dei materiali plastici

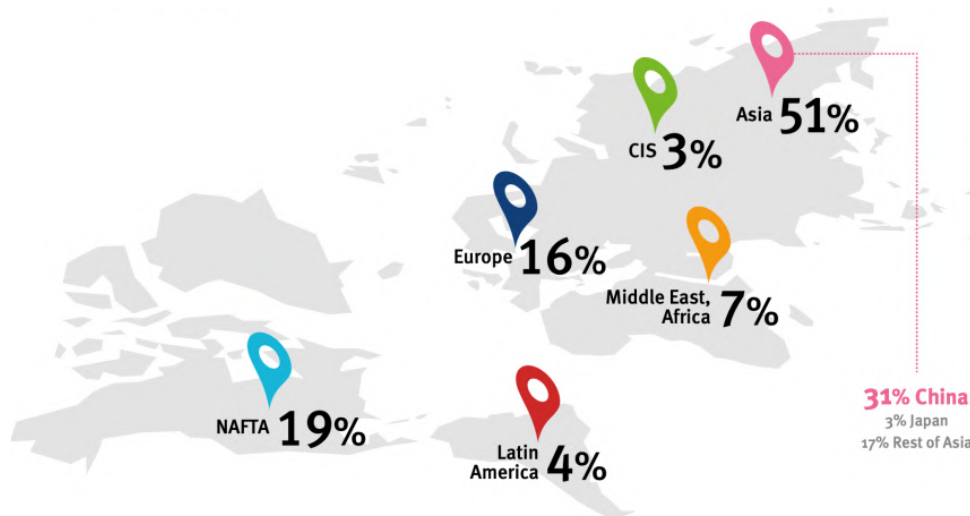
I materiali plastici sono una classe di polimeri organici sintetici composti da molecole a catena lunga e con un peso molecolare elevato, prevalentemente di derivazione fossile, le cui proprietà chimico-fisiche possono essere migliorate mediante l'aggiunta di determinate sostanze quali additivi, plastificanti e coloranti.

Il termine “plastica” è quindi riferito ad una classe di materiali in grado di presentare le più svariate proprietà, da cui ne deriva un'elevata versatilità, poiché possono essere conferite loro diverse forme e dimensioni per permetterne l'applicazione in molti ambiti.

Il successo dei materiali plastici è legato proprio a queste caratteristiche, ma anche al basso costo di produzione, che ne ha permesso l'aumento esponenziale negli anni. (Andrady et al., 2009)

La produzione globale è infatti passata da 2 milioni di tonnellate negli anni '50 fino ad arrivare a 368 milioni di tonnellate nel 2019.

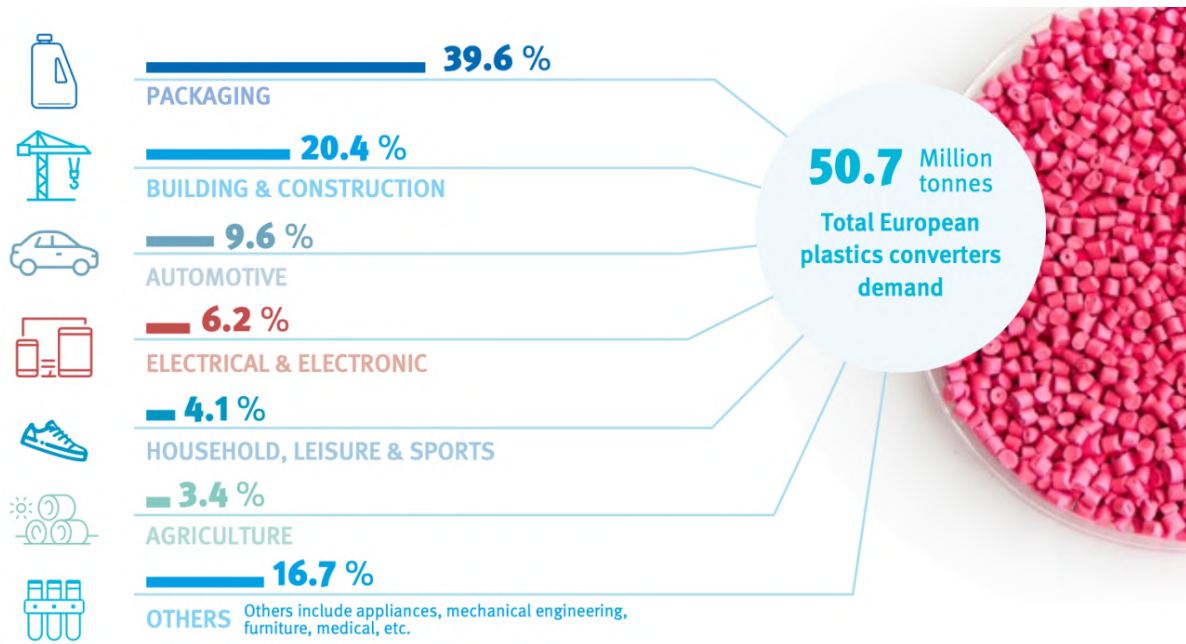
A livello globale, l'Asia è responsabile del 51% della produzione, con la Cina che ne occupa il 31%, risultando il maggior produttore, seguita da Nord America ed Europa (PlasticsEurope, 2020).



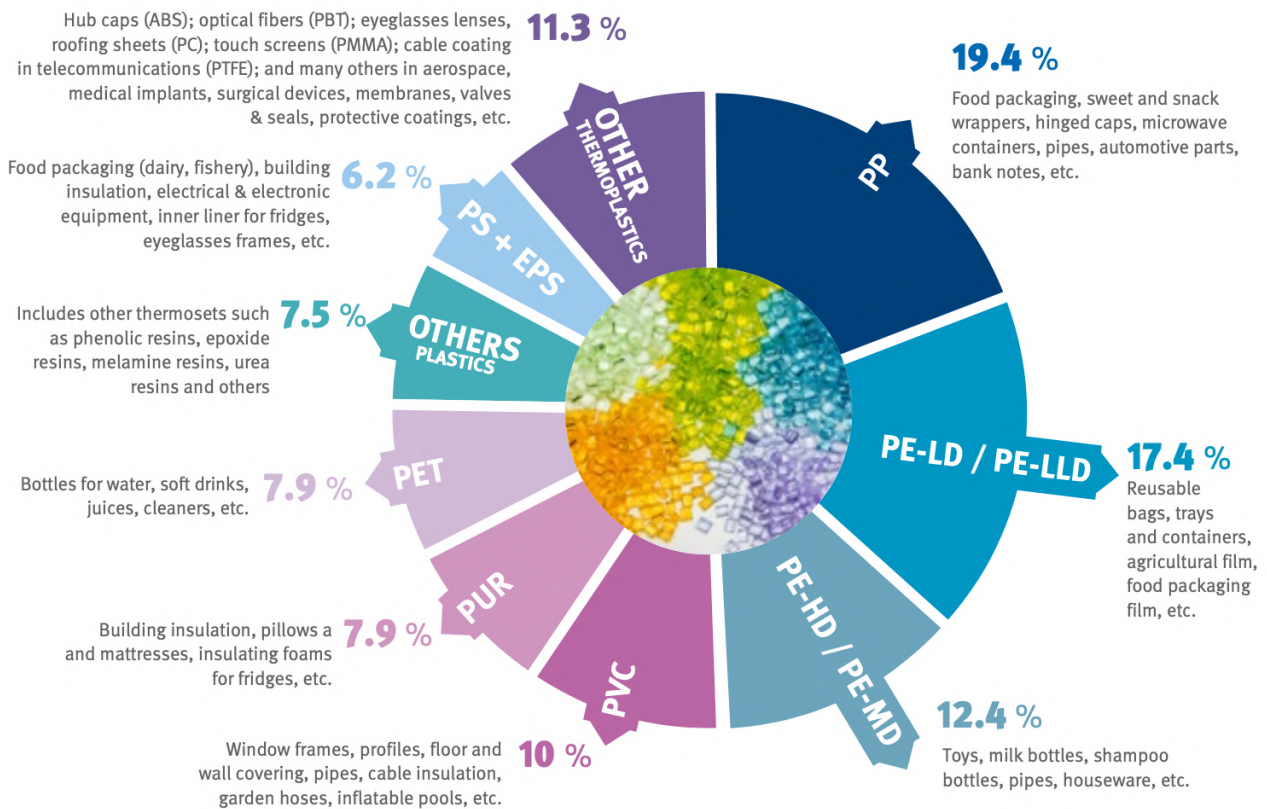
**Figura 1.1** Distribuzione globale della produzione di plastica nel 2019. (Plastics Europe, 2020)

A livello globale la maggior richiesta di materiale plastico avviene per circa il 40% nel settore del packaging, seguito poi dal settore costruttivo (circa il 20%) e da quello automobilistico (circa il 9%). L'andamento della domanda globale si riflette allo stesso modo anche a livello europeo.

In relazione al settore applicativo, la domanda per le tipologie di materiali plastici varia in abbondanza; a livello europeo il polipropilene è il materiale prevalentemente richiesto (circa il 19%), usato soprattutto nel packaging, seguito dal polietilene (circa il 30% considerando tutte le densità), utilizzato nel packaging e nei giocattoli.



**Figura 1.2** Richiesta europea (%) di plastica suddivisa in relazione ai settori applicati nel 2019 (PlasticsEurope, 2020).



**Figura 1.3** Distribuzione relativa alla domanda di plastica (%) in Europa suddivisa per tipologia di materiale (PlasticsEurope, 2020).

## 1.2. I polimeri plastici

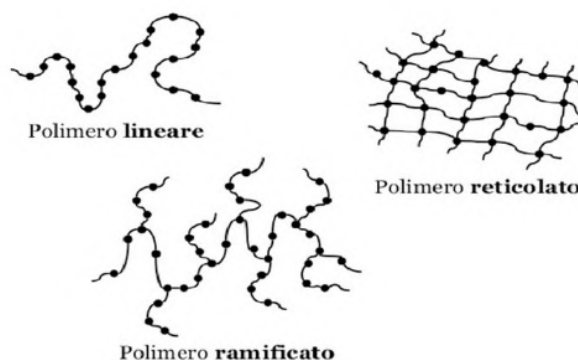
I primi polimeri, intesi come materiali plastici, vennero sviluppati nel XIX secolo, in seguito all'invenzione di una forma di celluloidi, detta acetato di cellulosa, e successivamente della bakelite e del polivinilcloruro (PVC).

Questo provocò un grande sviluppo, negli anni a seguire, di nuove materie plastiche, quali il nylon e il polietilentereftalato, da cui ne conseguì poi un rapido aumento della produzione di nuovi materiali durante la Seconda guerra Mondiale, con particolare interesse verso il polietilene e il polipropilene (COREPLA, 2022, "Storia della plastica").

I polimeri sono macromolecole a catena lunga, il cui peso molecolare varia dall'ordine delle migliaia all'ordine dei milioni di  $\text{g mol}^{-1}$ , e sono ottenuti per interazione di un elevato numero di unità ripetitive, dette monomeri, mediante una reazione chimica, la polimerizzazione.

In relazione alla disposizione nello spazio delle catene monomeriche (Fig. 1.4), si possono identificare diverse architetture molecolari:

- Lineare, quando i monomeri si concatenano tra loro sviluppando la catena polimerica in unica direzione;
- Ramificata, quando a causa di altre reazioni chimiche, i monomeri si legano all'interno e lungo la catena principale generando delle ramificazioni;
- Reticolata, in cui le ramificazioni tendono ad intrecciarsi formando un reticolo, struttura tipica dei polimeri termoindurenti, così detti poiché, una volta sintetizzati, non sono solubili e non possono essere fusi.



**Figura 1.4** Architetture molecolari possibili per i polimeri.

In relazione alla tipologia di monomeri che concorrono alla polimerizzazione, i polimeri possono essere classificati in:

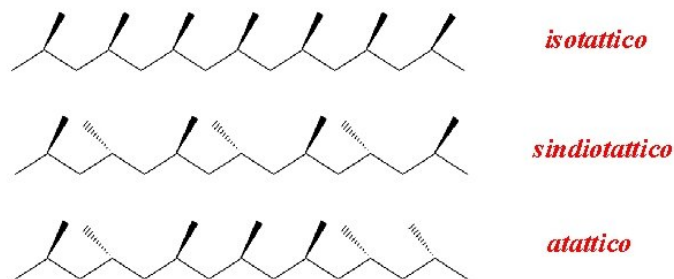
- Omopolimeri, quando a concorrere è un solo tipo di monomero;
- Copolimeri, quando a concorrere sono due monomeri diversi;
- Terpolimeri, se la polimerizzazione avviene con tre monomeri diversi.

È possibile operare una distinzione tra polimeri naturali, macromolecole di origine biologica, quali la cellulosa, la gomma naturale, la lana, e polimeri sintetici, derivanti da processi chimici di origine artificiale.

I polimeri sintetici, in particolar modo possono essere classificati in:

- Termoplastici, materiali che possono essere fusi, acquisendo quindi malleabilità, (rammollimento) con il calore, per essere poi modellati e permettere il ritorno allo stato rigido in seguito a raffreddamento, con la caratteristica di poter ripetere questa operazione più volte;
- Termoindurenti, materiali che con l'azione del calore acquisiscono malleabilità (rammollimento) e possono essere modellati, ma in seguito a raffreddamento induriscono e non sono in grado di ripetere la stessa operazione una seconda volta;
- Elastomeri, polimeri in grado di subire grosse deformazioni in modo elastico, essendo quindi in grado di tornare alla loro forma originaria in seguito alla deformazione.

In relazione alla stereoregolarità è possibile distinguere i polimeri isotattici, aventi una regolarità nella disposizione dei gruppi laterali dallo stesso lato rispetto alla catena principale, dai sindiotattici, aventi i gruppi laterali disposti regolarmente in modo alternato ai lati della catena principale, dagli atattici, aventi invece i gruppi laterali disposti in maniera casuale (Fig. 1.5.).



**Figura 1.5** Configurazione dei polimeri in relazione alla stereoregolarità.

### 1.2.1. Polimeri amorfi e cristallini

I polimeri termoplastici possono poi essere ulteriormente distinti in relazione alla loro struttura fisica.

Si intendono amorfi quei polimeri le cui catene polimeriche sono disposte in modo casuale, dove il passaggio dalla fase solida, in cui il polimero è fragile, a quella liquida, in cui diventa un fluido viscoso che acquisisce flessibilità e malleabilità, avviene oltre una determinata temperatura, definita temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ).

I polimeri semi-cristallini hanno le catene polimeriche in grado di disporsi in modo regolare ripiegandosi a formare quelle che vengono definite "cristalliti", delle zone cristalline regolari, che crescono radialmente attorno al nucleo di cristallizzazione, il punto da cui parte la cristallizzazione. I cristalliti fondono a una determinata temperatura, vista più come un intervallo di temperatura,



detta temperatura di transizione di fusione ( $T_m$ ), che aumenta all'aumentare del grado di cristallinità del polimero e provoca anche un aumento di opacità del materiale, nonché un aumento di resistenza e durezza.

### 1.2.2. Polimeri termoplastici

Ad oggi sono presenti molte tipologie di materiali plastici, ma alcuni si distinguono per essere comunemente più utilizzati, date le loro caratteristiche termoplastiche ed il basso costo.

Un polimero termoplastico è un composto formato da catene lineari o poco ramificate, non reticolate tra loro, che ha la capacità di essere fuso e rimodellato più volte.

Il suo comportamento è fortemente influenzato dalla temperatura; esso presenta una temperatura di transizione vetrosa, al di sotto della quale i movimenti delle catene si riducono a tal punto da rendere il materiale più rigido e compatto. Questo tipo di materiale presenta un comportamento elastico, segue pertanto la legge di Hooke, se sottoposto a piccole deformazioni, ma in seguito a deformazioni più marcate, assume un comportamento plastico, non essendo più in grado di tornare allo stato originario dopo l'applicazione dello sforzo. Questa variazione dipende dalle interazioni intermolecolari deboli, tipicamente forze di Van der Waals o legami a ponte idrogeno, che intercorrono tra le macromolecole del polimero.

Il termine "termoplastico" deriva dalla caratteristica di poter applicare uno sforzo minore, a parità di deformazione, aumentando la temperatura, per permettere la deformazione del polimero.

I materiali tipici appartenente alla classe di polimeri termoplastici sono, ad esempio, il polietilene a bassa densità (LDPE), il polietilene ad alta densità (HDPE), il polipropilene (PP), il polivinilcloruro (PVC), il polistirene (PS), il polietilentereftalato (PET) (Andrady et al., 2009).

### 1.2.3. Reazione di polimerizzazione

La reazione di polimerizzazione può avvenire in diversi modi; la *polimerizzazione a stadi*, anche detta *per condensazione*, è la reazione in cui la crescita del polimero avviene mediante la formazione di legami tra unità monomeriche in stadi separati, per condensazione, ovvero tramite la perdita di una molecola d'acqua ad ogni legame formato.

La *polimerizzazione a catena*, invece, implica la reazione dei monomeri attraverso intermedi reattivi, i quali possiedono gruppi terminali in grado di reagire facilmente con il monomero stesso per accrescere la catena. Questa polimerizzazione prevede tre fasi:

- L'attivazione, quindi la formazione del centro attivo, tipicamente un radicale, un carbanione, un carbocatione o un complesso organometallico, necessario ad innescare la crescita della catena polimerica;
- La propagazione, quindi la fase in cui avviene la crescita della catena a partire dal centro attivo;
- La terminazione, dove l'accrescimento si arresta.



## 1.3. Tipologie di polimeri termoplastici

### 1.3.1. Polipropilene

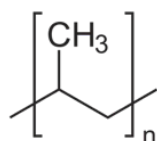


Figura 1.6 Struttura del polipropilene (PP).

Il polimero termoplastico più utilizzato è il polipropilene (PP), sintetizzato per la prima volta da Giulio Natta nel 1954.

Esso è costituito da una catena di propilene, il monomero di partenza, e possiede un elevato carico di rottura, una bassa densità e una buona resistenza termica e all'abrasione.

Relativamente le proprietà elettriche, esso è un buon materiale isolante, ma presenta anche una buona resistenza chimica.

Questo polimero ha un basso costo di produzione e può essere modellato e utilizzato in diversi campi applicativi. Esso, infatti, trova applicazione nei film atti a fungere da protezione flessibile, come nel caso del packaging, ma anche nei coperchi per la chiusura dei contenitori, nei contenitori di spessore sottile in campo alimentare, come nel caso delle coppette dello yogurt, e nel campo dell'industria edilizia, come nel caso di cornici di porte e finestre.

Il polipropilene è comunemente utilizzato negli utensili da cucina e domestici, nel personal care, come ad esempio nelle spazzole o nelle piastre, nelle etichette delle bottiglie di plastica o nelle custodie dei CD.

Il polipropilene trova pertanto applicazione prevalentemente nei materiali in cui viene richiesta la trasparenza; viene anche utilizzato nei sacchetti di prodotti sterili in campo medico.

Un'ulteriore area applicativa è il settore delle automobili, per via della combinazione delle proprietà meccaniche, che conferiscono forza, e di densità. Esso viene infatti utilizzato nelle parti esterne delle automobili, ma anche all'interno, in quanto presenta bassi livelli di emissione e odori, e resistenza al graffio.

Per finire, questo polimero viene usato anche come isolante per i cavi elettrici, ma anche nei tubi per gas ed acqua, per via delle sue proprietà elettriche (Gilbert, 2017).

### 1.3.2. Polietilene

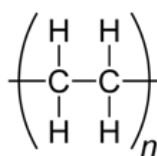


Figura 1.7 Struttura del polietilene (PE).

Il polietilene (PE), il secondo polimero più usato a livello globale, fu scoperto per la prima volta nel 1933 e sintetizzato nel 1935.

In relazione alla densità media della catena lineare, il polietilene si presenta in diversi gradi: il polietilene lineare a bassa densità (LLDPE),  $0.925 \text{ g/cm}^3$ , il polietilene a bassa densità (LDPE), tra  $0.930$  e  $0.935 \text{ g/cm}^3$ , il polietilene a media densità (MDPE), tra  $0.930$  e  $0.945 \text{ g/cm}^3$ , il polietilene ad alta densità (HDPE), tra  $0.945$  e  $0.965 \text{ g/cm}^3$  e il polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE),  $0.970 \text{ g/cm}^3$ . Ciascun grado trova applicazioni diverse.

Il polietilene ha la struttura più semplice tra i polimeri, formata dalla polimerizzazione per addizione di monomeri di etilene.

Le proprietà meccaniche dipendono dalla massa molare del polimero e dal grado di ramificazione che, aumentando, tende ad aumentarne la densità. Esso presenta un basso costo di produzione ed eccellenti proprietà di isolamento elettrico e di resistenza chimica, una buona flessibilità, permeabilità al vapore acqueo e capacità di generare film sottili.

Circa la metà del polietilene prodotto viene infatti utilizzato per produrre film di plastica, che trovano applicazione nei comuni sacchetti di plastica, come i sacchetti per gli alimenti, ma trova anche impiego come isolante dielettrico nei cavi elettrici, nelle tubature dell'acqua e del gas per via della sua resistenza all'urto e rigidità, e, anche se in piccola scala, in tubi contenitori, quali quello dell'inchiostro nelle penne a sfera (Gilbert, 2017).

### **1.3.3. Polimeri fluorurati**

I polimeri fluorurati hanno acquisito molta importanza per via della stabilità termica elevata conferita dai legami carbonio-fluoro, che ha pertanto permesso la sintesi di plastiche ed elastomeri resistenti al calore.

I principali polimeri utilizzati sono: il politetrafluoroetilene (PTFE), il polivinilidene fluoruro (PVDF), il policlorotrifluoroetilene (PCTFE) ed il copolimero di etilene e clorotrifluoroetilene (ECTFE).

La grande richiesta e l'utilizzo di questi è legata prevalentemente alle eccellenti proprietà chimico-fisiche che presentano, quali la resistenza chimica, la stabilità ad alte temperature e favorevoli proprietà meccaniche.

Il PTFE deriva dalla polimerizzazione del tetrafluoroetilene.

Il legame carbonio-fluoro è molto stabile e forte, ma quando due atomi di fluoro sono legati allo stesso atomo di carbonio, la distanza di legame si riduce portando come conseguenza un rafforzamento dello stesso. L'effetto prodotto è un'elevata stabilità al calore, che permane anche sopra la temperatura di fusione cristallina ( $327 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Il polimero presenta una struttura cristallina il cui grado dipende prevalentemente dal processo di polimerizzazione.

Tra le proprietà, ad esso appartengono un'ottima flessibilità e un'eccellente resistenza termica, chimica ed elettrica ma, pur essendo molto resistente agli agenti atmosferici, viene degradato da radiazioni ad elevata energia.

Il PTFE trova applicazione come isolante nelle componenti elettroniche, nell'industria chimica, in particolare in sistemi di trasporto di flusso, come guarnizioni, chiusure ermetiche, tubature, ma anche in apparecchi di laboratorio.

Per via del coefficiente di attrito molto basso che presenta, esso trova inoltre impiego nei cuscinetti o nelle loro componenti, i quali sono in seguito utilizzati nei supporti di carico; la sua non tossicità e inerzia, peraltro, ne permettono l'utilizzo in ambito medico.

Il PCTFE si differenzia dal PTFE per la sostituzione di un atomo di fluoro con un atomo di cloro, di dimensioni quindi maggiori, da cui ne consegue la rottura della simmetria del polimero, presente nel precedente PTFE, e quindi l'aumento della distanza delle catene polimeriche vicine.

L'effetto che si ottiene è una diminuzione della resistenza chimica, ma un aumento della flessibilità delle catene polimeriche, da cui si ottiene un polimero con una temperatura di rammollimento inferiore.

Il PCTFE trova applicazione soprattutto come film idrorepellente, come strato protettivo contro l'umidità, ma anche come barriera protettiva verso i prodotti chimici, per via della sua stabilità chimica.

Trova inoltre impiego, se combinato con altri polimeri, quali PVC o PP, in tubature, valvole, guarnizioni, rivestimenti di serbatoi chimici, come protettore dei display LCD, ma anche come film protettivo delle componenti elettroniche.

L'ECTFE è un polimero con un grado di cristallinità e una temperatura di fusione inferiori rispetto ai precedenti, ma con delle ottime proprietà quali rigidità, resistenza chimica e agli agenti atmosferici.

Esso trova impiego nell'isolamento e nel rivestimento di cavi metallici, ma anche nella produzione di contenitori per lo stoccaggio di prodotti chimici corrosivi, quali acido nitrico o cloridrico (Gilbert, 2017).

#### 1.3.4. Poliammidi

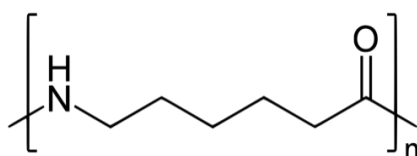


Figura 1.8 Struttura della poliammide 6 (PA 6).

Le poliammidi (PA) sono una categoria di polimeri che hanno come caratteristica principale la ripetizione del gruppo ammidico (-CONH) nella catena polimerica; esse possono essere distinte in nylon, ovvero poliammidi alifatiche e semi aromatiche, e aramidi, le poliammidi aromatiche.

Le poliammidi vengono sintetizzate mediante polimerizzazione per condensazione di un acido dicarbossilico e una diammina, oppure attraverso la polimerizzazione per apertura d'anello di un lattame.

Esse presentano proprietà di resistenza agli urti e all'usura, di isolamento termico e un elevato assorbimento di umidità. Generalmente con il termine "nylon" sono prevalentemente indicate le poliammidi alifatiche, che si differenziano tra loro per le proprietà che presentano e che variano in relazione a delle caratteristiche di tipo strutturale.

La prima poliammide sintetizzata fu il nylon 6/6, da Wallace Carothers nel 1935, ottenuta partendo da acido adipico ed esametildiammina. Il nylon 6 fu in seguito sintetizzato nel 1938 a partire dal caprolattame.

Le fibre di nylon trovano maggiore impiego nella produzione di calze da donna, ma anche di costumi da bagno, abbigliamento sportivo, arredamento.

Rispetto alle fibre sintetiche il nylon, infatti, viene preferito in campo tessile per via della sua maggior resistenza all'usura e per la più rapida asciugatura, che non richiede peraltro la stiratura. (Gilbert, 2017) Le poliaramidi sono ottenute da diammine aromatiche e acidi aromatici; le più conosciute sono il Kevlar e il Nomex.

In particolare, il Kevlar, ottenuto per reazione di acido tereftalico e p-fenilendiammina, ha un'elevata resistenza alla trazione, al calore e alla fiamma; viene pertanto impiegato come fibra di rinforzo nei giubbotti antiproiettile, ma anche negli attrezzi sportivi e nelle imbarcazioni.

Il Nomex deriva dalla policondensazione di acido isoftalico e m-fenilendiammina; possedendo un'elevata resistenza a fiamme e calore, trova impiego come fibra per l'abbigliamento dei Vigili del Fuoco, ma anche per il loro sottocasco; allo stesso modo è applicato nelle tute dei piloti di auto da corsa.

### **1.3.5. Poliestere**

Il poliestere (PES) rappresenta una categoria di polimeri nella cui catena è presente, in modo ripetuto, un gruppo estereo (-COO-).

Essi presentano una buona resistenza all'abrasione, al calore, agli agenti chimici e fisici, ma anche un buon grado di elasticità. Per questi motivi si prestano bene ad essere impiegati da soli o miscelati ad altre fibre, nel settore dell'abbigliamento, ma anche nell'arredamento, come ad esempio nelle tende o nei rivestimenti. Tendono inoltre a non assorbire umidità e ad essere resistenti all'usura.

Il polietilentereftalato (PET), sintetizzato per polimerizzazione di acido tereftalico o dimetiltereftalato e glicole etilenico in presenza di un catalizzatore, è il poliestere maggiormente impiegato. Il polimero può presentarsi incolore o opaco, semicristallino, rigido o semirigido in relazione al processo di sintesi.

Tra le proprietà risulta avere una buona resistenza all'impatto e ai solventi; pertanto, trova impiego in prevalenza nella produzione di bottiglie di plastica, di contenitori nel settore del packaging e come film sottile, mentre le sue fibre sono utilizzate nella produzione di abbigliamento.

Il polibutilentereftalato (PBT) deriva dalla polimerizzazione per condensazione di 1,4-butandiolo e acido tereftalico o dimetiltereftalato, in presenza di catalizzatore.

Le catene principali sono più flessibili e meno polari rispetto alla struttura del polietilentereftalato, per via della presenza di sequenze più lunghe di gruppi metilici.

Dispone di una buona stabilità, è un eccellente isolante elettrico, ha un'ottima resistenza all'impatto e risulta essere molto resistente a oli, grassi e solventi industriali.

Questo polimero trova impiego in campo elettrico e automobilistico, in particolare nei connettori o nelle bobine, nei sistemi di accensione, ma anche in ambito domestico, come ad esempio nei ferri da stiro.

Il PBT è presente anche in forma di fibra, applicato agli spazzolini da denti, alle ciglia finte, ma anche nell'abbigliamento sportivo.

Pur essendo i precedenti i poliesteri maggiormente utilizzati, ne sono tuttavia presenti altre tipologie. Il poli-1,4-cicloesilenedimetilentereftalato, sintetizzato a partire da cicloesandimetanolo e acido tereftalico o dimetiltereftalato, presenta un punto di fusione più elevato rispetto a PET e PBT e, inoltre, eccellenti proprietà termiche, che lo rendono utile e applicabile nei dispositivi elettrici. Risulta possedere anche una buona resistenza chimica e al calore.

Il polietilennaftalato si ottiene per polimerizzazione di 2,6-naftalene e glicole etilenico; presenta un'ottima resistenza chimica, all'idrolisi, alle radiazioni UV, ma anche una buona resistenza termica. Esso, infatti, possiede un punto di fusione superiore ai poliesteri precedentemente citati.

Per queste sue caratteristiche, in particolare per la sua resistenza alla radiazione UV, trova impiego nei packaging di bibite ricche di vitamine, di latte e di succhi di frutta. Viene peraltro utilizzato nei contenitori per bevande particolarmente suscettibili all'ossidazione, quale può essere la birra, per via della sua proprietà di fungere da barriera verso l'ossigeno.

La sua eccellente resistenza chimica ne permette l'utilizzo come tela per le vele delle imbarcazioni, ma anche come cordame per gli pneumatici, in quanto tali fibre risultano più resistenti rispetto alle fibre di PET o poliammide (Gilbert, 2017).

### 1.3.6 Bioplastica

Per bioplastica si intendono, secondo la definizione della *European Bioplastics* (European Bioplastics, 2018), i materiali plastici che possono essere biodegradabili, ovvero degradati mediante processi enzimatici, generalmente condotti da microrganismi, oppure prodotti da risorse biologiche, o ancora l'unione delle due proprietà.

Si definiscono pertanto le plastiche rinnovabili, quei materiali plastici sintetizzati a partire da biomassa e al contempo biodegradabili, che presentano un impatto minimo sull'ambiente se paragonati ai comuni materiali plastici, derivanti da risorse fossili (Gilbert, 2017).

Secondo i dati forniti dalla *European Bioplastics* (European Bioplastics, 2020), nel 2019 ci fu una produzione di bioplastica pari a 21 milioni di tonnellate, corrispondente a meno dell'1% del mercato totale di produzione della plastica; la domanda si prevede però che continuerà a crescere, in quanto l'industria bioplastica risulta essere un settore innovativo in grado di sfruttare le risorse più efficacemente, riducendo l'uso delle risorse fossili e l'emissione di gas, tra cui anche il diossido di carbonio (Fig. 1.9). Il mercato delle bioplastiche è molto vasto; esse trovano infatti impiego nel packaging, il campo applicativo maggiore, nel settore automobilistico ed elettronico, nei prodotti agricoli e nei giocattoli, ma anche nel settore tessile (Fig. 1.10).

La maggior parte della bioplastica deriva da risorse agricole, generalmente ricche di carboidrati come, ad esempio, il mais o lo zucchero di canna, o ligno-cellulosiche (European Bioplastics, 2020). La produzione maggiore proviene dall'amido, un carboidrato facilmente disponibile a partire dalle piante.

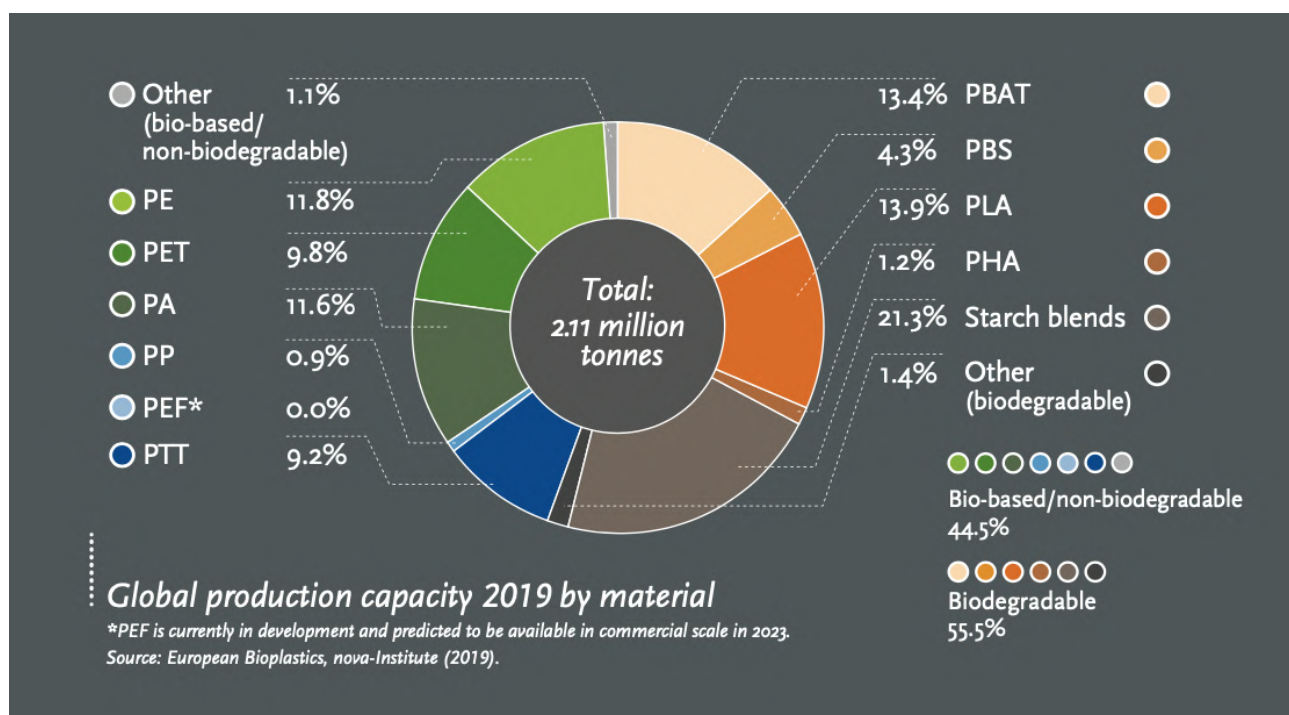
Da esso è possibile ottenere un polimero termoplastico mediante un processo definito gelatinizzazione, scaldando in presenza di un plasticizzante, come acqua o glicerolo, ed in seguito combinarlo ad altri polimeri per poterlo utilizzare nei composti plastici a un costo comunque contenuto.

Un'ulteriore risorsa è presente negli scarti marini, in particolare di provenienza dall'oceano; si intendono pertanto i polimeri derivanti da chitina e chitosano, sostanze presenti nei gamberi e nei gusci di aragosta. La chitina, in particolare, permette la sintesi di fibre che, combinate a polimeri a base di amido, permettono il miglioramento delle loro proprietà.

Il chitosano invece trova impiego nella produzione di film utilizzati nei packaging degli alimenti, per via della sua atossicità e della sua attività antibatterica. Un ulteriore campo applicativo innovativo è legato allo sviluppo di oggetti 3D in plastica di chitosano.

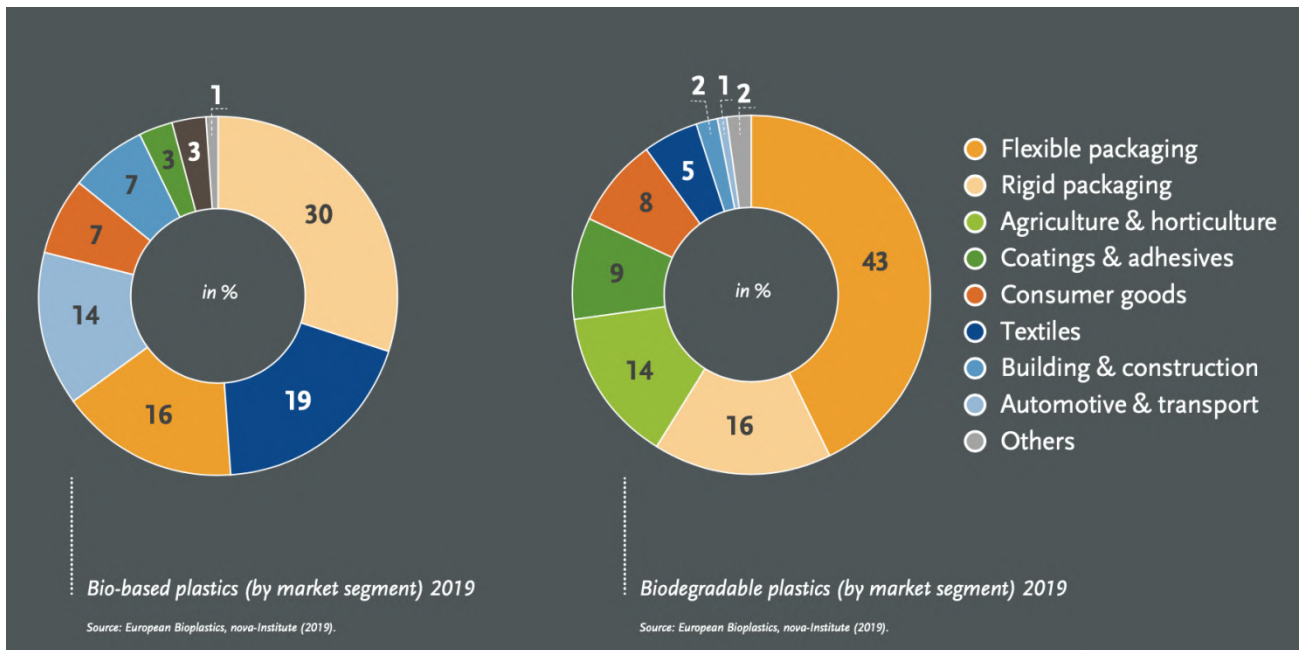
Il diossido di carbonio è stato impiegato nella sintesi del policarbonato, mediante una reazione con un epossido, in presenza di catalizzatore metallico, permettendo pertanto di evitare la sintesi a partire da bisfenolo A e fosgene, sostanze non rinnovabili e tossiche.

L'utilizzo innovativo della CO<sub>2</sub> ha permesso perciò la sintesi di materiali plastici rinnovabili, ponendo l'attenzione sulla riduzione delle quantità di diossido di carbonio immesse nell'atmosfera (Chen et al., 2020).



**Figura 1.9** Produzione globale di bioplastica nel 2019, suddivisa per materiale plastico (European Bioplastics, 2020).





**Figura 1.10** Settori applicativi della bioplastica nel 2019 (European Bioplastics, 2020).



## 1.4. Degradazione polimerica

Nei materiali plastici, con il termine “degradazione” si intende la perdita di peso molecolare e quindi la riduzione delle dimensioni del polimero con conseguente variazione delle proprietà chimico-fisiche, seguita da indebolimento del materiale stesso.

Il processo di degradazione avviene mediante diversi meccanismi che possono essere di tipo fisico, legati pertanto ad una variazione nella struttura del materiale, causata da processi quali la rottura o lo sfaldamento, o di tipo chimico, legati a cambiamenti a livello molecolare, quali la rottura di legami o l'ossidazione delle catene polimeriche, da cui ne conseguono nuove molecole.

In genere si possono distinguere diverse tipologie di processi degradativi, i quali occorrono in diverse situazioni, durante la sintesi del materiale polimerico o in seguito all'azione dell'ambiente o nel processo di smaltimento.

Generalmente la degradazione può essere:

- Fotoindotta, indotta dall'azione combinata delle radiazioni UV e dell'ossigeno, e per questo definita anche “degradazione foto-ossidativa”, nei confronti dei materiali esposti a tali agenti. Tendenzialmente il materiale plastico non è in grado di assorbire la radiazione UV, ma può presentare al suo interno gruppi cromofori in grado di innescare il processo degradativo. I gruppi cromofori possono essere tipicamente coloranti o pigmenti, oppure eventuali impurezze presenti all'interno del materiale.  
Il processo di degradazione può avvenire in maniera più o meno intensa, in dipendenza anche dalla quantità di radiazione luminosa con cui il materiale polimerico entra in contatto; per tale motivo, il processo può essere influenzato anche da fattori quali la posizione geografica e il periodo dell'anno.
- Termica, legata alla temperatura. È una degradazione lenta, la cui velocità dipende dalla temperatura alla quale il materiale polimerico è sottoposto e che può comportare una scissione di catena o la formazione di radicali liberi in grado di innescare disproporzionata *crosslinking*. Questo processo avviene tendenzialmente a temperature superiori ai 100°C; al di sotto, infatti, avviene prevalentemente una degradazione di tipo termo-ossidativa, ad opera quindi anche dell'ossigeno, che porta alla sintesi di perossidi organici e carbonili.
- Meccanica, legata al deterioramento dei materiali plastici, quindi alla disgregazione e alla frammentazione a causa di fattori ambientali esterni, quali abrasione da sedimenti o erosione per via dell'acqua. C'è quindi una frammentazione del materiale plastico con conseguente riduzione delle dimensioni.
- Biodegradazione, ad opera di organismi viventi, generalmente microrganismi. Il processo comincia in seguito al riconoscimento, da parte degli enzimi, di determinati gruppi funzionali, quali gruppi esterei o ammidici. I polimeri con una lunga catena carboniosa non vanno perciò incontro a biodegradazione, se prima non subiscono un'azione ossidativa che generi in essi un sito riconoscibile dall'enzima.

Ne consegue quindi una lenta degradazione per quanto riguarda i polimeri più stabili, quali ad esempio il polietilene, da cui è evidente l'accumulo nell'ambiente.

Una volta terminato il loro utilizzo, gli oggetti di plastica possono accumularsi in ambiente o tal quali o in frammenti di varie dimensioni, da decine di cm a pochi  $\mu\text{m}$ .

## 1.5. Microplastiche

### 1.5.1. Definizione di microplastiche e microlitter

Le microplastiche sono un tema di ricerca di importanza globale, per via della loro presenza nell'ambiente terrestre e marino come inquinanti emergenti persistenti e per la loro pericolosità in termini di inquinamento ambientale e per la salute degli esseri viventi.

Il termine “microplastiche”, intese come particelle contenente polimeri solidi, fu inizialmente coniato nel 2004 (Thompson et al, 2004), ma soltanto nel 2019 venne sviluppata una definizione ufficiale, conferita dall'ECHA (European Chemicals Agency).

Le microplastiche sono intese pertanto come materiali composti da particelle contenenti polimeri sintetici solidi, ai quali possono essere state aggiunte altre componenti, le cui dimensioni variano tra 1 nm e 5 mm. Appartenenti a tale categoria sono anche le fibre, la cui lunghezza varia da 3 nm a 15 mm, con un rapporto lunghezza/diametro superiore a 3. Ad esse è associata una lunga persistenza nell'ambiente in seguito al rilascio, per via della loro resistenza ai processi degradativi (ECHA, 2019).

Nella definizione dell'ECHA sono inglobate sia le nanoplastiche sia le particelle di plastica di qualche mm. Una classificazione ragionata su scala dimensionale divide i frammenti di plastica in:

- a) macroplastiche, di dimensioni superiori a 2.5 cm;
- b) mesoplastiche, tra 2.5 cm e 1 mm, comprendendo quindi le microplastiche più grandi;
- c) microplastiche (MPs) propriamente dette, con un range dimensionale da 1 mm a 1 µm;
- d) nanoplastiche (NPs), con un range dimensionale tra 1 µm e 1 nm.

Le microplastiche possono essere ulteriormente suddivise in MPs > 100 µm e *small* MPs (SMPs) < 100 µm (Corami et al., 2020b).

Le plastiche vengono formulate con l'aggiunta di altre sostanze, che impartiscono ulteriori proprietà ai materiali o migliorano quelle che già possiedono, e sono additivi e plastificanti.

Tutte le plastiche possono essere parte del “debris” o “litter” (Sheavly et al., 2007) presente in diversi comparti ambientali. Si definisce *marine debris* o *marine litter* qualsiasi materiale solido, fabbricato o processato dall'uomo, che viene smaltito in oceano o in mare, che comprende quindi plastiche, fibre sintetiche plastiche e non plastiche (ad esempio rayon e viscosa), fibre naturali, cellulosa, ecc. Questa definizione è stata poi ampliata e applicata anche alle acque interne, ai sedimenti e ai suoli. Il microlitter comprende quindi tutte le particelle con range dimensionale da 1 mm a 1 µm.

Il microlitter comprende le microplastiche, ma anche gli additivi funzionali, i coloranti, i filler e i rinforzanti (APFs). Possono tuttavia essere presenti anche, solventi, catalizzatori o impurezze.

Tra gli additivi funzionali sono presenti sostanze come i lubrificanti, che riducono la frizione con la superficie e incrementano la fluidità del materiale, i plastificanti, che aumentano la fluidità e la flessibilità a temperatura ambiente, gli antiossidanti, che prevengono l'ossidazione dei materiali se esposti al calore o alla radiazione UV, o gli stabilizzanti, i quali prevengono la degradazione termica in seguito a esposizione a fonti di calore con temperature elevate o radiazione luminosa.

I coloranti hanno funzione estetica, ma possono anche ridurre la permeabilità della luce, mentre i filler sono prevalentemente polveri che riducono i costi e incrementano la resistenza, come il talco o

l'argilla. I rinforzanti si presentano come fibre aggiunte per incrementare le proprietà meccaniche del materiale polimerico. Alcuni di questi composti non sono chimicamente legati al polimero e possono quindi essere rilasciati e disperdersi nell'ambiente, deteriorando le performance del polimero stesso.

La capacità di diffusione degli additivi organici dipende da svariati fattori, quali il peso molecolare, le dimensioni e l'interazione stessa con la matrice polimerica. Gli additivi possono essere rilasciati nell'ambiente, dove potrebbero poi esercitare effetti tossici e/o contaminare prodotti destinati al consumatore e l'ambiente, ma possono essere anche una potenziale fonte di tossicità per gli esseri viventi al consumo (Bridson et al., 2021).

Le fibre sono di origine naturale o artificiale e possono essere utilizzate per filati o tessuti. Le fibre naturali derivano in prevalenza da cellulosa, lignina o proteine animali; esempi tipici sono il cotone, la lana, la seta.

Le fibre sintetiche possono derivare da risorse naturali, un esempio è il rayon o viscosa, una fibra sintetica derivante dalla cellulosa, o da materiali di origine petrolchimica, quali sono ad esempio il nylon o il PET. Questi composti trovano maggiore applicazione nel campo tessile, rispetto alle fibre naturali, per via delle proprietà che possiedono; sono infatti durature e resistenti, reagiscono più facilmente con i coloranti, possiedono una maggiore elasticità e sono meno delicate.

Esse però, in seguito ai lavaggi con le lavatrici, generano una grande quantità di microplastiche che si disperdono poi nell'ambiente, causandone l'inquinamento (Corami et al., 2020a).

Attualmente, poco si conosce riguardo i reali effetti provocati da microplastiche, additivi, plastificanti e altri componenti del microlitter, che sono inquinanti emergenti.

### **1.5.2. Microplastiche primarie e secondarie**

La categorizzazione principale delle microplastiche deriva però dalle fonti originarie di tali particelle; è possibile, perciò, operare una distinzione tra microplastiche primarie e secondarie.

Le microplastiche primarie sono originate dalle fonti primarie, le quali sono responsabili della diretta immissione di tali particelle nell'ambiente; un tipico esempio, che risulta essere peraltro il principale responsabile, è l'emissione di fibre a causa dei lavaggi attraverso le lavatrici (Corami et al, 2020a).

Le fonti secondarie, che danno origine alle microplastiche secondarie, invece, sono responsabili dell'immissione derivante dalla degradazione di materiale plastico di più grandi dimensioni, sia nella matrice marina che in quella terrestre. La degradazione, che può essere di tipo fisico, chimico, biologico, indebolisce la macroplastica, portandola alla frammentazione e generando particelle delle più svariate dimensioni, che possono quindi entrare in contatto con molte tipologie diverse di esseri viventi e organismi (La Nasa et al, 2020).

L'immissione causata da fonti primarie è di gran lunga superiore a quella legata alle fonti secondarie, con un contributo prevalente riferito alle lavatrici le quali, a seguito dei lavaggi di capi d'abbigliamento sintetico, sono responsabili del rilascio di circa il 35% delle microplastiche primarie nell'ambiente. Il rimanente viene causato da altri fattori, quali l'usura degli pneumatici, la polvere urbana, i prodotti per la cura personale (Corami et al, 2020a).

## 1.6. Distribuzione, trasporto e contaminazione

La maggior parte delle plastiche prodotte ad oggi derivano da risorse petrolchimiche non rinnovabili; la crescita continua della domanda, specie per la plastica monouso, ne ha permesso una produzione annuale di più di 300 milioni di tonnellate in tutto il mondo (Plastics Europe, 2020).

Come inquinanti, le plastiche sono persistenti, poiché la loro durevolezza nel tempo corrisponde ad una lenta degradazione, dove "degradazione" significa formazione di nuove molecole, accompagnata dalla riduzione progressiva degli atomi di carbonio. La persistenza e l'ubiquità delle plastiche comportano il loro accumulo nell'ambiente. Questo fenomeno è particolarmente evidente nelle *garbage patches* (Egger et al., 2020) negli oceani. Le isole di plastica sono grandi aree presenti negli oceani dove i rifiuti si accumulano continuamente; la loro formazione deriva dal convergere delle correnti marine che, fungendo quasi da vortici, portano al loro interno tutto ciò che viene trasportato in quella zona. La conseguenza dell'accumulo al centro di questi vortici porta alla formazione di grosse isole. Attualmente sono presenti cinque grandi isole, una nell'Oceano Indiano, due nell'Oceano Atlantico e due nell'Oceano Pacifico, di dimensioni diverse.

La più nota è la *Great Pacific Garbage Patch*, che si trova tra le Hawaii e la California; le dimensioni non sono note con precisione poiché i rifiuti si muovono costantemente a causa delle correnti oceaniche e dei venti. Questo ha un forte impatto poiché le microplastiche, essendo particelle molto piccole, non risultano visibili ad occhio nudo, ma vengono trasportate dalla superficie marina al fondo dell'oceano, interagendo quindi anche con gli esseri viventi presenti (NOAA's Ocean Service, 2022, "Garbage Patches"). Si stima che l'accumulo nell'ambiente raggiungerà le 12.000 tonnellate nel 2050 e un aumento fino a circa 150 tonnellate di esse negli oceani entro il 2025 (Chamas et al., 2020).

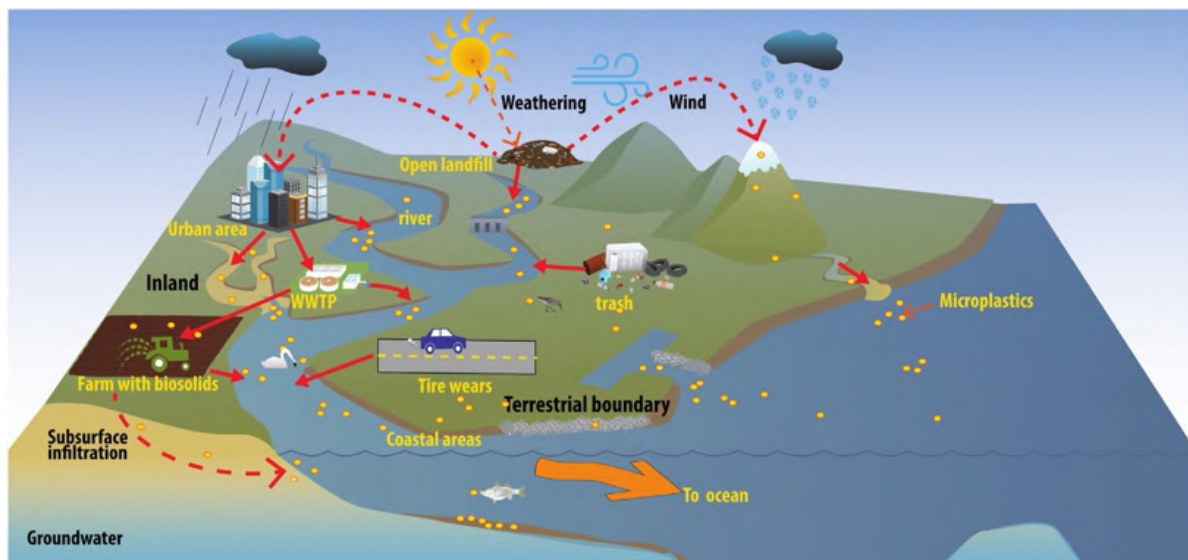
La contaminazione da plastica è stata rilevata inizialmente intorno al 1970, richiamando da quel momento sempre più attenzione, da parte dei media, ma soprattutto dei ricercatori, coinvolgendo diversi settori, quali la scienza dei polimeri, le scienze ambientali, così come l'ecologia, la tossicologia e la biologia.

Si faceva riferimento in origine soltanto agli oceani e all'ambiente marino, per via della presenza di una vasta quantità di residui plastici lungo le coste, ma le considerazioni vennero poi ampliate ad altre matrici e anche ai mammiferi marini intrappolati nelle reti da pesci; negli stomaci dei volatili, infatti, furono trovati oggetti di plastica colorata quali, ad esempio, tappi di bottiglie (Law, 2017).

A seguito del rilascio, i materiali plastici subiscono un processo di trasporto, passando dal suolo all'atmosfera, ai corsi d'acqua, ai laghi, per giungere quindi a mari e oceani, a causa dell'azione dell'acqua piovana e degli altri agenti atmosferici (Laskar et al., 2019).

Durante il trasporto le materie plastiche possono subire una frammentazione in particelle più piccole, fino a raggiungere dimensioni micrometriche e nanometriche, a formare le microplastiche e le nanoplastiche. Esse sono pertanto più facilmente trasportabili dagli agenti atmosferici e dalle correnti marine e oceaniche.

La principale fonte, causa di rilascio e inquinamento, è legata al contesto urbano, in particolare ai lavaggi casalinghi, ai cosmetici, all'usura degli pneumatici sul manto stradale, agli impianti di trattamento delle acque reflue e ai sistemi fognari, ma anche alla perdita accidentale associata alle attività industriali (Lebreton et al., 2019).



**Figura 1.11** Meccanismi di trasporto delle microplastiche (Koutnik et al., 2021).

Una volta immesse negli oceani, le microplastiche possono galleggiare o affondare, in relazione alla densità da loro posseduta.

Particelle con densità inferiore a quella dell'acqua marina tenderanno a galleggiare e ad essere trasportate in altre zone mediante correnti oceaniche; la conseguenza di ciò è la possibilità di raggiungere zone remote provocando una contaminazione che prima risultava inesistente, ma allo stesso tempo un incessante accumulo di particelle continuamente immesse nell'ambiente marino.

Le particelle a densità maggiore tenderanno invece ad affondare, accumulandosi nel fondale marino, interagendo con la fauna esistente (Smith et al., 2018). Si stima che circa un 40% di tutta la microplastica immessa nell'ambiente marino giunga ai fondali oceanici, mentre il rimanente 60% galleggi e venga trasportata (Stubbins et al., 2021).

Ciò che desta maggiore preoccupazione è il fatto che la frammentazione e denaturazione dei materiali plastici possa liberare composti potenzialmente tossici, presenti al loro interno; tipici esempi sono additivi come il bisfenolo A, gli ftalati, ma anche gli elementi in tracce che sono utilizzati molto spesso come filler per le plastiche.

Le particelle di microplastica, inoltre, sono in grado di adsorbire altre sostanze fungendo da potenziali vettori. Si fa riferimento a composti quali gli inquinanti organici persistenti (POPs), come i policlorobifenili (PCB), i pesticidi e gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) (Lastovina et al, 2021; Corami et al, 2020b).

Le particelle di dimensioni inferiori ai 100  $\mu\text{m}$ , nello specifico, costituiscono il pericolo più significativo, in quanto presentano dimensioni tali da poter essere ingerite dagli organismi, entrando a far parte della rete trofica.

Si deve considerare che la contaminazione della matrice marina può variare in relazione al luogo e al tempo che si considera. Per tale motivo la distribuzione delle microplastiche non è uniforme a livello globale, ma varia su scala locale, in termini di quantità e di tipologia.

Allo stesso modo le microplastiche possono ripartirsi nell'atmosfera; sono generalmente presenti particelle di più piccole dimensioni che, in relazione alla densità, possono essere più o meno facilmente trasportate dal vento. Anche qui la distribuzione varia su scala locale, in dipendenza



dalla zona considerata, ma anche da altri fattori in grado di determinare l'abbondanza delle particelle; si fa riferimento alla pioggia e al periodo dell'anno (He et al., 2021).

Inoltre, la matrice aerosol permette una degradazione maggiore dei materiali plastici rispetto alla matrice marina, da cui ne consegue una maggior dispersione a parità di tempo. Il più rapido deterioramento è prevalentemente legato alle temperature elevate e alla radiazione UV più intensa (Biber et al., 2019). La densità atmosferica è per giunta, inferiore a quella di altre matrici, quali ad esempio il sedimento; pertanto, le particelle hanno possibilità di permanenza per un periodo di tempo prolungato e il trasporto in luoghi remoti o più lontani è facilitato.



## 1.7. Tossicità per gli esseri viventi

Le fonti di plastica sono tra le più svariate e, pur essendo tali sostanze considerate potenzialmente inerti, possono non esserlo direttamente. Nei materiali plastici, infatti, trattandosi di materiali multicomponenti, sono contenute altre sostanze che, prese singolarmente, possono potenzialmente risultare inquinanti per l'ambiente o per l'organismo vivente.

Il problema principale deriva dalla possibilità di rilascio di questi composti durante l'invecchiamento e la frammentazione del materiale plastico, che comporta poi la dispersione nell'ambiente e immissione nella catena trofica.

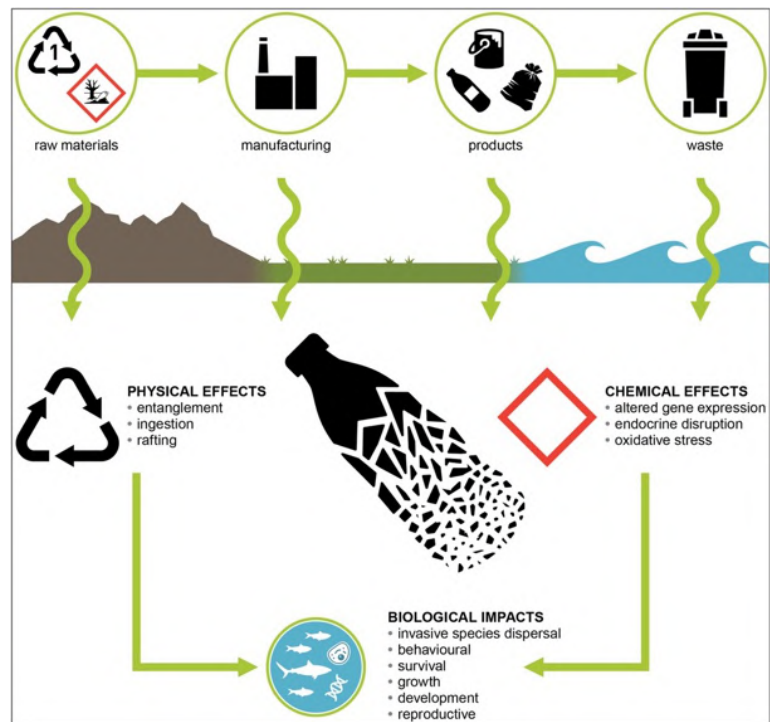
Per fotodegradazione ossidativa o per degradazione termica, dalle plastiche e dalle MPs possono anche svilupparsi composti organici volatili (VOCs), ovvero composti con un'elevata volatilità, i cui esempi possono essere benzene, formaldeide, acroleina, noti per essere fonte di inquinamento. I VOCs, in particolare, giocano un ruolo importante nella chimica dell'atmosfera in quanto sono coinvolti in reazioni fotochimiche complesse e, per la loro tossicità, possono esibire effetti a breve e lungo termine sulla salute umana, così come avere un impatto negativo su tutte le specie viventi e vegetali (Lomonaco et al., 2020).

Inoltre, le MPs possono fungere da vettori di composti organici persistenti o elementi in traccia, in seguito all'affinità tra le due specie e quindi alla possibilità di adesione delle stesse alle particelle di microplastica (Ivleva, 2021). Una volta immessi nell'ambiente, inoltre, i rifiuti plastici, sia a livello macroscopico che microscopico, rappresentano un pericolo per gli organismi, a causa di effetti fisici e chimici.

Il rischio fisico è legato all'ingestione o all'intrappolamento di macroplastiche, che può provocare poi lacerazioni, soffocamento, difficoltà di movimento in specie quali tartarughe marine, uccelli di mare e mammiferi marini. L'ingestione può causare il riempimento dello stomaco, il blocco del tratto intestinale o eventuali lacerazioni, che provocano poi un ridotto senso dell'appetito, una riduzione della riproduzione e inibizione energetica (La Nasa et al, 2020, Pan et al., 2021).

Il rischio chimico è legato alle sostanze che possono dare origine a inquinanti ambientali, come lo sono gli inquinanti organici persistenti, i POPs, noti per essere distruttori endocrini, cancerogeni o teratogeni, che tendono ad accumularsi nella plastica in concentrazioni molto elevate aderendovi.

Considerando l'adesione alle MPs, il rischio provocato risulta maggiore, in quanto gli organismi mangiano le particelle in funzione della grandezza del loro apparato boccale; perciò, gli invertebrati mangiano le SMPs e possono ingerire altri composti potenzialmente tossici, con conseguente maggiore probabilità di queste di entrare a far parte della rete trofica (Ugwu et al., 2021).



**Figura 1.12** Dispersione delle macroplastiche ed impatto sugli esseri viventi (Bridson et al., 2021).

Per via della diffusione delle microplastiche e delle nanoplastiche, l'essere umano ne è esposto a livello giornaliero, soprattutto per via orale e respiratoria. Tuttavia, vi è una scarsità di informazioni e studi a riguardo, che limita l'eventuale possibilità di applicare normative per la salvaguardia della salute.

Il potenziale impatto di queste sulla salute umana potrebbe essere dovuto in prevalenza all'accumulo del "litter" nei diversi ambienti; in molte specie, infatti, sono stati condotti studi di tipo ecotossicologico *in vivo* e *in vitro*, i quali hanno dimostrato una possibile attività tossica legata a fenomeni quali lo stress ossidativo, la genotossicità, l'alterazione dell'espressione genica, la neurotossicità o anomalie di tipo riproduttivo (Noventa et al., 2021).

Una volta ingerite, le particelle potrebbero viaggiare lungo il sistema gastrointestinale fino a raggiungere l'intestino, dove potrebbero seguire diversi percorsi: potrebbero accumularsi generando una risposta di tipo infiammatorio o una variazione nella composizione microbica e nel metabolismo, potrebbero essere secrete attraverso le feci, oppure penetrare le mucose intestinali ed essere assorbite dalle cellule M, impattando il sistema immunitario, accumulandosi in organi secondari o anche oltrepassando la barriera placentale (Smith et al., 2018). La dieta potrebbe impattare sulla permeabilità delle mucose intestinali; in particolare, una dieta sbilanciata e ricca di grassi saturi e zuccheri ad alto contenuto di fruttosio, o la presenza di malnutrizione, potrebbero favorire la penetrazione delle microplastiche nelle mucose e generare una variazione del microbioma intestinale.

L'essere umano potrebbe entrare in contatto con le particelle presenti nell'aerosol atmosferico per inalazione dello stesso. Esse, infatti, vengono rilasciate nell'atmosfera da attività e oggetti quotidiani e in relazione alle loro densità e dimensioni, potrebbero depositarsi nel sistema respiratorio in modo diverso. La conseguenza di ciò potrebbe essere una risposta di tipo

infiammatorio, che potrebbe diventare cronica provocando disfunzioni delle vie aeree e polmonari per culminare con lesioni maligne (Prata, 2018; Prata et al., 2021).

Secondo alcuni studi (Beiras et al., 2021) i materiali plastici non presentano tossicità se non nel momento in cui ad essi vengono aggiunti degli additivi. Inoltre, la dimensione delle particelle di microplastica influenza i livelli di tossicità, aumentando al decrescere delle dimensioni. Questo è legato a un maggior rapporto tra area superficiale e volume, che quindi favorisce una maggior capacità di assorbimento legata alla facilità di penetrazione delle membrane.

Ciò che è stato notato è prevalentemente legato a una tossicità acuta, che avviene per ingestione e che genera variazioni comportamentali, quale può essere ad esempio una schiusa prematura delle uova nel caso dei pesci, o l'impossibilità di movimento in altre specie (Beiras et al., 2018).

Il rischio maggiore legato all'esposizione alle microplastiche è legato prevalentemente alla presenza di sostanze tossiche quali ftalati e bisfenolo A, noti per essere agenti distruttori del sistema endocrino anche a piccole concentrazioni. L'organismo può anche essere esposto a vari livelli di concentrazione di sostanze quali policlorobifenili (PCB), contaminanti organici persistenti (POPs) e idrocarburi policiclici aromatici (IPA), le cui proprietà tossiche possono essere potenziate (Prata et al., 2019).



## 1.8. Campionamento di matrici ambientali per l'analisi di additivi, plastificanti e *small microplastics* (SMPs)

Il campionamento è essenziale affinché il campione sia rappresentativo del *bulk*. Nel caso di inquinanti emergenti, quali additivi, plastificanti e SMPs, è essenziale sviluppare un metodo di campionamento adeguato. In letteratura (Prata et al., 2019; Enyoh et al., 2019) le MPs sono state analizzate con diverse metodologie e sono state raccolte con differenti sistemi di campionamento. Spesso questo rende molto difficile confrontare tra loro i risultati ottenuti, però può essere di ausilio nella progettazione di sistemi di campionamento che siano sempre più rappresentativi della matrice ambientale in esame.

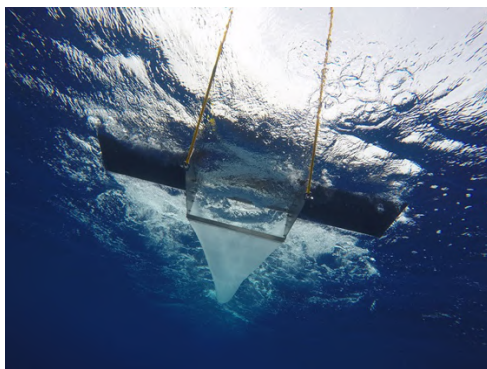
Sin dal campionamento è cruciale il controllo o la minimizzazione della contaminazione, perché si può riflettere poi nella fase analitica con una sovrastima degli analiti in esame, nello specifico i polimeri plastici e le altre componenti del microlitter. Inoltre, è importante scegliere le attrezzature di materiali adeguati, che possano poi essere preventivamente decontaminati, per garantire l'assenza o la minimizzazione di potenziali interferenti analitici.

Le MPs si distribuiscono nella colonna d'acqua in relazione alle loro proprietà, quali densità, forma, dimensioni, ma anche in relazione alle condizioni ambientali, come la densità dell'acqua, il vento, le correnti e le onde.

Per poter campionare le MPs > 100  $\mu\text{m}$  (*large* MPs), i metodi di campionamento possono essere impiegati per le acque marine e le acque dolci (acque interne). I sistemi campionatori più utilizzati sono le reti Manta, Neuston, Plankton, che campionano le particelle in base all'apertura delle loro maglie (*mesh size*) e sono utilizzate generalmente per il campionamento delle acque superficiali.

La rete Manta (Fig. 1.13) è la più utilizzata per il campionamento delle MPs > 100  $\mu\text{m}$ ; è costituita di un'apertura rettangolare che porta ad una rete tenuta a galla sulla superficie marina e stabilizzata da due ali metalliche, che viene trascinata da un'imbarcazione. Questa rete permette di campionare elevati volumi d'acqua e ha un *mesh size* che va da 150  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ ; quello più utilizzato è generalmente quello a 300  $\mu\text{m}$ . La rete Neuston ha un *mesh size* che va da 200  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$  ed è utilizzata come la Manta.

La rete da Plankton (Fig. 1.14) ha un *mesh size* che varia da 100  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$  generalmente, ma ci sono reti con *mesh size* a 70  $\mu\text{m}$ . Generalmente il *mesh size* più utilizzato è quello a 100  $\mu\text{m}$ . Il vantaggio di utilizzare queste reti è quello di campionare in verticale, obliquo, oppure orizzontale (Prata et al., 2019). Sono tra le reti più semplici e meno costose e permettono di campionare una più ampia classe dimensionale di *large* MPs, ma non permettono di campionare tutte le particelle < 100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 1.13** Rappresentazione della rete Manta.



**Figura 1.14** Rappresentazione della rete da Plankton.

La bottiglia di Niskin (Fig. 1.15) permette di effettuare un campionamento verticale, a profondità variabile, di acqua senza alcuna divisione in classe dimensionale. Questo campionatore può quindi essere utilizzato per campionare le SMPs e tutte le particelle che con i campionatori sopradescritti sarebbero escluse dalle analisi.

Per il campionamento delle particelle  $< 100 \mu\text{m}$  non sono necessari grandi volumi di acqua come per le particelle  $> 100 \mu\text{m}$  (Koelmans et al., 2019). La bottiglia di Niskin può avere volumi diversi e quindi permette di campionare il volume necessario alle varie esigenze di studio.

Queste bottiglie, come poi anche i campionatori a rete, sono comunque composte di materiale plastico, in quanto sono state pensate per analiti diversi dalle MPs, ma il loro utilizzo è stato mutuato poi per campionare le plastiche. Perciò è necessario che durante la fase di campionamento sia effettuato un bianco dei campionatori o bianco di campo (*field blank*).

Nel caso si operi in acque a bassa profondità, per il campionamento delle acque superficiali può essere utilizzato il metodo “a metà battente”, con delle bottiglie in vetro precedentemente decontaminate.





**Figura 1.15** Rappresentazione della bottiglia di Niskin.

Per quanto riguarda i sedimenti, gli strumenti di campionamento sono in funzione dello strato di sedimenti da esaminare. Per i sedimenti superficiali, lo strumento di campionamento più comunemente utilizzato è la benna di *Van Veen* (Fig. 1.16). Si tratta di uno strumento in metallo, tipicamente acciaio, in grado di estrarre il sedimento fino a circa 20 cm di profondità.



**Figura 1.16** Rappresentazione della benna di *Van Veen*.

Il campione viene poi posto in contenitori di metallo, tipicamente alluminio, e conservato fino alla fase di pretrattamento, prima della quale viene omogeneizzato.

Per studiare le MPs nell'aerosol sono stati mutuati i campionatori di aerosol TSP (*Total Suspended Particles*) ad alto volume. Il campionatore d'aerosol è dotato di una pompa in grado di filtrare un volume d'aria noto; ha una testa di campionamento che permette l'ingresso dell'aerosol e il convogliamento delle particelle lungo un tubo fino a raggiungere un filtro, tipicamente di fibra di quarzo, sul quale si depositano (Chen et al., 2020).

Per quanto riguarda il campionamento di biota, il metodo di campionamento è in relazione al *taxon* che si vuole studiare. In genere, sono utilizzati retini che permettono la raccolta simultanea di diversi individui. È sempre bene avere un *pool* di organismi da poter analizzare (Hermsen et al., 2018). Dopo il campionamento, gli organismi sono conservati generalmente in una cella frigorifera fino al momento della dissezione, qualora sia necessaria, oppure sono immediatamente separati per *taxon* e per classi di taglia e vengono poi conservati in una soluzione di alcol etilico 80% (Corami et al., 2020b).



# MATERIALI E METODI

## 2.1. Siti e metodi di campionamento

### 2.1.1. Campionamento di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter in aerosol urbano

Il sito di campionamento è presente all'interno del Campus Scientifico Ca' Foscari (45°28'45.5"N 12°15'22.5"E), situato nella terraferma veneziana, Mestre, ma direttamente affacciato alla Laguna di Venezia (Canal Salso). La posizione è stata scelta in quest'area urbana poiché sono presenti attività amministrative, commerciali e industriali, come Porto Marghera. Oltre alla presenza dei canali lagunari navigabili sono presenti infrastrutture ferroviarie, che collegano il centro storico di Venezia con la terraferma, e vie di accesso alla terraferma, caratterizzate da traffico, a tratti anche molto intenso.

Il metodo di campionamento utilizzato è un campionatore ad alto volume, *AirFlow PUF* (AMS Analitica Strumenti), che presenta una struttura esterna in alluminio e ha un flusso di aspirazione compreso tra 120 e 600 litri al minuto. All'interno del campionatore viene posto un filtro in fibra di quarzo (QF/F, Filter-Lab®) con porosità di 0.3 µm e diametro di 102 mm.



**Figura 2.1** Campionatore ad alto volume *AirFlow PUF* (AMS Analitica Strumenti).

Il campionatore permette di raccogliere contemporaneamente gli inquinanti organici volatili (tramite il *PUF*) e il particolato solido sospeso (*Total Suspended Particle*, tramite filtri in fibra di quarzo). (AMSAnalitica, 2022, “AirFlow PUF”)

Il campionamento è stato condotto durante il mese di dicembre 2020 e i campioni sono stati raccolti ognuno ad una distanza di tempo compresa tra 24 e 72 ore.

Le caratteristiche dei campioni in esame sono rappresentate nella tabella 2.1

Nome campione	Data di campionamento	Volume campionato (m <sup>3</sup> )	Altro
Air10	1-12-2020	437.86	Giorno piovoso
Air11	3-12-2020	397.45	-
Air12	4-12-2020	454.58	-
Air13	7-12-2020	1266.75	Giorno piovoso

**Tabella 2.1** Caratteristiche dei campioni di aerosol urbano.

Dopo il campionamento, ogni filtro è stato prelevato dal campionatore, posto all'interno di un foglio di alluminio decontaminato e conservato in un frigorifero a 4 °C all'interno di una *Cleanroom* per analisi di composti organici ISO 7, nella quale sono state effettuate tutte le fasi di pretrattamento (estrazione, filtrazione e purificazione). La *Cleanroom* ISO 7 è *Plastic Free* e verrà discussa nel paragrafo 2.2.

### 2.1.2 Campionamento di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter in acqua marina

Il Mar Tirreno, con profondità massima di 3785 metri, è la parte del Mar Mediterraneo che si estende nella zona occidentale della penisola italiana, fino a raggiungere le isole della Sardegna e della Corsica.

Nel Mar Tirreno sono presenti diverse aree portuali adibite al trasporto di passeggeri e merci, ma anche un'intensa attività industriale, legata prevalentemente al settore petrolchimico. Il Tirreno è un mare pescoso, caratterizzato dalla presenza di correnti calde e fredde che favoriscono la migrazione di specie di grande taglia come il tonno e il pesce spada. Lungo le coste sono presenti delle aree ad intensa urbanizzazione dove le sopracitate attività sono concentrate, come Napoli e Palermo.

Pertanto, sono stati scelti come siti di campionamento le aree di Napoli e Cagliari dove, alle attività sopradescritte si aggiunge anche la pressione turistica.

La *SEA Plastics*, un'associazione francese che si occupa di inquinamento da microplastiche, ha organizzato una spedizione nel Mar Mediterraneo e tra i veri partner, vi è stato anche l'Istituto di Scienze Polari CNR-ISP. Nella spedizione, effettuata utilizzando un catamarano, l'*Im'Possible*, l'equipaggio ha campionato acque marine per lo studio di SMPs, APFs e altri componenti del microlitter per il CNR-ISP, nei mesi compresi tra marzo e luglio 2021, durante i quali sono state percorse 2500 miglia, approdando in trenta porti diversi in 135 giorni.

Le acque marine sono state campionate mediante tre metodi di campionamento differenti.

La rete Manta (con *mesh size* di 125 µm) ha permesso la raccolta delle microplastiche di superficie; essa è stata trascinata orizzontalmente sulla superficie del mare per 15 minuti ad una velocità di 2 nodi.

La rete da Plankton (con *mesh size* di 70 µm) è stata calata verticalmente all'interno della zona fotica (a una profondità tra 0 e 16 metri), trascinandola per campionare un volume adeguato.

Con la bottiglia di Niskin si è raccolto invece l'acqua marina superficiale calandola in verticale all'interno della zona fotica. (SEA *Plastics*, 2022)

I volumi campionati con le differenti modalità sono riportati in tabella 2.2.

Data l'impossibilità di conservare i campioni per lungo tempo, sono stati filtrati direttamente *on site* su filtri GF/F e conservati in capsule Petri di vetro a 4 °C fino all'arrivo alla sede del CNR-ISP.

Sono stati anche prelevati dei bianchi di campo, nello specifico due per ogni sito di campionamento.

Sito di campionamento	Metodo di campionamento	Volume campionato
Cagliari	Rete Manta	30.5 m <sup>3</sup>
Cagliari	Rete Plankton	3.1 m <sup>3</sup>
Cagliari	Bottiglia Niskin	2.35 L
Napoli	Rete Manta	34.7 m <sup>3</sup>
Napoli	Rete Plankton, 2 filtri	3.1 m <sup>3</sup>
Napoli	Bottiglia Niskin	2.35 L

**Tabella 2.2** Caratteristiche dei campioni di acqua marina raccolti del Mar Tirreno.

### 2.1.3. Campionamento di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter in *Procambarus clarkii*

Il biota è in grado di ingerire particelle di cibo in relazione alle dimensioni del suo apparato boccale; SMPs, APFs e altre componenti del microlitter possono essere scambiate come particelle di cibo, ingerite e quindi possono entrare nella rete trofica, dove possono poi essere oggetto di bioaccumulo o biomagnificazione e possono addirittura raggiungere l'uomo. L'entrata nella rete trofica rappresenta non soltanto un rischio per l'ambiente, ma anche per la salute umana.

Per poter valutare quindi l'ingestione da parte del biota, esemplari di *Procambarus clarkii*, gambero rosso della Louisiana, una specie aliena diffusa in tutta Italia, sono stati campionati nelle vicinanze di un impianto per il trattamento delle acque piovane provenienti dal dilavamento stradale (*stormwater*). L'impianto in oggetto è parte di progetto più ampio sulle vie autostradali venete, che ha come obiettivo lo studio di SMPs, APFs e altri componenti del microlitter, le loro fonti e il loro trasporto nei differenti comparti ambientali.

Il *Procambarus clarkii* è un tipo di gambero d'acqua dolce originario delle zone fluviali e palustri degli Stati Uniti centro-meridionali e del Messico nord-orientale, che è stato importato in tutto il mondo a scopo di allevamento, per motivi commerciali. In tutta Italia, nello specifico nell'area del bacino scolante della Laguna di Venezia, si è ampiamente diffuso in modo incontrollato per via della sua velocità di accrescimento e riproduzione, nei fossi, rivi e corsi d'acqua.

Il *Procambarus clarkii* ha un colore rosso-bruno e dimensioni che variano dai 10 ai 20 cm; è in grado di adattarsi a svariati habitat acquatici, anche con caratteristiche differenti tra loro e in presenza di inquinamento, e di colonizzarli in breve tempo. Di fatto, questo gambero è in grado di

danneggiare l'habitat che colonizza e di distruggere quindi l'equilibrio dell'ecosistema presente (Gherardi, 2006).

Gli individui, oggetto di studio, sono stati raccolti con apposite esche, mediante l'utilizzo di un retino.

Posti in un contenitore, i campioni sono stati conservati in una *Cold Room* a -20 °C presso l'istituto CNR-ISP, per permettere la successiva dissezione e proseguire poi con la fase preanalitica.



**Figura 2.2** Esemplare di *Procambarus clarkii* preso in considerazione.

Prima della dissezione, si è proceduto con la misura della lunghezza di ciascun individuo per individuare classi di taglia simili. Sono stati formati due pool, composti da 4 individui ciascuno, per poi operare una dissezione. La dissezione era necessaria per ottenere tre parti distinte dell'organismo, per valutare l'ingestione e il trasporto all'interno di esso di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter. Nello specifico la parte anteriore, contenente l'apparato boccale, il sistema di ghiandole e l'hepatopancreas, è stata nominata in questo elaborato "testa"; la parte intermedia è tutto l'apparato intestinale fino all'ano, ed è definita come "intestino", mentre la terza parte è tutto il tessuto muscolare addominale, definito "muscolo" (Fig. 2.3).



**Figura 2.3** Parti dissezionate di un pool di *Procambarus clarkii*; nell'ordine da sinistra a destra, i campioni di testa, intestino e muscolo.

Quindi da ogni pool iniziale sono stati ottenuti tre subpool: testa, intestino e muscolo. Il peso di ogni subpool è stato misurato e si è proceduto con la fase di pretrattamento.

Si riportano delle tabelle riepiloganti le dimensioni e peso di ciascun individuo preso in esame (Tabella 2.3).

	<b>Organismo</b>	<b>Lunghezza (cm)</b>
<b>Pool 1</b>	1	7.0
	2	8.0
	3	10.0
	4	8.0
<b>Pool 2</b>	5	8.0
	6	9.0
	7	10.0
	8	7.5

**Tabella 2.3** Lunghezza di ogni individuo di *Procambarus clarkii* preso in considerazione.

Si riporta di seguito una tabella raffigurante il peso di ciascun campione considerato (Tabella 2.4).

	<b>Parte dell'organismo</b>	<b>Peso (g)</b>
<b>Pool 1</b>	Testa	3.46
	Intestino	0.94
	Muscolo	4.38
<b>Pool 2</b>	Testa	3.32
	Intestino	0.84
	Muscolo	5.03

**Tabella 2.4** Peso dei tessuti degli di *Procambarus clarkii* considerati, divisi in pool.

#### **2.1.4. Campionamento di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter nel sedimento di Sacca Sessola**

La Laguna di Venezia è uno dei sistemi costieri più estesi del Mar Mediterraneo, con una superficie di circa 550 km<sup>2</sup>. È costituita da isole, canali artificiali, barene, casse di colmata e paludi; è la più grande zona umida del Mar Mediterraneo. Presenta anche dei centri urbani, di cui i maggiori sono Venezia e Chioggia. La laguna è collegata al Mar Adriatico attraverso tre bocche di porto. Le attività presenti in Laguna e nel bacino scolante sono industriali, agricole, turistiche, legate alla pesca, alla acquacultura e alla molluschicoltura.

I campioni di sedimento analizzati sono stati raccolti nel sito di Sacca Sessola (SS) nell'inverno 2019/2020 (*pre-lockdown*) e nell'estate 2020 (*post-lockdown*).

Sacca Sessola (45° 24' 17.7" N, 12° 19' 15.1"E), detta anche "Isola delle rose", è una delle isole più grandi e più giovani della Laguna veneziana; è di carattere artificiale, creata utilizzando il materiale degli scavi adibito alla costruzione del porto di Santa Marta, nel 1870. Situata nella parte Sud della

Laguna, si trova vicina al centro storico della città ed è legata ad attività di tipo turistico per via della presenza di un albergo di lusso.

Il metodo di campionamento utilizzato è una benna in acciaio, che campiona pertanto solo lo strato superficiale. Ciascun campione è stato conservato in contenitori di alluminio, rivestiti di fogli di alluminio e posti a 4 °C fino al momento della fase di pretrattamento.



## 2.2. Pretrattamento (estrazione, purificazione e filtrazione) dei campioni per l'analisi di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter

Il pretrattamento (estrazione, purificazione e filtrazione) è stata eseguito all'interno di una *Cleanroom* ISO 7 (Fig. 2.4), costituita interamente in acciaio e *plastic-free* (non sono presenti polimeri plastici neanche nei prefiltri dell'aria). La vetreria e l'utensileria sono in vetro e acciaio. Per minimizzare la contaminazione, tutta la vetreria e l'utensileria è lavata con acqua ultra-pura (UW, ELGA LabWater, UK), una soluzione detergente al 5% (Citranox, Alconox Inc., USA) e successivamente decontaminata con acetone (*for HPLC, GC and residue analysis*,  $\geq 99,9\%$ , Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany) e con una soluzione 50% (v/v) di metanolo (*for HPLC*,  $\geq 99,9\%$ , Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany), ed etanolo (*absolute*, *for HPLC*,  $\geq 99,8\%$ , Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany). Sono stati inoltre utilizzati camici di cotone e guanti in nitrile.

Le metodiche di pretrattamento messe a punto e/o utilizzate sono volte a non denaturare ulteriormente le particelle di interesse presenti nel campione, evitando quindi eventuali artefatti (sottostime o sovrastime). Per lo stesso motivo, si è evitato l'utilizzo di agenti ossidanti forti, agenti alcalini e acidi forti, come idrossido di sodio o potassio, acido cloridrico, nitrico e solforico, e anche temperature elevate (Prata et al., 2019). Nelle metodiche presenti in letteratura (Al-Azzawi et al., 2020) si utilizzano temperature  $\geq 60$  °C, che sono però superiori o molto simili alle temperature di transizione vetrosa ( $T_g$ ) delle poliammidi. Ad esempio, la  $T_g$  della poliammide 6 è compresa tra 40 °C e 60 °C, mentre quella della poliammide 6/6 è compresa tra 50 °C e 60 °C; queste sono le poliammidi più utilizzate. Inoltre, in presenza di plastificanti, la  $T_g$  tende a diminuire. Utilizzare temperature prossime o superiori alla  $T_g$  di polimeri come le poliammidi, che sono estremamente diffusi, comporta che gli spettri IR delle loro particelle, già denaturate dalla frammentazione e dalla loro igroscopia, non siano identificabili correttamente. Se le particelle non sono identificate correttamente, non sono quantificate; questo determina una sottostima delle microplastiche totali e la quantificazione nel campione non può essere considerata rappresentativa.

È stata inoltre effettuata una intercalibrazione di metodi analitici, procedendo alla quantificazione e all'identificazione di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter via Micro-FTIR e, successivamente, lo stesso filtro è stato analizzato al PYR/GC-MS.



**Figura 2.4** Cleanroom ISO 7 adibita all'analisi di composti organici.

### **2.2.1. Messa a punto del metodo di pretrattamento (estrazione e purificazione) di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter presenti nell'aerosol urbano**

Per i campioni di aerosol atmosferico è stato messo a punto un metodo che prevedesse un'elutrazione delle particelle dal filtro QF/F.

L'elutrazione consiste nella separazione di particelle di diversa dimensione, forma o natura tramite lavaggio, filtrazione o decantazione. Per l'analisi di microplastiche e altre componenti del microlitter, l'elutrazione permette di separare efficientemente le particelle dal filtro con il quale sono state campionate.

Ogni filtro è stato diviso in due parti; ogni sezione è stata posta in una beuta con 470 mL di UW e 30 mL di perossido di idrogeno ( $H_2O_2$  30%, ACS reagent, Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany) per la dissoluzione dell'eventuale particolato organico presente sul filtro e sulla superficie delle particelle di interesse. Le beute con i filtri immersi in questa soluzione sono state poste in un bagno ad ultrasuoni per 10 secondi; successivamente le stesse beute sono state messe in agitazione su un agitatore orbitale a temperatura ambiente (5 h, 130 rpm).

Trascorso questo tempo, il filtro è stato rimosso e lo *slurry* (miscela di acqua e solidi in sospensione) è stato posto in un imbuto separatore per l'oleoestrazione (Corami et al., 2021), con 10 mL di olio di semi di girasole (biologico, pressato a freddo e senza utilizzo di solventi organici; *Consilia*, Milano, Italia). Sfruttando la lipofilità delle plastiche e di altre componenti del microlitter, l'oleoestrazione permette di separare le particelle di interesse dallo *slurry*.

L'imbuto separatore con l'olio e lo *slurry* è stato agitato fino alla formazione di un'emulsione; l'emulsione è stata fatta riposare fino alla sua separazione in due fasi distinte (72 h). Per separare la fase oleosa, si è aggiunta acqua UW a filo fino a raggiungere la bocca dell'imbuto separatore, ed è stato recuperato l'olio con il suo estratto. Per eliminare eventuali interferenti presenti, questa fase recuperata è stata risospesa con altra UW, formando nuovamente un'emulsione, che si è separata in 3 h ed è stata recuperata. Il recupero è avvenuto scartando acqua dal rubinetto (dal basso); alla fase oleosa nell'imbuto separatore sono stati aggiunti 20 mL di esano (*puriss.*, ACS reagent,  $\geq 99\%$ ,

Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany) e il tutto è stato versato in una beuta di vetro decontaminata. Successivamente, l'imbuto separatore è stato sciacquato con 20 mL di etanolo (*absolute, for HPLC*,  $\geq 99,8\%$  Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany), per recuperare ogni goccia della fase oleosa che poteva essere rimasta sulle pareti dell'imbuto separatore.

L'estratto presente nella beuta è stato poi filtrato mediante un sistema di filtrazione a vuoto su filtro di ossido di alluminio (*ANODISC Supported Anopore Inorganic Membrane*, 0.2  $\mu\text{m}$ , 47 mm, Whatman<sup>TM</sup>). Prima della filtrazione, il filtro è stato sciacquato direttamente sul supporto filtrante con una soluzione 50% (v/v) di metanolo (*for HPLC*,  $\geq 99,9\%$  Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany) ed etanolo. Durante la filtrazione, esano ed etanolo sono stati alternati alla fase oleosa (purificazione), in modo tale da eliminare ogni residuo di olio dalle particelle. Al termine della filtrazione, il filtro è stato poi sciacquato con la miscela al 50% (v/v) di etanolo e metanolo e UW.

I filtri sono stati lasciati asciugare in capsule Petri decontaminate sotto cappa aspirante, in *Cleanroom*, coperte da un foglio di alluminio, per 72 ore a temperatura ambiente.

Con la stessa procedura, sono stati processati i bianchi di campo, i bianchi reagente e procedurali, necessari per la corretta quantificazione di SMPs e APFs presenti nel campione.

Per verificare la riproducibilità del metodo di pretrattamento, è stata operata una resa, inserendo un quantitativo noto di particelle di nylon 12 (PA 12), con diametro medio di 90  $\mu\text{m}$  (GoodFellow, Cambridge, UK). Si è seguita la medesima procedura impiegata per la fase di pretrattamento dei campioni. Una metà di filtro QF/F relativo al bianco di campo è stato inserito in una beuta con 200 mL di UW e 20 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> che è stata posta a sonicare per 10 secondi. In seguito, sono stati aggiunti 14 mg di PA 12 e il tutto è stato posto in agitazione su un agitatore orbitale a temperatura ambiente (5 h, 130 rpm). Trascorso il tempo, il filtro è stato rimosso e lo *slurry* è stato trasferito in un imbuto separatore nel quale sono stati aggiunti 270 mL di UW e 10 mL di olio di semi di girasole. L'imbuto separatore è stato agitato fino ad ottenere un'emulsione ed è quindi stato posto a riposo fino alla separazione in due fasi distinte (24 h). Per separare la fase oleosa, si è aggiunta UW a filo fino al raggiungimento della bocca dell'imbuto separatore, recuperando l'olio in un altro imbuto. Per evitare la presenza di ulteriori interferenti, la fase oleosa è stata risospesa in altra UW, ottenendo nuovamente un'emulsione. Dopo 3 ore, la fase acquosa è stata scartata dal rubinetto e l'estratto oleoso è stato recuperato aggiungendo 20 mL di esano e trasferendo il tutto in una beuta decontaminata. Le tracce di olio rimaste nell'imbuto sono state recuperate con 20 mL di etanolo.

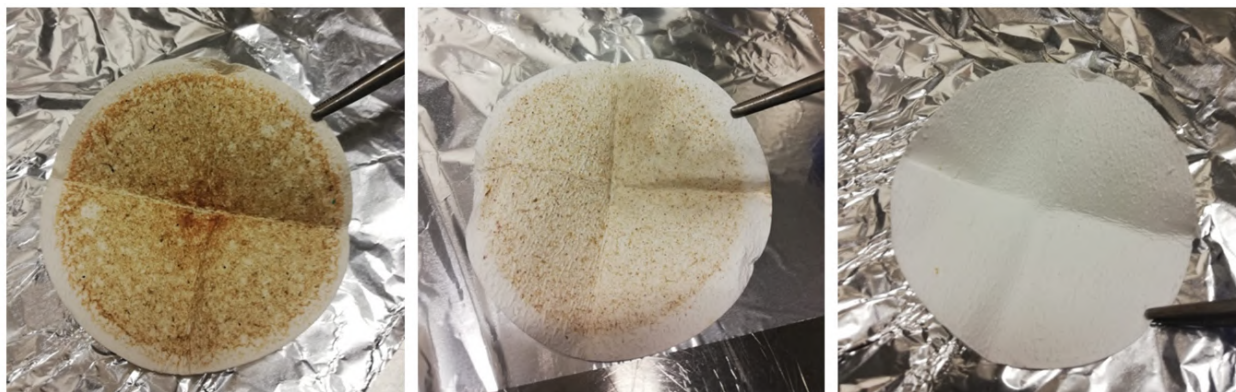
L'estratto è quindi stato filtrato mediante un sistema di filtrazione a vuoto su filtro di ossido di alluminio (*ANODISC Supported Anopore Inorganic Membrane*, 0.2  $\mu\text{m}$ , 47 mm, Whatman<sup>TM</sup>).

### **2.2.2. Messa a punto dell'elutrazione per l'acqua marina e procedura di oleoestrazione di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter presenti nell'acqua marina**

Come per la matrice aerosol, per i campioni di acqua marina è stato messo a punto un protocollo di elutrazione del filtro.

I campioni di acqua marina sono stati campionati con tre modalità diverse e sono stati filtrati *on site*, sull'imbarcazione, per ovviare alla mancanza di spazio e ottimizzare la conservazione dei campioni

medesimi (Figg. 2.5 e 2.6). Per l'elutrazione ciascun filtro GF/F è stato posto in una beuta con 200 mL di UW e 20 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, ACS reagent, Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany).



**Figura 2.5** Filtri GF/F relativi all'acqua marina campionata nel sito di Cagliari, da sinistra a destra rispettivamente con rete Manta, rete da Plankton, bottiglia di Niskin.



**Figura 2.6** Filtri GF/F relativi all'acqua marina campionata nel sito di Napoli, da sinistra a destra rispettivamente con: rete Manta, rete da Plankton, bottiglia di Niskin.

Considerata l'elevata presenza di materiale sui filtri, ogni filtro è stato sonicato tre volte per 10 secondi in un bagno a ultrasuoni, alternando 5 minuti di riposo ogni volta; il campione di Napoli raccolto con rete da Plankton, essendo composto di due filtri, è stato sonicato sei volte per 10 secondi, sempre alternando 5 minuti di riposo. Successivamente le beute sono state poste ad agitare in un agitatore orbitale a temperatura ambiente (72 h, 130 rpm).

In seguito, il filtro è stato rimosso e lo *slurry* è stato posto in un imbuto separatore per l'oleoestrazione (Corami et al., 2021), nel quale sono stati aggiunti 10 mL di olio di riso (biologico, pressato a freddo e senza utilizzo di solventi organici; *Crudolio*, Camisano Vicentino (VI), Italia). L'oleoestrazione (Fig. 2.7) permette la separazione delle particelle di interesse dallo *slurry*, sfruttando la lipofilità delle plastiche e di altre componenti del microlitter.

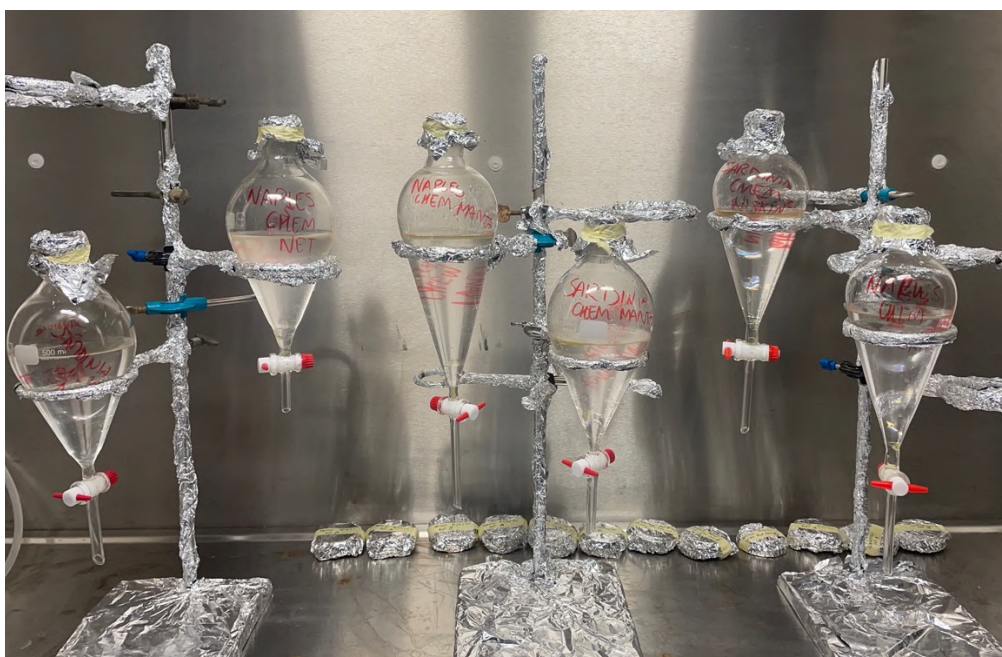
L'imbuto è stato agitato fino ad ottenere un'emulsione e lasciato a riposo fino alla separazione delle due fasi distinte (48 h).

In seguito, è stata aggiunta UW a filo fino a raggiungere la bocca dell'imbuto, per trasferire dall'alto la fase oleosa in un altro imbuto separatore. La fase è stata risospesa con ulteriore UW per evitare la presenza di eventuali interferenti rimasti, l'imbuto è stato agitato fino ad ottenere un'emulsione e si è lasciato a riposo fino alla separazione delle due fasi (3 h).





**Figura 2.7** Oleostrazione di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter, con decantazione delle fibre appartenenti al filtro GF/F per il campione di Napoli.



**Figura 2.8** Procedura di oleostrazione con decantazione delle fibre del filtro GF/F, per ciascun campione d'acqua marina considerato.

Successivamente la fase acquosa è stata scartata dal rubinetto e la fase oleosa è stata recuperata aggiungendo 20 mL di esano (*puriss.*, ACS reagent,  $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany) e trasferendo il tutto in una beuta decontaminata. Per recuperare le tracce di olio rimaste sulle pareti, l'imbutto separatore è stato sciacquato con 20 mL di etanolo (*absolute*, for HPLC,  $\geq 99,8\%$  Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany).

L'estratto è stato quindi filtrato mediante un sistema di filtrazione a vuoto su filtro di ossido di alluminio (ANODISC *Supported Anopore Inorganic Membrane*, 0.2  $\mu\text{m}$ , 47 mm, Whatman<sup>TM</sup>).

Il filtro è stato sciacquato prima della filtrazione e subito dopo la filtrazione, come precedentemente descritto nel paragrafo 2.2.1 Messa a punto del metodo di pretrattamento (estrazione e purificazione) di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter in aerosol urbano, relativo all'elutrazione dei filtri dell'aerosol.

I filtri sono stati lasciati asciugare in capsule Petri decontaminate sotto cappa aspirante, in *Cleanroom*, coperte da un foglio di alluminio, per 72 ore a temperatura ambiente.

Allo stesso modo sono stati processati dei bianchi di campo, necessari per evitare una sovrastima delle particelle di SMPs e APFs presenti nel campione. Nello specifico sono stati processati due bianchi per ogni sito di campionamento, relativi ai metodi di campionamento utilizzati.

Allo stesso modo dell'aerosol urbano, per verificare la riproducibilità del metodo di pretrattamento è stata operata una resa, con un quantitativo noto di particelle di PA 12 di diametro medio di 90 µm (GoodFellow, Cambridge, UK).

Un filtro GF/F (*Glass Microfibre Filters*, 47 mm, Whatman®) è stato inserito in una beuta con 200 mL di UW e 20 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La soluzione è stata sottoposta a tre cicli di sonicazione, della durata di 10 secondi, alternando ogni ciclo a 5 minuti di riposo. In seguito, sono stati aggiunti 14 mg di PA 12 e il tutto è stato posto in agitazione su un agitatore orbitale a temperatura ambiente (72 h, 130 rpm). Trascorso il tempo, il filtro è stato rimosso e lo *slurry* è stato trasferito in un imbuto separatore nel quale sono stati aggiunti 270 mL di UW e 10 mL di olio di riso. L'imbuto separatore è stato agitato fino ad ottenere un'emulsione ed è quindi stato posto a riposo fino alla separazione in due fasi distinte (24 h). Per separare la fase oleosa, si è aggiunta UW a filo fino al raggiungimento della bocca dell'imbuto separatore, recuperando l'olio in un altro imbuto. Per evitare la presenza di ulteriori interferenti, la fase oleosa è stata risospesa in altra UW, ottenendo nuovamente un'emulsione. Dopo 3 ore, la fase acquosa è stata scartata dal rubinetto e l'estratto oleoso è stato recuperato aggiungendo 20 mL di esano e trasferendo il tutto in una beuta decontaminata. Le tracce di olio rimaste nell'imbuto sono state recuperate con 20 mL di etanolo.

L'estratto è stato quindi filtrato mediante un sistema di filtrazione a vuoto su filtro di ossido di alluminio (*ANODISC Supported Anopore Inorganic Membrane*, 0.2 µm, 47 mm, Whatman™) come precedentemente descritto nel sotto capitolo 2.2.1 Messa a punto del metodo di pretrattamento (estrazione e purificazione) di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter in aerosol urbano, relativo all'elutrazione dei filtri dell'aerosol.

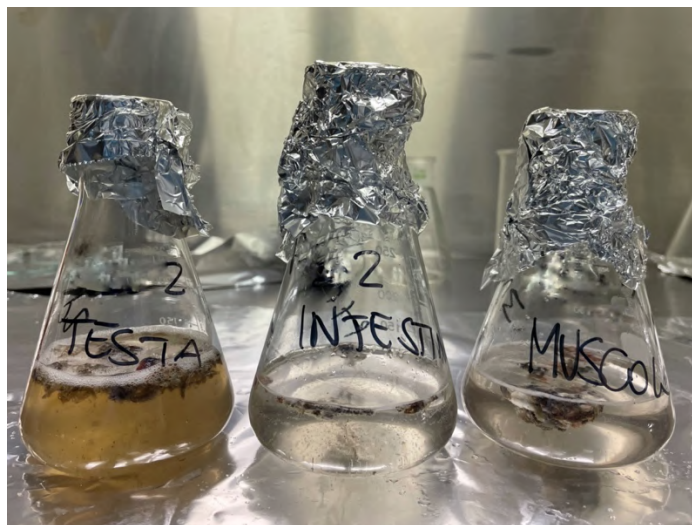
I filtri sono stati lasciati asciugare in capsule Petri decontaminate sotto cappa aspirante, in *Cleanroom*, coperte da un foglio di alluminio, per 72 ore a temperatura ambiente.

### **2.2.3. Pretrattamento (estrazione e purificazione) di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter in *Procambarus clarkii***

Per i campioni di *Procambarus clarkii* è stata operata un'ottimizzazione del metodo di pretrattamento per i bivalvi, presente in letteratura (Corami et al., 2020b).

Dopo la dissezione, ogni campione è stato posto in una beuta con 60 mL di UW, 30 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, ACS reagent, Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany) e 30 mL di etanolo (*absolute*, for HPLC, ≥99,8% Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany).

Gli *slurry* (Fig. 2.9) sono stati successivamente scaldati a 30 °C (3 h) e in agitazione su agitatore orbitale a temperatura ambiente (72 h, 130 rpm).



**Figura 2.9** *Slurry* di ciascun tessuto di *Procambarus clarkii* prima della fase di riscaldamento e agitazione.

L'obiettivo non è una digestione totale del tessuto, ma una elutriazione dei tessuti che permetta di raccogliere le particelle di interesse nella soluzione estraente. Prima della filtrazione, sono stati rimossi dagli *slurry* i pezzi di tessuto più grande, sciacquandoli con UW e recuperando il risciacquo. Questo risciacquo è stato poi usato per le diluizioni, che si sono rese necessarie per ottenere dei filtri leggibili, ma rappresentativi dei campioni di partenza.

Per la “testa”, la diluizione 1:2 non è stata sufficiente a rendere il campione leggibile; è stata quindi effettuata una diluizione 1:7 con UW. Per i campioni “intestino” è stata utilizzata una diluizione 1:4, mentre per i campioni “muscolo” una diluizione 1:10.

Ogni *slurry* diluito è stato poi filtrato mediante apparato di filtrazione a vuoto su filtri di ossido di alluminio (ANODISC *Supported Anopore Inorganic Membrane*, 0.2 µm, 47 mm, Whatman™), aggiungendo dell'alcol isopropilico (*for analysis*, ACS, ISO, Reag., Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany) e purificando il filtro, con la soluzione 50% (v/v) di metanolo (*for HPLC*, ≥99,9% Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany), ed etanolo (*absolute*, for HPLC, ≥99,8% Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany). Il filtro è stato sciacquato prima della filtrazione e subito dopo la filtrazione, come precedentemente descritto nel sotto capitolo 2.2.1 Messa a punto del metodo di pretrattamento (estrazione e purificazione) di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter in aerosol urbano, relativo all'elutriazione dei filtri dell'aerosol.

I filtri sono stati lasciati asciugare in capsule Petri decontaminate sotto cappa aspirante, in *Cleanroom*, coperte da un foglio di alluminio, per 72 ore a temperatura ambiente.

I bianchi reagente e procedurali sono stati preparati con lo stesso procedimento e analizzati come i campioni.

## 2.2.4. Pretrattamento (estrazione e purificazione) di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter nei sedimenti di Sacca Sessola

Per il pretrattamento del sedimento è stato utilizzato il metodo messo a punto da Corami et al. (2021) con alcune modifiche.

Inizialmente il campione fresco è stato omogeneizzato mediante metodo dei quarti.

In seguito, sono stati pesati circa 10 g di campione in una beuta, nella quale sono stati inseriti 10 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, ACS reagent, Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany) e 100 mL di UW. Le beute sono state agitate su un agitatore orbitale per permettere il miscelamento dello *slurry*.

Nome campione	Replica	Peso (g)
SS inverno 2019/2020	A	10.00
	B	10.11
	C	10.05
SS estate 2020	A	10.10
	B	10.35
	C	10.00

**Tabella 2.5** Caratteristiche dei campioni di sedimento considerato.

Successivamente, lo *slurry* è stato posto in imbuto separatore, recuperando ogni residuo presente nella beuta con UW, arrivando ad un volume finale di UW di 470 mL. Sono poi stati aggiunti 10 mL di olio di semi di girasole (biologico, pressato a freddo e senza solventi, *Consilia*, Milano, Italia) e 10 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, ACS reagent, Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany). L'imbuto separatore è stato agitato a lungo per favorire il contatto tra le diverse fasi; lo *slurry* è stato poi fatto decantare per 72 h, fino alla formazione di tre fasi ben definite: sedimenti, acqua, olio. In seguito, è stata aggiunta UW a filo fino a raggiungere la bocca dell'imbuto e la fase oleosa è stata trasferita dall'alto in un altro imbuto separatore. La fase oleosa è stata risospesa con ulteriore UW e 10 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitata fino ad ottenere un'emulsione e lasciata a riposo fino alla separazione di fase e alla decantazione dei residui di sedimento rimanenti (24 h).

L'operazione è stata nuovamente ripetuta senza l'aggiunta di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e lasciando a riposo per circa 4 ore, allo scopo di eliminare tutti i residui che potevano comportare interferenze spettrali.

La fase acquosa è stata quindi scartata dal rubinetto, la fase oleosa è stata recuperata in una beuta decontaminata con 20 mL di esano (*puriss.*, ACS reagent, ≥99%, Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany). L'imbuto è stato sciacquato con 20 mL di etanolo (*absolute*, for HPLC, ≥99,8% Sigma Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany). L'estratto oleoso presente nella beuta è stato poi filtrato mediante un sistema di filtrazione a vuoto su filtro di ossido di alluminio (*ANODISC Supported Anopore Inorganic Membrane*, 0.2 µm, 47 mm, Whatman<sup>TM</sup>). Prima della filtrazione, il filtro è stato sciacquato come già descritto in precedenza.

I filtri sono stati lasciati ad asciugare in capsule Petri decontaminate sotto cappa aspirante, in *Cleanroom*, racchiuse con un foglio di alluminio, per 72 ore a temperatura ambiente. I bianchi reagente e procedurali sono stati preparati con lo stesso procedimento e analizzati come i campioni.



## 2.3. Analisi quantitativa e identificazione di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter

### 2.3.1. Spettroscopia FTIR

La spettroscopia infrarossa è una tecnica spettroscopica di assorbimento, che consiste nello studio dell'interazione tra la radiazione infrarossa (con lunghezza d'onda compresa tra 700 nm e 1 mm o numero d'onda compreso tra 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ ) e l'energia assorbita da una specie molecolare, la quale subisce una transizione energetica da uno stato vibrazionale ad un altro.

Una molecola, in un sistema bidimensionale, può generare delle vibrazioni, le quali possono essere suddivise in *stretching*, caratterizzate da un cambiamento nella distanza interatomica, e *bending*, legate a una variazione degli angoli di legame. Il comportamento della molecola, di tipo biatomico, può quindi essere descritto mediante modello dell'oscillatore armonico semplice, a cui risulta essere applicabile la legge di Hooke.

Le soluzioni dell'equazione d'onda della meccanica quantistica, in termini di energia potenziale, risultano:

$$E = \left( v + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

**Equazione 2.1** Soluzioni dell'equazione d'onda in termini di energia potenziale per il modello dell'oscillatore armonico.

Dove  $h$  è la costante di *Planck*,  $v$  è il numero quantico vibrazionale, che può assumere solo valori interi positivi compreso lo zero,  $k$  è la costante di forza e  $\mu$  è la massa ridotta della specie.

Il modello quantomeccanico prevede pertanto una quantizzazione dell'energia, che permette di affermare che al sistema risultano accessibili solo determinati livelli energetici, che presentano valori ben definiti.

Quando il sistema assorbe la radiazione infrarossa, passa da un livello vibrazionale avente un dato valore energetico, ad un altro, anch'esso con un preciso valore energetico.

La differenza di energia  $\Delta E$  tra i due livelli è costante in quanto  $v$ , l'unico parametro variabile, può assumere solo valori interi.

Sono state pertanto definite delle regole di selezione che permettono l'identificazione delle vibrazioni accessibili al sistema.

Le uniche transizioni possibili sono legate ad una variazione  $\Delta v = \pm 1$ , a condizione che il sistema presenti una variazione del momento di dipolo.

Nella realtà la descrizione risulta più complessa, in quanto è presente un'anarmonicità, la cui energia potenziale è descritta dall'equazione di Morse (Eq. 2.2).

$$V = hcD_e [1 - e^{-a(R-R_e)}]^2$$

**Equazione 2.2** Potenziale di Morse.

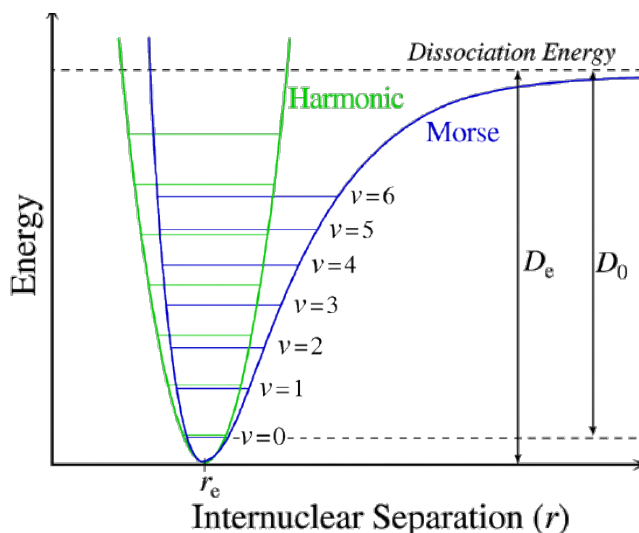
Dove  $h$  è la costante di *Planck*,  $c$  è la velocità della luce,  $D_e$  l'energia di dissociazione della molecola rispetto al minimo dell'energia potenziale,  $R$  la distanza fra gli atomi,  $R_e$  la distanza all'equilibrio, mentre

$$a = \sqrt{\frac{k}{D_e}}.$$

Questo genera due deviazioni:

- All'aumentare del numero quantico  $v$ , la variazione energetica  $\Delta E$  non risulta più costante ma tende a diminuire;
- La regola di selezione non viene più rigorosamente seguita, ma possono avvenire anche delle transizioni più deboli, definite *overtones*, corrispondenti a  $\Delta v = \pm 2$  o  $\pm 3$ , di frequenza più elevata, ma di intensità ridotta.

Inoltre, due diverse vibrazioni possono interagire tra loro dando bande di assorbimento combinate, di più bassa intensità.



**Figura 2.10** Confronto tra il sistema di livelli per un modello armonico, rappresentato dalla curva verde, e quello per un modello anarmonico descritto da Morse, rappresentato dalla curva blu.

Lo spettro che si ottiene riporta nell'asse delle ascisse il numero d'onda ( $\bar{\nu}$ ) espresso in  $\text{cm}^{-1}$ , e nell'asse delle ordinate la trasmittanza percentuale ( $T\%$ ) o l'assorbanza ( $A$ ).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

**Equazione 2.3** Correlazione tra numero d'onda ( $\bar{\nu}$ ) e lunghezza d'onda ( $\lambda$ ).

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

**Equazione 2.4** Relazione per l'assorbanza ( $A$ ), intesa come il logaritmo decimale del rapporto tra l'intensità della radiazione incidente e di quella trasmessa.

$$T\% = \frac{I}{I_0} \times 100$$

**Equazione 2.5** Relazione per la trasmittanza percentuale ( $T\%$ ), intesa come il rapporto tra l'intensità della radiazione trasmessa e quella incidente, moltiplicato per 100.

$$A = -\log T$$

**Equazione 2.6** Correlazione tra assorbanza ( $A$ ) e trasmittanza ( $T$ ).

L'identificazione avviene mediante identificazione delle bande di assorbimento presenti nello spettro. Si possono infatti identificare due regioni: la regione delle *frequenze dei gruppi funzionali* (tra 4000 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ ) e la regione delle *impronte digitali* o *fingerprint* (tra 1200 e 600  $\text{cm}^{-1}$ ).

Nella regione delle *frequenze dei gruppi funzionali* sono presenti le bande di assorbimento caratteristiche dei gruppi funzionali, che cadono a intervalli di numeri d'onda ben definiti poiché l'assorbimento dipende dalle masse relative degli atomi, dalle costanti di forza dei legami e dalla struttura molecolare della specie. È pertanto possibile associare ogni banda alle vibrazioni di specifici gruppi funzionali.

La regione delle *impronte digitali* mette in evidenza una serie di bande che nascono dalle interazioni dei legami vicini presenti nella molecola, i quali danno origine a bande di assorbimento che cadono nello stesso intervallo e con energie simili. La risultante di queste bande genera quindi una regione caratteristica, complessa e unica per ciascun tipo di molecola.

Confrontando pertanto lo spettro sperimentale con degli spettri di riferimento presenti all'interno delle librerie, è possibile identificare in modo accurato la tipologia di composti presenti nel campione.

L'analisi quantitativa avviene attraverso la misura dell'assorbanza ( $A$ ), data dalla legge di Lambert-Beer (Eq. 2.7), che permette la correlazione con la concentrazione del composto presente nel campione, per via della dipendenza lineare tra le due grandezze.

$$A = \varepsilon b C$$

**Equazione 2.7** Legge di Lambert-Beer, dove  $A$  è l'assorbanza,  $\varepsilon$  il coefficiente di assorbimento molare,  $b$  il cammino ottico e  $C$  la concentrazione del campione.

Per quanto riguarda la strumentazione, lo spettrometro più comune è lo spettrometro a Trasformata di Fourier (FTIR). Esso è tipicamente costituito di una sorgente, che produce la radiazione elettromagnetica, un interferometro, uno scomparto per il campione e un detector. La radiazione elettromagnetica giunge all'interferometro e va ad impattare un *beam splitter* (partitore di fascio), dove viene modulata e divisa in due fasci; un fascio giunge a uno specchio fisso, mentre l'altro a uno specchio mobile, in grado di produrre una differenza di cammino ottico. Entrambi i fasci impattano nuovamente il *beam splitter*, per poi attraversare il campione e giungere al detector. La differenza di cammino ottico origina un'interferenza che può essere costruttiva o distruttiva.

Viene prodotto così un interferogramma, cioè la rappresentazione dell'intensità della radiazione nel dominio del tempo, che con la trasformata di Fourier viene convertito in un segnale costituente l'intensità in funzione del numero d'onda.

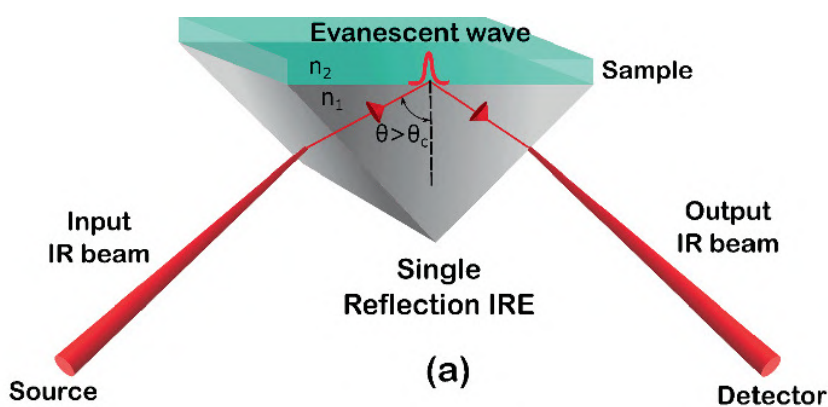
L'analisi può essere effettuata in riflessione o in trasmissione o in ATR (*Total Attenuated Reflection*, Riflettanza Totale Attenuata).

Lavorando in trasmissione la radiazione penetra il campione, per poi ottenere un segnale analitico legato all'intensità della radiazione assorbita dal campione. Lavorando in riflessione, invece, si ottiene un segnale analitico che dipende dall'intensità della radiazione riflessa dal campione stesso. È possibile poi anche l'analisi in ATR, la quale sfrutta il fenomeno della riflessione totale interna, che avviene quando un'onda elettromagnetica che colpisce una superficie di separazione tra due mezzi aventi indice di rifrazione diverso, presenta un angolo di incidenza superiore all'angolo critico ( $\theta_c$ ), tale per cui il raggio non viene rifratto, ma solo riflesso.

$$\theta_c = \arcsin \frac{n_t}{n_i}$$

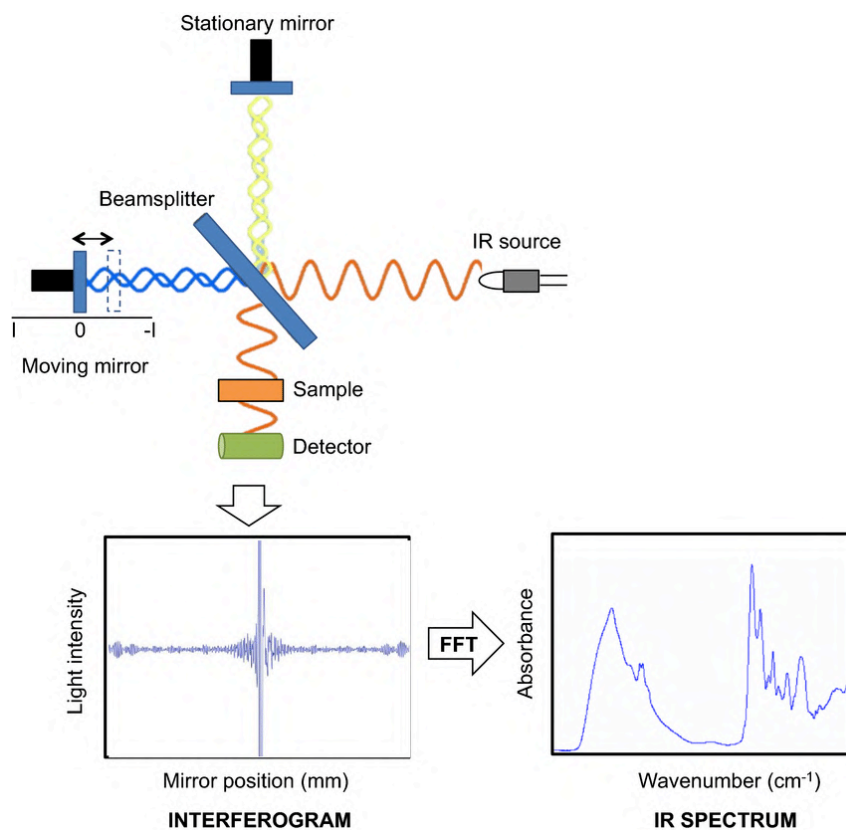
**Equazione 2.8** Espressione per l'angolo critico ( $n_t$  e  $n_i$  sono gli indici di rifrazione dei due materiali).

Il campione viene posto a contatto con un cristallo ATR, ovvero un mezzo con un elevato indice di rifrazione, in grado di assorbire la radiazione e di generare un'onda evanescente che si estende nel campione con profondità variabile in funzione degli indici di rifrazione, dell'angolo di incidenza e della lunghezza d'onda; questo fa sì che la radiazione riflessa, ovvero quella misurata, subisca una variazione rispetto alla radiazione incidente. Questa tecnica viene utilizzata prevalentemente nel caso di campioni spessi, i quali presentano una certa complessità di analisi.



**Figura 2.11** Meccanismo di funzionamento della spettrometria ATR.

Questa tecnica viene utilizzata prevalentemente per campioni solidi, generalmente difficili da trattare.



**Figura 2.12** Schema a blocchi di uno spettrometro a Trasformata di Fourier.

Il motivo dell'utilizzo di uno spettrometro a Trasformata di Fourier è da attribuire ad un miglior rapporto segnale/rumore, il quale permette l'acquisizione di spettri definiti in tempi inferiori. Inoltre, la risoluzione risulta essere elevata, con frequenze di assorbimento accurate e riproducibili (Skoog et al., 2007).

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR), così come la spettroscopia Raman, è ampiamente utilizzata per l'identificazione chimica delle microplastiche. Tuttavia, la quantificazione non è permessa a meno di un accoppiamento con una tecnica microscopica; si fa riferimento alla spettroscopia Micro-FTIR ( $\mu$ -FTIR) e Micro-Raman ( $\mu$ -Raman). In tal caso è possibile la simultanea identificazione e quantificazione delle microplastiche e del microlitter; la spettroscopia Micro-Raman, in aggiunta, è in grado di identificare e quantificare anche le nanoplastiche.

### 2.3.2. Spettroscopia Micro-FTIR

La spettroscopia Micro-FTIR è una tecnica che accoppia uno spettrometro FTIR con un microscopio ottico e viene impiegata per l'analisi di composti di dimensioni comprese tra 10 e 500  $\mu$ m, tra cui le microplastiche.

Essa permette l'identificazione e la quantificazione delle particelle, lavorando in diverse modalità. Può infatti eseguire un'analisi puntuale, focalizzandosi in un singolo punto del filtro contenente il campione e identificando quanto presente, oppure può operare in una regione definita del filtro, attraverso il *chemical imaging*.

Il microscopio ottico permette quindi la determinazione delle dimensioni delle particelle, mentre la composizione chimica viene definita attraverso lo spettrometro FTIR.

Nel caso del *chemical imaging*, per ogni particella viene determinato uno spettro FTIR, ciascuno dei quali è posto a confronto con gli spettri di riferimento presenti nelle librerie, adibiti all'identificazione chimica mediante percentuale di sovrapposizione.

Questa tecnica non è di tipo distruttivo, ma le analisi sono *time-consuming*; presenta inoltre un vantaggio rispetto allo spettrometro FTIR, legato alla possibilità di effettuare un'analisi *in situ*, direttamente nel filtro.

Anche in questo caso l'analisi può essere effettuata in trasmissione o in riflessione.

La trasmissione è legata alla radiazione che attraversa il campione; è quindi necessario l'impiego di un filtro di materiale trasparente alla radiazione, di modo da non interferire con il campione.

La riflessione studia invece la radiazione riflessa dal campione.

Lo strumento impiegato in questo elaborato di tesi è uno spettrometro Micro-FTIR (Nicolet™ iN™10, ThermoFischer Scientific™, Fig. 2.13), che presenta un microscopio ottico integrato, uno spettrometro FTIR con un *beam splitter* in KBr/Ge, in grado di coprire un range spettrale tra 7600 e 375  $\text{cm}^{-1}$ , un interferometro in grado di collezionare fino a 10 scansioni al secondo con risoluzione massima di 0.4  $\text{cm}^{-1}$ , e due detector, un DTGS (solfato di triglicina deuterato) per l'analisi a temperatura ambiente che permette l'acquisizione in qualsiasi modalità (trasmissione, riflessione e ATR) e che lavora in un range di numeri d'onda compreso tra 7600 e 450  $\text{cm}^{-1}$  per riconoscere particelle fino a 50  $\mu\text{m}$ , e un MCT-A (tellururo di mercurio e cadmio) per lavorare con azoto liquido in un range di numeri d'onda compreso tra 7800 e 650  $\text{cm}^{-1}$ , allo scopo di rilevare particelle con limite dimensionale di 10  $\mu\text{m}$ .



**Figura 2.13** Spettrometro Micro-FTIR Nicolet™ iN™10, ThermoFischer Scientific™.

Il software utilizzato è Omnic™ PICTA™, nella modalità WIZARDS, in grado di considerare una zona del filtro, definita *mosaico* o *campo conta*, nella quale viene selezionato un numero di particelle definito, di cui ne sono determinate le dimensioni; per ognuna vengono eseguite delle scansioni allo scopo di ottenere uno spettro FTIR che è poi confrontato con gli spettri di riferimento presenti all'interno delle librerie, che ne permettono l'identificazione chimica.

Poiché le particelle di SMPs e APFs non seguono una distribuzione normale, ma di Poisson, nel filtro viene preso un definito numero di *campi conta*, variabile in funzione al tipo di matrice e senza sovrapposizione, nei quali eseguire l'analisi.

Con tale strumento è possibile operare una simultanea analisi qualitativa, mediante identificazione con FTIR e analisi quantitativa, per via della conta microscopica delle particelle in ogni campo conta e la misura delle loro dimensioni (Skoog et al., 2007; Ivleva, 2021; Corami et al., 2020a, 2020b, 2021).

Sono quindi stati impostati i seguenti parametri:

- Modalità WIZARDS al software Omnic™ PICTA™;
- 20 campi conta, ciascuno di dimensioni 2000 µm x 1200 µm e area di 2.4 mm<sup>2</sup> per matrici relative ad aerosol, acqua marina e sedimento, 14 campi conta, ciascuno di dimensioni 2000 µm x 1200 µm e area di 1.8 mm<sup>2</sup> per il biota;
- 200 particelle mediamente considerate per ogni campo;
- Risoluzione spaziale di 100 µm;
- Apertura focale 100 µm x 100 µm;
- Range spettrale 4000 – 1200 cm<sup>-1</sup>;
- *Trasmissione* come modalità di lavoro.

Ciascuno spettro ottenuto è stato confrontato con gli spettri di riferimento di librerie selezionate, allo scopo di ottenere dei report da cui sono state considerate solo particelle con match di riconoscimento percentuale ≥ 65%. L'argomento verrà approfondito in seguito nel capitolo 3. Risultati e discussione. I dati ottenuti sono stati elaborati statisticamente per ottenere ulteriori informazioni.

L'abbondanza di SMPs e APFs, ovvero il numero di particelle nel volume considerato, è stata calcolata secondo l'eq. 2.9:

$$N/V = \frac{n \cdot 1000 \cdot F}{V}$$

**Equazione 2.9** Relazione per il calcolo dell'abbondanza di SMPs e APFs per ogni campione.

Dove  $n$  è il numero di particelle contate in ogni campo conta,  $V$  è il volume e  $F$  è il fattore di conta, calcolato secondo l'eq. 2.10:

$$F = \frac{\text{area del filtro}}{\text{area del campo conta} \cdot n^{\circ} \text{ di campi conta}}$$

**Equazione 2.10** Relazione per il calcolo del fattore di conta (F).

Il volume, nello specifico, è espresso in m<sup>3</sup> per i campioni di aerosol urbano, acqua marina campionata con rete Manta e rete da Plankton, litri per acqua marina campionata con bottiglia di Niskin, chilogrammi per il sedimento e grammi per il biota.

In funzione alle dimensioni di lunghezza e larghezza conferite dall'analisi spettroscopica è stato calcolato l'*aspect ratio* (Eq. 2.11).

$$AR = \frac{lenght}{width}$$

**Equazione 2.11** Relazione per il calcolo dell'*aspect ratio*.

Esso ha permesso di suddividere le particelle per forma sferica ( $AR < 1$ ), ellittica ( $1 < AR < 2$ ), cilindrica ( $2 < AR < 9$ ) e fibrosa ( $AR > 9$ ); in tal modo è stato possibile calcolare il numero di particelle presenti nel campione in funzione della forma.

Ciò è poi servito per effettuare il calcolo del volume di ciascuna particella, la cui formula è stata approssimata in relazione alla forma:

- per particelle sferiche  $V = [(larghezza)^3 \cdot 3.14]/6$
- per particelle ellissoidali  $V = [(larghezza)^2 \cdot lunghezza \cdot 3.14]/6$
- per particelle cilindriche e fibre  $V = [(larghezza)^2 \cdot lunghezza \cdot 3.14]/4$

Il volume è stato quindi utilizzato, conoscendo la densità del composto, per calcolare una massa approssimativa di ciascuna particelle.

### 2.3.3. PYR-GC/MS

La gascromatografia-spettrometria di massa (GC/MS) è una tecnica analitica che prevede un gascromatografo accoppiato a uno spettrometro di massa.

Il gascromatografo è uno strumento che si basa sulla ripartizione dell'analita tra una fase mobile gassosa e una fase stazionaria liquida immobilizzata sulle pareti di un tubo capillare.

Lo strumento è in genere composto da iniettore, camera riscaldata, colonna, forno termostato e rivelatore. Il sistema di iniezione del campione è costituito da un iniettore e una camera riscaldata al di sopra del punto di ebollizione del composto meno volatile presente nel campione. Per evitare la saturazione della risposta del rivelatore, è opportuno che vengano iniettati in colonna pochi  $\mu\text{L}$  di campione; pertanto, nell'iniettore è presente uno *splitter* che rilascia solo una parte nota del campione inserito, mandando nello scarico il rimanente e permettendone la riproducibilità. Il sistema *split-splitless* permette di scegliere se effettuare o meno spurgo e il rapporto di *split*, in funzione del tipo di campione.

La colonna, in genere di tipo capillare, ha una lunghezza che varia da pochi a 100 metri. In genere i materiali di cui è costituita sono silice fusa, acciaio inossidabile, vetro o Teflon. Essa viene inserita all'interno di un forno termostato, la cui temperatura varia in funzione del punto di ebollizione del campione e del grado di separazione richiesto.

Il campione entra nel sistema di iniezione insieme alla fase mobile, ovvero un gas di trasporto presente in un serbatoio legato alla camera di iniezione stessa. Tipicamente viene utilizzato l'elio, ma sono impiegati anche argon, azoto o idrogeno, la cui velocità di ingresso e di flusso è controllata da dei regolatori di pressione, indicatori e flussometri.

Il rivelatore è rappresentato dallo spettrometro di massa, direttamente collegato alla colonna cromatografica in modo da permettere l'ingresso degli analiti. Lo spettrometro di massa è composto da sorgente, analizzatore di massa e detector. Nella sorgente l'analita viene ionizzato, volatilizzato e frammentato. Le sorgenti più comuni sono quella a impatto elettronico (EI), per una tecnica di ionizzazione *hard*, e la ionizzazione chimica (CI) per una tecnica *soft*.



Gli ioni giungono poi all'analizzatore, un dispositivo in grado di operare una separazione in funzione del loro rapporto massa/carica ( $m/z$ ). I più comunemente utilizzati sono il quadrupolo, la trappola ionica e il tempo di volo (TOF), in funzione alla tipologia di analisi che si vuole adottare, se qualitativa o quantitativa.

Il segnale analitico che si ottiene in uscita consiste in cromatogramma derivato da una serie di spettri di massa nel tempo, definito come *Total Ion Current (TIC)*.

Ogni punto costituente il *TIC* presenta quindi uno spettro di massa che può essere confrontato con gli spettri di massa di riferimento presenti nelle librerie allo scopo di identificare il composto.

I vantaggi legati a questa tecnica sono la capacità di ottenere un valore del LOD molto basso, in quanto è possibile aumentare di molto le performance qualitative sottraendo gli spettri del rumore di fondo agli spettri di massa reali e ottenendo pertanto uno spettro pulito. Questo permette anche l'esecuzione di un'ottima analisi quantitativa, in quanto l'area di integrazione del picco corrisponde esattamente alla quantità di analita presente nel campione iniettato (Ivleva, 2021; Skoog et al., 2007).

La GC/MS tal quale non permette l'analisi di composti involatili, quali polimeri e biomolecole.

Per l'analisi delle microplastiche viene quindi utilizzata la pirolisi accoppiata alla gascromatografia e alla spettrometria di massa (PYR-GC/MS), una tecnica analitica ipenata, di tipo distruttivo.

La pirolisi è la decomposizione termica di un materiale in assenza di ossigeno; nel caso di materiali polimerici questo provoca tipicamente una depolimerizzazione.

Il campione viene posto a diretto contatto con un filamento di platino o in un tubo di quarzo per poi essere riscaldato rapidamente a temperature elevate, che tipicamente vanno dai 600 a 1000 °C. Tutto si trova in un'atmosfera inerte, costituita in genere da elio, o in condizioni di vuoto.

Il pirolizzatore viene direttamente collegato al gascromatografo accoppiato allo spettrometro di massa, in quanto la pirolisi riesce a rompere i legami deboli delle molecole e a produrre frammenti più piccoli e volatili che, una volta giunti al gascromatografo, sono poi separati e analizzati.

Il segnale analitico che si ottiene in uscita dallo spettrometro di massa è un pirogramma, nel quale sono presenti i pirolizzati, ovvero i prodotti di decomposizione che sono caratteristici di ogni composto. In questo modo i pirolizzati vengono impiegati come *fingerprint* per l'identificazione degli analiti presenti all'interno del campione.

Questa tecnica analitica è utilizzata per analisi di plastiche, in quanto permette l'identificazione del polimero con una sensibilità elevata e meno affetta da impurità, ma non permette di avere informazioni sulle dimensioni delle particelle. I pirogrammi sono caratteristici e ciò rende possibile una maggiore accuratezza del risultato, senza che vi sia interferenza data da residui di altra materia organica; inoltre può potenzialmente identificare polimeri presenti in particelle di dimensioni nanometriche, non analizzabili al Micro-FTIR.

Il vantaggio evidente è il fatto che la PYR-GC/MS è una tecnica complementare al Micro-FTIR. Mentre il Micro-FTIR identifica il composto per via spettroscopica, la PYR-GC/MS identifica i prodotti di pirolisi di un determinato composto in base alla massa, entrambi per confronto con delle librerie. Trattandosi di tecniche che permettono l'identificazione e basandosi su principi molto diversi tra loro, la duplice conferma della presenza di un composto all'interno del campione rende molto solidi i risultati ottenuti (Ivleva, 2021; Picó et al., 2020).

Nello specifico, in questo lavoro di tesi, per un'analisi qualitativa è stato utilizzato un pirolizzatore (Pyroprobe® 5000 Series, CDS Analytical Inc.) che presenta un filamento di platino posto a contatto con un tubo di quarzo contenente il campione; il tutto è posto in una camera nella quale scorre un flusso di elio, un gas inerte utilizzato per permettere la pirolisi e per trasportare i pirolizzati verso il gascromatografo.

Il gascromatografo (HP Agilent 6890 *Plus Gas Chromatograph*) ha una colonna capillare Agilent HP5MSI, in silice fusa, la cui fase stazionaria è composta di 5-fenilmetilpolisilossano. La colonna ha una lunghezza di 30 metri, un diametro interno di 0.25 mm e uno spessore della fase stazionaria di 0.25  $\mu\text{m}$ .

Il sistema di iniezione presenta un iniettore di tipo *split/splitless*, impostato con un rapporto 5:1.

Una volta iniettato, il campione viene mantenuto in fase vapore per poi procedere con la separazione degli analiti in funzione della loro temperatura di vaporizzazione, attraverso una programmata di temperatura.

Dopo aver percorso la colonna, ciascun analita giunge allo spettrometro di massa (Agilent 5973 *Network Mass Selective Detector*), dove viene ionizzato e frammentato (Fig. 2.14).

La sorgente presente è di tipo a impatto elettronico (EI), una sorgente *hard* in grado di generare un elevato numero di frammenti, in modo riproducibile, attraverso l'applicazione di una differenza di potenziale di 70 eV tra i due elettrodi. Questo valore è ideale per un'analisi qualitativa, in quanto permette il confronto e l'identificazione con una libreria registrata nelle stesse condizioni.

In seguito alla frammentazione e ionizzazione, gli analiti giungono all'analizzatore, consistente in un quadrupolo impostato per operare in modalità *scan*.

Il quadrupolo è un analizzatore a bassa risoluzione composto di quattro barre metalliche, accoppiate, alle quali è applicata una differenza di potenziale continua e costante, necessaria a generare in esse una carica, e un potenziale a radiofrequenza, che inverte il segno della carica presente nelle barre. Questo serve per selezionare e separare gli ioni che arriveranno poi al detector.

Nella modalità *scan* viene fatta una scansione dei potenziali impostati nell'analizzatore, il che permette di ottenere uno spettro di massa per ogni analita, confrontabile con gli spettri di massa contenuti nella libreria. Si procede in questo modo all'identificazione di un campione incognito.

In questo lavoro di tesi, i parametri impostati per l'analisi qualitativa sono i seguenti:

- una temperatura di 700 °C per 15 secondi al filamento del pirolizzatore;
- all'interfaccia del pirolizzatore, viene applicata una temperatura di 200 °C per 2 minuti, durante i quali il campione viene ventilato con elio, e, durante la pirolizzazione, una temperatura di 280 °C per altri 2 minuti;
- al gascromatografo una temperatura di 40 °C per 2 minuti, seguita da una rampa di 13 °C/min fino al raggiungimento di 261 °C e poi di 6 °C/min fino a 300 °C, che vengono quindi mantenuti per 2 minuti;
- allo spettrometro di massa una modalità *scan*, con un range di rapporti m/z che va da 45 a 400, con una bassa risoluzione che distingue una unità di massa;
- Alla fine della corsa, al filamento del pirolizzatore viene eseguita una pulizia applicando una temperatura di 1200 °C per 10 secondi.



**Figura 2.14** PYR-GC/MS, composto da pirolizzatore Pyroprobe® 5000 Series, CDS Analytical Inc., gascromatografo HP Agilent 6890 Plus Gas Chromatograph, spettrometro di massa Agilent 5973 Network Mass Selective Detector.

Per effettuare un'analisi qualitativa, prima dell'analisi dei campioni reali, sono stati analizzati degli standard, allo scopo di ottenere i pirogrammi, da cui poter valutare i rapporti  $m/z$  caratteristici e i loro tempi di ritenzione.

Si riporta di seguito una tabella con le informazioni ricavate per gli standard in esame (Tabella 2.6).

Composto	Rapporto m/z	Pirolizzati	Tempo di ritenzione (tr, min)
PE	83 - 71	1-Ottene	5.40
		1-Nonene	6.86
		1-Decene	8.27
		1-Undecene	9.56
		1-Dodecene	10.77
		1-Tridecene	11.90
		1-Tetradecene (*)	12.96
		1-Pentadecene (*)	13.96
		1-Esadecene (*)	14.90
		1-Eptadecene (*)	15.79
1-Ottadecene (*)	16.64		
PET	105 - 77	Vinilbenzoato (*)	10.28
	78	Benzene	3.86
	105 - 77	Acetofenone	9.42
	105 - 122 - 77	Acido benzoico	10.80 - 11.80
	175 - 104	Diviniltereftalato	14.88
PTFE	81 - 100	Tetrafluoroetilene (*)	2.37
PS	91	Toluene	5.11
	104 - 78	Stirene	7.01
	91 - 117 - 194 - 207	Stirene dimero (*)	16.25
PA 6	113 - 55 - 85	Caprolattame (*)	11.75
PA 12	96 - 110 - 55 - 80	Ottannitrile (*)	9.50
		Nonannitrile (*)	10.75
		Decannitrile (*)	11.90
		Undecannitrile (*)	12.99
BR - SBR	54	1,3-Butadiene	2.41
	54 - 79	4-Etenilcicloesene (*)	6.06
	104 - 158	3-Cicloesen-1-il-benzene	12.54
NR - IR	67 - 53	2-Metil-1,3-butadiene	2.67
	68 - 93	Limonene (*)	8.86
Kraton	104 - 78	Stirene	7.01
	68 - 93	4-Etenil-1,4-dimetil cicloesene (*)	7.91
		Limonene	8.86

**Tabella 2. 6** Standard considerati, rapporti m/z caratteristici, prodotti di pirolisi e tempo di ritenzione. (\*) = “traccianti”, pirolizzati che, tra i composti identificativi, indicano la presenza certa del polimero.

Per quanto riguarda il polietilene, la pirolisi tende a depolimerizzare il composto, riducendo il numero di atomi di carbonio presenti nella catena polimerica e creando quindi catene sempre più

piccole. I pirolizzati caratteristici sono legati agli alchadieni, agli alcani, ma in prevalenza agli alcheni, i cui picchi risultano ben visibili, intensi e distinguibili nel cromatogramma. In particolare, sono stati considerati i picchi legati ai pirolizzati con catene carboniose aventi dagli 8 ai 18 atomi di carbonio, a rapporti  $m/z$  di 83 e 71. I frammenti a catena carboniosa inferiore non sono stati considerati poiché presenti in una zona, nel caso di campioni reali, in cui molti picchi di diversi composti si sovrappongono, rendendo la lettura del cromatogramma difficili e così anche l'identificazione. Per quanto riguarda i frammenti a catena carboniosa superiore a 18 atomi di carbonio, invece, non sono stati considerati poiché all'aumentare degli atomi di carbonio l'intensità dei picchi decresce, con conseguente difficoltà di identificazione. Anche se viene ricercata nei campioni, tutta la serie da C8 a C18, sono stati scelti come traccianti gli alcheni da C14 a C18, poiché quelli più leggeri potrebbero derivare anche da altre fonti, diverse dal polietilene (Fischer et al., 2017).

BR, SBR, NR, IR e Kraton vengono impiegati nella produzione di pneumatici; l'identificazione simultanea dei traccianti di questi polimeri indica la presenza di tracce di pneumatico nel campione (Rauert et al., 2021; Unice et al., 2012).

L'identificazione polimerica nei campioni in esame mediante PYR-GC/MS è avvenuta utilizzando il medesimo filtro, precedentemente caratterizzato mediante spettrometro Micro-FTIR.

Il filtro ANODISC è stato spezzato e ne sono stati prelevati alcuni frammenti, che sono stati inseriti all'interno di un tubo di quarzo, tra due filtri di quarzo.

Sono state eseguite diverse prove di analisi, inserendo quantitativi diversi per comprendere quale fosse quello corretto all'ottenimento di un pirogramma ben definito.

L'identificazione è avvenuta mediante ricerca dei picchi caratteristici e confronto con la libreria NIST.



# RISULTATI E DISCUSSIONE

## 3.1. SMPs e APFs nell'aerosol urbano

### 3.1.1. Messa a punto del metodo di pretrattamento (estrazione e purificazione) di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter presenti nell'aerosol urbano e analisi via Micro-FTIR

Il metodo di pretrattamento, con elutriazione dal filtro, messo a punto per l'aerosol urbano, come anche i metodi utilizzati per le altre matrici studiate in questo lavoro di tesi, vuole minimizzare la denaturazione dei polimeri presenti nel campione. Infatti, non sono usati acidi forti o reattivi ossidanti forti e si opera a temperatura ambiente. Molti dei reattivi e degli acidi utilizzati in altri metodi (Al-Azzawi et al., 2020) tendono a modificare le dimensioni dei polimeri presenti nel campione, fornendo quindi un'informazione errata riguardo la presenza di particelle rotondeggianti invece che allungate (ellissoidali o cilindriche, in relazione alla loro lunghezza). Poiché polimeri presenti in ambiente hanno subito una degradazione rispetto ai polimeri nuovi (frammentazione, erosione, fotodegradazione, ecc.), l'utilizzo di reagenti forti può contribuire ulteriormente alla denaturazione del polimero, tanto che il suo spettro non è poi riconosciuto al Micro-FTIR. Inoltre, in diversi metodi si applicano temperature superiori ai 60 °C. Il valore della transizione vetrosa della poliammide 6 e 6/6 è compreso tra 55 °C e 60 °C; al superamento di questa temperatura queste due poliammidi cambiano tanto che i loro spettri non vengono identificati tramite Micro-FTIR (Corami et al., 2020b). Se non viene identificata la particella, non viene conteggiata nella quantificazione. Questo comporta delle sottostime nell'abbondanza delle particelle e il campione analizzato non è rappresentativo del *bulk*.

Per questo metodo, sono stati testati diversi tempi di sonicazione rapida e di elutriazione dal filtro. La migliore combinazione di sonicazione-elutriazione prevede un ciclo di sonicazione per 10 secondi seguito da una elutriazione di 5 ore, sotto continua agitazione, seguita poi da una oleoestrazione (ottimizzata da Corami et al., 2021). Con tempi superiori, le fibre del filtro passano nell'elutriato e non sono completamente eliminate durante l'oleoestrazione e la purificazione durante la filtrazione, andando quindi ad interferire l'analisi spettrale e coprendo le particelle di interesse. Il metodo è accurato e la resa (elutriazione con oleoestrazione e purificazione) è del 95%. Sono stati raccolti i bianchi di campo, che sono stati analizzati assieme ai bianchi reagente e procedurali. In caso di polimeri o additivi presenti sia nei bianchi sia nei campioni, si è proceduto alla sottrazione del bianco. Nei bianchi procedurali e reagente non sono state identificate particelle di plastica o altre particelle.

L'analisi al Micro-FTIR è stata effettuata in trasmittanza (risoluzione spaziale 100  $\mu\text{m}$ , aperture 100  $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ , range spettrale 4000 – 1200  $\text{cm}^{-1}$ , dai 16 ai 32 co-scans), utilizzando la modalità WIZARDS di Omnic™ Picta™. Il riconoscimento degli spettri tramite questa modalità è considerato ottimale, quando lo spettro in esame è riconosciuto con un match percentuale di riconoscimento (match %) compreso tra il 65% e il 75%. Con il metodo di estrazione e purificazione messo a punto è stato possibile ottenere un riconoscimento con match % > 80% (Figg. 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7).

Per quanto riguarda le dimensioni delle particelle, il limite di rilevabilità (LOD) dell'*imaging* è compreso tra i 7 e i 10  $\mu\text{m}$ ; grazie alla purificazione, è stato possibile riconoscere particelle dai 5  $\mu\text{m}$  in su. La purificazione ha permesso di eliminare ogni eventuale interferente dell'analisi spettrale, migliorando quindi il riconoscimento delle singole particelle.

Sono stati quindi analizzati 4 campioni di aerosol urbano, prelevati in condizioni di secco e di piogge differenti.

Il minimo di abbondanza osservato è  $9 \pm 3$  SMPs  $\text{m}^{-3}$  (Air10), e il massimo è  $21 \pm 5$  SMPs  $\text{m}^{-3}$  (Air12).

Relativamente agli APFs, il minimo di abbondanza osservato è  $7 \pm 3$  APFs  $\text{m}^{-3}$  (Air10), mentre il massimo è  $26 \pm 5$  APFs  $\text{m}^{-3}$  (Air12).

In Air10 la lunghezza media delle SMPs è 67  $\mu\text{m}$  e la larghezza media è 30  $\mu\text{m}$ . In Air11, Air12 e Air13, la lunghezza media varia da 56  $\mu\text{m}$  a 58  $\mu\text{m}$ , mentre la larghezza media varia tra 27  $\mu\text{m}$  e 29  $\mu\text{m}$ .

Per quanto riguarda gli APFs, la lunghezza media varia da 77  $\mu\text{m}$  (Air12) a 109  $\mu\text{m}$  (Air11) e la larghezza media varia da 34  $\mu\text{m}$  (Air12) a 41  $\mu\text{m}$  (Air10 e Air11). Le dimensioni degli APFs sono influenzate dalla presenza di rayon, spesso predominante e con valori dimensionali superiori ai 100  $\mu\text{m}$ . Si riporta in appendice una tabella con le dimensioni medie di ogni campione (Tabella A.1).

La distribuzione dei polimeri nei filtri è diversa (Fig. 3.1). Attraverso il test esatto di Fisher, è stato verificato che le distribuzioni osservate nei campioni avessero varianze diverse ( $\alpha = 0.1$ ). Essendo le varianze diverse, il test non parametrico Kruskal-Wallis ha confermato che le differenze osservate tra i vari campioni sono statisticamente significative ( $p < 0.05$ ).

Nella tabella 3.1 si riportano i polimeri, e i relativi acronimi, identificati in ciascun campione d'aerosol urbano.

In tutti i campioni (Fig. 3.1) sono presenti i polimeri fluorurati, nello specifico il PTFE, che trova impiego in molti settori, tra cui nell'industria chimica per la produzione di componenti resistenti agli agenti corrosivi. Viene utilizzato soprattutto nel settore elettrico come isolante, nelle componenti dei veicoli e come lubrificante nell'industria meccanica. Mediante il pretrattamento con elutrazione ed oleoestrazione, è stato infatti possibile identificare i polimeri fluorurati, non identificabili utilizzando altri metodi presenti in letteratura, come ad esempio la flottazione per densità (Zhang et al., 2020; Enyoh et al., 2019), poiché le soluzioni utilizzate non sempre superano la densità di 2.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Il PES è il secondo polimero presente per abbondanza, insieme alla PPA.

Il PES trova impiego soprattutto nel settore tessile e nel packaging industriale, ma anche nella produzione di componenti nell'industria automobilistica, nelle componenti di autocarri e imbarcazioni e come film isolante. La PPA viene utilizzata nella produzione di componenti automobilistiche ed elettriche, e nel settore industriale per la realizzazione di oggetti resistenti all'azione di agenti chimici aggressivi e alle temperature.

Il polimero presente in minor quantità è il PBA, impiegato nella produzione di oggetti di plastica biodegradabili.

Le fonti di questi polimeri potrebbero essere compatibili con quanto accade in prossimità del sito di campionamento (Campus Scientifico dell'Università Ca' Foscari), vicino a strade molto trafficate,



sia per la presenza del Campus Scientifico, ma anche di diversi uffici e di abitazioni, e vicino anche a Porto Marghera.

La distribuzione degli APFs e altre componenti del microlitter (Fig. 3.2) è diversa e queste differenze sono statisticamente significative ( $p < 0.05$ , test non parametrico di Kruskal Wallis); si osserva una forte variabilità in termini di composizione chimica tra i campioni.

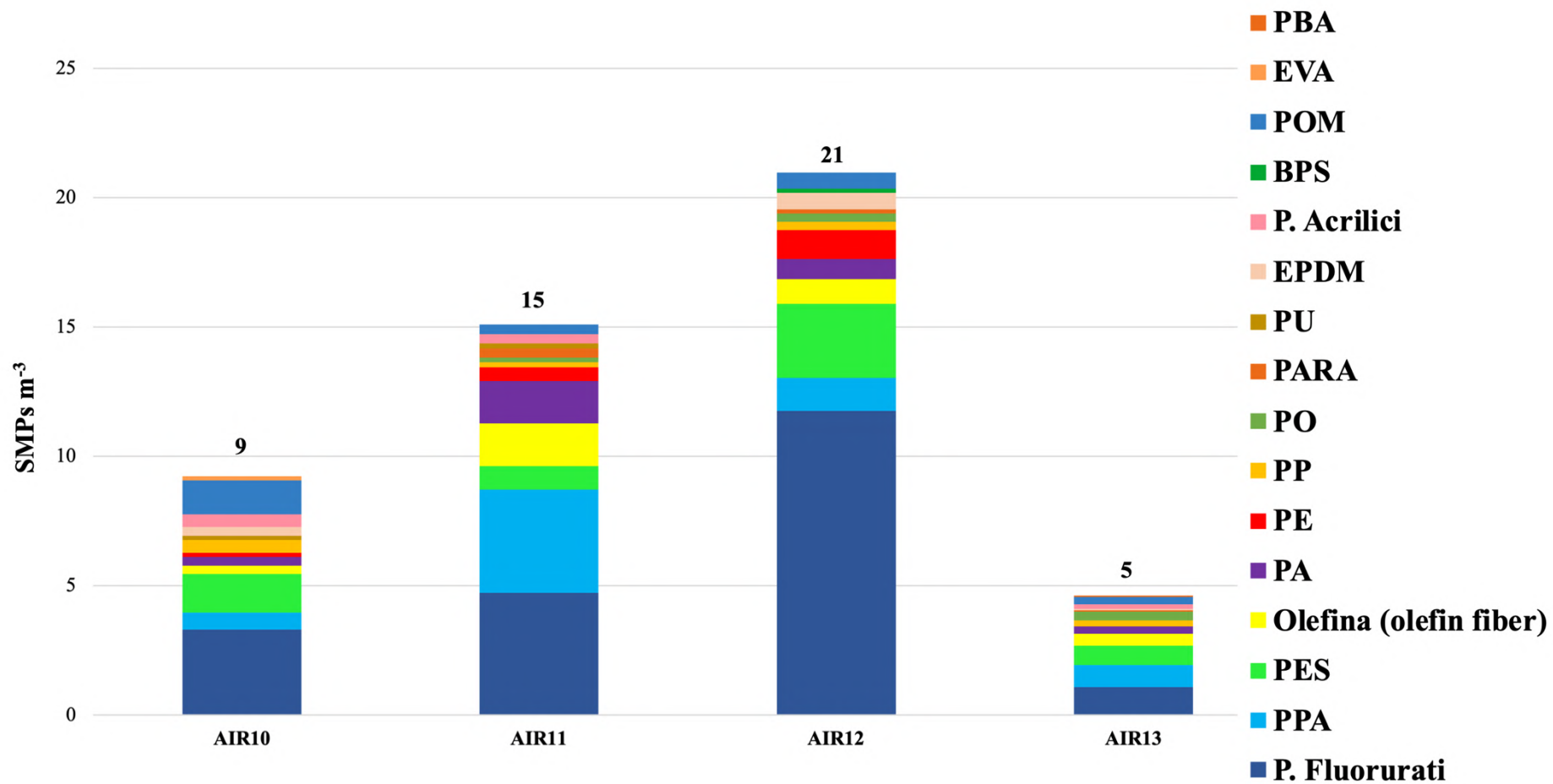
Nella tabella 3.2 sono riportati gli APFs e altre componenti del microlitter identificate in ogni campione. Seppur con abbondanze diverse, a prevalere in tutti i campioni, è il rayon, una fibra sintetica che ha molte applicazioni, ad esempio nel settore tessile, nella produzione di tubature, in oggetti meccanici in gomma come gli pneumatici e di cordame. È presente anche NBVE, prevalente in Air11, plastificante e agente anticorrosione impiegato nelle vernici, negli adesivi e negli elastomeri, compresi quelli presenti negli pneumatici.

Tra gli additivi impiegati nella produzione di pneumatici, sono presenti anche 3-DTPA-DE/TEG, agente antiossidante e MBTR, ritardante nella pre-vulcanizzazione. La loro presenza potrebbe essere associata alle particelle di EPDM identificate tra le SMPs, seppur in piccola quantità; potrebbero rappresentare un possibile rilascio legato al traffico intenso tipico dell'area urbana in cui i campioni sono stati raccolti. L'EPDM è infatti utilizzato negli pneumatici, precisamente nelle pareti laterali, cioè nella parte di pneumatico a contatto con il cerchione.

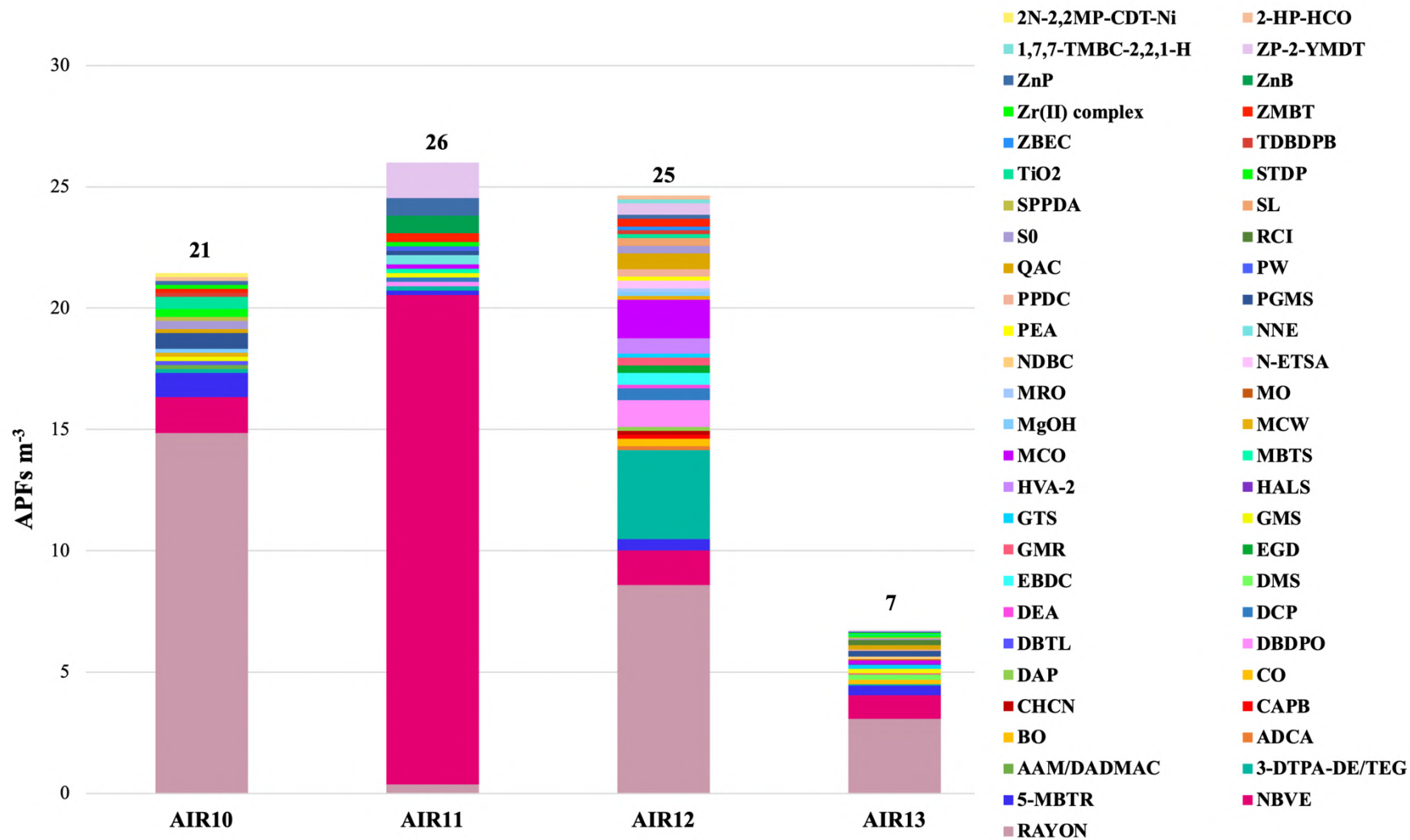
L'abbondanza delle particelle risulta minore nei campioni raccolti nei giorni di pioggia. Questo è in accordo con quanto presente in letteratura (Szewc et al., 2021), pertanto le precipitazioni potrebbero quindi provocare un trasporto delle particelle, diminuendone la quantità nell'aerosol.

Rispetto alla letteratura (Liu et al., 2019a; 2019b), l'abbondanza risulta tuttavia superiore. La differenza potrebbe essere in relazione al metodo di pretrattamento utilizzato nel presente lavoro di tesi. Negli studi di letteratura, infatti, nessuna fase preanalitica viene impiegata, ma le particelle sospette vengono identificate mediante microscopio stereoscopico direttamente nel filtro campionato e solamente alcune particelle vengono poi identificate tramite Micro-FTIR. Questo potrebbe condurre ad una sottostima delle particelle presenti.

Inoltre, in letteratura la dimensione delle particelle analizzate è spesso  $> 100 \mu\text{m}$ . Con il metodo messo a punto è quindi possibile campionare particelle  $< 100 \mu\text{m}$ , ma anche particelle di dimensioni maggiori. Più le particelle sono piccole, più lungo potrebbe essere il loro trasporto verso il sito di campionamento (Zhang et al., 2020), ma proprio per le loro dimensioni potrebbero essere in qualche modo nascoste dalle altre particelle che compongono il particolato atmosferico. Quindi la procedura di purificazione permette una migliore quantificazione e identificazione delle SMPs e APFs presenti nel particolato atmosferico. Inoltre, le particelle  $< 100 \mu\text{m}$  potrebbero essere sia particelle primarie, che sono state immesse nell'ambiente con dimensioni relativamente piccole, ma potrebbero anche essere particelle secondarie, derivanti dalla frammentazione di particelle di dimensioni  $> 100 \mu\text{m}$ , che potrebbero essere state trasportate più lontano rispetto al sito di immissione in ambiente.



**Figura 3.1** Abbondanza (SMPs m<sup>-3</sup>) e distribuzione polimerica delle SMPs nei campioni di aerosol urbano. Si riportano le abbondanze e gli intervalli fiduciali (in accordo alla distribuzione di Poisson). Air10 9 ± 3 SMPs m<sup>-3</sup>; Air11 15 ± 4 SMPs m<sup>-3</sup>; Air 21 ± 5 SMPs m<sup>-3</sup>; Air13 5 ± 2 SMPs m<sup>-3</sup>.



**Figura 3.2** Abbondanza (APFs m<sup>-3</sup>) e distribuzione polimerica degli APFs e altre componenti del microlitter nei campioni di aerosol urbano. Si riportano le abbondanze e gli intervalli fiduciali (in accordo alla distribuzione di Poisson). Air10 21 ± 5 APFs m<sup>-3</sup>; Air11 26 ± 5 APFs m<sup>-3</sup>; Air12 25 ± 5 APFs m<sup>-3</sup>; Air13 7 ± 3 APFs m<sup>-3</sup>.

Confrontando i valori di *aspect ratio* calcolati, sia per SMPs che per APFs, la forma ellissoidale ( $1 < AR < 2$ ) è quella maggiormente presente, ma si osservano anche la forma cilindrica e sferica, circa in egual misura. L'andamento viene seguito da tutti i campioni.

Osservando le concentrazioni in peso delle SMPs (Fig. A.3), nei campioni di Air10 e Air12 sono presenti i valori più elevati (rispettivamente di  $1.63 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $1.60 \mu\text{g m}^{-3}$ ), poiché si osserva una prevalenza di polimeri fluorurati, che hanno la densità più elevata. Inoltre, in questi campioni si osservano anche particelle di dimensioni superiori ai  $100 \mu\text{m}$ .

Per quanto riguarda gli APFs (Fig. A.4) il rayon è predominante in tutti i campioni; nel campione Air11, in particolare, si osserva la presenza di particelle di dimensioni  $> 100 \mu\text{m}$ .

Dal grafico (Fig. 3.3) relativo all'abbondanza di SMPs e APFs, si osserva la prevalenza di APFs rispetto alle SMPs. I materiali plastici, durante la loro degradazione, possono liberare gli additivi e i plastificanti utilizzati nel loro processo di produzione, i quali potrebbero essere presenti in quantità maggiori rispetto ai polimeri stessi.

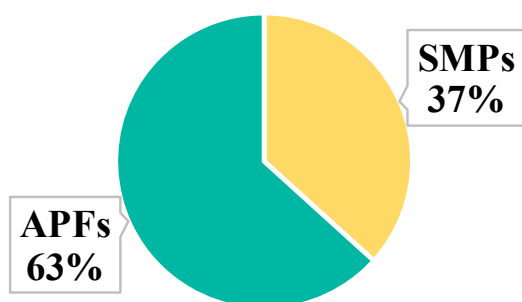
<b>Air10</b>	<b>Air11</b>	<b>Air12</b>	<b>Air13</b>
Polietilene – PE	Polietilene – PE	Polietilene – PE	Polipropilene – PP
Polipropilene – PP	Polipropilene – PP	Polipropilene – PP	Poliiolefina – PO
Olefina ( <i>olefin fiber</i> )	Poliiolefina – PO	Poliiolefina – PO	Olefina ( <i>olefin fiber</i> )
Nylon – PA	Olefina ( <i>olefin fiber</i> )	Olefina ( <i>olefin fiber</i> )	Nylon – PA
Poliftalammide – PPA	Nylon – PA	Nylon – PA	Poliaramide – PARA
Politetrafluoroetilene – PTFE *	Poliaramide – PARA	Poliaramide – PARA	Poliftalammide – PPA
Triclorotrifluoroetano – PTFE BLEND	Poliftalammide – PPA	Poliftalammide – PPA	Politetrafluoroetilene – PTFE *
*	Politetrafluoroetilene – PTFE *	Politetrafluoroetilene – PTFE *	Triclorotrifluoroetano – PTFE BLEND
Polivinilidenfluoruro – PVDF *	Triclorotrifluoroetano – PTFE BLEND *	Triclorotrifluoroetano – PTFE BLEND	*
Copolimero di tetrafluoroetilene-perfluoro alcossivinilitero – PFA *	Polivinilidenfluoruro – PVDF *	*	Polivinilidenfluoruro – PVDF *
Fluorocarbon – ECTFE *	Copolimero di tetrafluoroetilene-perfluoro alcossivinilitero – PFA *	Polivinilidenfluoruro – PVDF *	Fluorocarbon – ECTFE *
Etilene propilene diene - EPDM	Poliuretano - PU	Fluorocarbon – ECTFE *	Etilene propilene diene - EPDM
Poliuretano - PU	Poliestere – PES	Etilene propilene diene - EPDM	Poliestere – PES
Poliestere – PES	Acrylic polymer acid polymer – PAA §	Poliestere – PES	Copolimero di acrilonitrile-butadiene –
Modacrilico §	Poliiossimetilene – POM	Polistirene bromurato – BPS	NBR §
Copolimero di acrilonitrile-butadiene –		Poliacrilonitrile – PAN §	Poliacrilonitrile – PAN §
NBR §		Poliiossimetilene – POM	Polibutilenadipato – PBA
Etilen vinilacetato – EVA		Copolimero di acetale – POM	Copolimero di acetale – POM
Poliiossimetilene – POM			
Copolimero di acetale – POM			

**Tabella 3.1** Polimeri e relativi acronimi identificati in ciascun campione d'aerosol urbano, mediante spettroscopia Micro-FTIR. \* = polimeri fluorurati; § = polimeri acrilici.

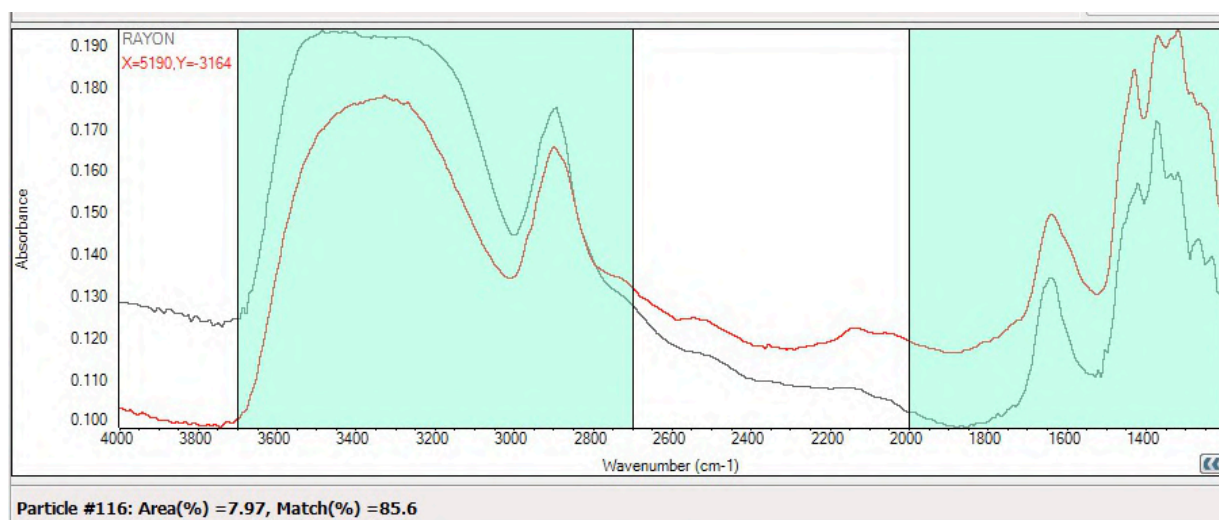
Air10	Air11	Air12	Air13
<p>Copolimero di acrilamide-dialildimetilammonio cloruro – AAM/DADMAC</p> <p>Dibutilstagno dilaurato – DBTL</p> <p>Gliceril monostearato – GMS</p> <p>Cera microcristallina – MCW</p> <p>Idrossido di magnesio – MgOH</p> <p>Butil vinil etere – NBVE</p> <p>N-2-etossifenil-N-2-etilfenilene etendiammina – NNE</p> <p>Propilenglicole monostearato – PGMS</p> <p>Agente antistatico, sale organico quaternario – QAC</p> <p>Rayon</p> <p>Sulfar<sup>®</sup> – S0</p> <p>p-fenilendiammina sostituita – SPPDA</p> <p>Cyanox<sup>®</sup> STDP - STDP</p> <p>WB<sup>®</sup>-5, WB<sup>®</sup>-7 – TiO2</p> <p>Tetrabromodifenossi benzene – TDBDPB</p> <p>Zetax<sup>®</sup> – ZMBT</p> <p>WB<sup>®</sup>-10 – Zr(II) complex</p> <p>Fosfato di zinco - ZnP</p> <p>Propyl zithate<sup>®</sup> – ZP-2-YMDT</p> <p>Propilenglicole monoricinoleato – 2-HP-HCO</p> <p>Isobutil niclato – 2N-2, 2MP-CDT-Ni</p> <p>Vanox<sup>®</sup> SN-1 – 3-DTPA-DE/TEG</p> <p>Retrocure<sup>®</sup> G – 5-MBTR</p>	<p>Decabromodifenil ossido – DBDPO</p> <p>Varox<sup>®</sup> DCP-40C – DCP</p> <p>Gliceril monostearato – GMS</p> <p>2-(1,3-benzotiazol-2-ildisulfonyl) -1,3-benzotiazolo - MBTS</p> <p>Olio di ricino maleato – MCO</p> <p>Butil vinil etere – NBVE</p> <p>Propilenglicole monostearato – PGMS</p> <p>Cera paraffina – PW</p> <p>Rayon</p> <p>p-fenilendiammina sostituita – SPPDA</p> <p>Zetax<sup>®</sup> – ZMBT</p> <p>Borato di zinco – ZnB</p> <p>Fosfato di zinco – ZnP</p> <p>Propyl zithate<sup>®</sup> – ZP-2-YMDT</p> <p>Vanox<sup>®</sup> SN-1 – 3-DTPA-DE/TEG</p> <p>Retrocure<sup>®</sup> G – 5-MBTR</p>	<p>Azodicarbonamide – ADCA</p> <p>Kessco<sup>®</sup> butil oleato – BO</p> <p>Cocamidopropil beatina – CAPB</p> <p>Acronitrile – CHCN</p> <p>Diallil ftalato – DAP</p> <p>Decabromodifenil ossido – DBDPO</p> <p>Varox<sup>®</sup> DCP-40C – DCP</p> <p>Dietil adipato – DEA</p> <p>Setsit<sup>®</sup> 104 – EBDC</p> <p>Monoplex<sup>®</sup> S-75 – EDG</p> <p>Gliceril monoricinoleato – GMR</p> <p>Gliceril triacetilsteato – GTS</p> <p>N,N'-1,3-fenilenedimaleimmide – M-Phdm</p> <p>Olio di ricino maleato – MCO</p> <p>Cera microcristallina – MCW</p> <p>Idrossido di magnesio – MgOH</p> <p>Metil ricinoleato – MRO</p> <p>N-etil-toluensolfonammide – N-ETSA</p> <p>Butil vinil etere – NBVE</p> <p>Paraplex<sup>®</sup> G-41 – PEA</p> <p>Vanax<sup>®</sup> 552 – PPDC</p> <p>Agente antistatico, sale organico quaternario – QAC</p> <p>Rayon</p> <p>Sulfar<sup>®</sup> – S0</p> <p>Sorbitan laurato – SL</p>	<p>Olio di ricino – CO</p> <p>Dimetil sebaciato - DMS</p> <p>Gliceril monoricinoleato – GMR</p> <p>Gliceril monostearato – GMS</p> <p>Gliceril triacetilsteato – GTS</p> <p>Stabilizzanti UV amminici – HALS</p> <p>N, N'-1,3-fenilendimaleimmide – M-Phdm</p> <p>Olio di ricino maleato – MCO</p> <p>Metil oleato – MO</p> <p>Butil vinil etere – NBVE</p> <p>Nichel dibutilditiocarbammato – NDBC</p> <p>Propilenglicole monostearato – PGMS</p> <p>Vanax<sup>®</sup> 552 – PPDC</p> <p>Agente antistatico, sale organico quaternario – QAC</p> <p>Rayon</p> <p>Acido ricinoleico – RCI</p> <p>Sulfar<sup>®</sup> – S0</p> <p>p-fenilendiammina sostituita – SPPDA</p> <p>Cyanox<sup>®</sup> STDP - STDP</p> <p>WB<sup>®</sup>-5, WB<sup>®</sup>-7 – TiO2</p> <p>WB<sup>®</sup>-10 – Zr(II) complex</p> <p>Fosfato di zinco - ZnP</p>

		WB <sup>®</sup> -5, WB <sup>®</sup> -7 – TiO <sub>2</sub> Tetrabromodifenossi benzene – TDBDPB Arazate <sup>®</sup> - ZBEC Zetax <sup>®</sup> – ZMBT Fosfato di zinco - ZnP Propyl zithate <sup>®</sup> – ZP-2-YMDT 1,7,7-trimetilbiccio-2,2,1-eptan-2-one – 1,7,7-TMBC2,2,1-H Propilenglicole monoricinoleato – 2-HP- HCO Vanox <sup>®</sup> SN-1 – 3-DTPA-DE/TEG Retrocure <sup>®</sup> G – 5-MBTR	Propyl zithate <sup>®</sup> – ZP-2-YMDT Vanox <sup>®</sup> SN-1 – 3-DTPA-DE/TEG Retrocure <sup>®</sup> G – 5-MBTR
--	--	---	---

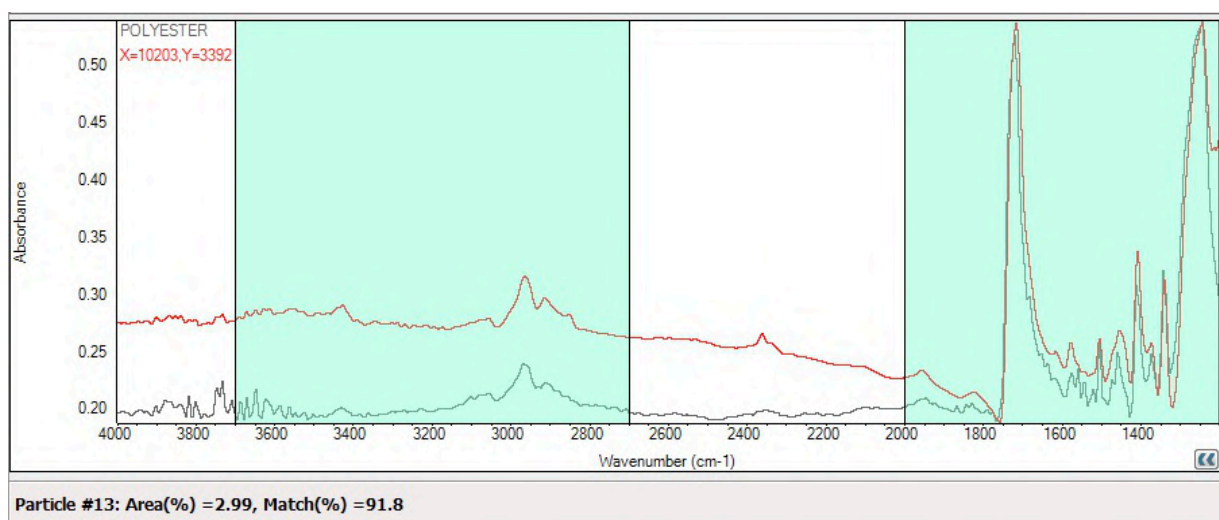
**Tabella 3.2** APFs e altre componenti del microlitter e relativi acronimi identificati in ciascun campione d'aerosol urbano, mediante spettroscopia Micro-FTIR.



**Figura 3.3** Confronto tra le abbondanze % di SMPs e APFs per il campione Air11. Si riporta in appendice il confronto in tutti i campioni (Fig. A.5).



**Figura 3.4** Spettro FT-IR relativo al rayon identificato nel campione di Air10 all'86%.



**Figura 3.5** Spettro FT-IR relativo al PES identificato nel campione di Air10 al 92%.



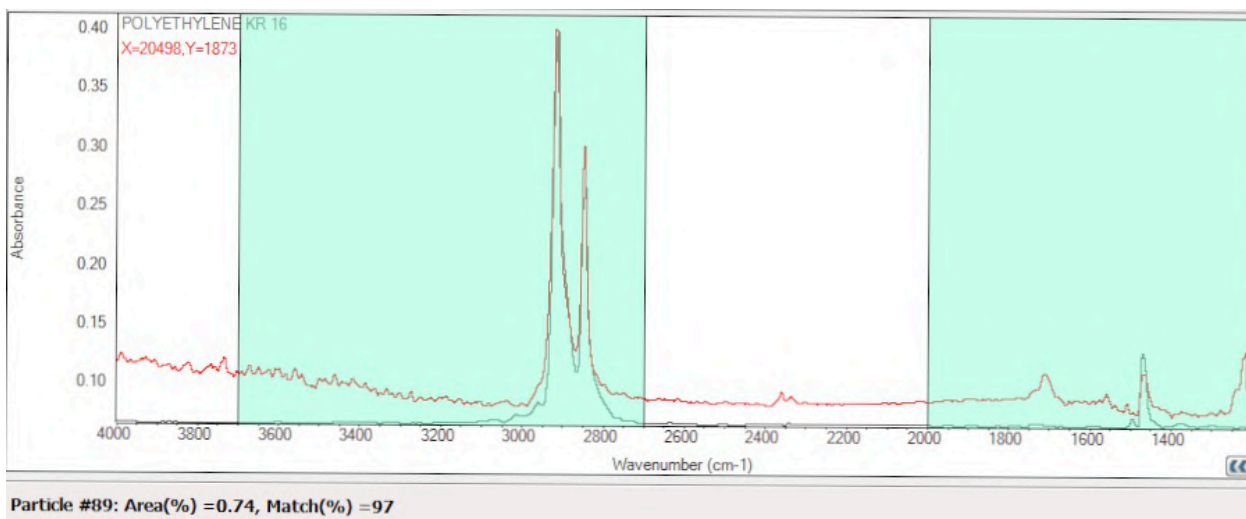


Figura 3.6 Spettro FT-IR relativo al PE identificato nel campione di Air12 al 97%.

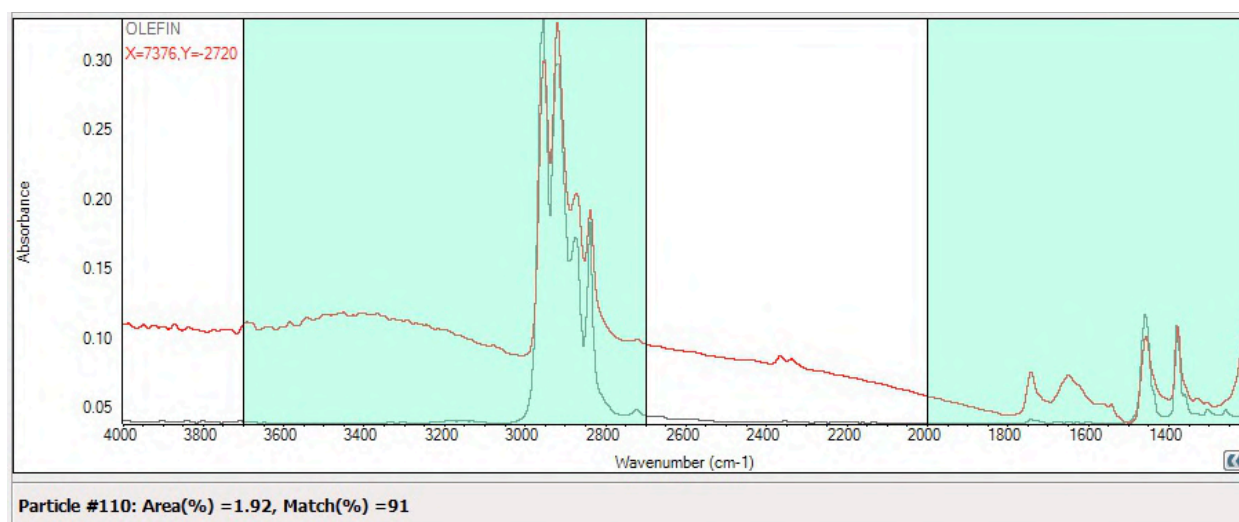


Figura 3.7 Spettro FT-IR relativo alla olefina (*olefin fiber*) identificato nel campione di Air12 al 91%.

### 3.1.2. Intercalibrazione via PYR-GC/MS

Dalla letteratura è noto che nell'analisi via Micro-FTIR, utilizzando i filtri in ossido di alluminio il riconoscimento di alcuni polimeri come il PE potrebbe non essere ottimale (Kappler et al., 2015).

Il filtro in ossido di alluminio ha un *range* spettrale compreso tra 4000 – 1200  $\text{cm}^{-1}$ ; quindi si perde una porzione del *fingerprint* nello spettro. Un modo per ovviare a questo inconveniente è l'utilizzo di differenti librerie di riferimento, oppure si può procedere ad una intercalibrazione fra tecniche diverse per la conferma dell'identificazione del polimero.

Sebbene nei campioni analizzati diverse tipologie di PE siano state riconosciute con match % > 90% (Fig. 3.6), si è proceduto ad una intercalibrazione tra Micro-FTIR e PYR-GC/MS, per confermare il riconoscimento di PE. A differenza della tecnica analitica con Micro-FTIR, quella con PYR-GC/MS è distruttiva.

Per quanto riguarda l'aerosol urbano, uno dei filtri, nello specifico quello del campione Air12 che mostrava l'abbondanza più elevata di PE, è stato poi analizzato mediante PYR-GC/MS.

Sono state condotte quattro prove. Per la prima prova sono stati inseriti 1.2 mg, ma l'identificazione è risultata complessa per via dell'elevato rumore di fondo che ha disturbato il TIC ottenuto. Ipotizzando che ciò fosse dovuto alla ridotta quantità di campione utilizzato, per la seconda prova sono stati inseriti 2.2 mg, per la terza prova 2.5 mg e per la quarta prova 2.8 mg. Questo ha effettivamente confermato l'ipotesi e permesso una più facile lettura, in quanto i picchi del cromatogramma ottenuto sono risultati più facilmente visibili e distinguibili dal rumore di fondo, quindi più facilmente identificabili.

I polimeri identificati vengono riportati nella tabella relativa (Tabella 3.3).

Polimero	Prodotto di pirolisi	1° prova	2° prova	3° prova
PE	1-Ottene	91%	87%	80%
	1-Nonene	94%	91%	94%
	1-Decene	90%	91%	83%
	1-Undecene	91%	91%	80%
	1-Dodecene	96%	96%	96%
	1-Tridecene	99%	99%	99%
	1-Tetradecene	98%	98%	98%
	1-Pentadecene	98%	98%	99%
	1-Esadecene	95%	96%	93%
	1-Eptadecene	99%	99%	99%
	1-Ottadecene	95%	93%	95%
PET	Vinil benzoato	-	-	Presente
PS	Stirene	97%	96%	97%
	Stirene dimero	-	-	Presente
PTFE	Tetrafluoroetilene	Presente	Presente	Presente

**Tabella 3.3** Polimeri identificati mediante PYR-GC/MS per il campione d'aerosol urbano Air12. "Presente" indica la presenza del pirolizzato, visibile dal picco e identificato mediante confronto con lo standard (tempo di ritenzione e masse caratteristiche), ma non riconosciuto dalla libreria NIST.

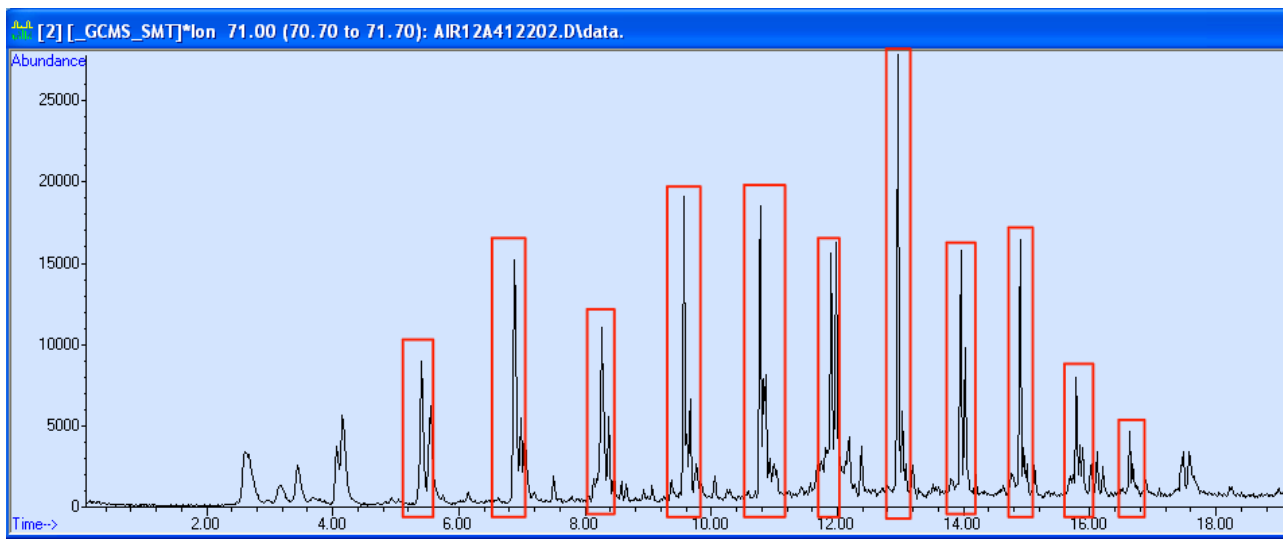
In tutte le prove effettuate, sono stati identificati sia PE sia PTFE (Figg. 3.8, 3.9 e 3.10); nello specifico, la serie di alcheni terminali di catena carboniosa compresa tra 8 e 18 atomi di carbonio, prodotti derivanti dalla pirolisi del PE (La Nasa et al., 2020; Picó et al., 2020), sono stati riconosciuti con match superiori al 90%.

Nella tabella si osserva come non tutti i prodotti di pirolisi presentino il corrispondente match percentuale, ma ne viene soltanto indicata la presenza. La libreria NIST utilizzata non ne ha, infatti, permesso il riconoscimento, ma osservando i cromatogrammi se ne è potuta confermare la presenza, in quanto visibile il picco al tempo di ritenzione corrispondente e con le masse caratteristiche. In Fig. 3.9 e 3.10 viene evidenziata la presenza del picco relativo al tetrafluoroetilene, tracciante della presenza di PTFE. Entrambi i polimeri erano stati precedentemente riconosciuti con Micro-FTIR.

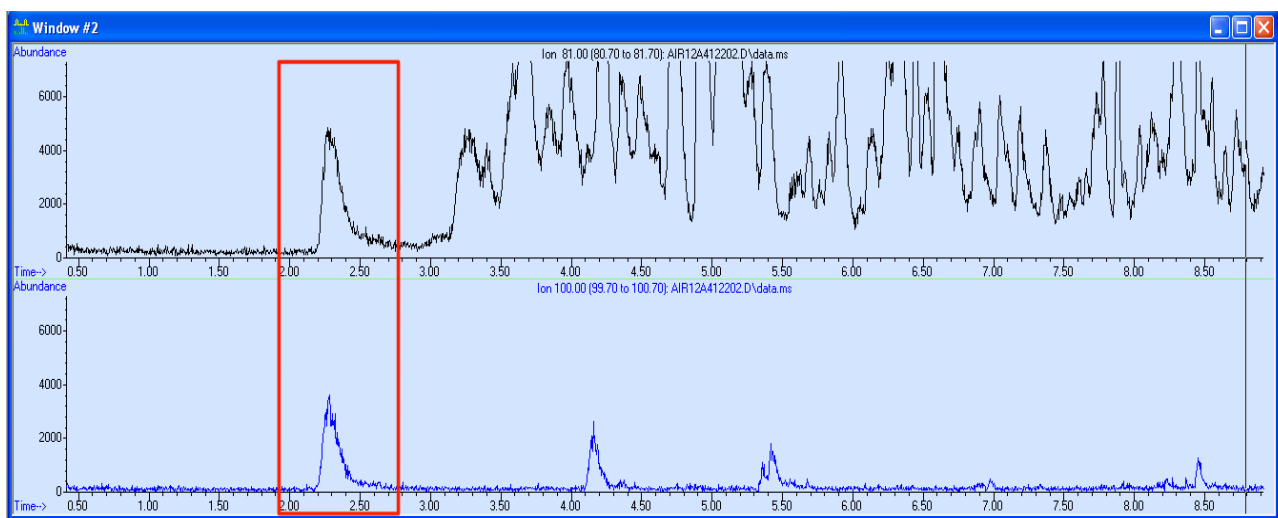
Nella quarta prova è stato riconosciuto anche un picco, probabilmente attribuibile al vinil benzoato, pirolizzato del PET, che è un poliestere. Il PES era stato identificato tramite Micro-FTIR in tutti i

filtri. L'analisi effettuata con PYR-GC/MS ha confermato perciò l'identificazione tramite Micro-FTIR.

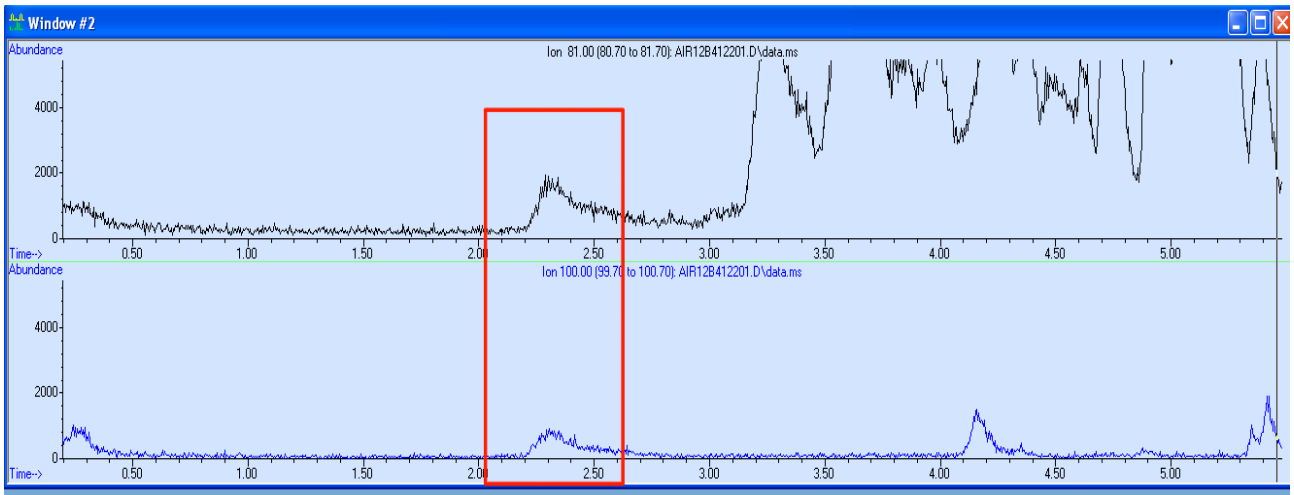
Nella quarta prova è stato riconosciuto anche del PS (Fig. 3.11), attraverso il riconoscimento del dimero dello stirene e dello stirene (La Nasa et al., 2020), non identificato con il Micro-FTIR. Poiché il Micro-FTIR ha un LOD dimensionale intorno ai 5  $\mu\text{m}$ , il PS riconosciuto con questa tecnica potrebbe avere dimensione sub-micrometriche.



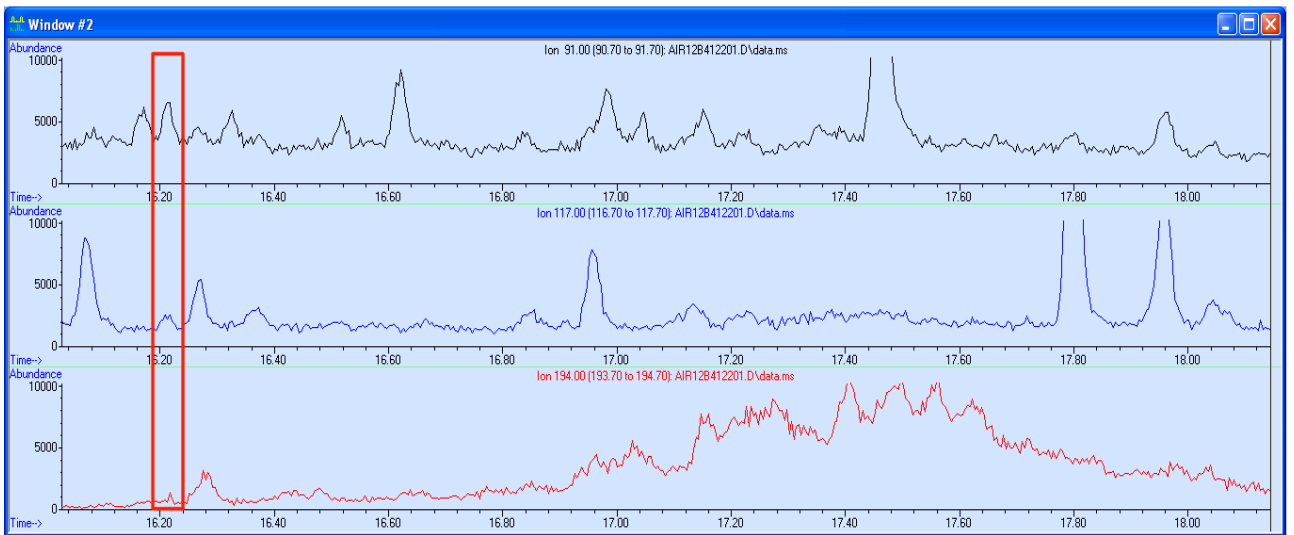
**Figura 3.8** Serie di alcheni terminali con catena carboniosa compresa tra 8 e 18 atomi di carbonio, prodotti di pirolisi del PE identificato nel campione d'aerosol urbano Air12 al rapporto  $m/z$  83.



**Figura 3.9** Picco relativo al tetrafluoroetilene, prodotto di pirolisi del PTFE identificato nel campione d'aerosol urbano Air12 ai rapporti  $m/z$  81 e 100.



**Figura 3.10** Picco relativo al tetrafluoroetilene, prodotto di pirolisi del PTFE identificato nel campione d'aerosol urbano Air12 ai rapporti m/z 81 e 100.



**Figura 3.11** Picco relativo al dimero dello stirene, prodotto di pirolisi del PS identificato nel campione d'aerosol urbano Air12 ai rapporti m/z 91, 117 e 194.

## 3.2. SMPs e APFs nell'acqua marina

### 3.2.1. Messa a punto del metodo di pretrattamento (estrazione e purificazione) di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter presenti nell'acqua marina e analisi via Micro-FTIR

Il metodo messo a punto è un'elutrazione dal filtro. Il metodo è accurato e la resa del metodo (elutrazione con oleoestrazione e purificazione) è del 92 %.

Questo metodo ha permesso di minimizzare l'ulteriore degradazione dei polimeri presenti nel campione e la formazione di artefatti, rendendo l'analisi del campione stesso rappresentativa del *bulk*.

Sono stati testati diversi metodi di sonicazione ed elutrazione dal filtro. La migliore combinazione ha previsto tre cicli di sonicazione per 10 secondi, alternati a 5 minuti di riposo, seguiti da una elutrazione di 72 ore, in continua agitazione, seguita da un'oleoestrazione (ottimizzata da Corami et al., 2021). Come nel caso dell'aerosol urbano, aumentando i tempi, le fibre del filtro si disperdono nell'elutriato e non sono completamente eliminate con l'oleoestrazione, la purificazione e la filtrazione, interferendo quindi con l'analisi spettrale.

Sono stati raccolti dei bianchi di campo, analizzati assieme ai bianchi reagente e procedurali. Nel caso di SMPs e APFs presenti nei bianchi e nei campioni, si è proceduto alla sottrazione del bianco. Nei bianchi procedurali e reagente non sono state identificate particelle di plastica o altre particelle. L'utilizzo dell'olio di riso, come sostituto dell'olio di semi di girasole utilizzato in letteratura (Corami et al., 2021), ha permesso la messa a punto di un metodo altrettanto efficace per l'analisi delle microplastiche.

L'analisi al Micro-FTIR è stata effettuata in trasmittanza (risoluzione spaziale 100  $\mu\text{m}$ , aperture 100  $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ , range spettrale 4000 – 1200  $\text{cm}^{-1}$ , dai 16 ai 64 co-scans), utilizzando la modalità WIZARDS di Omnic™ Picta™. Il riconoscimento degli spettri tramite questa modalità è considerato ottimale, quando lo spettro in esame è riconosciuto con un match percentuale di riconoscimento (match %) compreso tra il 65% e il 75%. Con il metodo di estrazione e purificazione messo a punto è stato possibile ottenere riconoscimenti con match % > 80% (Figg. 3.17, 3.18, 3.19 e 3.20).

Per quanto riguarda le dimensioni delle particelle, il limite di rilevabilità (LOD) dell'*imaging* è compreso tra i 7 e i 10  $\mu\text{m}$ ; grazie alla purificazione, anche in questo metodo è stato possibile riconoscere particelle dai 5  $\mu\text{m}$  in su. La purificazione ha permesso di eliminare ogni eventuale interferente dell'analisi spettrale, migliorando quindi il riconoscimento delle singole particelle.

Sono stati analizzati 6 campioni di acqua marina, nei due siti di Cagliari e Napoli, con tre metodi di campionamento differenti, nello specifico una rete Manta, una rete da Plankton e una bottiglia di Niskin.

Nelle tabelle 3.4 e 3.5 si riportano SMPs, APFs e altre componenti del microlitter identificate in ciascun campione d'acqua marina.

### 3.2.1.1. Campionamento con rete Manta

Per quanto riguarda i campioni raccolti con rete Manta, nel sito di Cagliari, l'abbondanza totale è di  $54 \pm 7$  SMPs  $m^{-3}$ , di cui il 2% delle particelle ha dimensioni  $> 125 \mu m$  (*cutoff* della rete Manta), di lunghezza media  $190 \mu m$  e larghezza media  $76 \mu m$ . Il 98% di esse ha dimensioni inferiori al *cutoff* della rete, di lunghezza media  $58 \mu m$  e larghezza media  $30 \mu m$ . La presenza di particelle inferiori al *cutoff* della Manta potrebbe essere spiegata con l'intrappolamento da parte del particolato presente che è stato poi catturato con la filtrazione su GF/F ( $0.7 \mu m$ ); successivamente con l'elutrazione e la successiva purificazione il particolato è stato rimosso e queste particelle sono state quindi quantificate e identificate.

I polimeri prevalenti sono PA (35%), olefina (*olefin fiber*, 33%) e PE (13%).

Considerando gli APFs, l'abbondanza è di  $179 \pm 13$  APFs  $m^{-3}$ , di cui l'8% delle particelle di dimensioni  $> 125 \mu m$  (*cutoff* della rete), con lunghezza media  $152 \mu m$  e larghezza media  $74 \mu m$ , e il 92%  $< 125 \mu m$ , con lunghezza media  $55 \mu m$  e larghezza media  $27 \mu m$ .

I composti più frequenti sono rayon (27%), RBW (25%), CO (12%) e PW (11%), additivi impiegati nel settore plastico e cosmetico.

Nel sito di Napoli l'abbondanza totale è di  $227 \pm 15$  SMPs  $m^{-3}$ , di cui il 16% delle particelle ha dimensioni maggiori del *cutoff* della Manta, con lunghezza media  $261 \mu m$  e larghezza media  $82 \mu m$ , e l'84% di dimensioni  $< 125 \mu m$  con lunghezza media  $60 \mu m$  e larghezza media  $29 \mu m$ .

I polimeri prevalenti sono PA (56%), PVC (17%) e PE (10%).

Per quanto concerne gli APFs l'abbondanza è pari a  $80 \pm 9$  particelle  $m^{-3}$ , di cui il 13% delle particelle  $> 125 \mu m$ , con lunghezza media  $297 \mu m$  e larghezza media  $80 \mu m$ , e l'87%  $< 125 \mu m$ , con lunghezza media  $59 \mu m$  e larghezza media  $28 \mu m$ .

Il rayon, inoltre, è il composto più frequente (53%), seguito da  $TiO_2$  (10%), ZnP (6%), CAPB (5%) e RCI (5%).

Anche in questo sito sono comunque presenti particelle inferiori al *cutoff* della manta, considerata anche la ricchezza di materiale organico particolato presente in questo campione.

### 3.2.1.2. Campionamento con rete da Plankton

Per quanto concerne la rete da Plankton, nel sito di Cagliari l'abbondanza totale è di  $2249 \pm 47$  SMPs  $m^{-3}$ , di cui il 40% di esse con dimensioni  $> 70 \mu m$  (*cutoff* della rete) di lunghezza media  $124 \mu m$  e larghezza media  $49 \mu m$ , mentre il 60% di dimensioni  $< 70 \mu m$ , con lunghezza media  $48 \mu m$  e larghezza media  $25 \mu m$ .

I polimeri prevalenti sono PE (22%), PA (18%) e PES (17%).

Relativamente gli APFs, l'abbondanza totale è di  $1795 \pm 42$  particelle  $m^{-3}$ , di cui il 31% di dimensioni  $> 70 \mu m$ , con lunghezza media  $119 \mu m$  e larghezza media  $52 \mu m$ , e il 69%  $< 70 \mu m$ , di lunghezza media  $49 \mu m$  e larghezza media  $28 \mu m$ .

I composti prevalenti sono rayon (27%),  $TiO_2$  (19%) e TLTP (9%).

Nel sito di Napoli l'abbondanza totale è di  $1072 \pm 33$  SMPs  $m^{-3}$ , di cui il 27% di esse  $> 70 \mu m$ , di lunghezza media  $97 \mu m$  e larghezza media  $44 \mu m$ , mentre il 73% con dimensioni  $< 70 \mu m$ , lunghezza media  $46 \mu m$  e larghezza media  $24 \mu m$ .

I polimeri più frequenti sono olefina (*olefin fiber*, 26%), PE (22%), POM (18%) e PA (10%).

Riguardo gli APFs l'abbondanza è di  $3752 \pm 61$  particelle  $m^{-3}$ , di cui il 40% delle particelle di dimensioni  $> 70 \mu m$ , con lunghezza media  $159 \mu m$  e larghezza media  $48 \mu m$ , e il 60% di dimensioni  $< 70 \mu m$ , con lunghezza media  $50 \mu m$  e larghezza media  $26 \mu m$ . In questo specifico caso 3-DTPA-DE/TEG e rayon hanno dimensioni elevate, che superano anche i  $300 \mu m$ , contribuendo all'aumento delle dimensioni medie.

I composti più frequenti sono 3-DTPA-DE/TEG (33%), EGD (21%), NBVE (7%) e rayon (7%).

Come osservato per i campioni prelevati con la rete Manta, la presenza di particelle inferiori al *cutoff* della rete da Plankton può essere messa in relazione con l'intrappolamento delle particelle più piccole da parte del materiale organico particolato, che sono state poi liberate grazie alla procedura di elutriazione e purificazione.

### 3.2.1.3. Campionamento con bottiglia di Niskin

Nel sito di Cagliari, per quanto riguarda il campionamento con la bottiglia di Niskin, l'abbondanza totale è pari a  $1307 \pm 36$  SMPs  $L^{-1}$ , con lunghezza media  $56 \mu m$  e larghezza media  $29 \mu m$ . L'abbondanza risulta essere pari a  $1307000$  SMPs  $m^{-3}$  se convertita mediante la seguente equazione (Eq. 3.1), dove  $N$  è il numero di particelle:

$$\frac{N}{L} = \frac{N}{10^{-3} m^3}$$

**Equazione 3.1** Relazione per la conversione  $L - m^3$ .

La conversione viene effettuata per permettere un confronto tra i vari metodi di campionamento utilizzati.

I polimeri prevalenti sono PE (35%), olefina (*olefin fiber*, 16%) e EPDM (16%).

L'abbondanza degli APFs è di  $1906 \pm 44$  particelle  $L^{-1}$ , di lunghezza media  $76 \mu m$  e larghezza media  $34 \mu m$ . Nello specifico, il rayon è presente in particelle di dimensioni elevate, che talvolta superano i  $100 \mu m$ , contribuendo all'aumento delle dimensioni medie totali. L'abbondanza è pari a  $1906000$  particelle  $m^{-3}$ , se convertita mediante l'equazione (Eq. 3.1).

I composti più frequenti sono rayon (65%),  $TiO_2$  (9%) e 3-DTPA-DE/TEG (8%).

Nel sito di Napoli l'abbondanza è pari a  $1291 \pm 36$  SMPs  $L^{-1}$ , con lunghezza media  $66 \mu m$  e larghezza media  $29 \mu m$ . L'abbondanza è pari a  $1291000$  particelle  $m^{-3}$  se convertita utilizzando l'Eq. 3.1.

I polimeri più frequenti sono PE (44%), olefina (*olefin fiber*, 26%) e PA (10%).

Relativamente gli APFs l'abbondanza è pari a  $2890 \pm 54$  particelle  $L^{-1}$ , con lunghezza media  $79 \mu m$  e larghezza media  $34 \mu m$ . Anche in questo caso il rayon è presente in particelle che talvolta superano i  $300 \mu m$ . L'abbondanza risulta pari a  $2890000$  particelle  $m^{-3}$  se convertita secondo l'Eq. 3.1.

I composti più frequenti sono rayon (54%), BO (7%) e MCO (6%).

Le dimensioni medie relative ad ogni campione sono riportate nella tabella (Tabelle A.3 e A.4) in appendice.

Confrontando i valori di *aspect ratio* calcolati, sono prevalenti le particelle ellissoidali ( $1 < AR < 2$ ), seguite da quelle cilindriche e sferoidali, circa in egual misura, per le SMPs e gli APFs. L'andamento viene seguito da tutti i campioni.

<b>CAGLIARI</b>		
<b>Rete Manta</b>	<b>Rete Plankton</b>	<b>Bottiglia di Niskin</b>
Polietilene – PE Olefina ( <i>olefin fiber</i> ) Poliammide – PA Poliftalamide – PPA Poliuretano – PU Kraton – SEBS Polistirene – PS Poliossimetilene – POM	Polietilene – PE Polipropilene – PP Poliolefina – PO Olefina ( <i>olefin fiber</i> ) Poliammide – PA Poliftalamide – PPA Poliaramide – PARA Polivinilcloruro – PVC Etilene propilene diene – EPDM Copolimero di etilene – propilene – EPM Poliestere – PES Poliacrilico – PAA § Poliacrilonitrile – PAN § Copolimero di etilene-metilacrilato – EMA § Poliossimetilene – POM Copolimero di acetale – POM Copolimero di etilenvinilacol – EVOH Etilen vinil acetato – EVA Copolimero di stirene-butadiene – SBR	Polietilene – PE Polipropilene – PP Poliolefina – PO Olefina ( <i>olefin fiber</i> ) Poliammide – PA Poliftalamide – PPA Triclorofluoroetano – PTFE BLEND * Polivinilcloruro – PVC Etilene propilene diene – EPDM Poliestere – PES Modacrylic § Polidimetilsilossano – PDMS Poliossimetilene – POM Vinil estere – VE
<b>NAPOLI</b>		
Polietilene – PE Polipropilene – PP Poliolefina – PO Olefina ( <i>olefin fiber</i> ) Poliammide – PA Poliaramide – PARA Poliftalamide – PPA Etilene propilene diene – EPDM Polivinilcloruro – PVC Poliuretano – PU Poliestere – PES	Polietilene – PE Polipropilene – PP Poliolefina – PO Olefina ( <i>olefin fiber</i> ) Poliammide – PA Poliftalamide – PPA Polivinilidenefluoruro – PVDF * Etilene propilene diene – EPDM Poliestere – PES Copolimero di etilenmetilacrilato – EMA §	Polietilene – PE Polipropilene – PP Poliolefina – PO Olefina ( <i>olefin fiber</i> ) Poliammide – PA Poliaramide – PARA Poliftalamide – PPA Politetrafluoroetilene – PTFE * Fluorocarbon – ECTFE * Poliestere – PES Copolimero di stirene-butadiene –



Policiloesilmetacrilato – PCMA § Etilen vinil acetato – EVA Polistirene – PS	Polioossimetilene – POM Copolimero di acetale – POM Polidimetilsilossano – PDMS Copolimero di etilvinilacol – EVOH	SBR Acrilonitrile butadiene stirene – ABS Polioossimetilene – POM
--	--	---

**Tabella 3.4** Polimeri e relativi acronimi identificati in ciascun campione d'acqua marina nei siti di Cagliari e Napoli, mediante spettroscopia Micro-FTIR. \* = polimeri fluorurati; § = polimeri acrilici.

<b>CAGLIARI</b>		
<b>Rete manta</b>	<b>Rete plankton</b>	<b>Bottiglia di niskin</b>
Polifosfato d'ammonio – APP Busan® 11-M1 – Ba-MBAT Bentone® SD-1 - BCD Cera candelilla – CAN Cocamidopropil betaina – CAPB Caspol® 1715 – CO Calcio stearato – CS Dicaprilil maleato – DOM Dibutilstagno dilaurato – DBTL Parafin® H1 – E905 Alchilammina etossilata – EFAA Aerosil® 200 Fumed silica – FS Glicerolo – Glycerol Baylith® paste-1 – LTA Olio di ricino maleato – MCO Elastomag® 170 – MgO Butil vinil etere – NBVE N-2-etossifenil-N-2-etilfenil etendiammina – NNE o-nitrobifenile – O-NBP Complex lead salt – PbO Pentaeritritolo tetraoleato – PETO Resina fenossidica – Phenoxy resin p-toluensolfonil idrazide – PTSH Cera paraffina – PW Agente antistatico, sale organico quaternario – QAC Rayon Cera di crusca di riso – RBW Sorbitan laurato – SL Aquatreat® AR-232 – SMA	Kessco® butil oleato – BO Cocamidopropil betaine – CAPB Cera carnauba – CBW Cellulosa – Cellulose Varox® 231 XL – DBPC Dibutilstagno dilaurato – DBTL Varox® DCP-40C – DCP Cera carnauba – E903 Alchilammina etossilata – EFAA Monoplex® S-75 – EGD Gliceril monostearato – GMS Gliceril trioleato – GTO Olio di ricino maleato – MCO Vanfre® - MCW Metil ricinoleato – MRO Pentabromodifenil ossido – PBDPO Propilenglicole monolaurato – PGML Alchilammina etossilata – POEA Agente antistatico, sale organico quaternario – QAC Rayon Acido ricinoleico – RCI Aquatreat® AR-232 – SMA WB®-5, WB®-7 – TiO2 Trilauril fosfito – TLP Trilauril tritiofosfito – TLTP Trifenilmetano 4,4',4''-triosocianato – TPM-4,4,4-TI Trifenil fosfito – TPP Zinco stearato – ZnS	Cera carnauba – E903 Gliceril monoricinoleato – GMR Gliceril monostearato – GMS Olio di ricino maleato – MCO Vanfre® - MCW Pentaeritritolo tetraoleato – PETO Resina fenossidica – Phenoxy resin Rayon Sulfar® - S0 Cyanox® STDP – STDP WB®-5, WB®-7 – TiO2 Trilauril tritiofosfito – TLTP WB®-10 – Zr(II) complex 2-etilesil epossistearato – 2-EHES N,N-bis(1,4-dimetilpentil)-p- fenilendiammina – 2N-1,4-DMP- PPD Isobutil niclato – 2N-2,2MP-CDT-Ni Vanox® Sn-1 – 3-DTPA-DE/TEG

<p>WB<sup>®</sup>-5, WB<sup>®</sup>-7 – TiO<sub>2</sub>  Trifenilmetano 4,4',4''-triisocianato  – TPM-4,4,4-TI  Trifenil fosfato – TPhP  2-etilesil epossistearato – 2-EHES  N,N-bis(1,4-dimetilpentil)-p-  fenilendiammina – 2N-1,4-DMP-  PPD  N,N-bis(2-idrossietil)-N-(3-dodecil-  2-idrossipropil)metilammonio  cloruro -  2N-2-HEN-3-D-2-HPMAMS  5-fenilentetrazolo – 5-PhT</p>	<p>WB<sup>®</sup>-10 – Zr(II) complex  2-idrossietil-dimetil-[3-  (ottadecanilamino)propilazanio  diidrogeno fosfato – 2-HE2M-3-  OAPAP  Vanox<sup>®</sup> Sn-1 – 3-DTPA-DE/TEG</p>	
<b>NAPOLI</b>		
<p>Cocamidopropil betaina – CAPB  Gliceril monostearato – GMS  Olio di ricino maleato – MCO  Vanfre<sup>®</sup> - MCW  N-2-etossifenil-N-2-etilfenilen  etendiammina – NNE  O-nitrobifenile – O-NBP  Pentaeritritolo tetraoleato – PETO  Rayon  Acido ricinoleico – RCI  Sorbitan laurato – SL  Vanox<sup>®</sup> 102 – SP-A  Stirene – Styrene  WB<sup>®</sup>-5, WB<sup>®</sup>-7 – TiO<sub>2</sub>  Zinco borato – ZnB  Zinco fosfato – ZnP  2-idrossietil-dimetil-[3-  (ottadecanilamino)propilazanio  diidrogeno fosfato – 2-HE2M-3-  OAPAP  Retrocure<sup>®</sup> G – 5-MBTR</p>	<p>Polifosfato d'ammonio – ABP  Kessco<sup>®</sup> butil oleato – BO  Dibutilstagno dilaurato – DBTL  Varox<sup>®</sup> DCP-40C – DCP  Monoplex<sup>®</sup> S-75 – EGD  Paraplex<sup>®</sup> G-62 – ESBO  Gliceril monoricinoleato – GMR  Gliceril triacetil ricinoleato – GTAR  Gliceril triacetilsteato – GTS  Cera microcristallina – MCW  Metil ottadecadienoato – MLo  Metilstagno mercaptide – MTM  Buil vinil etere – NBVE  Nichel dibutilditiocarbammato –  NiDBC  Bis-2-idrossietildimerato – P(DA-co-  EG)  Paraplex<sup>®</sup> G-41 – PEA  Poliutilenglicoletere oleilammina –  PEG-OAm  Pentaeritritol esiltiopropionato –  PEHTP  Pentaeritritolo tetraoleato – PETO  Propilenglicole dilaurato – PGDL  Poliossiplastificante – POP  Vanax<sup>®</sup> 552 – PPDC  Rayon</p>	<p>Azodicarbonamide – ADCA  Bis(2-idrossietil)azelato – B-2-HEA  Butil benzil sebaciato – BBC  Kessco<sup>®</sup> butil oleato – BO  Cera carnauba – CBW  Dibutilstagno dilaurato – DBTL  Alchilammina etossilata – EFAA  Monoplex<sup>®</sup> S-75 – EGD  Gliceril monostearato – GMS  Olio di ricino maleato – MCO  Vanfre<sup>®</sup> - MCW  Paraplex<sup>®</sup> G-41 – PEA  Poliutilenglicol monotrideciletere .  PEG-TDE  Polyester plasticizer – PEP  Paraplex<sup>®</sup> G-25 – PES-S  Vanplast<sup>®</sup> PL – PETS  Alchil poliglicoletere acetato –  PGMEA  Polipropilenglicole sebaciato – PGS  Resina fenossidica – Phenoxy resin  Alchilammina etossilata – POEA  Agente antistatico, sale organico  quaternario – QAC  Rayon  Sulfar<sup>®</sup> - S0  Sorbitan laurato – SL</p>

	<p>Sulfar<sup>®</sup> - S0</p> <p>Sorbitan laurato – SL</p> <p>P-fenilendiammina sostituita – SPPDA</p> <p>Sorbitan trioleato – STO</p> <p>WB<sup>®</sup>-5, WB<sup>®</sup>-7 – TiO2</p> <p>Trilauril fosfito – TLP</p> <p>Zinco stearto – ZnS</p> <p>WB<sup>®</sup>-10 – Zr(II) complex</p> <p>2-idrossietil-dimetil-[3-(ottadecanilamino)propilazano] diidrogeno fosfato – 2-HE2M-3-OAPAP</p> <p>Isobutil stearato – 2-MPO</p> <p>N,N-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiammina – 2N-1,4-DMP-PPD</p> <p>Vanox<sup>®</sup> Sn-1 – 3-DTPA-DE/TEG</p> <p>Retrocure<sup>®</sup> G – 5-MBTR</p>	<p>P-fenilendiammina sostituita – SPPDA</p> <p>WB<sup>®</sup>-5, WB<sup>®</sup>-7 – TiO2</p> <p>Trilauril fosfito – TLP</p> <p>Trilauril tritiofosfito – TLTTP</p> <p>WB<sup>®</sup>-10 – Zr(II) complex</p> <p>N,N-bis(2-idrossietil)-N-(3-dodecil-2-idrossipropil)metilammonio cloruro -</p> <p>2N-2-HEN-3-D-2-HPMAMS</p> <p>Vanox<sup>®</sup> Sn-1 – 3-DTPA-DE/TEG</p>
--	---	---

**Tabella 3.5** APFs e altri componenti del microlitter e relativi acronimi identificati in ciascun campione d'acqua marina nei siti di Cagliari e Napoli, mediante spettroscopia Micro-FTIR.

### 3.2.1.4. Confronto dei metodi di campionamento

Dopo aver effettuato il test esatto di Fisher per verificare che vi fosse differenza tra le varianze ( $\alpha = 0.1$ ) dei campioni, il test non parametrico di Kruskal-Wallis ha confermato che le differenze osservate sono statisticamente significative ( $p < 0.05$ ).

L'abbondanza di microplastiche campionate sia con la rete Manta sia con la rete da Plankton è superiore rispetto ai dati di letteratura (Kazour et al., 2019, Lindeque et al., 2020; Marrone et al., 2021; Uurasjärvi et al., 2021; Yona et al., 2019). Come menzionato in precedenza, la presenza di materiale organico particolato ha contribuito alla cattura di particelle più piccole che sono poi state identificate nei campioni prelevati con queste due reti. Va però evidenziato che il pretrattamento, messo a punto in questo studio per i campioni prelevati con i tre sistemi di campionamento, permette di non denaturare/degradare ulteriormente le particelle, identificandole correttamente e permettendone quindi la quantificazione, a differenza di quanto osservato in letteratura. Infatti, in molte metodiche di pretrattamento presenti in letteratura sono utilizzati acidi forti e agenti ossidanti forti che tendono a denaturare/degradare alcuni polimeri, rendendoli poi non identificabili con le tecniche spettroscopiche come il Micro-FTIR; a questi si aggiunge anche l'utilizzo di temperature al di sopra dei 60 °C, valore al di sopra delle temperature di transizione vetrosa della poliammide 6 e 6/6, che non vengono riconosciute e quindi non sono identificati.

Oltre al tipo di pretrattamento, è chiaro che anche le condizioni relative ai *bloom* algali, alla profondità dei siti campionati, alle correnti, ad altre variabili spaziali e temporali possono

influenzare l'abbondanza delle microplastiche e degli APFs. La prevalenza di un polimero rispetto ad un altro nei tre campioni di uno stesso sito è quindi sia funzione delle dimensioni delle particelle stesse, ma anche della presenza del materiale particolato.

I polimeri osservati nel Tirreno (Figg. 3.12 e 3.13) sono tra i più presenti in mare (Zheng et al., 2021). Però, la prevalenza di un polimero rispetto ad un altro è di difficile spiegazione, poiché sono polimeri che hanno gli usi più disparati. Il PE, di densità inferiore a quella dell'acqua, e quindi presente sulla superficie, è uno dei polimeri più utilizzati a livello globale (PlasticsEurope, 2020). La sua presenza potrebbe quindi essere legata a una diretta immissione di microplastiche o anche a una degradazione di macroplastiche riversate nel mare. La presenza di PA potrebbe essere condotta all'impiego che essa trova nelle funi delle imbarcazioni e nelle reti da pesca (Vianello et al., 2018), ma anche al rilascio di fibre dei tessuti generato dalle lavatrici (Corami et al., 2020a). Allo stesso modo, l'olefina (*olefin fiber*) viene utilizzata in vari settori applicativi, dal tessile all'automobilistico, ma è anche usata nella produzione di funi.

Nel sito di Cagliari è stato identificato PES, la cui presenza può essere legata alla presenza di poliammide, considerato che sono le due fibre più impiegate nel settore tessile. L'EPDM è più frequente nel campione raccolto con bottiglia di Niskin in quanto le particelle hanno dimensioni inferiori ai *cutoff* delle reti Manta e Plankton. Questo polimero trova impiego nell'industria automobilistica e nella produzione di componenti isolanti come guarnizioni, membrane e valvole; la sua presenza potrebbe essere dovuta a un possibile rilascio da parte di componenti navali o dalle industrie nelle vicinanze.

Nel sito di Napoli è frequente il PVC, che trova impiego soprattutto nel settore edilizio per la produzione di tubature, grondaie, cavi elettrici, ma anche nel settore tessile. È frequente anche il POM che ha molte applicazioni, soprattutto nell'industria meccanica ed elettrotecnica, nella produzione di ingranaggi, componenti automobilistiche, componenti edili.

Relativamente gli APFs (Fig. 3.14 e 3.15) si nota una netta prevalenza di rayon in entrambi i siti di campionamento; il rayon ha diversi impieghi in campo tessile, ma nella forma acetata è anche il componente dei filtri di sigaretta.

Nel sito di Cagliari sono molto frequenti  $TiO_2$ , CO e RBW, impiegati come additivi di finitura o come lubrificanti nei coating, negli adesivi o presenti nel settore cosmetico come emollienti.

Sono anche presenti agenti stabilizzanti, come TLTP e antiossidanti per gomme naturali ed elastomeri, quale 3-DTPA-DE/TEG, che potrebbero essere correlati all'EPDM identificato tra le SMPs.

Nel sito di Napoli sono presenti i composti sopra citati per il sito di Cagliari ( $TiO_2$ , RCO e 3-DTPA-DE/TEG), ma anche molti plastificanti e stabilizzanti termici, quali EDG, MTM e BO. La loro presenza potrebbe essere legata ai polimeri precedentemente identificati.

La presenza di emollienti e surfattanti legati al settore cosmetico, in entrambi i siti, seppur in minore quantità, potrebbe comunque essere legata alle plastiche identificate in precedenza; essi, infatti, potrebbero essere residui legati a sostanze quali detersivi e detergenti, contenuti nei contenitori di plastica.

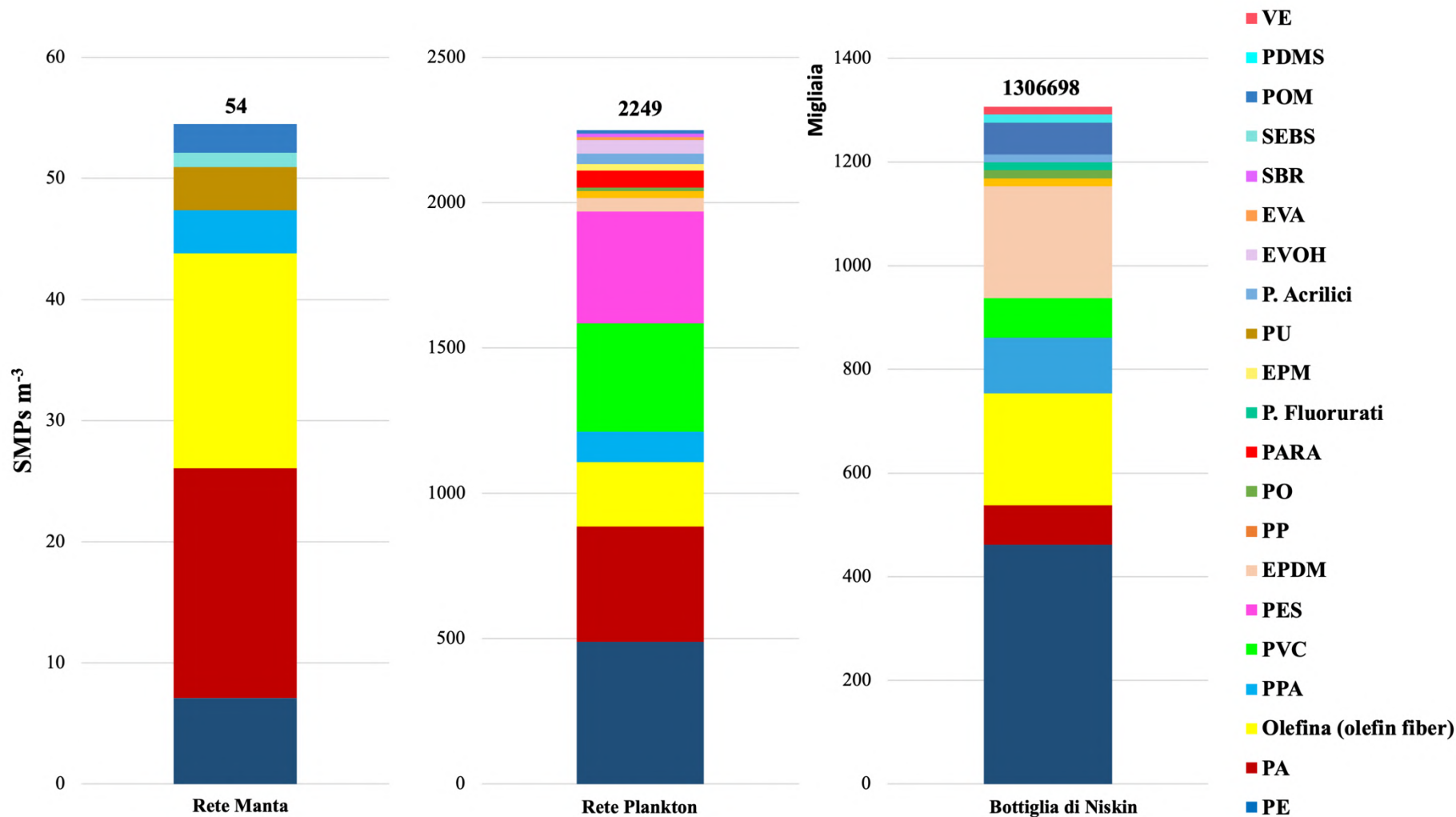
Dalle Figg. A.12 e A.13 relative alle concentrazioni in peso per le SMPs, si nota come in entrambi i siti, nei campioni raccolti con la rete Manta, prevalga PA. Il motivo potrebbe essere legato alla sua presenza in particelle di dimensioni elevate, che provocano una concentrazione in peso maggiore. Nel sito di Cagliari, nei campioni raccolti con rete Plankton e bottiglia di Niskin prevalgono invece i polimeri fluorurati, per via della loro maggiore densità.

La prevalenza di olefina (*olefin fiber*) nel sito di Napoli relativo alla rete Plankton, è probabilmente correlato alle dimensioni elevate delle particelle presenti. Per via della densità maggiore rispetto a PA e olefina, nel sito di Napoli campionato con bottiglia di Niskin, prevale invece PARA.

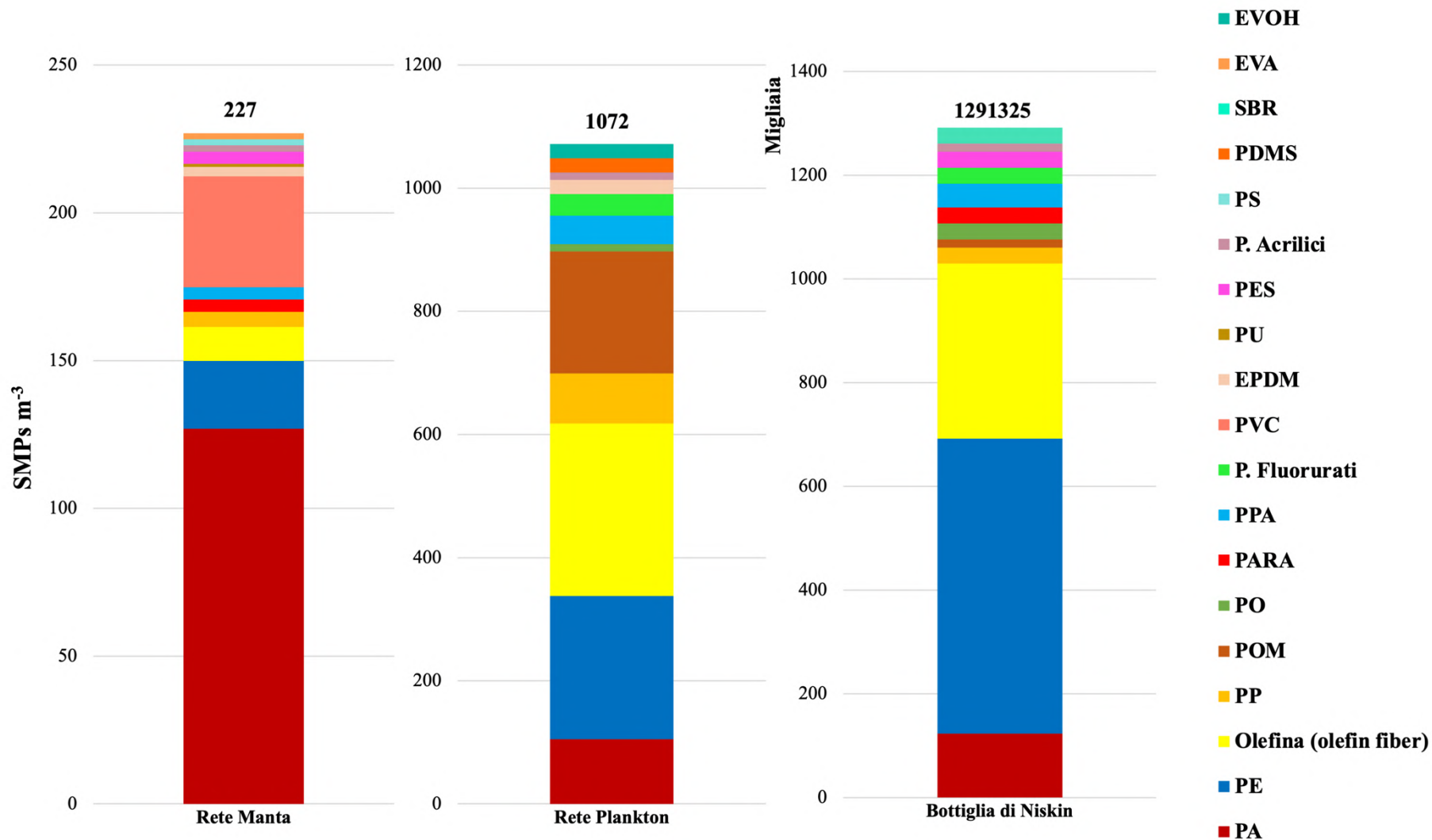
Per quanto concerne gli APFs (Fig. A.14 e A.15), si nota una prevalenza di rayon in entrambi i siti di campionamento, come conseguenza delle elevate dimensioni che aumentano il peso. La presenza nei campioni raccolti con la rete Manta di composti come CO o CAPB è legata alle dimensioni maggiori di queste particelle. ZnP prevale, invece, per via della sua densità elevata che contribuisce all'aumento del peso.

Confrontando l'abbondanza totale di SMPs e APFs presenti nei vari campioni, si rileva una prevalenza di APFs rispetto alle SMPs (Fig. 3.16). In appendice si riportano i grafici a torta relativi ad ogni campione (Figg. A.16 e A.17).

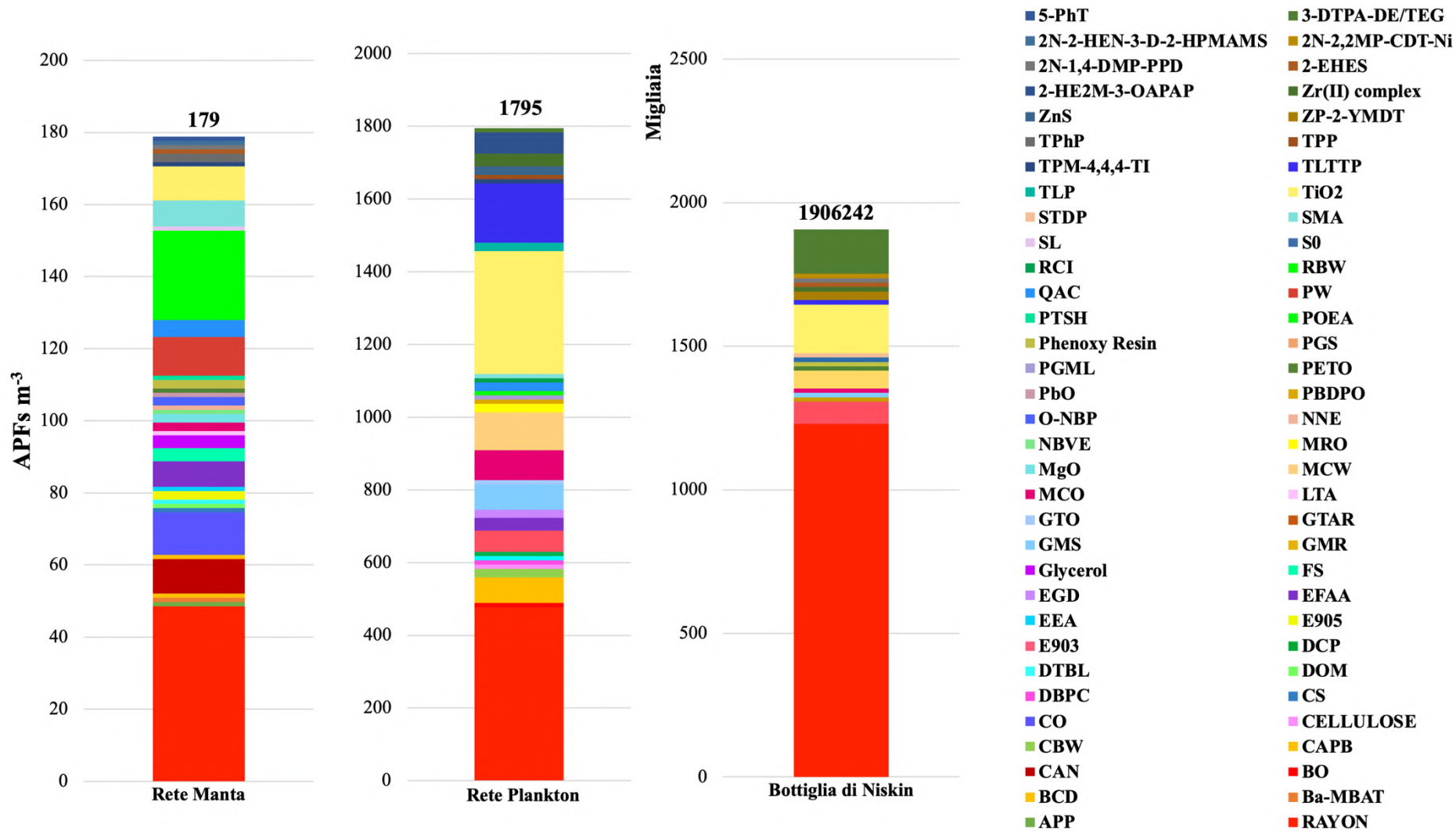
Confrontando i metodi di campionamento utilizzati (Figg. 3.12 e 3.13), come atteso dalla letteratura (Zheng et al., 2021), si verifica una netta riduzione delle SMPs presenti procedendo dalla bottiglia di Niskin, alla rete Plankton, per arrivare alla rete Manta. Aumentando il *cutoff* della rete, aumentano le particelle campionate e nel campione prelevato con la bottiglia di Niskin si osserva l'abbondanza maggiore, poiché sono campionate particelle indistintamente rispetto alle loro dimensioni e soprattutto sono raccolte particelle di dimensioni  $< 50 \mu\text{m}$ , che sono più abbondanti ma completamente trascurate. Quindi, è chiaro che bisogna decidere la modalità di campionamento in funzione dell'obiettivo dello studio, però per avere una stima più ampia e rappresentativa possibile di quanto è presente in ambiente, la scelta della bottiglia di Niskin è la più adatta. La graduale riduzione è verificata in entrambi i siti di campionamento. Lo stesso andamento si ritrova nel caso degli APFs (Fig. 3.14 e 3.15).



**Figura 3.12** Abbondanza (SMPs m<sup>-3</sup>) e distribuzione polimerica delle SMPs nei campioni d'acqua marina nel sito di Cagliari. Si riportano le abbondanze e gli intervalli fiduciali (in accordo alla distribuzione di Poisson). Rete Manta 54 ± 7 SMPs m<sup>-3</sup>; Rete Plankton 2249 ± 47 SMPs m<sup>-3</sup>; Bottiglia di Niskin 1307 ± 36 SMPs L<sup>-1</sup>.

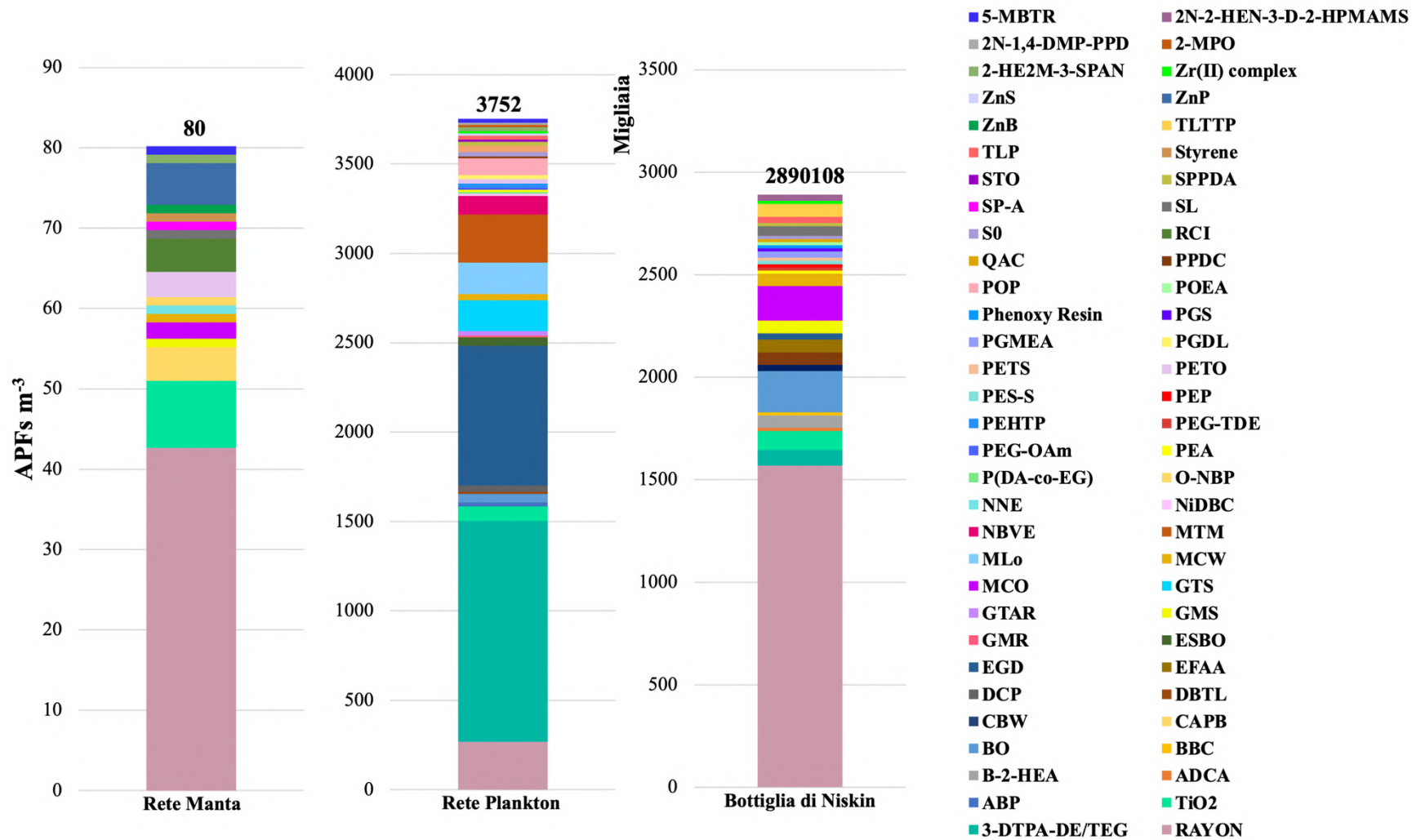


**Figura 3.13** Abbondanza (SMPs m<sup>-3</sup>) e distribuzione polimerica delle SMPs nei campioni d'acqua marina nel sito di Napoli. Si riportano le abbondanze e gli intervalli fiduciali (in accordo alla distribuzione di Poisson). Rete Manta 227 ± 15 SMPs m<sup>-3</sup>; Rete Plankton 1072 ± 33 SMPs m<sup>-3</sup>; Bottiglia di Niskin 1291 ± 36 SMPs L<sup>-1</sup>.

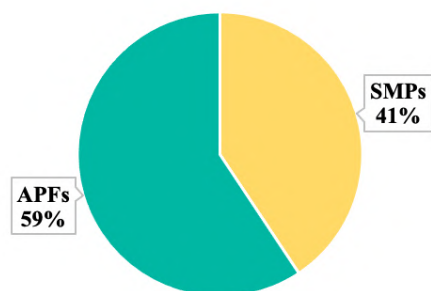


**Figura 3.14** Abbondanza (APFs m<sup>-3</sup>) e distribuzione polimerica degli APFs e altre componenti del microlitter nei campioni d'acqua marina nel sito di Cagliari. Si riportano le abbondanze e gli intervalli fiduciali (in accordo alla distribuzione di Poisson). Rete Manta 179 ± 13 APFs m<sup>-3</sup>; Rete Plankton 1795 ± 42 APFs m<sup>-3</sup>; Bottiglia di Niskin 1906 ± 44 APFs L<sup>-1</sup>.

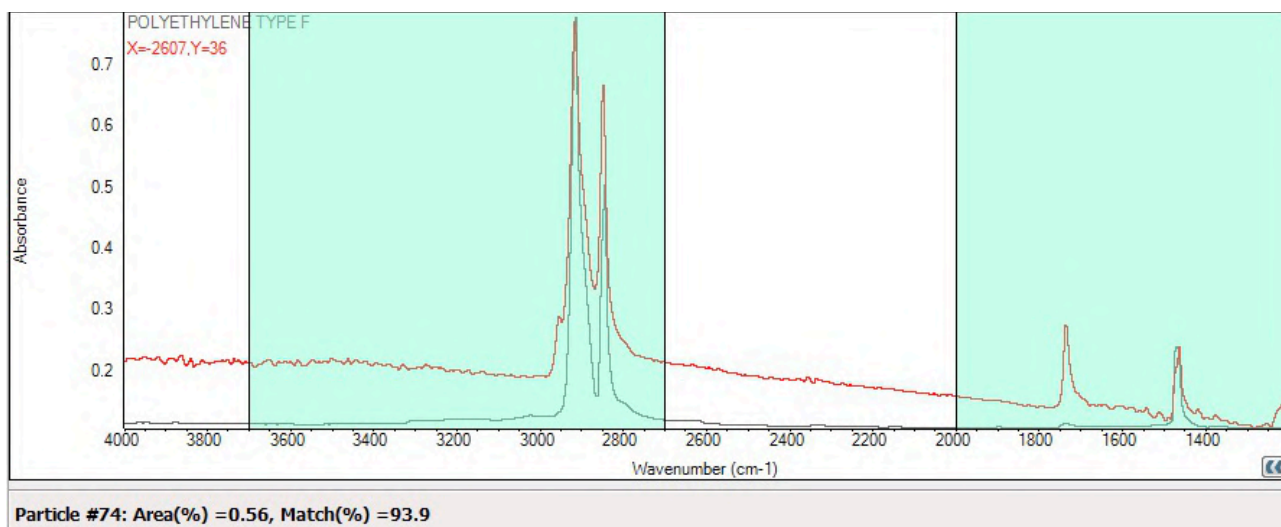




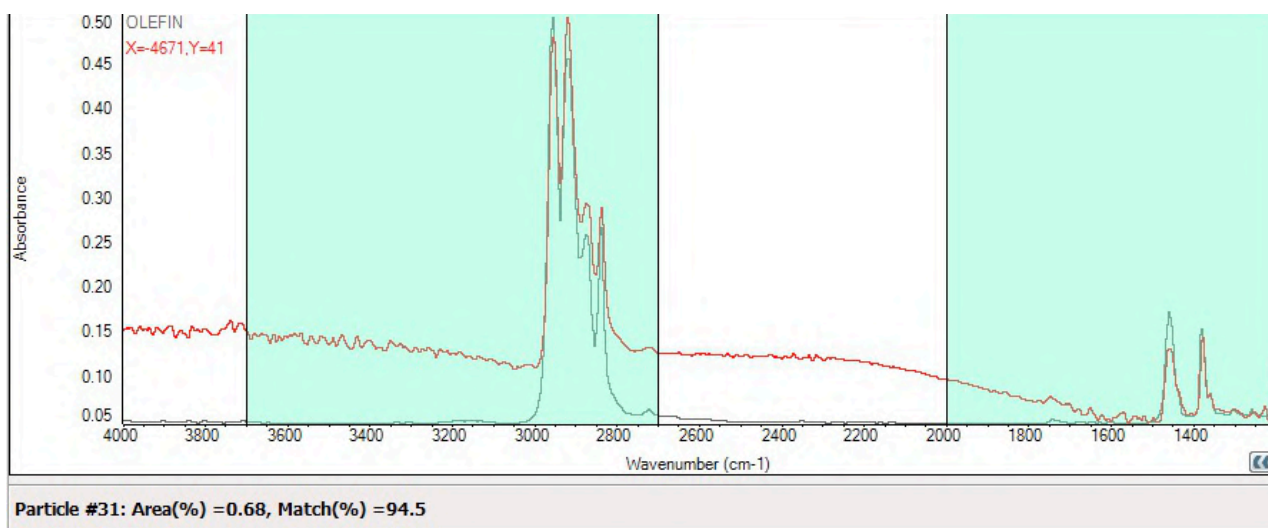
**Figura 3.15** Abbondanza (APFs m<sup>-3</sup>) e distribuzione polimerica degli APFs e altre componenti del microlitter nei campioni d'acqua marina nel sito di Napoli. Si riportano le abbondanze e gli intervalli fiduciali (in accordo alla distribuzione di Poisson). Rete Manta 80 ± 9 APFs m<sup>-3</sup>; Rete Plankton 3752 ± 61 APFs m<sup>-3</sup>; Bottiglia di Niskin 2890 ± 54 APFs L<sup>-1</sup>.



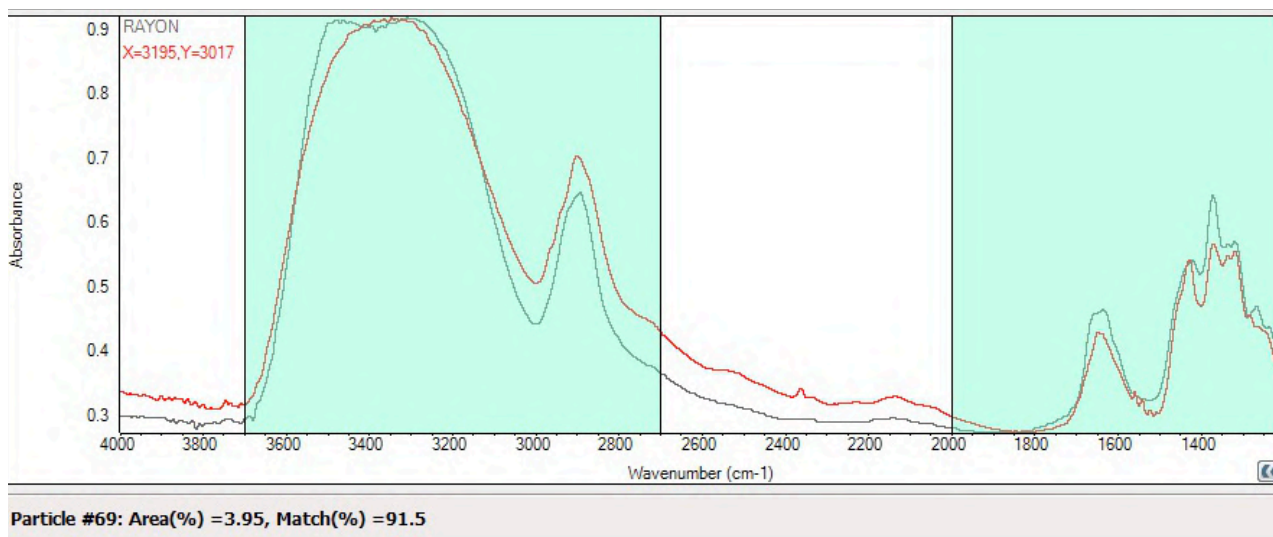
**Figura 3.16** Confronto tra le abbondanze di SMPs e APFs per il campione di Cagliari raccolto con la bottiglia di Niskin.



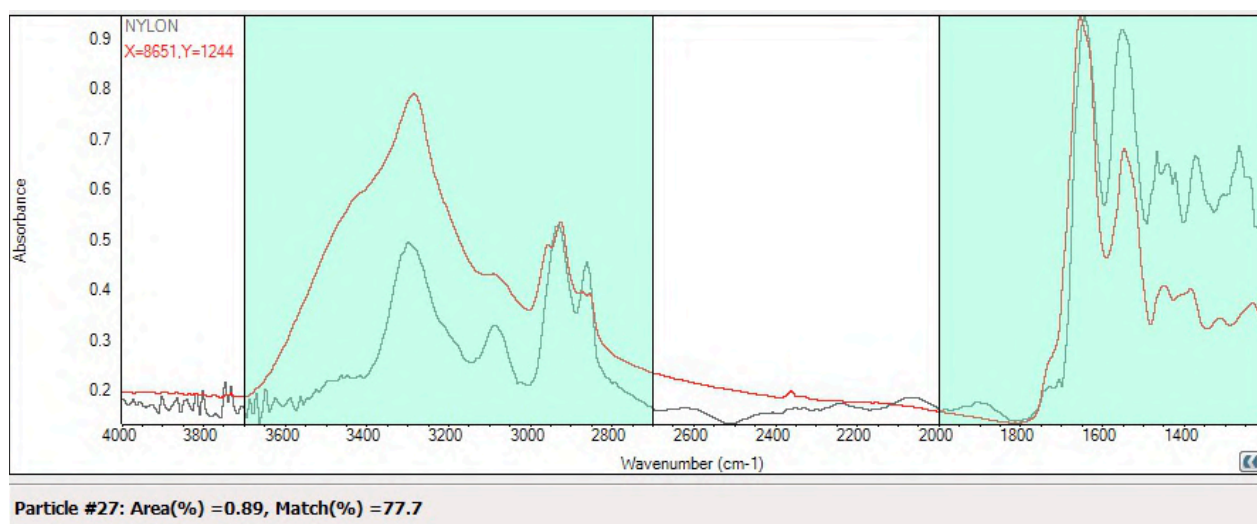
**Figura 3.17** Spettro FT-IR relativo al PE identificato nel campione di Napoli raccolto con bottiglia di Niskin al 94%.



**Figura 3.18** Spettro FT-IR relativo alla olefina (*olefin fiber*) identificata nel campione di Napoli raccolto con bottiglia di Niskin al 95%.



**Figura 3.19** Spettro FT-IR relativo al rayon identificato nel campione di Napoli raccolto con rete Plankton al 91%.



**Figura 3.20** Spettro FT-IR relativo alla PA identificata nel campione di Napoli raccolto rete Manta al 78%.

### 3.2.2. Intercalibrazione via PYR-GC/MS

Come descritto in precedenza nel paragrafo 3.1.2, la PYR-GC/MS ha permesso di confermare l'identificazione effettuata al Micro-FTIR.

Per il sito di Cagliari è stato analizzato il campione raccolto con bottiglia di Niskin, mentre per il campione di Napoli sono stati analizzati tutti i campioni, in quanto tutti mostravano un'abbondanza elevata di PE.

Come nel caso dell'aerosol urbano, il filtro è stato ridotto in piccoli frammenti con l'aiuto di una pinzetta, che sono poi stati inseriti in un tubo di quarzo racchiuso da due filtri anch'essi di quarzo.

Le impostazioni utilizzate nel PYR-GC/MS sono state indicate in precedenza, nel paragrafo 2.3.3 PYR-GC/MS.

Per quanto riguarda il campione di Cagliari, sono state condotte due prove, in quanto con la prima prova, in cui sono stati inseriti 0.5 mg, l'analisi del cromatogramma ottenuto è risultata di difficile comprensione. Nella seconda prova sono quindi stati inseriti 0.8 mg. Questo ha effettivamente

permesso una più facile analisi, in quanto i picchi del cromatogramma ottenuto sono risultati più facilmente visibili e distinguibili dal rumore di fondo.

Per quanto riguarda il campione di Napoli raccolto con bottiglia di Niskin, è stata eseguita una prova inserendo 0.7 mg di campione. Per il campione relativo alla rete Plankton è stata condotta una prova, inserendo 1.2 mg di campione, mentre per il campione raccolto con rete Manta sono state condotte due prove, inserendo rispettivamente 1.4 mg e 1.5 mg di campione.

Si riporta di seguito una tabella relativa ai composti identificati nei vari campioni posti in esame (Tabella 3.6).

	Polimero	Prodotto di pirolisi	1° prova	2° prova
	<b>Cagliari – Bottiglia di Niskin</b>	PE	1-Ottene	90%
1-Nonene			94%	90%
1-Decene			94%	90%
1-Undecene			70%	91%
1-Dodecene			83%	96%
1-Tridecene			Presente	98%
1-Tetradecene			Presente	98%
1-Pentadecene			Presente	98%
1-Esadecene			Presente	95%
1-Eptadecene			Presente	93%
1-Ottadecene		Presente	91%	
PET	Vinil benzoato	Presente	-	
<b>Napoli – Bottiglia di Niskin</b>	PE	1-Ottene	91%	
		1-Nonene	94%	
		1-Decene	93%	
		1-Undecene	91%	
		1-Dodecene	96%	
		1-Tridecene	99%	
		1-Tetradecene	98%	
		1-Pentadecene	91%	
		1-Esadecene	44%	
		1-Eptadecene	Presente	
		1-Ottadecene	Presente	
	PTFE	Tetrafluoroetilene	Presente	
<b>Napoli – Rete da Plankton</b>	PE	1-Ottene	74%	
		1-Nonene	95%	
		1-Decene	93%	

		1-Undecene	90%	
		1-Dodecene	96%	
		1-Tridecene	99%	
		1-Tetradecene	98%	
		1-Pentadecene	99%	
		1-Esadecene	96%	
		1-Eptadecene	99%	
		1-Ottadecene	96%	
	NR/IR	Limonene	35%	
<b>Napoli – Rete Manta</b>				
	<b>Polimero</b>	<b>Prodotto di pirolisi</b>	<b>1° prova</b>	<b>2° prova</b>
	PE	1-Ottene	87%	87%
		1-Nonene	95%	95%
		1-Decene	93%	93%
		1-Undecene	70%	81%
		1-Dodecene	96%	96%
		1-Tridecene	99%	99%
		1-Tetradecene	97%	97%
		1-Pentadecene	99%	98%
		1-Esadecene	Presente	95%
		1-Eptadecene	99%	99%
		1-Ottadecene	93%	95%
	PTFE	Tetrafluoroetilene	-	Presente

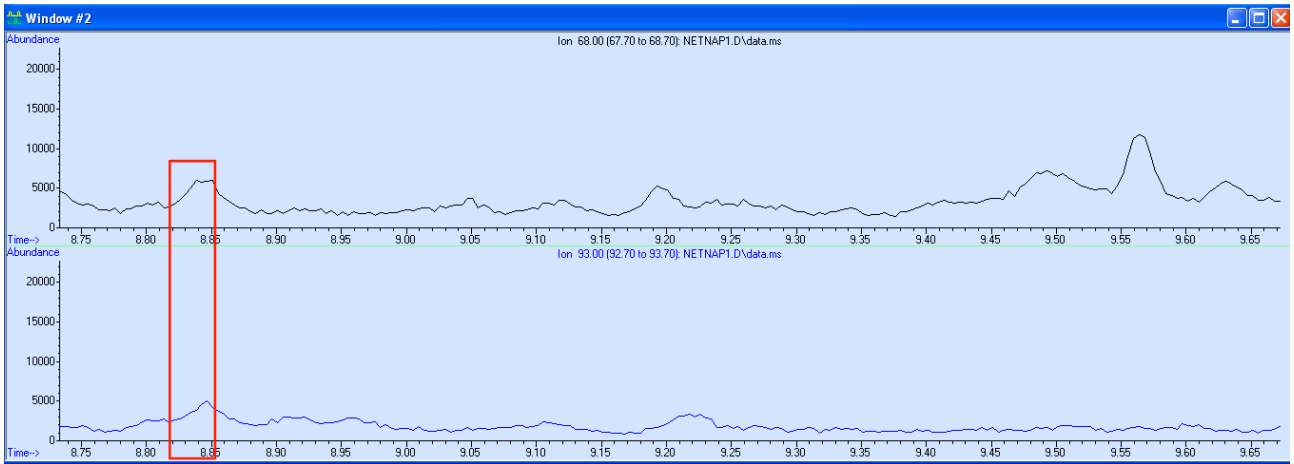
**Tabella 3.6** Polimeri identificati mediante PYR-GC/MS per i campioni d’acqua marina di Cagliari e Napoli considerati. “Presente” indica la presenza del pirolizzato, visibile dal picco e identificato mediante confronto con lo standard (tempo di ritenzione e masse caratteristiche), ma non riconosciuto dalla libreria NIST.

Come nel caso dell’aerosol urbano (paragrafo 3.1.2) alcuni polimeri non sono stati identificati mediante riconoscimento con la libreria NIST, ma per identificazione dei picchi caratteristici dei pirolizzati nel TIC. È il caso del PTFE, il cui pirolizzato, il tetrafluoroetilene, è stato riconosciuto nei siti di Napoli raccolti con bottiglia di Niskin (Fig. 3.23) e rete Manta (Fig. A.18). Il polimero era stato precedentemente identificato anche con Micro-FTIR nel campione raccolto con bottiglia di Niskin. Nel campione relativo alla rete Manta esso potrebbe avere dimensioni inferiori alla dimensione minima campionata o dimensioni sub-micrometriche.

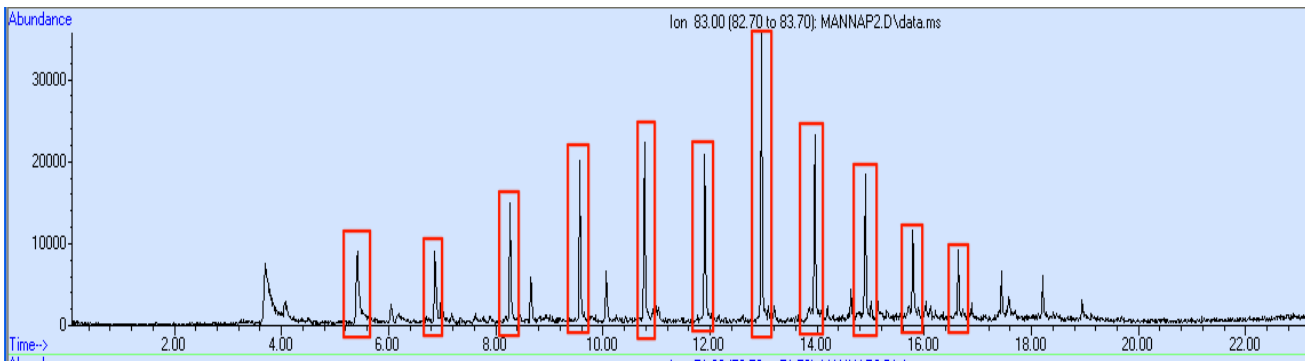
In tutti i campioni è stato identificato il PE, per via della presenza dei suoi pirolizzati con match % di riconoscimento, nella gran parte dei casi, superiori al 90% (Fig. 3.22).

Nel campione di Cagliari è stato riconosciuto del PET (Fig. 3.24), non identificato mediante Micro-FTIR. Poiché il Micro-FTIR ha un LOD dimensionale intorno ai 5 µm, il PET riconosciuto con questa tecnica potrebbe avere dimensioni sub-micrometriche.

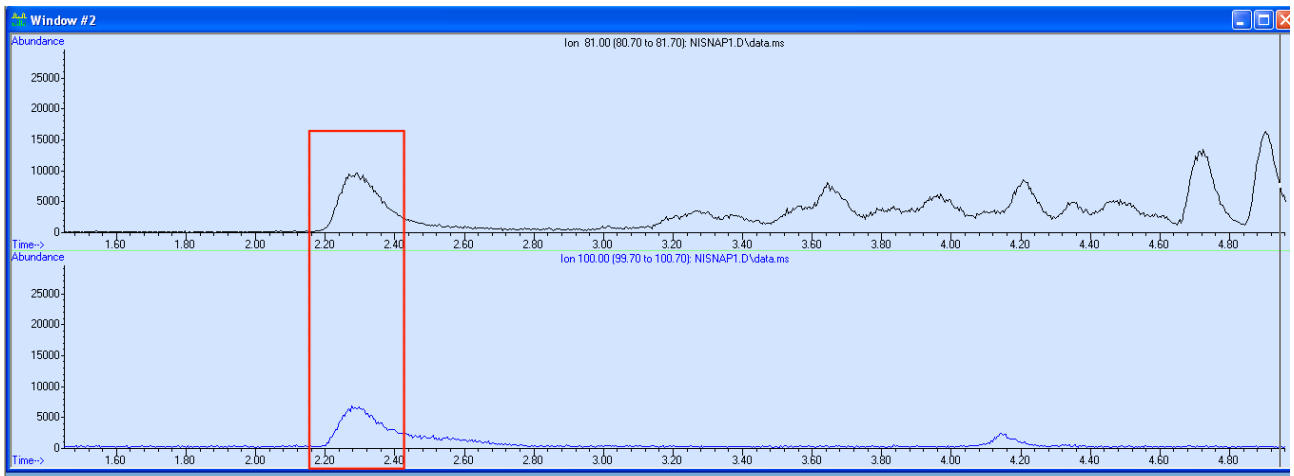
Nel campione raccolto con rete da Plankton sono stati riconosciuti il limonene (Fig. 3.21) e l’isoprene, traccianti del poliisoprene. Il polimero non è stato identificato via Micro-FTIR, probabilmente per le dimensioni sub-micrometriche che le particelle potrebbero avere.



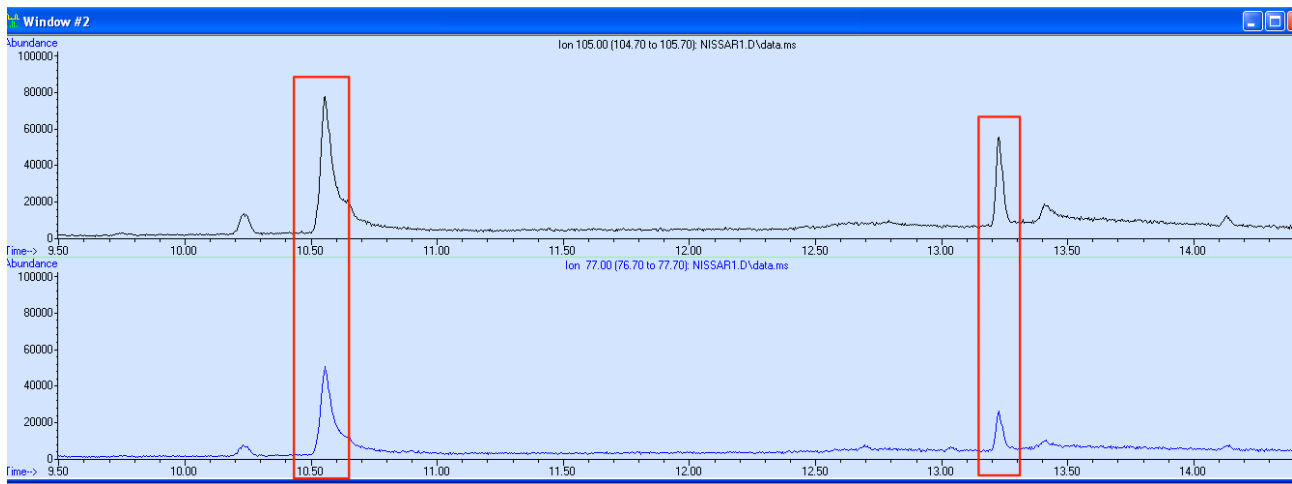
**Figura 3.21** Picco relativo al limonene, prodotto di pirolisi delle gomme NR e IR, identificato nel campione d'acqua marina nel sito di Napoli raccolto con rete Plankton ai rapporti m/z 68 e 93.



**Figura 3.22** Serie di alcheni terminali con catena carboniosa compresa tra 8 e 18 atomi di carbonio, prodotti di pirolisi del PE identificato nel campione d'acqua marina nel sito di Napoli raccolto con rete Manta al rapporto m/z 83.



**Figura 3.23** Picco relativo al tetrafluoroetilene, prodotto di pirolisi del PTFE, identificato nel campione d'acqua marina nel sito di Napoli raccolto con bottiglia di Niskin ai rapporti m/z 81 e 100.



**Figura 3.24** Picco relativo al vinyl benzoato (a sinistra) e dell'acido benzoico (a destra), prodotti di pirolisi del PET, identificato nel campione d'acqua marina nel sito di Cagliari raccolto con bottiglia di Niskin ai rapporti m/z 105 e 77.





### 3.3. SMPs e APFs in *Procambarus clarkii*

#### 3.3.1. Analisi quantitativa e qualitativa via Micro-FTIR di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter presenti negli individui di *Procambarus clarkii*

Il metodo utilizzato per l'analisi di SMPs e APFs è stato messo a punto in precedenza (Corami et al., 2020b) ed è stato ottimizzato per l'analisi dei differenti tessuti di *Procambarus clarkii*, gambero di fiume della Louisiana. Gli organismi campionati sono stati suddivisi in due pool (quattro organismi ciascuno) e per ciascun pool sono stati analizzati l'intestino, lo stomaco, diviso in una regione cardiaca anteriore che comprende anche l'apparato gastrico trituratore (con i gastroliti) e una regione posteriore pilorica che porta poi all'intestino, e gli altri organi presenti nella testa e il muscolo presente nell'addome.

Attraverso il test esatto di Fisher, è stato verificato che le distribuzioni osservate nei campioni, inter-pool e intra-pool, avessero varianze diverse ( $\alpha = 0.1$ ). Poiché le varianze sono risultate diverse, il test non parametrico di Kruskal-Wallis ha confermato che le differenze osservate tra i vari campioni sono statisticamente significative ( $p < 0.05$ ).

L'analisi mediante Micro-FTIR, come descritto nel paragrafo 3.1.1, è stata svolta in trasmittanza (risoluzione spaziale 100  $\mu\text{m}$ , aperture 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$ , range spettrale 4000 – 1200  $\text{cm}^{-1}$ , dai 16 ai 64 co-scans), utilizzando la modalità WIZARDS di Omnic™ Picta™. Il riconoscimento degli spettri tramite questa modalità è considerato ottimale, quando lo spettro in esame è riconosciuto con un match percentuale di riconoscimento (match %) compreso tra il 65% e il 75%. Con il metodo di estrazione e purificazione è stato possibile ottenere un riconoscimento con match % > 80%.

Anche in questo caso, la purificazione ha permesso di eliminare ogni interferente dall'analisi spettrale, riconoscendo particelle superiori ai 5  $\mu\text{m}$ .

I campioni sono stati posti in un bagno termostato a 30°C per 3 ore e successivamente in agitazione a temperatura ambiente per 72 ore. Per la filtrazione, sono state testate diverse diluizioni con acqua ultra-pura, data la quantità di materiale presente. La migliore combinazione è stata una diluizione 1:7 per la testa, 1:4 per l'intestino e 1:10 per il muscolo.

Sono stati analizzati bianchi reagente e procedurali, in cui non sono state identificate particelle di plastica o di altra natura.

Nella testa l'abbondanza è di  $2493 \pm 50$  SMPs  $\text{g}^{-1}$ , con lunghezza media 64  $\mu\text{m}$  e larghezza media 29  $\mu\text{m}$ .

I polimeri più frequenti sono: PA (84%), PARA (4%), EVA (3%), ma sono presenti PEAA-Zn, PPA, aramide. In minor quantità sono presenti invece PAA, EPDM, polimeri fluorurati e PO. Tra i polimeri fluorurati, nello specifico, ci sono PFA e PVDF.

Per quanto riguarda gli APFs l'abbondanza è di  $833 \pm 29$  APFs  $\text{g}^{-1}$ , di lunghezza media 66  $\mu\text{m}$  e larghezza media 30  $\mu\text{m}$ .

Gli APFs più frequenti sono NBVE (20%), rayon (15%) e ZnP (12%).

Nell'intestino l'abbondanza è di  $10090 \pm 100$  SMPs  $\text{g}^{-1}$ , con lunghezza media 56  $\mu\text{m}$  e larghezza media 29  $\mu\text{m}$ .

I polimeri più frequenti sono PA (73%) e PARA (11%). Sono presenti anche PPA, aramide, PEAA-Zn, EVA e polimeri acrilici, nello specifico PAA.

Riguardo gli APFs l'abbondanza è di  $5869 \pm 77$  APFs  $g^{-1}$ , di lunghezza media  $77 \mu m$  e larghezza media  $40 \mu m$ .

Tra gli APFs sono presenti MgOH (26%), ZnP (11%), CAPB (11%), rayon (11%) e DCP (9%).

Nel muscolo l'abbondanza è di  $1263 \pm 36$  SMPs  $g^{-1}$ , di lunghezza media  $60 \mu m$  e larghezza media  $24 \mu m$ .

I polimeri più frequenti sono PA (62%), PARA (29%), PPA (4%), ma sono presenti anche aramide e i polimeri acrilici, nello specifico XT<sup>®</sup> polymer 375.

Per quanto riguarda gli APFs l'abbondanza è di  $348 \pm 19$  APFs  $g^{-1}$ , di lunghezza media  $67 \mu m$  e larghezza media  $32 \mu m$ .

Gli APFs prevalenti sono 3-DMOP-N-HMP (45%), MgOH (21%) e rayon (8%).

Le dimensioni medie delle particelle presenti in ciascun campione sono riportate in appendice (Tabella A.7)

Nelle Tabelle 3.7 e 3.8 sono riportati SMPs, APFs e altre componenti del microlitter individuate in ciascun campione.

Confrontando l'*aspect ratio* delle particelle nei tre tessuti sono più frequenti le particelle di forma ellissoidale ( $1 < AR < 2$ ) in tutte le parti degli organi considerati, seguite da forma cilindrica e sferica in egual misura per le SMPs e gli APFs.

La distribuzione dei polimeri, in termini di abbondanza (Fig. 3.26), è diversa tra un tessuto e l'altro e la differenza, mediante test di Kruscall-Wallis, è statisticamente significativa ( $p < 0.05$ ).

Il tessuto con l'abbondanza più elevata è l'intestino, per SMPs e APFs, poiché sono presenti tutte le particelle che gli individui hanno ingerito e digerito. L'abbondanza decresce di circa cinque volte nello stomaco e negli altri organi della testa.

L'abbondanza del muscolo è il 50% di quanto osservato negli organi della testa. La presenza nel muscolo potrebbe essere legata a un possibile traslocamento delle particelle dall'intestino o dallo stomaco.

L'abbondanza è più elevata rispetto a quanto presente in letteratura, probabilmente in relazione al sito di campionamento che potrebbe essere stato più inquinato. Le dimensioni, variabili in funzione al tessuto considerato, sono in accordo con la letteratura (Zhang et al., 2021).

Confrontando le dimensioni medie delle particelle presenti in ogni tessuto, ci potrebbe essere una correlazione con il percorso che queste compiono nell'individuo. Il gambero di fiume della Louisiana è un predatore vorace, in grado di ingerire particelle di dimensioni di 1-2 mm al massimo. Durante la dissezione, nel cefalotorace, tra le appendici toracici è stata trovata una grande microplastica (Fig. 3.25), avente lunghezza di 4 mm e larghezza di 3 mm, con una consistenza elastica e di colore azzurro, che potrebbe essere stata scambiata come cibo ed è stata identificata poi mediante PYR-GC/MS. Inoltre, via Micro-FTIR, sono state identificate anche fibre di poliammide che hanno raggiunto lunghezze comprese tra  $600 \mu m$  e 2 mm. Queste microplastiche possono essere triturate nell'apparato gastrico trituratore e, attraversando la porzione pilorica, possono giungere all'intestino in dimensioni  $< 100 \mu m$ . Dall'intestino le particelle possono essere escrete, accumulate oppure traslocate al muscolo.



**Figura 3.25** Microplastica grande di lunghezza 4 mm e larghezza 3 mm, identificata tra le appendici toraciche di un individuo di *Procambarus clarkii*.

Per quanto riguarda la distribuzione, in tutti i tessuti prevale PA, seguita da PARA, PPA e aramide. PA e PARA, sono molto versatili e vengono impiegate in molteplici settori, tra cui anche nell'intelaiatura degli pneumatici.

Anche PPA e aramide, trovano impiego nel settore automobilistico; la PPA nella produzione di componenti che devono resistere a sostanze chimiche aggressive o ad alte temperature, così come l'aramide, utilizzata anche nella produzione pneumatici. Seppure in quantità minore, sono stati identificati altri polimeri tipicamente impiegati nella produzione di pneumatici, quali EPDM e NBR. Questo potrebbe essere connesso al sito di campionamento, dove l'usura degli pneumatici è la fonte principale di MPs nell'ambiente, che con il dilavamento del manto stradale giungono poi nell'impianto di raccolta di *stormwater*. Qui entrerebbero in contatto con gli organismi che vi crescono e di cui si nutrono (Kashani, 2009).

Nella testa sono presenti, PEAA-Zn che può essere utilizzato nei coating antifouling e anche come agente disperdente, garantisce cioè che gli additivi specifici siano ben dispersi nel polimero, ed EVA, che trova impiego come schiuma nelle soles delle scarpe e dei sandali, nelle attrezzature sportive, nelle componenti di automobili (Reye-Labarta et al., 2012), ma viene anche miscelato al bitume che viene poi utilizzato come asfalto, in particolare nelle autostrade, per migliorare le proprietà di adesione alla superficie, la resistenza all'acqua, al calore, al ghiaccio e allo sforzo (Ivanova et al., 2020). EVA potrebbe derivare da una possibile degradazione del manto autostradale. Osservando la distribuzione degli APFs (Fig. 3.27) si osserva una variabilità in termini di tipologia, che si differenzia anche in base al tessuto considerato.

In tutti i tessuti ricorrono rayon, NBVE, ZnP. Nell'intestino e nel muscolo è frequente MgOH, utilizzato come filler ignifugo e come ritardante di fiamma nei materiali plastici, quali PA, PES e PVC, e nelle vernici, ma anche come vulcanizzante negli elastomeri, tra cui gli pneumatici, e come addensante nelle gomme di neoprene (Hao et al., 2013; Rothon et al., 1996).

Il rayon ha molte applicazioni, nel settore tessile, nella produzione di sigarette e anche nel settore industriale, tra cui nella produzione degli pneumatici. ZnP è un agente inibitore della corrosione utilizzato anche nelle vernici, così come NBVE, impiegato anche come plastificante. Sono presenti

poi anche additivi come 2-HE2M-3-OAPAP e 3-DMOP-N-HMP, utilizzati come agenti antistatici e ritardanti di fiamma.

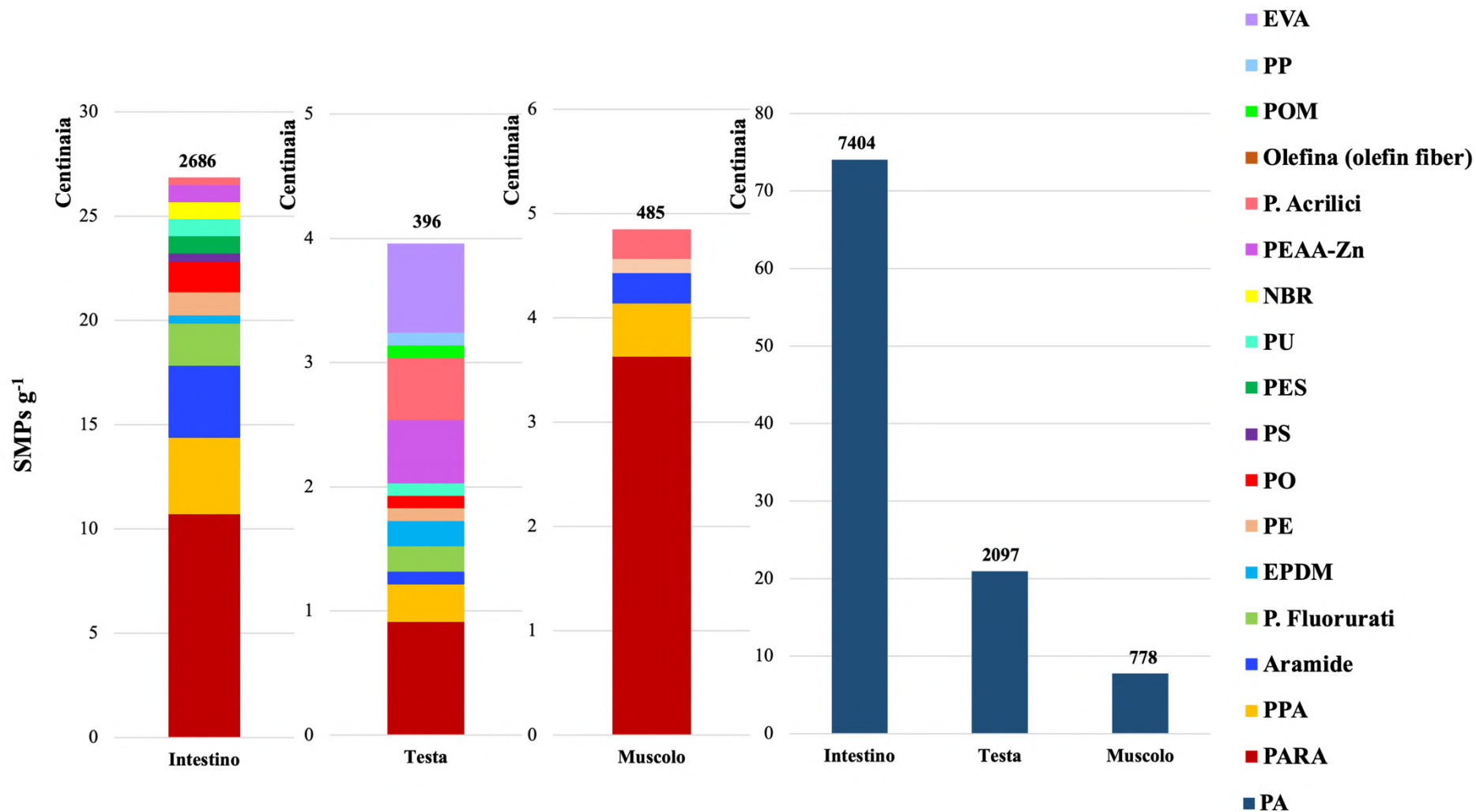
La presenza di questi composti e di altre sostanze quali ad esempio DCP, potrebbe essere correlata ai polimeri precedentemente individuati, e la causa potrebbe essere la degradazione del manto autostradale e degli pneumatici dei veicoli, funzionale quindi al sito di campionamento.

In tutti i campioni per quanto riguarda le concentrazioni in peso (Fig. A.21) prevale PA per via dell'abbondanza elevata. Nella testa sono frequenti anche i polimeri fluorurati, per via dell'elevata densità che possiedono e che contribuisce ad aumentarne la concentrazione in peso, ma anche PEAA-Zn, presente in dimensioni maggiori rispetto alle dimensioni medie, che aumenta il peso del polimero.

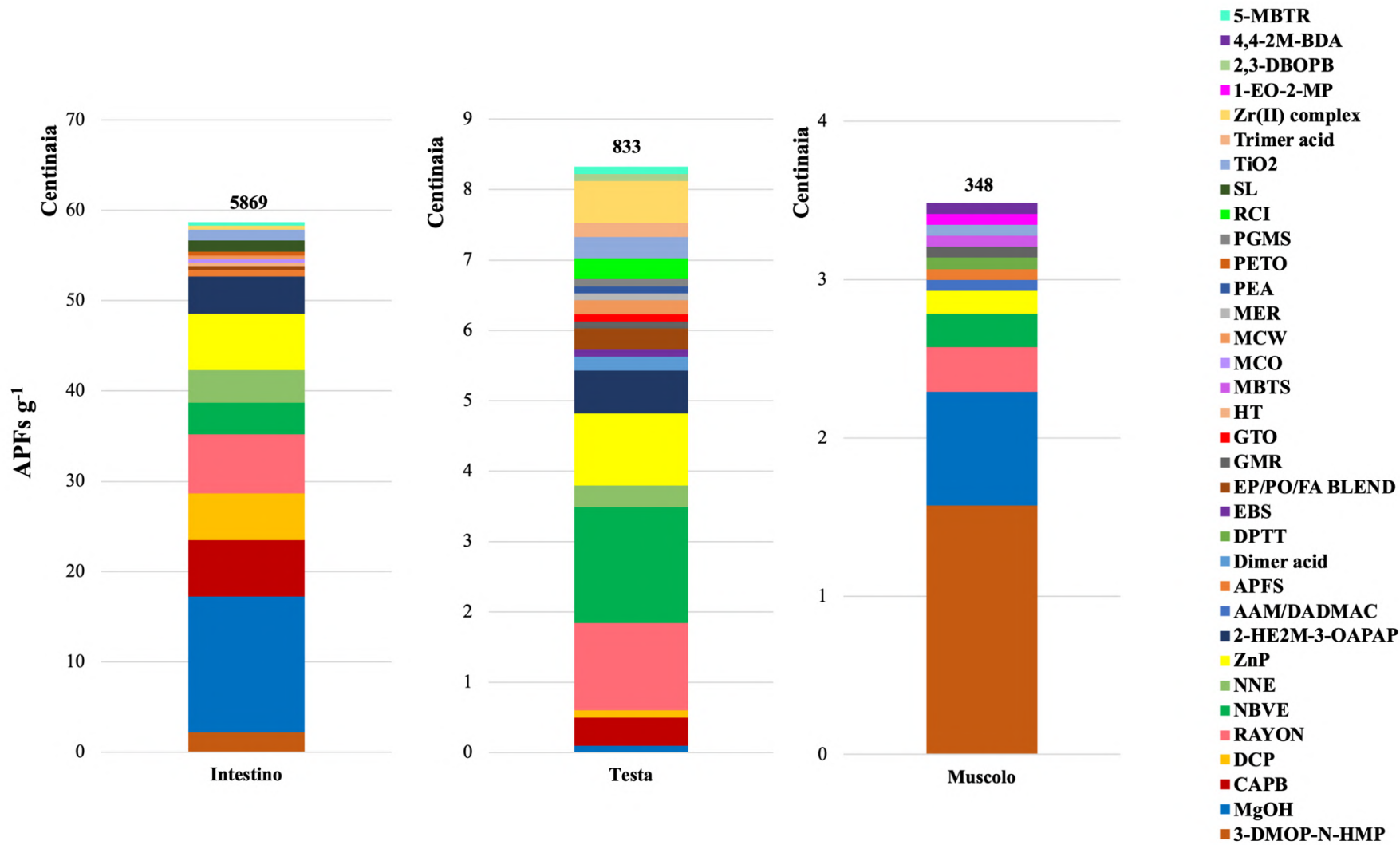
Nell'intestino spiccano PU e PO, poiché le dimensioni delle particelle sono superiori alle dimensioni medie complessive. Il campione con la concentrazione in peso maggiore di SMPs (Fig. A.21) è l'intestino ( $94.7 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

Anche nel caso degli APFs (Fig. A22) la concentrazione in peso maggiore è relativa all'intestino ( $1919.7 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Si nota un'abbondanza di ZnP nella testa e nell'intestino, legata all'elevata densità che esso possiede. Il rayon è abbondante nei campioni e le sue particelle hanno dimensioni elevate, talvolta anche  $> 100 \mu\text{m}$ ; questo contribuisce ad aumentarne il peso. Nel muscolo prevale ancora 3-DMOP, per via dell'abbondanza elevata.

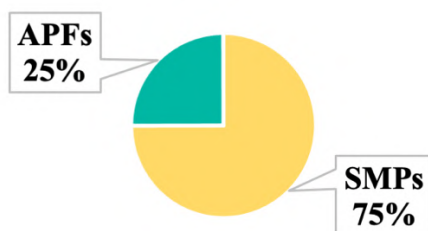
Negli individui di *Procambarus clarkii* si verifica una prevalenza di SMPs rispetto a APFs (Fig. 3.28).



**Figura 3.26** Abbondanza (SMPs g<sup>-1</sup>) e distribuzione polimerica delle SMPs nei campioni di *Procambarus clarkii*. Si riportano le abbondanze e gli intervalli fiduciali (in accordo alla distribuzione di Poisson). Intestino 10090 ± 100 SMPs g<sup>-1</sup>; Testa 2493 ± 50 SMPs g<sup>-1</sup>; Muscolo 1263 ± 36 SMPs g<sup>-1</sup>.



**Figura 3.27** Abbondanza (APFs g<sup>-1</sup>) e distribuzione polimerica degli APFs e altre componenti del microlitter nei campioni di *Procambarus clarkii*. Si riportano le abbondanze e gli intervalli fiduciali (in accordo alla distribuzione di Poisson). Intestino 5869 ± 77 APFs g<sup>-1</sup>; Testa 833 ± 29 APFs g<sup>-1</sup>; Muscolo 348 ± 19 APFs g<sup>-1</sup>.



**Figura 3.28** Confronto tra le abbondanze di SMPs e APFs per il campione testa di *Procambarus clarkii*.

<b>Intestino</b>	<b>Testa</b>	<b>Muscolo</b>
Poliammide – PA	Poliammide – PA	Poliammide – PA
Poliarilammide – PARA	Poliarilammide – PARA	Poliarilammide – PARA
Poliftalammide – PPA	Poliftalammide – PPA	Poliftalammide – PPA
Politetrafluoroetilene – PTFE *	Tetrafluoroetilene perfluoro	Aramide
Fluorocarbon – ECTFE *	alcossi vinil etere – PFA *	Polietilene – PE
Triclorofluoroetano – PTFE BLEND *	Polivinilidenfluoruro – PVDF *	XT <sup>®</sup> polymer 375 §
Etilene propilene diene – EPDM	Etilene propilene diene – EPDM	Acido poliacrilico – PAA §
Polietilene – PE	Polietilene – PE	
Aramide	Poliiolefina – PO	
Poliiolefina – PO	Poliuretano – PU	
Polistirene – PS	Copolimero di etilene-acido	
Poliestere – PES	acrilico con sale di zinco – PEAA-	
Poliuretano – PU	Zn	
Copolimero di acrilonitrile-butadiene –	XT <sup>®</sup> polymer 375 §	
NBR	Modacrilico §	
Copolimero di etilene-acido acrilico	Poliossimetilene – POM	
con sale di zinco – PEAA-Zn	Polipropilene – PP	
Modacrilico §	Etil vinil acetato – EVA	

**Tabella 3.7** Polimeri e relativi acronimi identificati in ciascun campione di *Procambarus clarkii*, mediante spettroscopia Micro-FTIR. \* = polimeri fluorurati; § = polimeri acrilici.

<b>Intestino</b>	<b>Testa</b>	<b>Muscolo</b>
Ammina perfluoroalchil solfonata –	Cocamidopropil betaina – CAPB	Copolimero di acrilamide-
APFS	Varox <sup>®</sup> DCP-40C – DCP	dialildimetilammonio cloruro –
Cocamidopropil betaina – CAPB	Dimer acid	AAM/DADMAC
Varox <sup>®</sup> DCP-40C – DCP	EBS wax – EBS	Ammina perfluoroalchil solfonata –
Estere fosfato, poliolefina, acidi	Estere fosfato, poliolefina, acidi	APFS
grassi – EP/PO/FA BLEND	grassi – EP/PO/FA BLEND	Dipentametilene tiurame esasolfuro
Armid <sup>®</sup> HT – HT	Gliceril monoricinoleato – GMR	– DPTT
Maleato di olio di ricino – MCO	Gliceril trioleato – GTO	Gliceril monoricinoleato – GMR
Cera microcristallina – MCW	Cera microcristallina – MCW	2-(1,3-benzotiazol-2-disulfanil) -
Idrossido di magnesio – MgOH	Methyl ester of rosin – MER	1,3-benzotiazolo – MBTS

<p>Butil vinil etere – NBVE N-2-etossifenil-N-2-etilfenilen etendiammina – NNE Pentaeritritol tetraoleato – PETO Rayon Sorbitan laurato – SL WB<sup>®</sup>-5, WB<sup>®</sup>-7 – TiO<sub>2</sub> Zinco fosfato – ZnP WB<sup>®</sup>-10 – Zr(II) complex 2-idrossietil-dimetil-[3- (ottadecanilamino)propilazanio diidrogeno fosfato – 2-HE2M-3- OAPAP 3-dimetossifosforil-N- idrossimetilpropanammide – 3- DMOP-N-HMP Retrocure<sup>®</sup> G – 5-MBTR</p>	<p>Idrossido di magnesio – MgOH Butil vinil etere – NBVE N-2-etossifenil-N-2-etilfenilen etendiammina – NNE Paraplex<sup>®</sup> G-41 – PEA Propilen glicole monostearato – PGMS Rayon Acido ricinoleico – RCI WB<sup>®</sup>-5, WB<sup>®</sup>-7 – TiO<sub>2</sub> Trimer acid Zinco fosfato – ZnP WB<sup>®</sup>-10 – Zr(II) complex Tributirato di glicerina – 2,3- DBOPB 2-idrossietil-dimetil-[3- (ottadecanilamino)propilazanio diidrogeno fosfato – 2-HE2M-3- OAPAP Retrocure<sup>®</sup> G – 5-MBTR</p>	<p>Idrossido di magnesio – MgOH Butil vinil etere – NBVE Rayon WB<sup>®</sup>-5, WB<sup>®</sup>-7 – TiO<sub>2</sub> Zinco fosfato – ZnP Isobutil vinil etere – 1-EO-2-MP 3-dimetossifosforil-N- idrossimetilpropanammide – 3- DMOP-N-HMP 4,4'-dimetilbenzofenone – 4,4-2M- BDA</p>
---	---	--

**Tabella 3.8** APFs e altri componenti del microlitter e relativi acronimi identificati in ciascun campione di *Procambarus clarkii*, mediante spettroscopia Micro-FTIR.

### 3.3.2. Intercalibrazione via PYR/GC-MS

Anche per i campioni di *Procambarus clarkii* è stata fatta una intercalibrazione tra le due tecniche di identificazione delle microplastiche. Così, i filtri relativi a testa, intestino e muscolo di uno dei due pool sono stati analizzati.

Per la testa e l'intestino sono state condotte due prove; per il muscolo, invece, ne sono state condotte tre.

Relativamente alla testa, sono stati inseriti 3.1 mg e 3.2 mg, rispettivamente per la prima e la seconda prova. Nell'intestino sono stati inseriti 2.1 mg per la prima prova e 2.8 mg per la seconda prova.

Per quanto riguarda il muscolo sono stati inseriti 3.8 mg, 3.4 mg e 4.9 mg rispettivamente per la prima, la seconda e la terza prova.

Si riporta di seguito una tabella relativa ai polimeri identificati in ciascun campione (Tabella 3.9).



Testa	Polimero	Prodotto di pirolisi	1° prova	2° prova	
	PE		1-Ottene	Presente	Presente
			1-Nonene	35%	35%
			1-Decene	Presente	Presente
			1-Undecene	11%	Presente
			1-Dodecene	43%	60%
			1-Tridecene	Presente	Presente
			1-Tetradecene	62%	Presente
			1-Pentadecene	25%	Presente
			1-Esadecene	Presente	Presente
			1-Eptadecene	Presente	25%
		1-Ottadecene	91%	64%	
	PA 6	Caprolattame	27%	Presente	
	BR SBR		1,3-Butadiene	9%	-
		4-Vinilcicloesene	Presente	Presente	
		3-Cicloesen-1-il benzene	-	-	
NR		2-Metil-1,3-butadiene	30	27	
IR		Limonene	35	11	
Intestino	Polimero	Prodotto di pirolisi	1° prova	2° prova	
	PA 6	Caprolattame	Presente	Presente	
	BR SBR		1,3-Butadiene	Presente	Presente
			4-Vinilcicloesene	46%	-
			3-Cicloesen-1-il benzene	-	-
	NR		2-Metil-1,3-butadiene	53%	-
	IR		Limonene	93%	-
	Kraton		4-Etenil-1,4-dimetilcicloesene	70%	-
Muscolo	Polimero	Prodotto di pirolisi	1° prova	2° prova	3° prova
	PA 6	Caprolattame	Presente	Presente	Presente

**Tabella 3.9** Polimeri identificati mediante PYR-GC/MS per i campioni di *Procambarus clarkii* considerati. “Presente” indica la presenza del pirolizzato, visibile dal picco e identificato mediante confronto con lo standard (tempo di ritenzione e masse caratteristiche), ma non riconosciuto dalla libreria NIST.

Come nel caso dell’aerosol urbano e dell’acqua marina, anche nei campioni di *Procambarus clarkii*, non tutti i polimeri sono stati identificati dalla libreria NIST. L’identificazione è però avvenuta in seguito al riconoscimento dei picchi caratteristici in diversi rapporti m/z nel cromatogramma ai tempi di ritenzione corrispondenti.

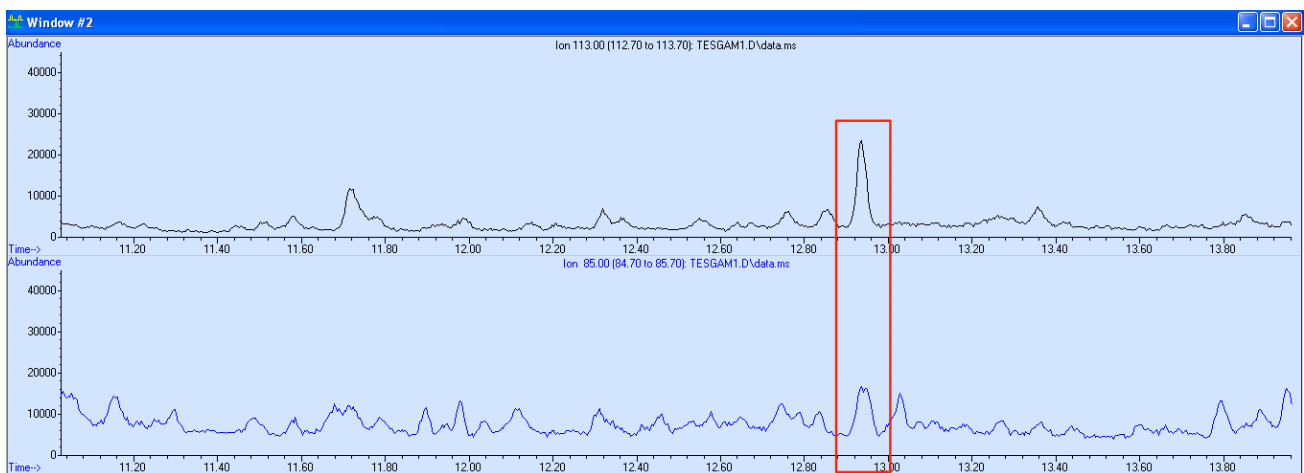
In tutti i campioni è stata identificata la poliammide 6, per via della presenza del picco relativo al caprolattame (Fig. 3.29), la quale era stata precedentemente riconosciuta mediante Micro-FTIR ed era presente con abbondanze elevate.

Nella testa è stato identificato il PE, non riconosciuto mediante Micro-FTIR. Poiché l'identificazione è avvenuta con match % bassi, e i picchi caratteristici non erano ben definiti, il polimero potrebbe avere avuto dimensioni sub-micrometriche.

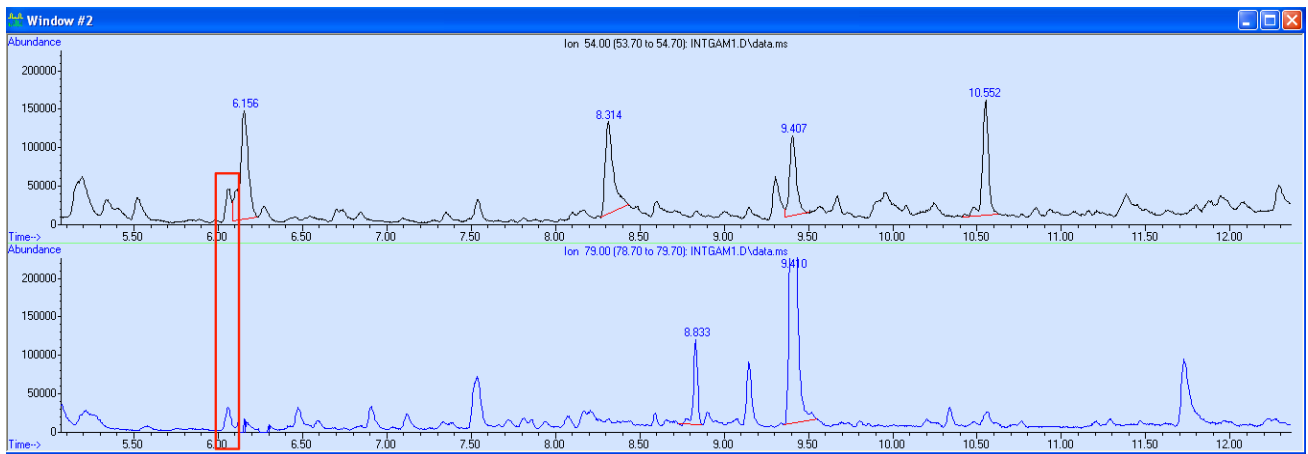
Nella testa, inoltre, è stato individuato il 4-vinilcicloesene e il 1,3-butadiene, prodotti di pirolisi di SBR e BR. Sono stati individuati anche il limonene (Fig. A.24), e il 2-metil-1,3-butadiene, pirolizzati sia della gomma naturale sia del poliisoprene. La presenza di entrambi i traccianti, il 4-vinilcicloesene e il limonene, permettono di confermare la presenza di pneumatici nel campione (Rauert et al., 2021; Unice et al., 2012).

Nell'intestino sono stati identificati i medesimi prodotti di pirolisi di SBR/BR e NR/IR (Figg. 3.30 e 3.31); inoltre, è stato identificato anche il 4-etenil-1,4-dimetilcicloesene (Fig. 3.32), pirolizzato del Kraton, un copolimero a blocchi di stirene e butadiene o isoprene utilizzato nella produzione degli pneumatici. L'identificazione di questi composti permette di affermare la presenza di tracce di pneumatico anche all'interno dell'intestino.

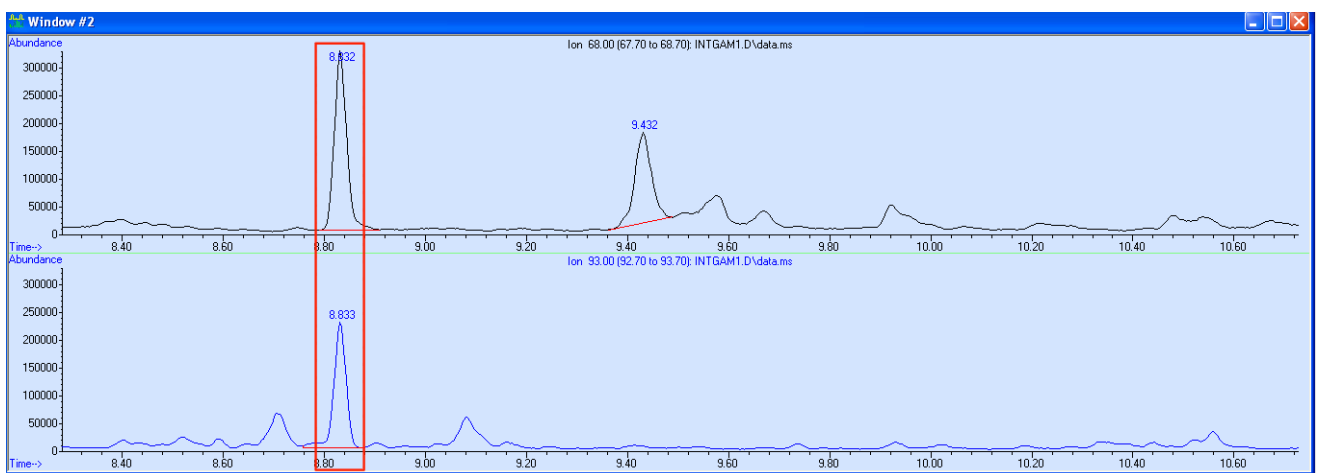
Per quanto riguarda la grande microplastica (Fig. 3.25) raccolta durante la dissezione di un individuo di *Procambarus clarkii*, sono stati identificati il limonene e l'isoprene (Fig. 3.33), prodotti di pirolisi di NR e IR, ma anche il 4-etenil-1,4-dimetilcicloesene, pirolizzato del Kraton. Inoltre, sono stati identificati anche gli alcheni terminali con catena carbonilica da 8 a 18 atomi di carbonio, relativi alla pirolisi del PE, dalla presenza dei picchi caratteristici, di bassa intensità e con match percentuale di riconoscimento basso. Il frammento potrebbe quindi derivare dagli pneumatici, confermando anche la loro ingestione da parte degli individui. Il PE potrebbe essere stato aggiunto alla mescola degli pneumatici (Rubber News, 2019, "Recycled plastics could find new life in tires").



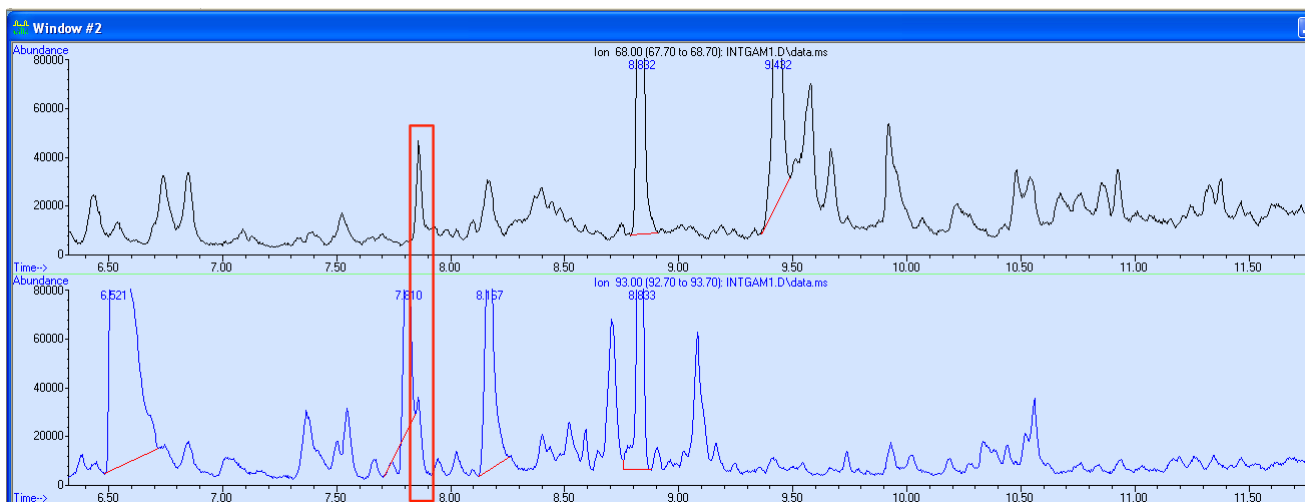
**Figura 3.29** Picco relativo al caprolattame, prodotto di pirolisi di PA 6, identificato nel campione relativo alla testa di *Procambarus clarkii* ai rapporti m/z 113 e 85.



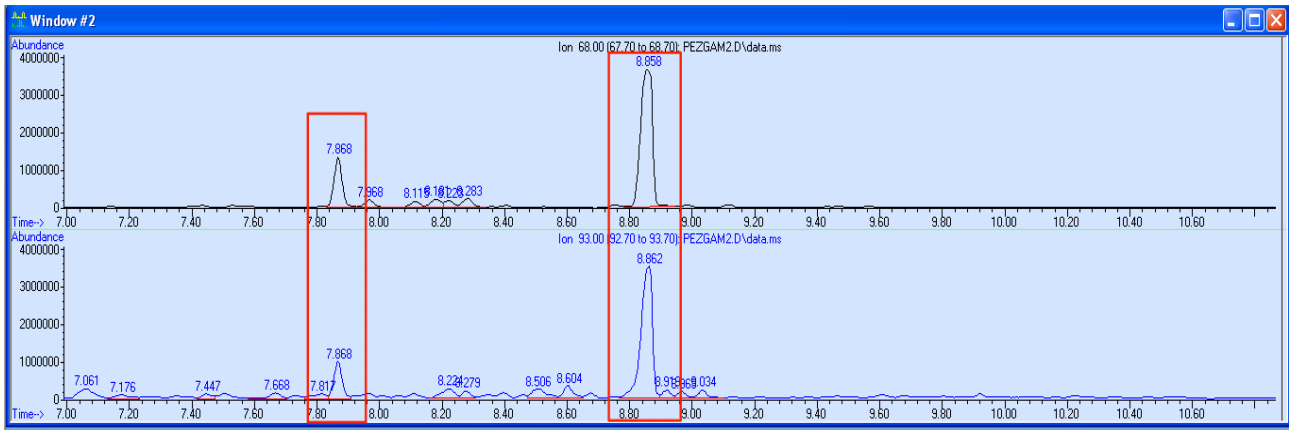
**Figura 3.30** Picco relativo al 4-vinilcicloesene, prodotto di pirolisi delle gomme BR e SBR, identificato nel campione relativo all'intestino di *Procambarus clarkii* ai rapporti m/z 54 e 79.



**Figura 3.31** Picco relativo al limonene, prodotto di pirolisi delle gomme NR e IR, identificato nel campione relativo all'intestino di *Procambarus clarkii* ai rapporti m/z 68 e 93.



**Figura 3.32** Picco relativo al 4-etenil-1,4-dimetilcicloesene, prodotto di pirolisi del Kraton, identificato nel campione relativo all'intestino di *Procambarus clarkii* ai rapporti m/z 68 e 93.



**Figura 3. 33** Picco relativo al 4-etenil-1,4-dimetilcicloesene (a sinistra), prodotto di pirolisi del Kraton, e al limonene (a destra), prodotto di pirolisi relativo alle gomme NR e IR, identificati nella grande microplastica individuata nell'apparato boccale di un individuo di *Procambarus clarkii* ai rapporti m/z 68 e 93.

## 3.4. Sedimento di Sacca Sessola

### 3.4.1. Intercalibrazione tra l'analisi quantitativa e qualitativa tramite microFTIR e la PYR/GC-MS di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter presenti nel sedimento di Sacca Sessola

I campioni sono stati analizzati in triplicato; pertanto, di seguito si riporta la media dei dati ottenuti e l'intervallo fiduciale come errore, in quanto SMPs, APFs e altre componenti del microlitter seguono una distribuzione di Poisson. Sono stati analizzati due campioni prelevati nello stesso sito in due momenti diversi, uno prima del *lockdown* e uno dopo.

Dopo aver eseguito il test esatto di Fischer, per verificare che le distribuzioni osservate nei campioni avessero varianze diverse ( $\alpha = 0.1$ ), si è proceduto con il test non parametrico di Kruskal-Wallis, il quale ha confermato che le differenze osservate tra i due campioni sono statisticamente significative ( $p < 0.05$ ).

L'analisi mediante Micro-FTIR, come descritto nel paragrafo 3.1.1 è stata svolta in trasmittanza (risoluzione spaziale 100  $\mu\text{m}$ , aperture 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$ , range spettrale 4000 – 1200  $\text{cm}^{-1}$ , dai 16 ai 64 co-scans), utilizzando la modalità WIZARDS di Omnic™ Picta™. Il riconoscimento degli spettri tramite questa modalità è considerato ottimale, quando lo spettro in esame è riconosciuto con un match percentuale di riconoscimento (match %) compreso tra il 65% e il 75%, ma è stato possibile ottenere un riconoscimento con match % > 80% con il metodo di estrazione e purificazione.

Inoltre, la purificazione ha permesso di eliminare ogni interferente dall'analisi spettrale, riconoscendo particelle superiori ai 5  $\mu\text{m}$ .

Sono stati analizzati bianchi reagente e procedurali, in cui non sono state identificate particelle di plastica o di altra natura.

Nel campione relativi all'inverno 2019/2020 l'abbondanza è di  $124647 \pm 489$  SMPs  $\text{kg}^{-1}$ , di lunghezza media 56  $\mu\text{m}$  e larghezza media 28  $\mu\text{m}$ .

I polimeri prevalenti sono VE (39%), olefina (*olefin fiber*, 22%), PP (17%), PES (10%) e PO (10%). Per quanto riguarda gli APFs l'abbondanza è di  $895465 \pm 460$  APFs  $\text{kg}^{-1}$ , con lunghezza media 47  $\mu\text{m}$  e larghezza media 23  $\mu\text{m}$ .

Tra gli APFs, il più frequente è QAC (42%), DCP (33%) e  $\text{TiO}_2$  (24%); sono presenti anche rayon (1%) e NNE (1%).

Nei campioni relativi all'estate 2020 l'abbondanza è di  $804850 \pm 1015$  SMPs  $\text{kg}^{-1}$ , di lunghezza media 54  $\mu\text{m}$  e larghezza media 28  $\mu\text{m}$ .

I polimeri prevalenti sono VE (86%), PES (8%), PP (3%) e olefina (*olefin fiber*, 2%).

L'abbondanza degli APFs è pari  $588269 \pm 1062$  SMPs  $\text{kg}^{-1}$ , con lunghezza media 44  $\mu\text{m}$  e larghezza media 28  $\mu\text{m}$ .

Tra gli APFs più frequenti sono presenti  $\text{TiO}_2$  (75%), NNE (18%) e DCP (5%).

Nella tabella A.9 sono riportate le dimensioni medie di SMPs e APFs in ogni campione. Le tabelle 3.10 e 3.11 riportano SMPs, APFs e altre componenti del microlitter individuate nei campioni.

In entrambi i campioni la forma prevalente, secondo l'*aspect ratio*, è quella ellissoidale ( $1 < AR < 2$ ). Sono tuttavia frequenti anche la forma sferica e cilindrica. L'andamento viene seguito da tutti i campioni.

Rispetto ad altri studi sui sedimenti (Fraser et al., 2020; Zheng et al., 2019), l'abbondanza di SMPs è più elevata. Va sottolineato che in altri studi le MPs osservate sono  $> 100 \mu\text{m}$ ; inoltre, spesso è utilizzato il metodo della flottazione per recuperare le MPs dai sedimenti. La densità delle soluzioni impiegate non permette però di recuperare i polimeri ad alta densità; invece, l'oleoestrazione messa a punto da Corami et al. (2021) permette di estrarre anche i polimeri ad alta densità come le plastiche fluorurate.

Confrontando le abbondanze (Fig. 3.34), si nota un aumento delle SMPs di circa 8 volte passando dall'inverno 2019/2020 (periodo *pre-lockdown*) all'estate 2020 (periodo *post-lockdown*).

Per quanto riguarda le SMPs, in entrambi i momenti temporali prevale VE, corrispondente al 39% dell'abbondanza complessiva nell'inverno 2019/2020 e all'86% nell'estate 2020.

Il VE trova impiego nella produzione di plastica rinforzata, soprattutto nel settore industriale marittimo, per quanto riguarda la produzione di materiali resistenti all'acqua, da utilizzare come componenti strutturali negli scafi e nelle altre imbarcazioni. Trova impiego inoltre nella produzione di serbatoi di solventi e tubi di fognatura.

PES e PP vengono utilizzati in molti settori, dall'industria tessile a quella automobilistica; tuttavia, in modo combinato sono impiegati anche nella produzione di mascherine chirurgiche, ffp2 e ffp3, che in Italia hanno trovato ampia diffusione a partire da marzo 2020. L'aumento di questi polimeri nel periodo *post-lockdown* potrebbe quindi esserne una possibile conseguenza.

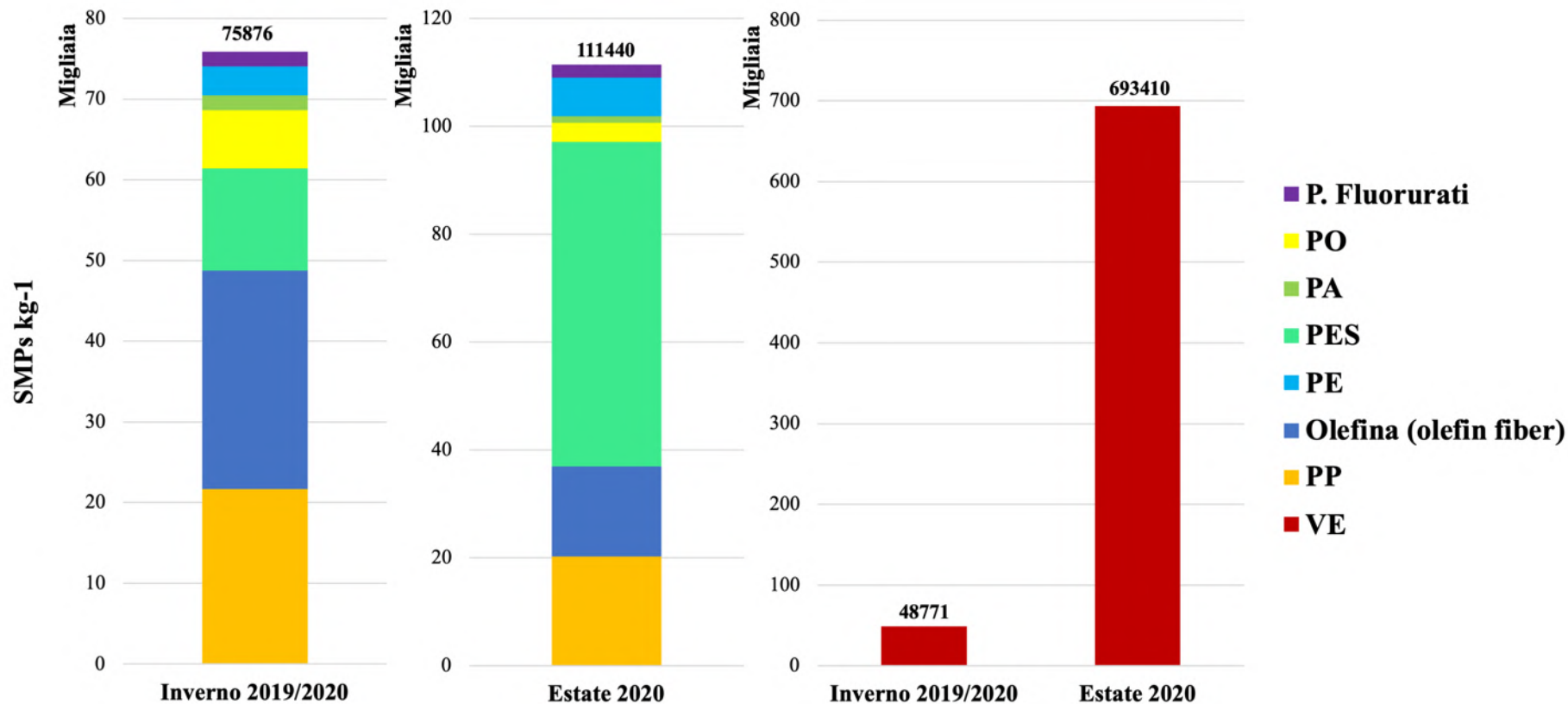
L'aumento osservato potrebbe essere relativo al periodo di minor traffico di natanti durante e subito dopo il *lockdown*; quindi, le SMPs avrebbero avuto il tempo di sedimentare e di non subire cicli di risospensione, i quali fanno sì che i sedimenti da *sink* diventino nuovamente *source*. La presenza di un hotel sull'isola di Sacca Sessola non ha influenzato l'abbondanza nel campione invernale, poiché l'attività turistica stava scemando, e non ha avuto poi effetti sul campione raccolto nell'estate *post-lockdown*, durante la quale le attività turistiche erano ridotte al minimo o addirittura erano trascurabili. Quanto osservato per le SMPs, è osservabile anche nell'abbondanza di APFs nei due campioni.

Per quanto riguarda gli APFs (Fig. 3.35),  $\text{TiO}_2$  è molto ricorrente perché utilizzato nel settore cosmetico, alimentare e industriale come pigmento. Il composto è stato impiegato anche nella produzione di mascherine, pertanto l'aumento nel *post-lockdown* potrebbe essere correlato all'aumento di PES e PP precedentemente identificati. QAC è un additivo plastico e NNE viene utilizzato come stabilizzante per molti materiali plastici, tra cui il PES, precedentemente identificato nei campioni.

DCP è un agente indurente che trova impiego negli pneumatici e un agente cross-linkante utilizzato nelle poliolefine e negli pneumatici. La sua elevata abbondanza, unita alla presenza di QAC e NNE, potrebbe essere correlata alla degradazione di componenti navali, quali ad esempio i parabordi, appartenenti alle imbarcazioni o legati alle banchine di ormeggio, che talvolta sono sostituiti da vecchi pneumatici.

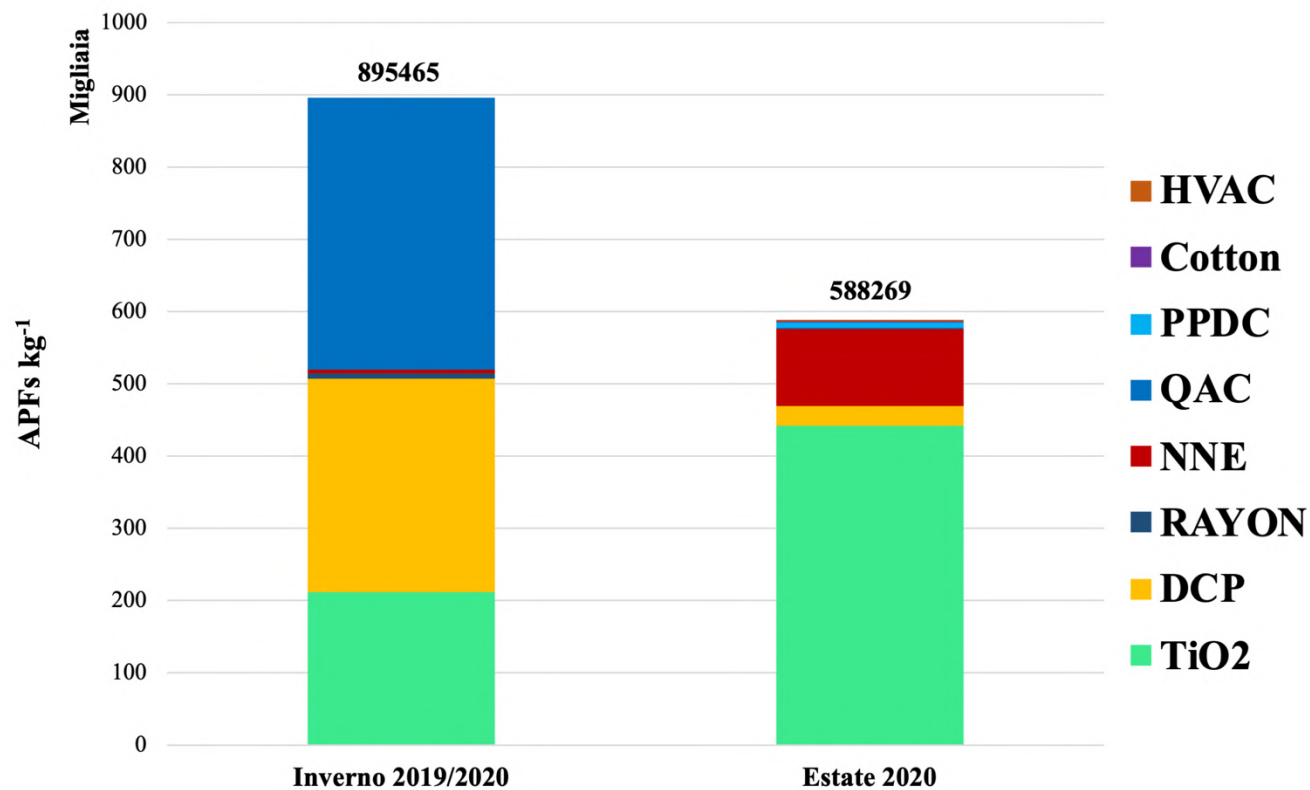
Le concentrazioni in peso (Figg. A.26 e A.27) seguono l'andamento riportato per le abbondanze. Nel caso delle SMPs la concentrazione in peso è  $5658 \mu\text{g kg}^{-1}$  nell'inverno 2019/2020 e  $23706 \mu\text{g kg}^{-1}$  nell'estate 2020. Relativamente gli APFs il peso è  $20685 \mu\text{g kg}^{-1}$  nell'inverno 2019/2020 e  $43122 \mu\text{g kg}^{-1}$  nell'estate 2020.

Nelle tabelle 3.10 e 3.11 sono riportati tutti i polimeri, gli APFs e le altre componenti del microlitter, con i relativi acronimi, identificati in ciascun campione.



**Figura 3.34** Abbondanza (SMPs kg<sup>-1</sup>) e distribuzione polimerica delle SMPs nei campioni di sedimento di Sacca Sessola (SS) nell'inverno 2019/2020 e nell'estate 2020. Si riportano le abbondanze e gli intervalli fiduciali (in accordo alla distribuzione di Poisson). Inverno 2019/2020 124647 ± 489 SMPs kg<sup>-1</sup>; Estate 2020 804850 ± 1015 SMPs kg<sup>-1</sup>.





**Figura 3.35** Abbondanza (APFs kg<sup>-1</sup>) e distribuzione polimerica degli APFs e altre componenti del microlitter nei campioni di sedimento di Sacca Sessola (SS) nell'inverno 2019/2020 e nell'estate 2020. Si riportano le abbondanze e gli intervalli fiduciali (in accordo alla distribuzione di Poisson). Inverno 2019/2020 804850 ± 1015 APFs kg<sup>-1</sup>; Estate 2020 588269 ± 1062 APFs kg<sup>-1</sup>.

<b>Inverno 2019/20</b>	<b>Estate 2020</b>
Vinil Estere – VE	Vinil Estere – VE
Olefina ( <i>olefin fiber</i> )	Olefina ( <i>olefin fiber</i> )
Poliammide – PA	Poliammide – PA
Polipropilene – PP	Polipropilene – PP
Polietilene – PE	Polietilene – PE
Poliiolefina – PO	Poliiolefina – PO
Politetrafluoroetilene – PTFE *	Politetrafluoroetilene – PTFE *
Poliestere - PES	Poliestere - PES

**Tabella 3.10** Polimeri e relativi acronimi identificati in ciascun campione di sedimento, mediante spettroscopia Micro-FTIR. \* = polimeri fluorurati.

<b>Inverno 2019/20</b>	<b>Estate 2020</b>
Varox <sup>®</sup> DCP-40C – DCP	Varox <sup>®</sup> DCP-40C – DCP
Rayon	N-(2-etossifenil)-N-(2-etilfenil)-etandiammide – NNE
N-(2-etossifenil)-N-(2-etilfenil)-etandiammide – NNE	Hombitan <sup>®</sup> TiO <sub>2</sub> – TiO <sub>2</sub>
Hombitan <sup>®</sup> TiO <sub>2</sub> – TiO <sub>2</sub>	Organo Quaternary Antistatic Agent – QAC
Organo Quaternary Antistatic Agent – QAC	Vanax <sup>®</sup> 552- PPDC
	Cotone – Cotton
	Fomblin <sup>®</sup> Y HVAC – HVAC

**Tabella 3.11** APFs e altri componenti del microlitter e relativi acronimi identificati in ciascun campione di sedimento, mediante spettroscopia Micro-FTIR.

## CONCLUSIONI

Nel presente elaborato di tesi sono stati messi a punto due metodi di elutriazione per l'analisi di SMPs, APFs e altre componenti del microlitter ( $< 100 \mu\text{m}$ ) seguiti da oleoestrazione e purificazione. Questi metodi sono risultati accurati, considerate le rese del 95% per l'aerosol e del 92% per le acque del Mar Tirreno, e hanno permesso un'efficiente identificazione e quantificazione delle particelle mediante Micro-FTIR.

L'analisi dei campioni di aerosol ha dimostrato la presenza di sostanze dovute a un possibile rilascio da parte di attività industriali e di trasporto automobilistico, ferroviario e marittimo presenti, come polimeri fluorurati, PPA e PES. I composti presenti tra gli APFs potrebbero essere legati ai polimeri identificati e rappresentare degli ottimi traccianti per la presenza di determinati polimeri nell'ambiente.

Nel caso dell'acqua marina, l'utilizzo dell'olio di riso nell'oleoestrazione è altrettanto efficace rispetto all'olio di girasole impiegato in precedenza. I polimeri prevalenti sono PE, PA e olefina (*olefin fiber*), e potrebbero essere attribuiti al traffico marittimo e alle attività industriali e turistiche presenti. Anche in questo caso gli APFs presenti possono essere legati ai polimeri identificati, confermandone la presenza nell'ambiente.

L'intercalibrazione con PYR/GC-MS ha confermato il riconoscimento (con match % spesso  $> 80\%$ ) di PE e anche di altri polimeri identificati via Micro-FTIR. Va sottolineato che con lo stesso pretrattamento è stato possibile svolgere le analisi con due tecniche differenti, senza interferenze, anche se il metodo al PYR/GC-MS deve ancora essere ottimizzato.

Inoltre, il confronto dei campioni raccolti con tre metodi di campionamento diversi ha evidenziato l'importanza della scelta del metodo di campionamento più adatto. Se l'obiettivo è quello di avere una stima reale di MPs e APFs di qualsiasi dimensione sarebbe più opportuno campionare con una bottiglia di Niskin, perché permette di raccogliere con efficienza le SMPs  $< 50 \mu\text{m}$  che sono molto spesso le più numerose. Che le particelle più piccole siano più numerose è confermato anche dal ritrovamento di particelle di queste dimensioni nei campioni raccolti con la rete Manta e con la rete da Plankton; infatti, il particolato marino raccolto con queste reti ha inglobato particelle più piccole che sono poi state osservate al Micro-FTIR. Volendo campionare MPs  $> 100 \mu\text{m}$ , è necessario utilizzare la rete Manta o la rete da Plankton, facendo attenzione a raccogliere più bianchi per tenere conto dell'usura dei retini di questi strumenti, che, essendo di plastica, potrebbero rilasciare MPs.

Nel caso dei campioni di *Procambarus clarkii* la presenza di PA, PARA, PPA, aramide, e NBR sono associati al rilascio da parte di una possibile degradazione degli pneumatici. La PYR-GC/MS ha confermato l'ipotesi mediante l'identificazione di tracce di SBR, NBR e Kraton nella testa e nell'intestino degli individui. Il riconoscimento della microplastica grande ritrovata tra le appendici del cefalotorace conferma l'ingestione di particelle di pneumatici. Gli APFs riconosciuti sono associati a questi polimeri e rappresentano quindi un'ulteriore conferma della degradazione degli pneumatici e del manto autostradale.

L'abbondanza di queste particelle nell'intestino permette di affermare che gli individui sono in grado di ingerirle. La presenza di SMPs e APFs anche nel muscolo addominale corrobora l'ipotesi di un possibile traslocamento ad altri tessuti.

Per quanto riguarda i campioni di sedimento, va sottolineato l'incremento di PES e PP, che potrebbe essere anche associato a un rilascio da parte delle mascherine chirurgiche, ffp2 e ffp3 che proprio in quel periodo hanno trovato ampia diffusione.

Gli APFs presenti potrebbero essere associati ai polimeri identificati e rappresentare una conferma della presenza di essi nell'ambiente.

La differenza tra i due campioni prelevati prima del *lockdown* e nell'estate post-*lockdown* può essere attribuita alla minore risospensione dei sedimenti, considerata la minore pressione del traffico marittimo. Quindi, i sedimenti sono davvero il *sink* delle microplastiche, anche di quelle con densità più basse come il PE.

In tutte le matrici, i metodi utilizzati sono volti a non denaturare/degradare ulteriormente le particelle, per avere una corretta quantificazione e identificazione e un campione che sia rappresentativo del *bulk*. È quindi fondamentale lavorare in assenza di acidi forti o altri agenti ossidanti forti e a temperature inferiori alla temperatura di transizione vetrosa della poliammide 6 e 6/6. In questo modo la quantificazione non sarà né sovrastimata né sottostimata. Inoltre, la purificazione presente in ogni metodo ha permesso di migliorare il riconoscimento dei polimeri e degli altri componenti del microlitter (aumento del match oltre il 75%) e di migliorare anche il limite di rilevabilità (LOD) dell'*imaging* nell'analisi con Micro-FTIR.

L'intercalibrazione con una tecnica distruttiva come la PYR/GC-MS ha permesso di confermare l'identificazione di diversi polimeri, soprattutto del PE che, mancando una parte del *fingerprint*, potrebbe non essere ben riconosciuto via Micro-FTIR. Va però sottolineato che nelle analisi con Micro-FTIR il PE è stato riconosciuto con match superiori all'80% in tutti i campioni.

Questa intercalibrazione ha pertanto mostrato che si può utilizzare lo stesso metodo di pretrattamento ed effettuare le analisi con due tecniche diverse, una non distruttiva e l'altra distruttiva. L'analisi tramite PYR/GC-MS potrebbe permettere di valutare anche la presenza di nanoplastiche, come dimostrato dal riconoscimento di polimeri presenti con particelle probabilmente < 5 µm. L'eventuale sviluppo di questa tecnica analitica porterebbe quindi ad una più approfondita valutazione dell'impatto che queste particelle hanno sull'ambiente e sulla salute umana.

Inoltre, l'intercalibrazione potrebbe essere un'ottima base di sviluppo per altre linee di ricerca legate agli effetti tossici che SMPs e APFs potrebbero esercitare sugli organismi viventi e sull'essere umano.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Al-Azzawi M. S. M., Kefer S., Weißer J., Reichel J., Schwaller C., Glas K., Knoop O., Drewes J. E., 2020.  
“Validation of Sample Preparation Methods for Microplastic Analysis in Wastewater Matrices-Reproducibility and Standardization”, *Water*, 12, 2445, DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/w12092445>.
- [2] Andrady L., Neal M. A., 2009.  
“Applications and societal benefits of plastics”, *Philosophical Transactions of The Royal Society*, 364, 1977-1984, DOI: 10.1098/rstb.2008.0304.
- [3] Beiras R., Bellas J., Cachot J., Cormier B., Cousin X., Engwall M., Gambardella C., Garaventa F., Keiter S., Le Bihanic F., López-Ibáñez S., Piazza V., Rial D., Tato T., Vidal-Liñán L., 2018.  
“Ingestion and contact with polyethylene microplastics does not cause acute toxicity on marine zooplankton”, *Journal of Hazardous Materials*, 360, 452-460, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.101>.
- [4] Beiras R., Verdejo E., Campoy-López P., Vidal-Liñán L., 2021.  
“Aquatic toxicity of chemically defined microplastics can be explained by functional additives”, *Journal of Hazardous Materials*, 406, 124338, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124338>.
- [5] Biber N. F. A., Foggo A., Thompson R. C., 2019.  
“Characterising the deterioration of different plastics in air and seawater”, *Marine Pollution Bulletin*, 141, 595-602, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.02.068>.
- [6] Bridson J. H., Gaugler E. C., Smith D. A., Northcott G. L., Gaw S., 2021.  
“Leaching and extraction of additives from plastic pollution to inform environmental risk: A multidisciplinary review of analytical approaches”, *Journal of Hazardous Materials*, 414, 125571, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125571>.
- [7] Chamas A., Moon H., Zheng J., Qiu Y., Tabassum T., Jang J. H., Abu-Omar M., Scott S. L., Suh S., 2020.  
“Degradation Rates of Plastics in the Environment”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 3494-3511, DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>.
- [8] Chen X., Yan N., 2020.  
“A brief review of renewable plastics”, *Materials Today Sustainability*, 7-8, 100031, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100031>.
- [9] Corami F., Rosso B., Bravo B., Gambaro A., Barbante C., 2020a.  
“A novel method for purification, quantitative analysis and characterization of microplastic fibers using Micro-FTIR”, *Chemosphere*, 238, 124564, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124564>.
- [10] Corami F., Rosso B., Roman M., Picone M., Gambaro A., Barbante C., 2020b.  
“Evidence of small microplastics (< 100 µm) ingestion by Pacific oysters (*Crassostrea gigas*): A novel method of extraction, purification, and analysis using Micro-FTIR”,

- Marine Pollution Bulletin*, 160, 111606, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111606>.
- [11] Corami F., Rosso B., Morabito E., Rensi V., Gambaro A., Barbante C., 2021. “Small microplastics (<100 µm), plasticizers and additives in seawater and sediments: Oleo-extraction, purification, quantification, and polymer characterization using Micro-FTIR”, *Science of the Total Environment*, 797, 148937, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148937>.
- [12] ECHA (European Chemical Agency), 2019. “Annex XV Restriction Report Proposal for a Restriction.” Report Version Number 1. Helsinki, Finland.
- [13] Egger M., Sulu-Gambari F., Lebreton L., 2020. “First evidence of plastic fallout from the North Pacific Garbage Patch”, *Scientific Reports*, 10, 7495, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64465-8>.
- [14] Enyoh C. E., Verla A. W., Verla E. N., Ibe F. C., Amaobi C. E., 2019. “Airborne microplastics: a review study on method for analysis, occurrence, movement and risks”, *Environmental Monitoring and Assessment*, 191, 668, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7842-0>.
- [15] European Bioplastics, 2018. “Fact Sheet. European Bioplastics”, Berlin, Germany.
- [16] European Bioplastics, 2020. “Bioplastics. Facts and Figures”, Berlin, Germany.
- [17] Fischer M, Scholz-Böttcher B. M., 2017. “Simultaneous Trace Identification and Quantification of Common Types of Microplastics in Environmental Samples by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry”, *Environmental Science & Technology*, 51 (9), 5052-5060, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06362>.
- [18] Fraser M. A., Chen L., Ashar M., Huang W., Zeng J., Zhang C., Zhang D., 2020. “Occurrence and distribution of microplastics and polychlorinated biphenyls in sediments from the Qiantang River and Hangzhou Bay, China”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 196, 110536, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110536>.
- [19] Gherardi F., 2006. “Crayfish invading Europe: the case study of *Procambarus clarkii*”, *Marine and Freshwater Behaviour and Physiology*, 39 (3), 175-191, DOI: <https://doi.org/10.1080/10236240600869702>.
- [20] Gilbert M., 2017. “Brydson’s Plastics Materials”, *Elsevier*, Eighth Edition, 892 pp.
- [21] Hao T., Xiao-bai Z., Xiao-lu L., 2013. “Effect of Magnesium Hydroxide on the Flame Retardant Properties of Unsaturated Polyester Resin”, *Procedia Engineering*, 52, 336-341, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.02.150>.
- [22] He D., Luo Y., 2021.

- “Microplastics in Terrestrial Environments. Emerging Contaminants and Major Challenges. The Handbook of Environmental Chemistry”, *Springer*, 95, 471 pp, DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-56271-7>.
- [23] Hermsen e., Mintenig S. M., Besseling E., Koelmans A. A., 2018.  
“Quality Criteria for the Analysis of Microplastic in Biota Samples: A Critical Review”, *Environmental Science & Technology*, 52, 10230-10240, DOI: 10.1021/acs.est.8b01611.
- [24] Ivanova I, Kutlizamaev R., Popkov A., Tajik A., 2020.  
“Using of ethylene-vinyl acetate copolymer for manufacture of road surfaces”, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 516, 012048, DOI: 10.1088/1755-1315/516/1/012048.
- [25] Ivleva N. P., 2021.  
“Chemical Analysis of Microplastics and Nanoplastics: Challenges, Advanced Methods and Perspectives”, *Chemical Reviews*, 121, 11886-11936, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00178>.
- [26] Käppler A., Windrich F., Löder M. G. J., Malanin M., Fischer D., Labrenz M., Eichhorn K., Voit B., 2015.  
“Identification of microplastics by FTIR and Raman microscopy: a novel silicon filter substrate opens the important spectral range below 1300 cm<sup>-1</sup> for FTIR transmission measurements”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407, 6791-6801, DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8850-8>.
- [27] Kazour M., Jemaa S., Issa C., Khalaf G., Amara R., 2019.  
Microplastics pollution along the Lebanese coast (Eastern Mediterranean Basin): Occurrence in surface water, sediments and biota samples”, *Science of the Total Environment*, 696, 133933, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133933>.
- [28] Kashani M. R., 2009.  
“Aramid-short-fiber reinforced rubber as a tire tread composite”, *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 1355-1363, DOI: <https://doi.org/10.1002/app.30026>.
- [29] Koelmans A. A., Nor N. H. M., Hermsen E., Kooi M., Mintenig A. M., De France J., 2019.  
“Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality”, *Water Research*, 155, 410-422, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.054>.
- [30] Koutnik V. S., Leonard J., Alkidim S., DePrima F. J., Ravi S., Hoek E. M. V., Mohanty S. K., 2021.  
“Distribution of microplastics in soil and freshwater environments: Global analysis and framework for transport modeling”, *Environmental Pollution*, 274, 116552, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116552>.
- [31] La Nasa J., Biale G., Fabbri D., Modugno F., 2020.  
“A review on challenges and developments of analytical pyrolysis and other thermoanalytical techniques for the quali-quantitative determination of microplastics”,

- Journal of Analytical and Applied Chemistry*, 149, 104841, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104841>.
- [32] Laskar N., Kumar U., 2019.  
“Plastics and microplastics: A threat to environment”, *Environmental Technology and Innovation*, 14, 100352, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100352>.
- [33] Lastovina T. A., Budnyk A. P., 2021.  
“A review of methods for extraction, removal, and stimulated degradation of microplastics”, *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102209, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102209>.
- [34] Law K. L., 2017.  
“Plastics in the Marine Environment”, *Annual Review of Marine Science*, 9, 205-229, DOI: [10.1146/annurev-marine-010816-060409](https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010816-060409).
- [35] Lebreton L., Andrady A., 2019.  
“Future scenarios of global plastic waste generation and disposal”, *Palgrave Communications*, 5-6, DOI: <https://doi.org/10.1057/s41599-018-0212-7>.
- [36] Lindeque P. K., Cole M., Coppock R. L., Lewis C. N., Miller R. Z., Watts A. J. R., Wilson-McNeal A., Wright S. L., Galloway T. S., 2020.  
“Are we underestimating microplastic abundance in the marine environment? A comparison of microplastic capture with nets of different mesh-size”, *Environmental Pollution*, 265, 114721, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114721>.
- [37] Liu K., Wang X., Fang T., Xu P., Zhu L., Li D., 2019a.  
“Source and potential risk assessment of suspended atmospheric microplastics in Shanghai”, *Science of the Total Environment*, 675, 462-471, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.110>.
- [38] Liu K., Wang X., Wei N., Song Z., Li D., 2019b.  
“Accurate quantification and transport estimation of suspended atmospheric microplastics in megacities: Implications for human health”, *Environment International*, 132, 105127, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105127>.
- [39] Lomonaco T., Manco E., Corti A., La Nasa J., Ghimenti S., Baigini D., Di Francesco F., Modugno F., Ceccarini A., Fuoco R., Castelvetro V., 2020.  
“Release of harmful volatile organic compounds (VOCs) from photo-degraded plastic debris: A neglected source of environmental pollution”, *Journal of Hazardous Materials*, 394, 122596, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122596>.
- [40] Marrone A., La Russa M. F., Randazzo L., La Russa D., Cellini E., Pellegrino D., 2021.  
“Microplastics in the Center of Mediterranean: Comparison of the Two Calabrian Coasts and Distribution from Coastal Areas to the Open Sea”, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18, 10712, DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph182010712>.
- [41] Noventa S., Boyles M. S. P., Seifert A., Belluco S., Jiménez A. S., Johnston H. J., Tran L., Fernandes T. F., Mughini-Gras L., Orsini M., Corami F., Castro K., Mutinelli F., Boldrin M., Puntos V., Sotoudeh M., Mascarello G., Tiozzo B., McLean P., Ronchi F., Booth A. M., Koelmans A. A., Losasso C., 2021.



- “Paradigms to assess the human health risks of nano and microplastics”, *Microplastics and Nanoplastics*, 1, 9, DOI: <https://doi.org/10.1186/s43591-021-00011-1>.
- [42] Pan C., Mintenig S. M., Redondo-Hasselerham P. E., Neijenhuis P. H. M. W., Yu K., Wang Y., Koelmans A. A., 2021.  
 “Automated  $\mu$ FTIR Imaging Demonstrates Taxon-Specific and Selective Uptake of Microplastic by Freshwater Invertebrates”, *Environmental Science & Technology*, 55, 9916-9925, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c03119>.
- [43] Picó Y., Barceló D., 2020.  
 Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry in environmental analysis: Focus on organic matter and microplastics”, *Trends in Analytical Chemistry*, 130, 115964, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115964>.
- [44] PlasticsEurope, 2020.  
 “Plastics - The Facts 2020. An analysis of European plastics production, demand and waste data”, Brussels, Belgium.
- [45] Prata J. C., 2018.  
 “Airborne microplastics: Consequences to human health?”, *Environmental Pollution*, 234, 115-126, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.043>.
- [46] Prata J. C., da Costa J. P., Duarte C., Rocha-Santos T., 2019.  
 “Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review”, *Trends in Analytical Chemistry*, 110, 150-159, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.029>.
- [47] Prata J. C., da Costa J. P., Lopes I., Andrady A. L., Duarte A. C., Rocha-Santos T., 2021.  
 “A One Health perspective of the impacts of microplastics on animal human and environmental health”, *Science of the Total Environment*, 777, 146094, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146094>.
- [48] Rauert C., Rødland E. S., Okoffo E. D., Reid M. J., Meland S., Thomas K. V., 2021.  
 “Challenges with Quantifying Tire Road Wear Particles: Recognizing the Need for Further Refinement of the ISO Technical Specification”, *Environmental Science & Technology Letters*, 8, 231-236, DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00949>.
- [49] Reyes-Labarta J. A., Marcilla A., 2012.  
 “Thermal Treatment and Degradation of Cross-Linked Ethylene Vinyl Acetate-Polyethylene-Azodicarbonamide-ZnO Foams. Complete Kinetic Modeling and Analysis”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 9515-9530, DOI: [dx.doi.org/10.1021/ie3006935](https://dx.doi.org/10.1021/ie3006935).
- [50] Rotheron R. N., Hornsby P. R., 1996.  
 “Flame retardant effects of magnesium hydroxide”, *Polymer Degradation and Stability*, 54, 383-385, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00067-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00067-5).
- [51] Sheavly S. B., Register K. M., 2007.  
 “Marine Debris & Plastics: Environmental Concerns, Sources, Impact and Solutions”, *Journal of Polymers and the Environment*, 15, 301-305, DOI: 10.1007/s10924-007-0074-3.
- [52] Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R., 2007.

- “Principles of Instrumental Analysis. VI ed.”, *Thomson Brooks/Cole*, 1039 pp.
- [53] Smith M., Love D. C., Rochman C. M., Neff R. A., 2018.  
 “Microplastics in Seafood and the Implications for Human Health”, *Current Environmental Health Reports*, 5, 375-386, DOI: <https://doi.org/10.1007/s40572-018-0206-z>.
- [54] Stubbins A., Law K. L., Muñoz S. E., Bianchi T. S., Zhu L., 2021.  
 “Plastics in the Earth system”, *Science*, 373, 51-55, DOI: [10.1126/science.abb0354](https://doi.org/10.1126/science.abb0354).
- [55] Szwec K., Graca B., Dołęga A., 2021.  
 “Atmospheric deposition of microplastics in the coastal zone: Characteristics and relationship with meteorological factors”, *Science of the Total Environment*, 761, 143272, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143272>.
- [56] Thompson R. C., Olsen Y., Mitchell R. P., Davis A., Rowland S. J., John A. W. G., McGonigle D., Russell A. E., 2004.  
 “Lost at Sea: Where Is All the Plastic?”, *Science*, 304, 5672, DOI: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1094559>.
- [57] Ugwu K., Herrera A., Gómez M., 2021.  
 “Microplastics in marine biota: A review”, *Marine Pollution Bulletin*, 169, 112540, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112540>.
- [58] Unice K. M., Kreider M. L., Panko J. M., 2012.  
 “Use of a Deuterated Internal Standard with Pyrolysis-GC/MS Dimeric Marker Analysis to Quantify Tire Tread Particles in the Environment”, *Internal Journal of Environmental Research and Public Health*, 9, 4033-4055, DOI: [10.3390/ijerph9114033](https://doi.org/10.3390/ijerph9114033).
- [59] Vianello A., Da Ros L., Boldrin A., Marceta T., Moschino V., 2018.  
 “First evaluation of floating microplastics in the Northwestern Adriatic Sea”, *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 28546-28561, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2812-6>.
- [60] Uurasjärvi E., Pääkkönen M., Setälä O., Koistinen A., Lehtiniemi M., 2021.  
 “Microplastics accumulate to thin layers in the stratified Baltic Sea”, *Environmental Pollution*, 268, 115700, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115700>.
- [61] Yona D., Nandaningtyas Z., Siagian B. D. M., Hikmah S., Sari J., Yunanto A., Iranawati F., Faud M. A. Z., Chintia J., Putri A., Maharani M. D., 2019.  
 “Microplastics in The Bali Strait: Comparison of Two Sampling Methods”, *ILMU KELAUTAN: Indonesian Journal of Marine Sciences*, 24 (4), 153-158, DOI: [10.14710/ik.ijms.24.4.153-158](https://doi.org/10.14710/ik.ijms.24.4.153-158).
- [62] Zhang Y., Kang S., Allen S., Allen D., Gao T., Sillanpää M., 2020.  
 “Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives”, *Earth-Science Reviews*, 203, 103118, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103118>.
- [63] Zhang D., Fraser M. A., Huang W., Ge C., Wang Y., Zhang C., Guo P., 2021.  
 “Microplastic pollution in water, sediment, and specific tissues of crayfish (*Procambarus clarkii*) within two different breeding modes in Jianli, Hubei province,

- China”, *Environmental Pollution*, 272, 115939, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115939>.
- [64] Zheng Y., Li J., Cao W., Liu X., Jiang F., Ding J., Yin X., Sun C., 2019. “Distribution characteristics of microplastics in the seawater and sediment: A case study in Jiaozhou Bay, China”, *Science of the Total Environment*, 674, 27-35, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.008>.
- [65] Zheng Y., Li J., Cao W., Wang M., Jiang F., Ju P., 2021. “Comparative study of three sampling methods for microplastics analysis in seawater”, *Science of the Total Environment*, 765, 144495, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144495>.

## SITOGRAFIA

- [66] AMS Analitica Strumenti, 2022. “AirFlow PUF” <http://www.amsanalitica.com/en/product-details/items/airflow-puf.html>.
- [67] COREPLA, Consorzio Nazionale per la raccolta, il riciclo e il recupero degli imballaggi in plastica, 2022. “Storia della plastica”, <https://www.corepla.it/storia-della-plastica>.
- [68] NOAA, Marine Debris Program, 2022. “Garbage Patches”, <https://marinedebris.noaa.gov/info/patch.html>.
- [69] Rubber News, 2019. “Recycled plastics could find new life in tires”, <https://www.rubbernews.com/tire/recycled-plastics-could-find-new-life-tires>
- [70] SEA Plastics, 2022. <https://www.seaplastics.org>.



# APPENDICE

## A.1. Aerosol urbano

		Larghezza media ( $\mu\text{m}$ )	Larghezza media ( $\mu\text{m}$ )
Air10	SMPs	66.7	30.4
	APFs	82.3	40.3
Air11	SMPs	58.5	26.8
	APFs	110.6	40.8
Air12	SMPs	56.9	28.7
	APFs	77.1	34.2
Air13	SMPs	55.8	27.5
	APFs	76.3	35.6

Tabella A.1 Lunghezza e larghezza media ( $\mu\text{m}$ ) di SMPs e APFs presenti nei campioni di aerosol urbano.

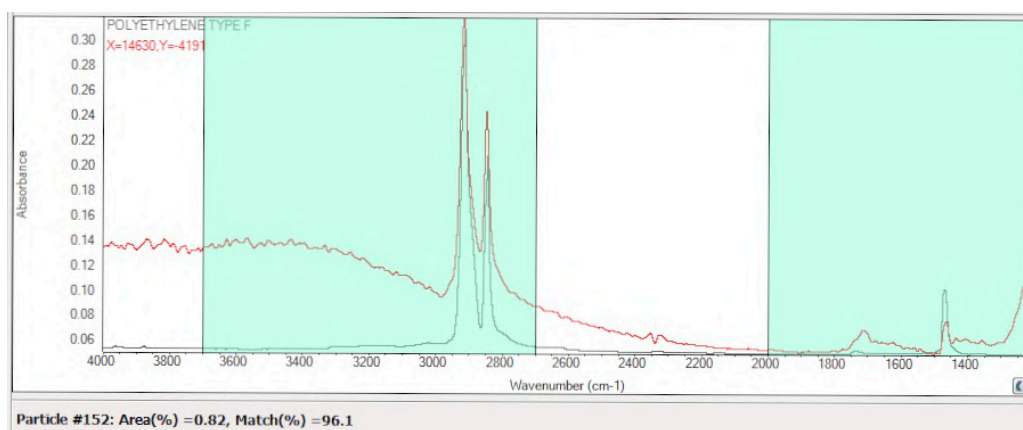


Figura A.1 Spettro FT-IR relativo al PE identificato nel campione di Air12 al 96%.

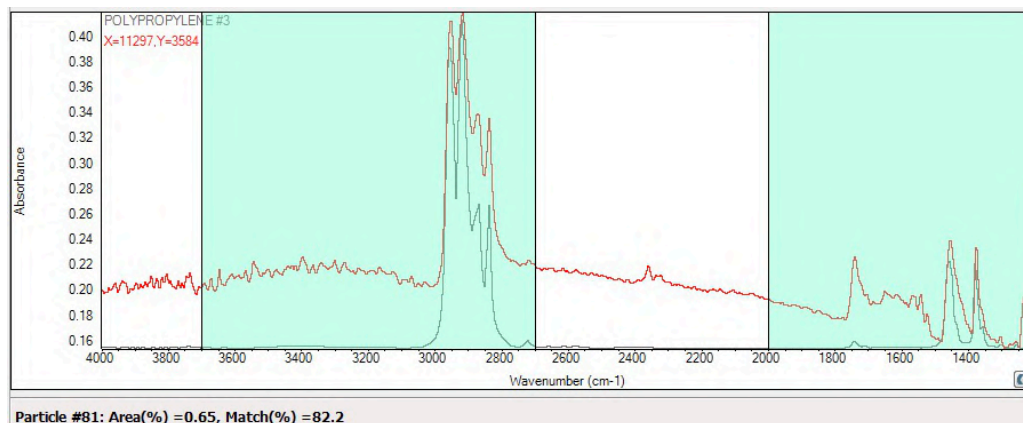
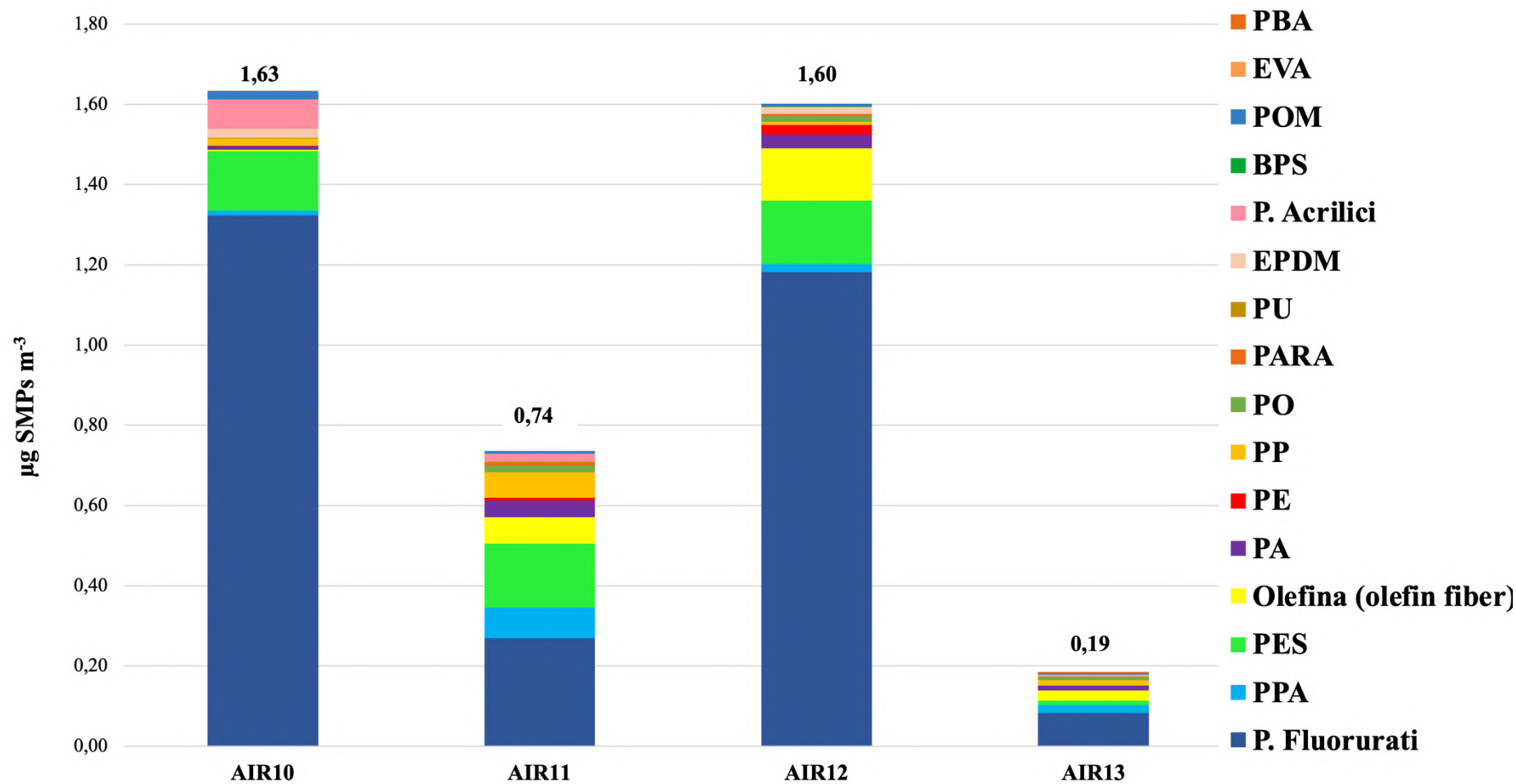
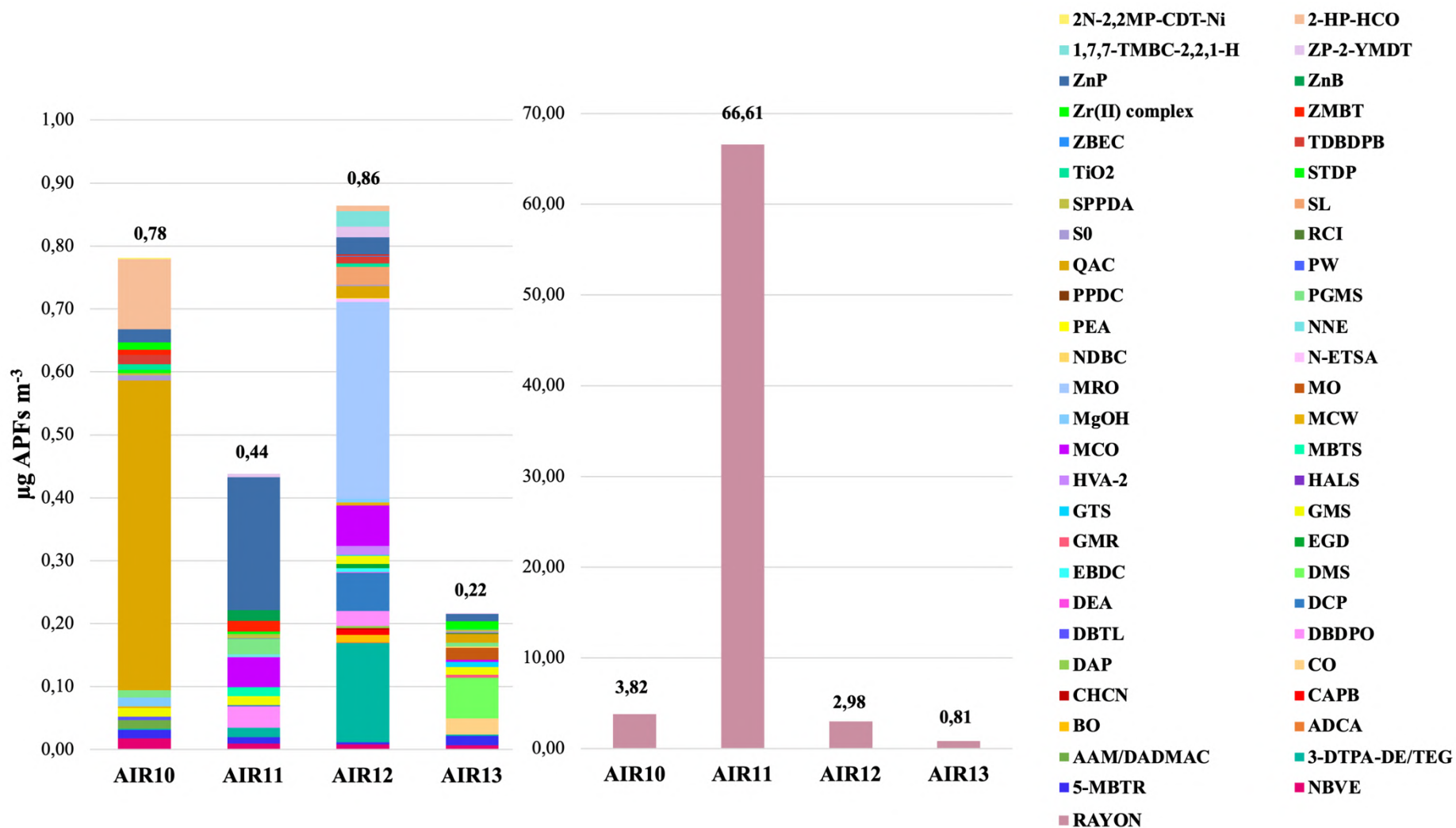


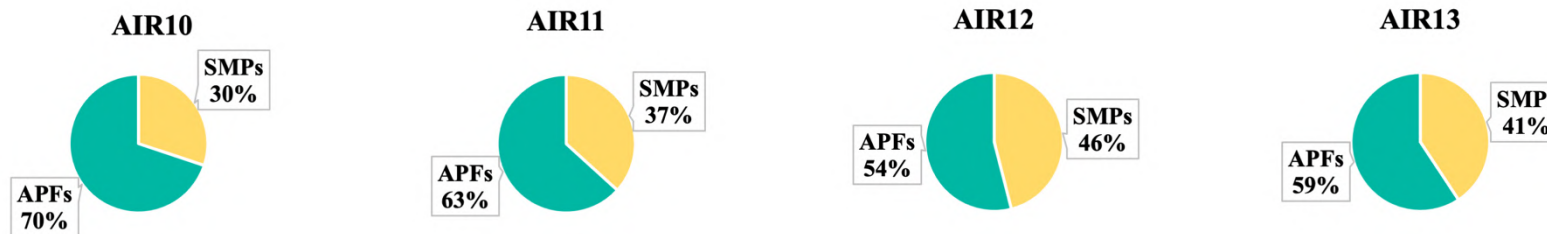
Figura A.2 Spettro FT-IR relativo al PP identificato nel campione di Air10 all'82%.



**Figura A.3** Concentrazioni in peso ( $\mu\text{g SMPs m}^{-3}$ ) e distribuzione polimerica delle SMPs nei campioni di aerosol urbano. Si riportano le concentrazioni in peso. Air10 1.63  $\mu\text{g SMPs m}^{-3}$ ; Air11 0.74  $\mu\text{g SMPs m}^{-3}$ ; Air12 1.60  $\mu\text{g SMPs m}^{-3}$ ; Air13 0.19  $\mu\text{g SMPs m}^{-3}$ .



**Figura A.4** Concentrazioni in peso ( $\mu\text{g APFs m}^{-3}$ ) e distribuzione polimerica degli APFs e altre componenti del microlitter nei campioni di aerosol urbano. Si riportano le concentrazioni in peso. Air10  $4.60 \mu\text{g APFs m}^{-3}$ ; Air11  $67.05 \mu\text{g APFs m}^{-3}$ ; Air12  $3.84 \mu\text{g APFs m}^{-3}$ ; Air13  $1.03 \mu\text{g APFs m}^{-3}$ .



**Figura A.5** Confronto tra le abbondanze di SMPs e APFs per ogni campione di aerosol urbano.

Acronimo	Nome	Impiego
AAM/DADMAC	Acrylamide / DADMAC Copolymer	Coating trasparente acrilico bicomponente.
ADCA	Azodicarbonamide	Additivo alimentare e agente rigonfiante nei materiali plastici.
BO	Kessco® Butyl oleate	Emolliente nei cosmetici, plasticizzante e lubrificante nei polimeri, agente ammorbidente per gomme ed elastomeri.
CAPB	Cocoamidopropyl Betaine	Agente antistatico, surfattante, agente di controllo della viscosità nel settore cosmetico, agente di superficie nei giocattoli dei bambini.
CHCN	Acrylonitrile	Monomero per la sintesi del PAN, componente degli elastomeri.
CO	Caspol® 1715	Emolliente nel settore cosmetico, additivo nei prodotti per auto, per la casa, nei pesticidi, negli adesivi, nei lubrificanti, nelle pitture e coating.
DAP	Diallyl phthalate	Plasticizzante.
DBDPO	Decabromodiphenyl oxide	Ritardante di fiamma nei polimeri (PS, PE, PBT PP, ABS).
DBTL	Dibutyl tin dilaurate	Stabilizzante nei polimeri (PVC).
DCP	Varox® DCP-40C	Agente indurente in elastomeri e pneumatici, agente cross-linkante in elastomeri e poliolefine.
DEA	Diethyl adipate	Emolliente, componente delle fragranze, plasticizzante.
DMS	Dimethyl sebacate	Plasticizzante e inibitore della corrosione.
EBDC	Setsit 104®, dithiocarbamate	Accelerante per schiume di NR, SBR e NR/SBR.
EGD	Monoplex® S-75	Plasticizzante.
GMR	Glyceryl monoricinoleate	Emolliente e surfattante nella cosmesi, agente di superficie nei materiali plastici.
GMS	Glycerol monostearate	Additivo alimentare, surfattante nella cosmesi, additivo plastico.
GTS	Glyceryl triacetylstearate	Emolliente, agente di controllo della viscosità nei cosmetici.
HALS	Hindered amine UV stabilizer	Stabilizzante in materiali plastici e polimeri.



M-Phdm	N,N'-1,3-Phenylenedimaleimide	Vulcanizzante per HDPE.
MBTS	2-(1,3-benzothiazol-2-yl)disulfanyl-1,3-benzothiazole	Accelerante per gomme naturali ed elastomeri (SBR, NBR, BR, IR), agente vulcanizzante.
MCO	Castor oil maleate	Surfattante, agente antistatico, nella cosmesi, nei giocattoli per bambini, in prodotti di lavanderia e tessuti.
MCW	Vanfre® HYP - Vanfre® M	Agente che migliora l'estrusione dei polimeri.
MgOH	Magnesium hydroxide	Filler ignifugo per polimeri.
MO	Methyl oleate	Emolliente nella cosmesi, additivo alimentare, additivo lubrificante.
MRO	Methyl ricinoleate	Plasticizzante, inibitore della corrosione.
N-ETSA	N-Ethyl-toluensulfonamide	Plasticizzante negli elastomeri.
NBVE	Butyl vinyl ether	Agente plasticizzante e anticorrosione per coating, adesivi, elastomeri.
NBDC	Nickel dibutyldithiocarbamate	Accelerante per la vulcanizzazione degli elastomeri, antiossidante per elastomeri, stabilizzante.
NNE	Ethene diamide N-2-ethoxyphenyl-N-2-ethylphenylene	Agente fotostabilizzante nei materiali plastici, tra cui PES e PVC.
PEA	Paraplex®G-41	Plasticizzante.
PGMS	Propylene glycol monostearate	Emulsionante, disperdente, umettante, opacizzante, nel settore cosmetico, farmaceutico e alimentare.
PPDC	Vanax® 552	Accelerante utilizzato nella produzione di neoprene.
PW	Paraffin wax	Additivo plastico nel settore industriale.
QAC	Organo Quaternary Antistatic Agent	Agente antistatico nei materiali plastici.
Rayon		Fibra tessile, additivo nei materiali plastici e negli pneumatici.
RCI	Castor oil fatty acid/Ricinoleic acid	Additivo usato nell'inchiostro delle stampanti, agente emolliente e surfattante nei cosmetici, additivo lubrificante nei materiali plastici.
S0	Sulfar®	Fungicida antiodico.
SL	Sorbitan laurate	Additivo alimentare come emulsionante e stabilizzante, emulsionante nei cosmetici, lubrificante, pigmento nei materiali plastici.
SPPDA	N,N'-substituted p-phenylenediamines	Additivo per elastomeri (pneumatici) per prevenire l'ozono cracking.
STDP	Cyanox® STDP Antioxidant/stearyl thiodipropionate	Agente protettivo delle poliolefine contro la degradazione ossidativa.
TiO2	WB®-5 – WB®-7	Agente di finitura ignifugo.
TDBDPB	Tetrabromodiphenoxy benzene	Ritardante di fiamma nelle vernici.
ZBEC	Arazate® - zinc;N,N-dibenzylcarbomodithioate	Agente cross-linkante, accelerante.
ZMBT	Zetax® =ZMBT-PQ	Fungicida, catalizzatore per elastomeri.
Zr(II) complex	WB®-10	Agente idrorepellente.

ZnB	Zinc borate	Fungicida, ritardante di fiamma nei materiali plastici.
ZnP	Zinc phosphate	Inibitore della corrosione in vernici, coating, materiali plastici.
ZP-2-YMDT	Propyl zithate®	Additivo in gomme ed elastomeri.
1,7,7-TMBC-2,2,1-H	1,7,7-trimethylbicyclo(2,2,1)heptan-2-one	Agente utilizzato nella produzione di materiali plastici.
2-HP-HCO	Propylene glycol monoricinoleate	Emulsionante nella cosmesi, additivo in vernici e coating.
2N-2,2MP-CDT-Ni	Isobutyl niclate dustless	Agente antiossidante e antiozonizzante per elastomeri.
3-DTPA-DE/TEG	Vanox® Sn-1	Agente antiossidante per gomme naturali ed elastomeri.
5-MBTR	Retrocure® G	Ritardante nella pre-vulcanizzazione per elastomeri e pneumatici.

**Tabella A.2** APFs e altre componenti del microlitter, relativi acronimi e impieghi, identificati nei campioni d'aerosol urbano.

## A.2. Acqua marina

CAGLIARI		Lunghezza media (> 125 $\mu\text{m}$ )	Larghezza media (> 125 $\mu\text{m}$ )	Lunghezza media (< 125 $\mu\text{m}$ )	Larghezza media (< 125 $\mu\text{m}$ )
Rete Manta	SMPs	190.1	75.6	57.5	29.7
	APFs	152.1	73.6	54.5	27.1
		Lunghezza media (> 70 $\mu\text{m}$ )	Larghezza media (> 70 $\mu\text{m}$ )	Lunghezza media (< 70 $\mu\text{m}$ )	Larghezza medi (< 70 $\mu\text{m}$ )
Rete Plankton	SMPs	124.2	48.6	47.7	24.9
	APFs	118.9	52.1	48.5	28.2
		Lunghezza media ( $\mu\text{m}$ )	Larghezza media ( $\mu\text{m}$ )		
Bottiglia di Niskin	SMPs	55.5	29.1		
	APFs	74.6	34.0		

Tabella A.3 Lunghezza e larghezza media ( $\mu\text{m}$ ) di SMPs e APFs presenti nei campioni d'acqua marina nel sito di Cagliari.

NAPOLI		Lunghezza media (> 125 $\mu\text{m}$ )	Larghezza media (> 125 $\mu\text{m}$ )	Lunghezza media (< 125 $\mu\text{m}$ )	Larghezza media (< 125 $\mu\text{m}$ )
Rete Manta	SMPs	260.8	82.3	60.2	28.9
	APFs	296.8	80.2	58.7	28.1
		Lunghezza media (> 70 $\mu\text{m}$ )	Larghezza media (> 70 $\mu\text{m}$ )	Lunghezza media (< 70 $\mu\text{m}$ )	Larghezza medi (< 70 $\mu\text{m}$ )
Rete Plankton	SMPs	97.3	44.2	46.4	23.9
	APFs	49.6	25.9	159.0	47.9
		Lunghezza media ( $\mu\text{m}$ )	Larghezza media ( $\mu\text{m}$ )		
Bottiglia di Niskin	SMPs	66.1	28.5		
	APFs	79.4	33.5		

Tabella A.4 Lunghezza e larghezza media ( $\mu\text{m}$ ) di SMPs e APFs presenti nei campioni d'acqua marina nel sito di Napoli.

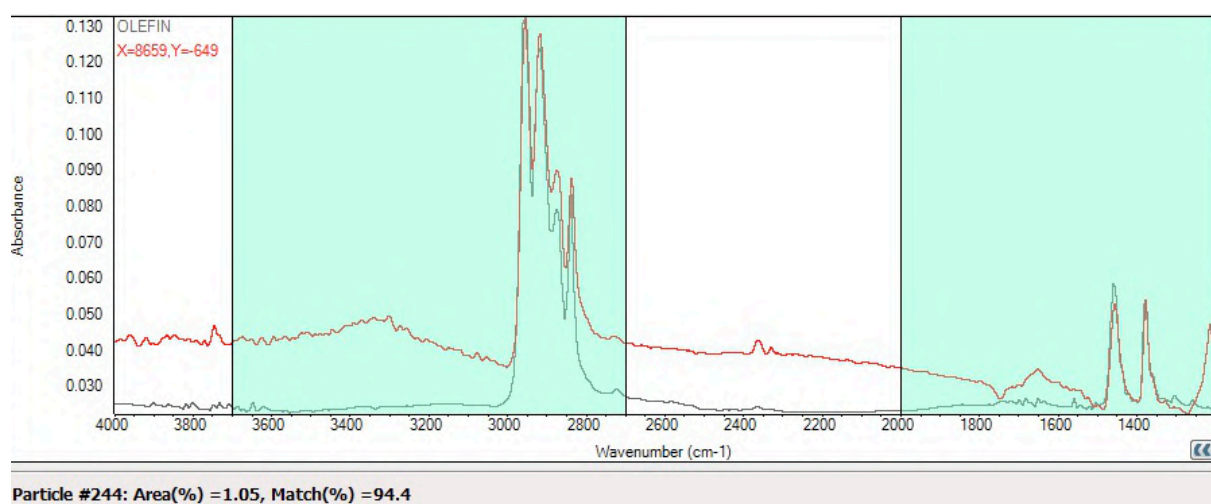
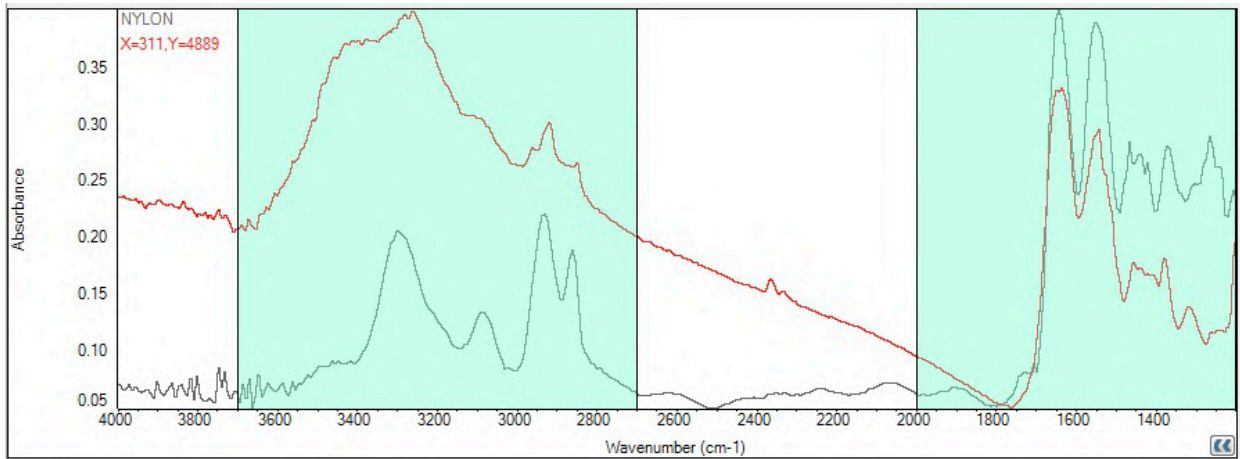
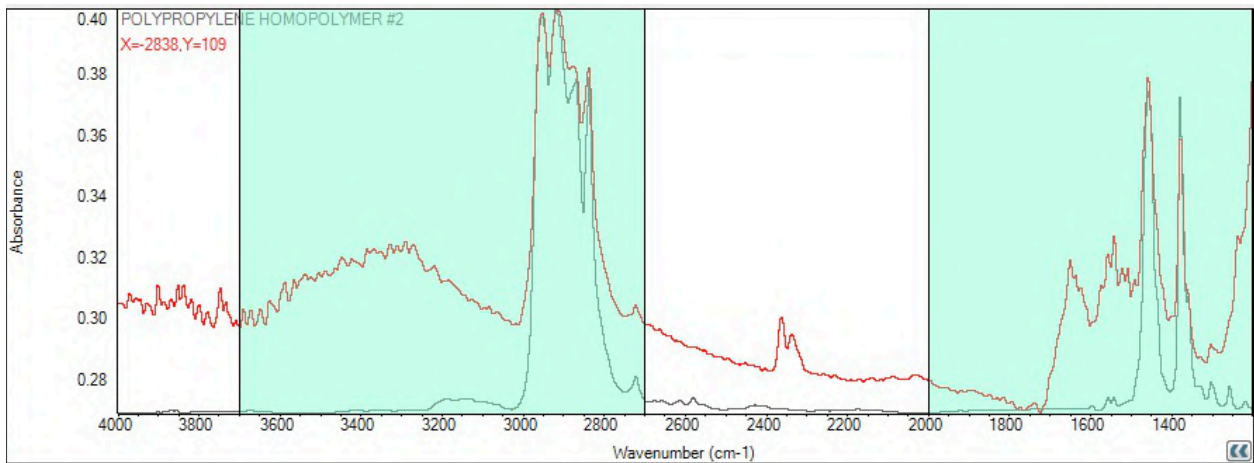


Figura A.6 Spettro FT-IR relativo alla olefina (*olefin fiber*) identificata al 94% nel campione di Napoli raccolto con rete da Plankton.



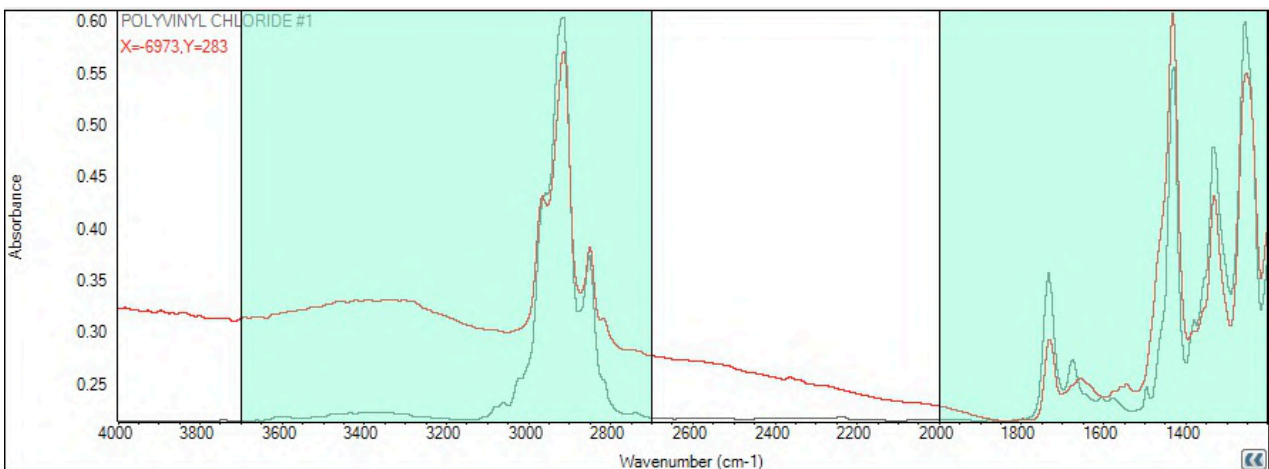
Particle #84: Area(%) = 0.88, Match(%) = 75.6

Figura A.7 Spettro FT-IR relativo a PA identificata al 76% nel campione di Napoli raccolto con rete da Plankton.



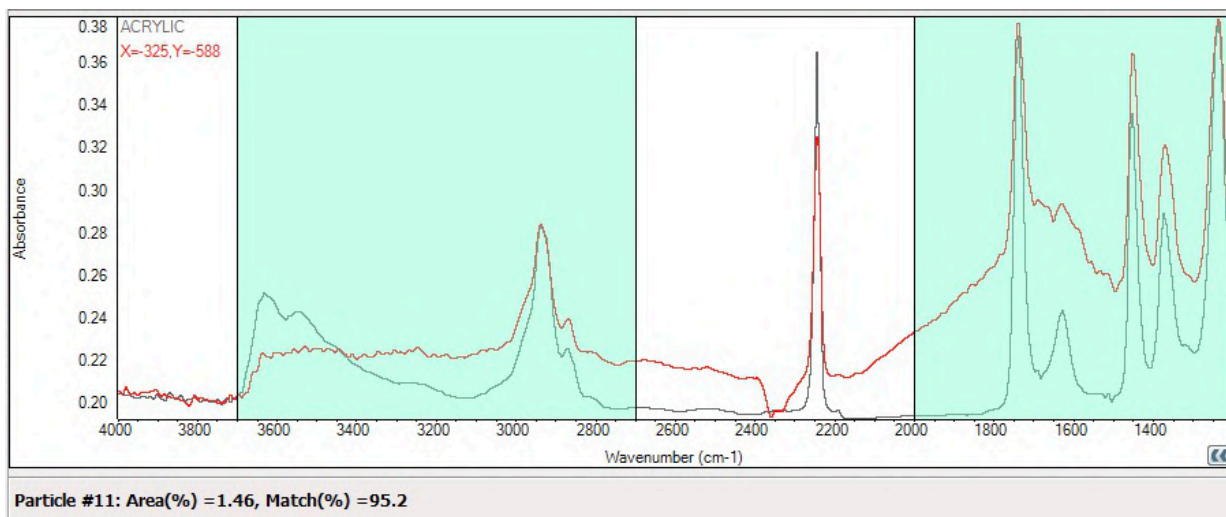
Particle #73: Area(%) = 1.97, Match(%) = 89.1

Figura A.8 Spettro FT-IR relativo a PP identificato all'89% nel campione di Napoli raccolto con bottiglia di Niskin.

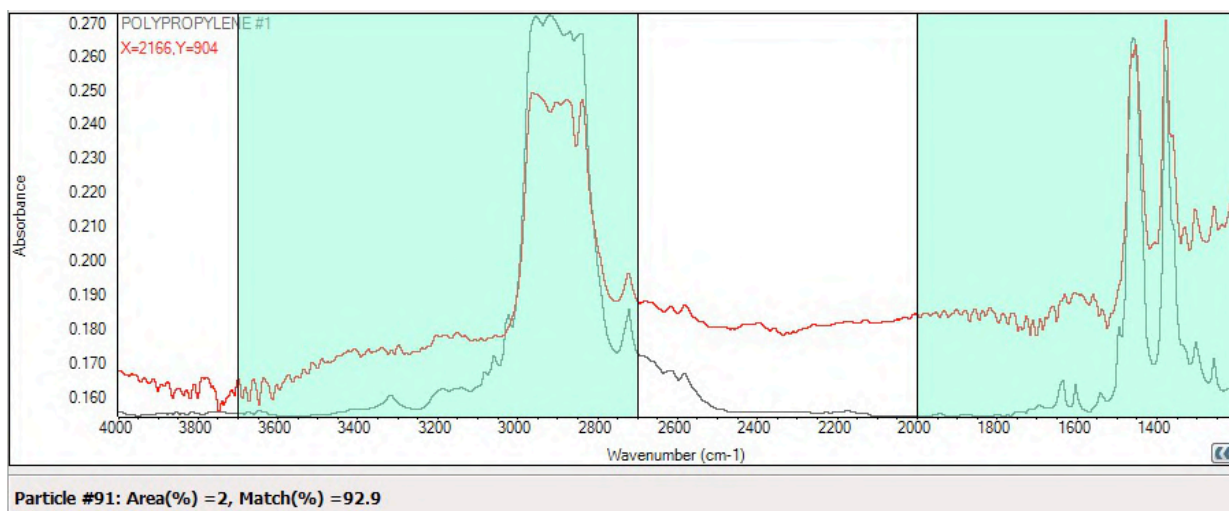


Particle #120: Area(%) = 2.36, Match(%) = 93.4

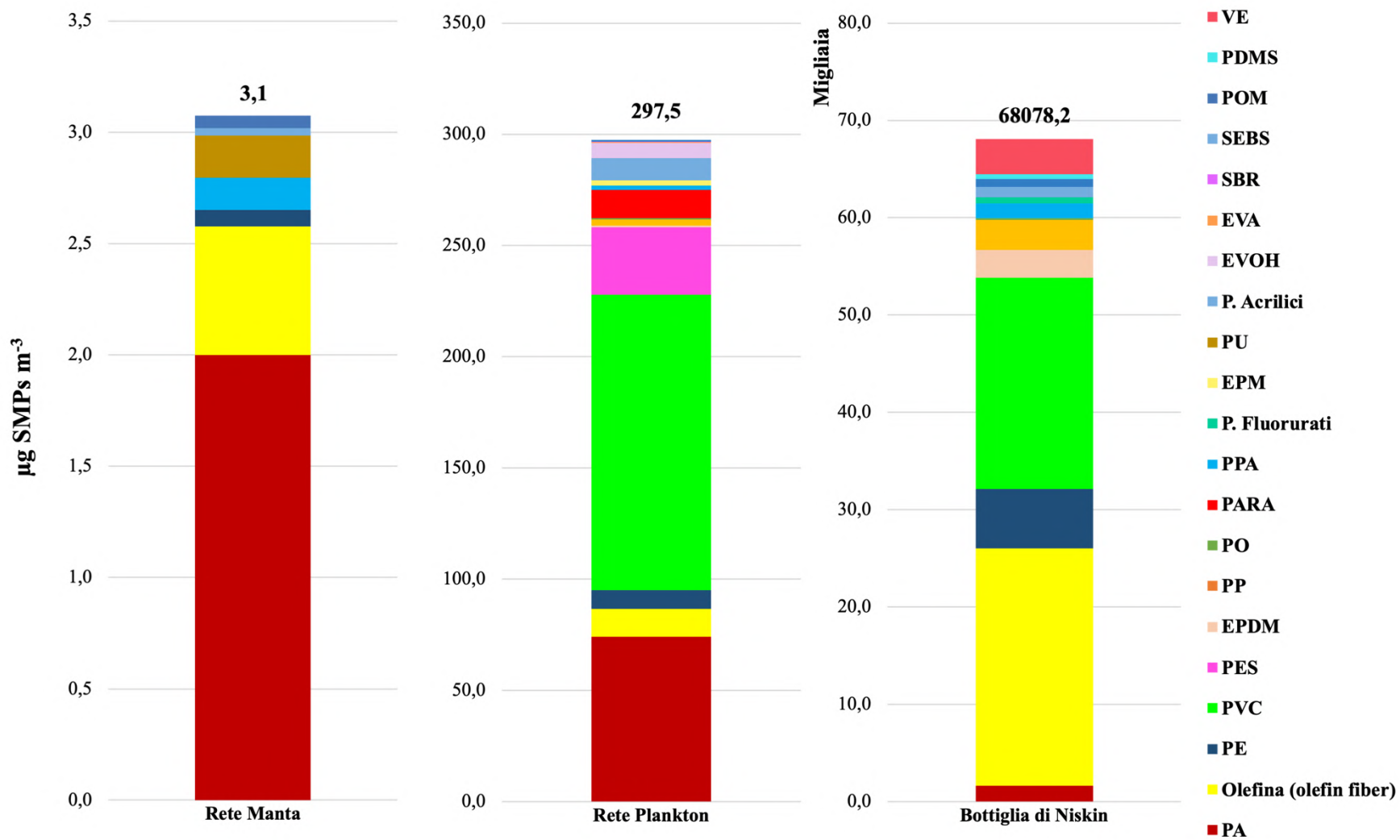
Figura A.9 Spettro FT-IR relativo a PVC identificato al 93% nel campione di Napoli raccolto con rete Manta.



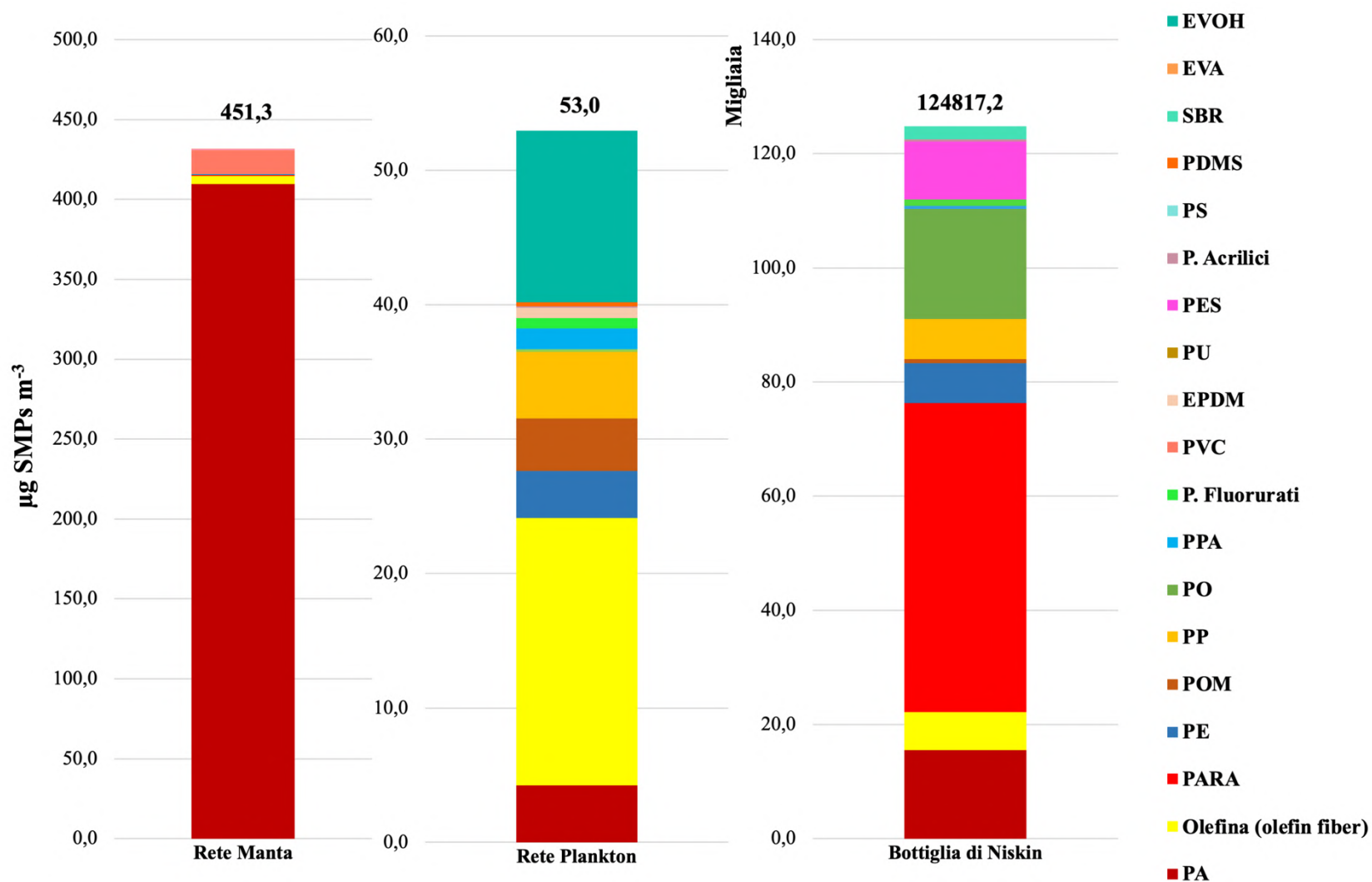
**Figura A.10** Spettro FT-IR relativo a PAN identificato al 95% nel campione di Cagliari raccolto con rete da Plankton.



**Figura A.11** Spettro FT-IR relativo a PAN identificato al 95% nel campione di Cagliari raccolto con bottiglia di Niskin.



**Figura A.12** Concentrazioni in peso ( $\mu\text{g SMPs m}^{-3}$ ) e distribuzione polimerica delle SMPs nei campioni d'acqua marina nel sito di Cagliari. Si riportano le concentrazioni in peso. Rete Manta  $3.1 \mu\text{g SMPs m}^{-3}$ ; Rete Plankton  $297.5 \mu\text{g SMPs m}^{-3}$ ; Bottiglia di Niskin  $68.1 \mu\text{g SMPs L}^{-1}$ .



**Figura A.13** Concentrazioni in peso ( $\mu\text{g SMPs m}^{-3}$ ) e distribuzione polimerica delle SMPs nei campioni d'acqua marina nel sito di Napoli. Si riportano le concentrazioni in peso. Rete Manta  $451.3 \mu\text{g SMPs m}^{-3}$ ; Rete Plankton  $53.0 \mu\text{g SMPs m}^{-3}$ ; Bottiglia di Niskin  $124.8 \mu\text{g SMPs L}^{-1}$ .



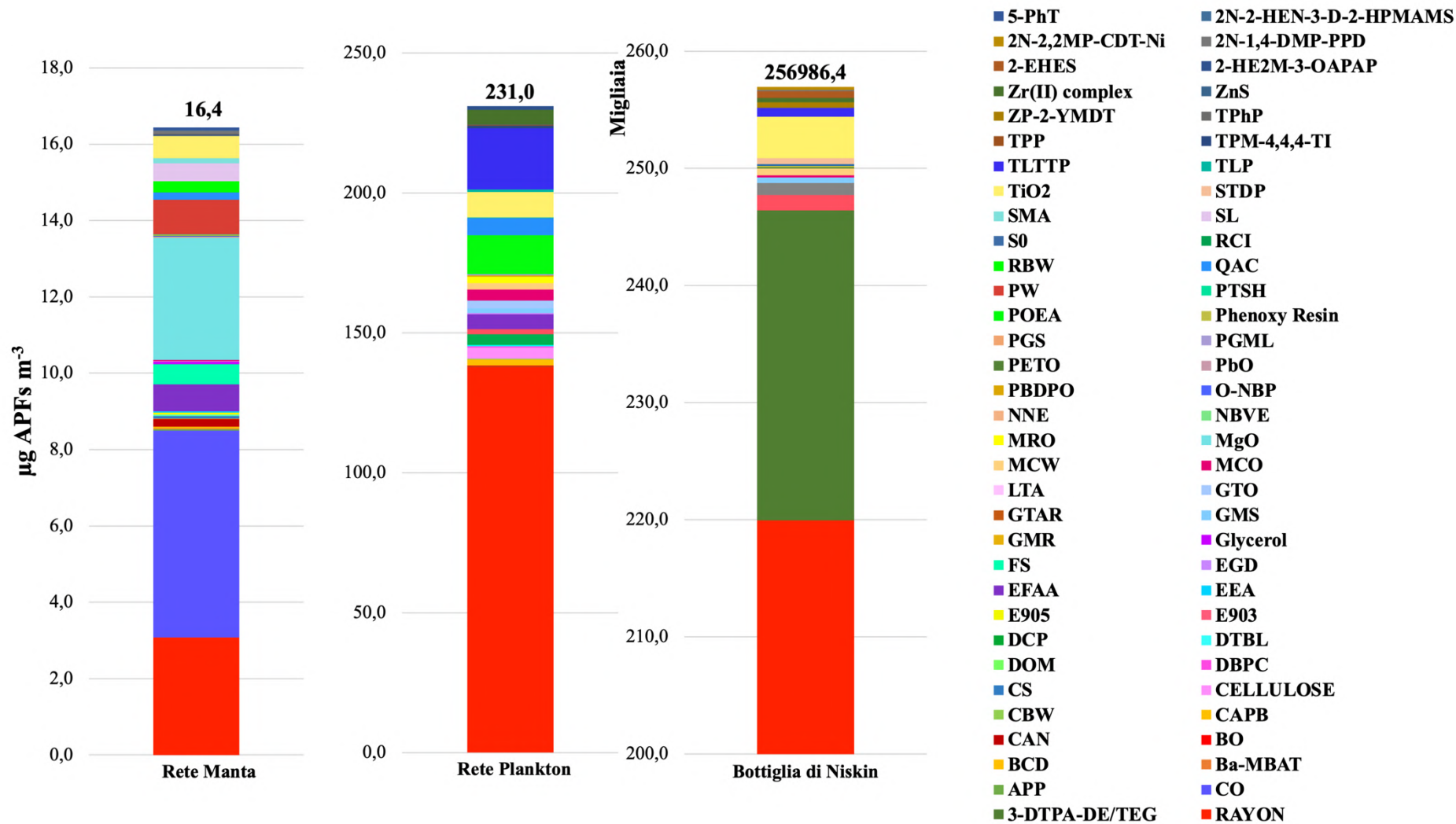
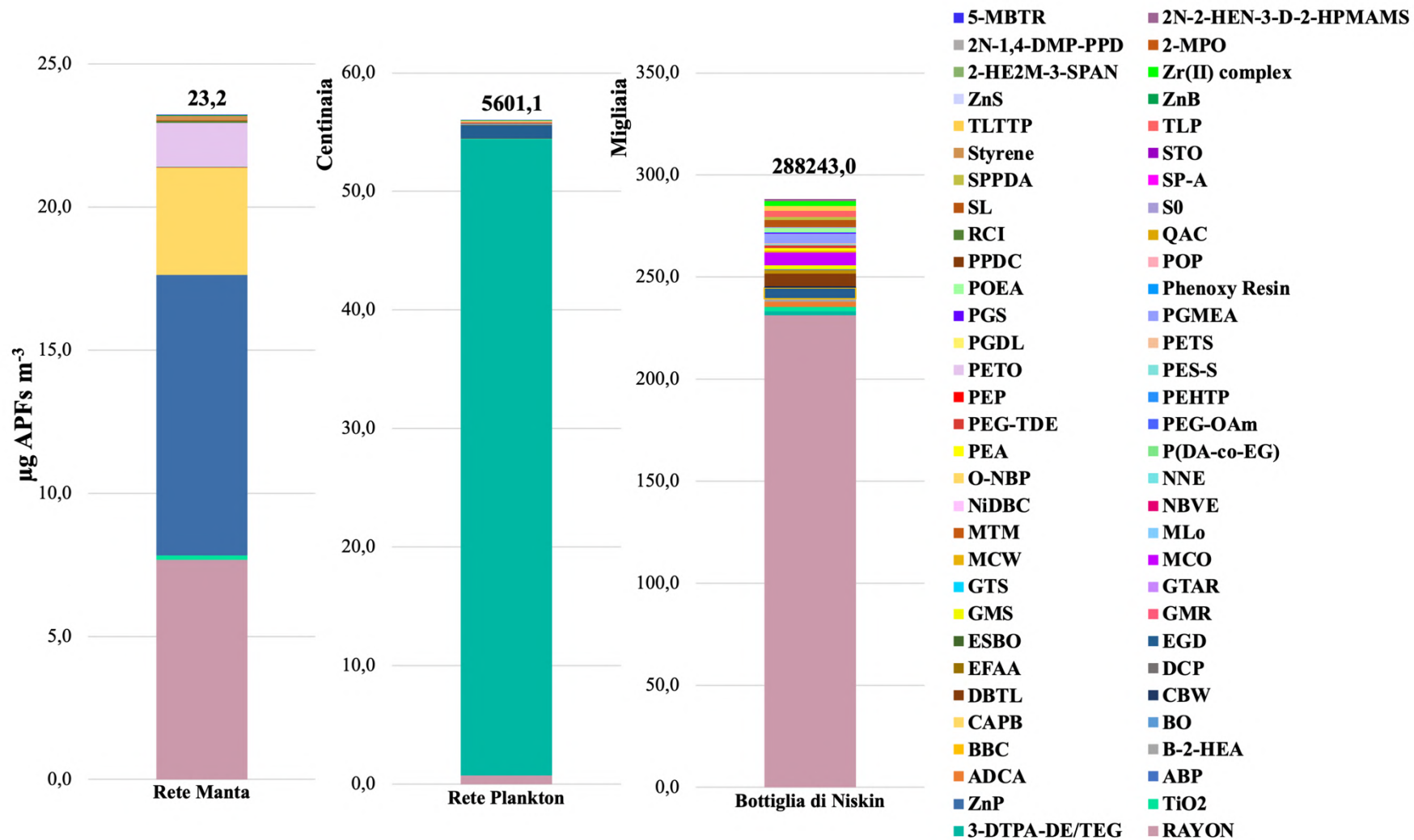


Figura A. 14 Concentrazioni in peso ( $\mu\text{g APFs m}^{-3}$ ) e distribuzione polimerica degli APFs e altre componenti del microlitter nei campioni d'acqua marina nel campione di Cagliari. Si riportano le concentrazioni in peso. Rete Manta  $16.4 \mu\text{g APFs m}^{-3}$ ; Rete Plankton  $231.0 \mu\text{g APFs m}^{-3}$ ; Bottiglia di Niskin  $257.0 \mu\text{g APFs L}^{-1}$ .





**Figura A.15** Concentrazioni in peso ( $\mu\text{g APFs m}^{-3}$ ) e distribuzione polimerica degli APFs e altre componenti del microlitter nei campioni d'acqua marina nel campione di Napoli. Si riportano le concentrazioni in peso. Rete Manta  $23.2 \mu\text{g APFs m}^{-3}$ ; Rete Plankton  $5601.1 \mu\text{g APFs m}^{-3}$ ; Bottiglia di Niskin  $288.2 \mu\text{g APFs L}^{-1}$ .

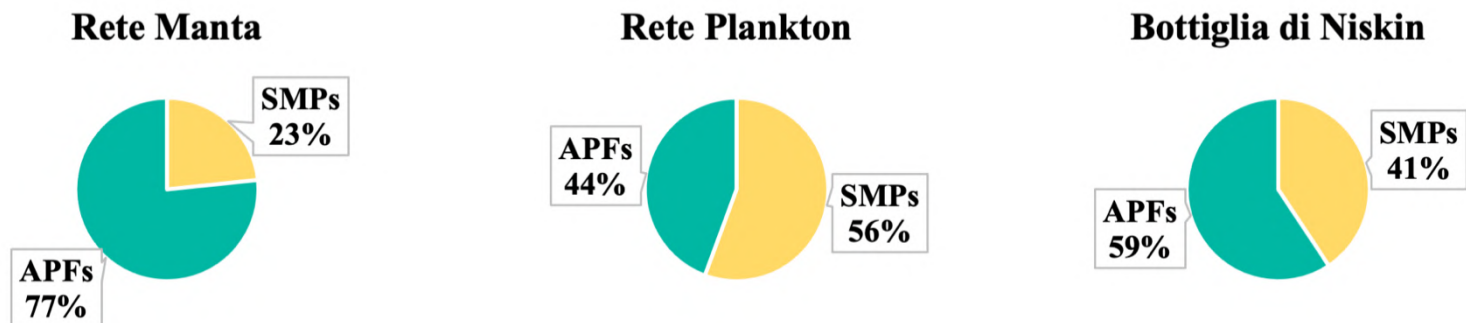


Figura A.16 Confronto tra le abbondanze di SMPs e APFs per ogni campione d'acqua marina nel sito di Cagliari.

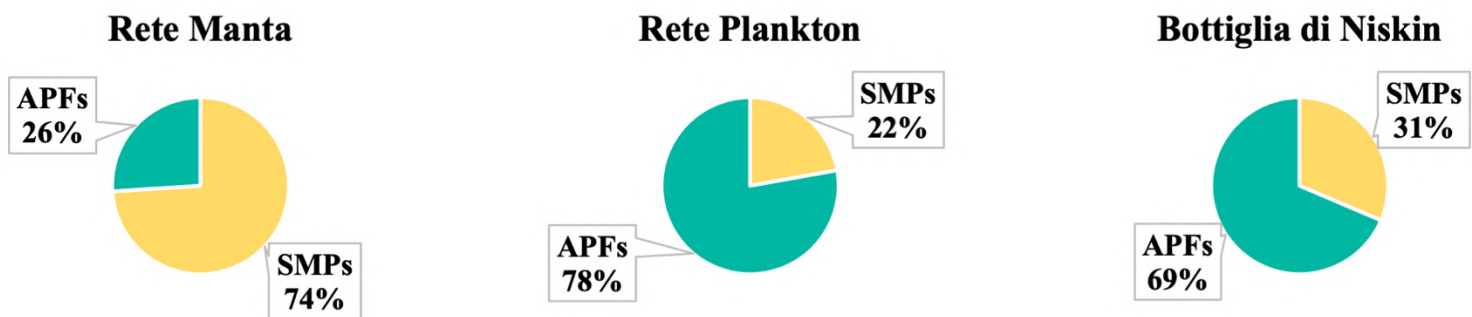


Figura A.17 Confronto tra le abbondanze di SMPs e APFs per ogni campione d'acqua marina nel sito di Napoli.

Acronimo	Nome	Impiego
APP	Ammonium polyphosphate	Additivo alimentare, emulsionante, ritardante di fiamma in vernici, polimeri e coating.
Ba-MBAT	Busan® 11-M1	Pigmento, inibitore della corrosione, stabilizzante per metalli, ritardante di fiamma.
BCD	Bentone SD®-1	Additivo che aumenta la viscosità e previene la sedimentazione di pigmenti e riempitivi nelle vernici.
BO	Kessco® Butyl oleate	Emolliente nei cosmetici, plasticizzante e lubrificante nei polimeri, agente ammorbidente per gomme ed elastomeri.
CAN	Synthetic candelilla	Sostituta della cera carnauba o della cera d'api nella cosmesi.
CAPB	Cocoamidopropyl Betaine	Agente antistatico, surfattante, agente di controllo della viscosità nel settore cosmetico, agente

		di superficie nei giocattoli dei bambini.
CBW	Carnauba wax	Additivo alimentare, come agente lucidante per mobili, scarpe, pavimenti.
Cellulose		Composto utilizzati in molti settori: farmaceutico, cosmetico, tessile, cartaceo.
CO	Caspol® 1715	Emolliente nel settore cosmetico, additivo nei prodotti per auto, per la casa, nei pesticidi, negli adesivi, nei lubrificanti, nelle pitture e coating.
CS	Calcium stearate/ calcium;octadecanoate	Additivo plastico.
DBPC	Varox® 231 XL	Agente vulcanizzante per SBR, NBR, EPM, CPE, EPDM. Agente cross-linkante per PE e EVA.
DOM	Dicaprylyl maleate	Emolliente nei cosmetici.
DBTL	Dibutyl tin dilaurate	Stabilizzante nei polimeri (PVC).
DCP	Varox® DCP-40C	Agente indurente in elastomeri e pneumatici, agente cross-linkante in elastomeri e poliolefine.
E903	Carnauba wax	Additivo alimentare, agente lucidante, agente distaccante per vetroresina; migliora le proprietà dei materiali plastici.
E905	Parafint® H1	Cera sintetica con struttura simile alla paraffine, usata negli adesivi.
EFAA	Ethoxylated fatty alkyl amine	Agente disperdente, emulsionante, inibitore della corrosione.
EGD	Monoplex® S-75	Plasticizzante.
FS	Aerosil® 200 Fumed Silica	Agente di ispessimento, anti-cedimento e anti-assestamento in polimeri, agente di rinforzo in elastomeri.
Glycerol	Glycerine	Additivo alimentare, lubrificante nei materiali plastici, intermedio nella cosmesi.
GMR	Glyceryl monoricinoleate	Emolliente e surfattante nella cosmesi, agente di superficie nei materiali plastici.
GMS	Glycerol monostearate	Additivo alimentare, surfattante nella cosmesi, additivo plastico.
GTAR	Glyceryl triacetly ricinoleate	Emolliente, agente di controllo della viscosità nei cosmetici.
GTO	Glyceryl trioleate	Agente lubrificante ed emolliente nella cosmesi, additivo lubrificante nel settore industriale.
LTA	Baylith® paste 1	Catalizzatore per PU.
MCO	Castor oil maleate	Surfattante, agente antistatico, nella cosmesi, nei giocattoli per bambini, in prodotti di lavanderia e tessuti.
MCW	Vanfre® HYP – Vanfre® M	Agente che migliora l'estrusione dei polimeri.
MgO	Elastomag® 170	Usato in prodotti per la casa, le auto, nell'industria anche su pitture, coatings e prodotti plastici.
MRO	Methyl ricinoleate	Plasticizzante.
NBVE	Butyl vinyl ether	Agente plasticizzante e anticorrosione per coating, adesivi, elastomeri.
NNE	Ethene diamide N-2-ethoxyphenyl-N-2-ethylphenylene	Agente fotostabilizzante nei materiali plastici, tra cui PES e PVC.
O-NBP	O-nitrobiphenyl	Plasticizzante.

PBDPO	Pentabromodiphenyl oxide	Ritardante di fiamma nella schiuma poliuretanica.
PbO	Complex lead salt (85% lead oxide)	Additivo lubrificante.
PETO	Pentaerythritol tetraoleate	Emolliente e agente di controllo della viscosità nei cosmetici.
PGML	Propylenglycol monolaurate	Surfattante nella cosmesi.
PGS	Polypropyleneglycol sebacate	Plasticizzante.
Phenoxy Resin	Phenoxy resin	Polimeri utilizzati per modificare le proprietà di polimeri quali PU, PES, PA, ma anche coating, adesivi e inchiostri.
POEA	Ethoxylated tallow alkyl amine	Surfattante non ionico.
PTSH	p-toluensulfonyl hydrazide	Sostanza usata nell'industria farmaceutica.
PW	Paraffin wax	Additivo plastico nel settore industriale.
QAC	Organo Quaternary Antistatic Agent	Agente antistatico nei materiali plastici.
Rayon	Rayon	Fibra tessile, additivo nei materiali plastici e negli pneumatici.
RBW	Rice bran wax	Alternativa alla cera carnauba usata in tessuti, prodotti farmaceutici, candele, lubrificanti, pastelli a cera, adesivi, cosmetici.
RCI	Castor oil fatty acid/Ricinoleic acid	Additivo usato nell'inchiostro delle stampanti, agente emolliente e surfattante nei cosmetici, additivo lubrificante nei materiali plastici.
S0	Sulfar®	Fungicida antiodico.
SL	Sorbitan laurate	Additivo alimentare come emulsionante e stabilizzante, emulsionante nei cosmetici, lubrificante, pigmento nei materiali plastici.
SMA	Aquatreat® AR-232	Agente disperdente e di conditioning nei materiali plastici.
STDP	Cyanox® STDP Antioxidant/stearyl thiodipropionate	Agente protettivo delle poleolefine contro la degradazione ossidativa.
TiO2	WB®-5 – WB®-7	Agente di finitura ignifugo.
TLP	Trilauryl phosphite	Antiossidante, stabilizzante di polimeri, vernici e coating.
TLTTP	Trilauryl trithiophosphite	Stabilizzante, lubrificante.
TPM-4,4,4-TI	Triphenyl methane 4,4',4''- triisocyanate	Agente utilizzato negli elastomeri.
TPP	Triphenyl phosphite	Agente antiossidante per elastomeri, stabilizzante in materiali plastici ed elastomeri.
TPhP	Triphenyl phosphate	Ritardante di fiamma, plasticizzante.
ZP-2-YMDT	Propyl zithate®	Additivo in gomme ed elastomeri.
ZnS	Zinc stearate	Agente idrorepellente.
Zr(II) complex	WB®-10	Agente idrorepellente
2-HE2M-3-OAPAP	Dihydrogen phosphate;2-hydroxyethyl-dimethyl-[3-(octadecanoylamino)propyl]azanium	Agente antistatico.

2-EHES	2-ethylhexyl epoxystearate	Plasticizzante.
2N-1,4-DMP-PPD	N,N-bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylenediamine	Agente antiossidante, additivo in pitture e coating, usato nei prodotti plastici e negli elastomeri.
2N-2,2MP-CDT-Ni	Isobutyl niolate dustless	Agente antiossidante e antiozonizzante per elastomeri.
2N-2-HEN-3-D-2-HPMAMS	N,N-bis(2-hydroxyethyl)-N-(3-dodecyl-2-hydroxypropyl)methylammonium chloride	Agente antistatico per polimeri.
3-DTPA-DE/TEG	Vanox® Sn-1	Agente antiossidante per gomme naturali ed elastomeri.
5-PhT	5-phenylene tetrazole	Inibitore della corrosione.

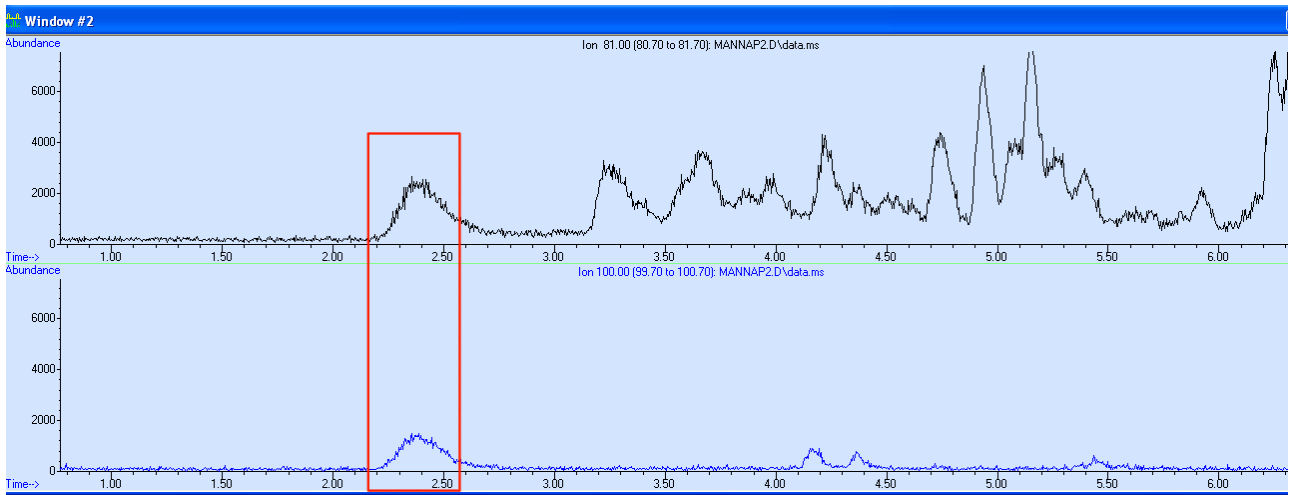
**Tabella A.5** APFs e altre componenti del microlitter, relativi acronimi e impieghi, identificati nei campioni d'acqua marina nel sito di Cagliari.

Acronimo	Nome	Impiego
ABP	Ammonium polyphosphate	Additivo alimentare, emulsionante, ritardante di fiamma in vernici, polimeri e coating.
ADCA	Azodicarbonamide	Additivo alimentare e agente rigonfiante nei materiali plastici.
B-2-HEA	Bis(2-hydroxyethyl)azelate	Plasticizzante.
BBC	Butyl benzyl sebacate	Plasticizzante.
BO	Kessco® Butyl oleate	Emolliente nei cosmetici, plasticizzante e lubrificante nei polimeri, agente ammorbidente per gomme ed elastomeri.
CAPB	Cocoamidopropyl Betaine	Agente antistatico, surfattante, agente di controllo della viscosità nel settore cosmetico, agente di superficie nei giocattoli dei bambini.
CBW	Carnauba wax	Additivo alimentare, come agente lucidante per mobili, scarpe, pavimenti.
DBTL	Dibutyl tin dilaurate	Stabilizzante nei polimeri (PVC).
DCP	Varox® DCP-40C	Agente indurente in elastomeri e pneumatici, agente cross-linkante in elastomeri e poliolefine.
EFAA	Ethoxylated fatty alkyl amine	Agente disperdente, emulsionante, inibitore della corrosione.
EGD	Monoplex® S-75	Plasticizzante.
ESBO	Paraplex® G-62	Plasticizzante e stabilizzante nei materiali plastici.
GMR	Glyceryl monoricinoleate	Emolliente e surfattante nella cosmesi, agente di superficie nei materiali plastici.
GMS	Glycerol monostearate	Additivo alimentare, surfattante nella cosmesi, additivo plastico.
GTAR	Glyceryl triacetyl ricinoleate	Emolliente, agente di controllo della viscosità nei cosmetici.
GTS	Glyceryl triacetyl stearate	Emolliente, agente di controllo della viscosità nei cosmetici.
MCO	Castor oil maleate	Surfattante, agente antistatico, nella cosmesi, nei giocattoli per bambini, in prodotti di lavanderia e tessuti.

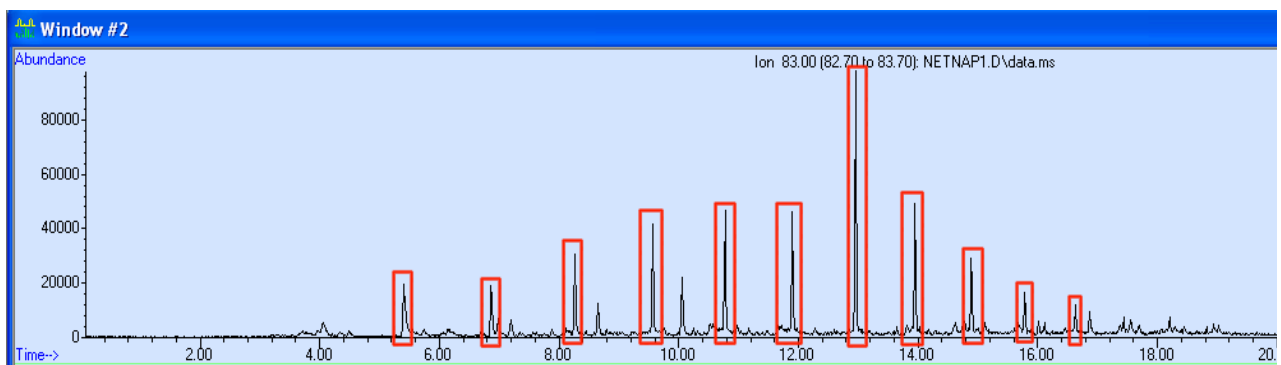
MCW	Vanfre® HYP – Vanfre® M	Agente che migliora l'estrusione dei polimeri.
MLO	Methyl octadecadienoate	Emolliente nei cosmetici.
MTM	Methhyl tin mercaptide	Additivo plastico, stabilizzante termico.
NBVE	Butyl vinyl ether	Agente plasticizzante e anticorrosione per coating, adesivi, elastomeri.
NiDBC	Nickel dibutyldithiocarbamate	Antiossidante per elastomeri, accelerante nella vulcanizzazione delle gomme, agente stabilizzante.
NNE	Ethene diamide N-2-ethoxyphenyl-N-2-ethylphenylene	Agente fotostabilizzante nei materiali plastici, tra cui PES e PVC.
O-NBP	O-nitrobiphenyl	Plasticizzante.
P(DA-co-EG)	Bis (2-hydroxyethyl)dimerate	Plasticizzante.
PEA	Paraplex®G-41	Plasticizzante.
PEG-Oam	Oleylamine polyethylene glycol ether	Surfattante.
PEG-TDE	Polyethylene glycol mono(tridecyl) ether	Agente di rilascio, lubrificante in ambito industriale per plastica ed elastomeri.
PEHTP	Pentaerythrityl hexylthiopropionate	Agente antiossidante nei polimeri.
PEP	Polyester plasticizer	Plasticizzante.
PES-S	Paraplex® G-25	Plasticizzante.
PETO	Pentaerythritol tetraoleate	Emolliente e agente di controllo della viscosità nei cosmetici.
PETS	Vanplast® PL	Plasticizzante.
PGDL	Propylen glycol dilaurate	Surfattante e agente di controllo della viscosità nella cosmesi.
PGMEA	Alkyl polyglycoether acetate	Additivo nelle vernici e nei coating, inibitore della corrosione.
PGS	Polypropyleneglycol sebacate	Plasticizzante.
Phenoxy Resin	Phenoxy resin	Polimeri utilizzati per modificare le proprietà di polimeri quali PU, PES, PA, ma anche coating, adesivi e inchiostri.
POEA	Ethoxylated tallow alkyl amine	Surfattante non ionico.
POP	Polyoxyplasticizer	Plasticizzante.
PPDC	Vanax® 552	Accelerante utilizzato nella produzione di neoprene.
QAC	Organo Quaternary Antistatic Agent	Agente antistatico nei materiali plastici.
Rayon	Rayon	Fibra tessile, additivo nei materiali plastici e negli pneumatici.
RCI	Castor oil fatty acid/Ricinoleic acid	Additivo usato nell'inchiostro delle stampanti, agente emolliente e surfattante nei cosmetici, additivo lubrificante nei materiali palstici.
S0	Sulfar®	Fungicida antiiodico.
SL	Sorbitan laurate	Additivo alimentare come emulsionante e stabilizzante, emulsionante nei cosmetici,

		lubrificante, pigmento nei materiali plastici.
SP-A	Vanox® 102	Antiossidante in gomme naturali ed elastomeri.
SPPDA	N,N'-substituted p-phenylenediamines	Additivo per elastomeri (pneumatici) per prevenire l'ozono cracking.
STO	Sorbitan trioleate	Surfattante e agente emulsionante nella cosmesi.
Styrene	Styrene	Monomero di molte materie plastiche.
TiO2	WB®-5 – WB®-7	Agente di finitura ignifugo.
TLP	Trilauryl phosphite	Antiossidante, stabilizzante di polimeri, vernici e coating.
TLTTP	Trilauryl trithiophosphite	Stabilizzante, lubrificante.
ZnB	Zinc borate	Fungicida, ritardante di fiamma nei materiali plastici.
ZnP	Zinc phosphate	Inibitore della corrosione in vernici, coating, materiali plastici.
ZnS	Zinc stearate	Agente idrorepellente.
Zr(II) complex	WB®-10	Agente idrorepellente.
2-HE2M-3-SPAN	Dihydrogen phosphate;2-hydroxyethyl-dimethyl-[3-(octadecanoylamino)propyl]azanium	Agente antistatico.
2-MPO	Isobutyl stearate	Emolliente, agente idratante nei cosmetici, lubrificante in inchiostri e vernici.
2N-1,4-DMP-PPD	N,N-bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylenediamine	Agente antiossidante, additivo in pitture e coating, usato nei prodotti plastici e negli elastomeri.
2N-2-HEN-3-D-2-HPMAMS	N,N-bis(2-hydroxyethyl)-N-(3-dodecyl-2-hydroxypropyl)methylammonium chloride	Agente antistatico per polimeri.
3-DTPA-DE/TEG	Vanox® Sn-1	Agente antiossidante per gomme naturali ed elastomeri.
5-MBTR	Retrocure® G	Ritardante nella pre-vulcanizzazione per elastomeri e pneumatici.

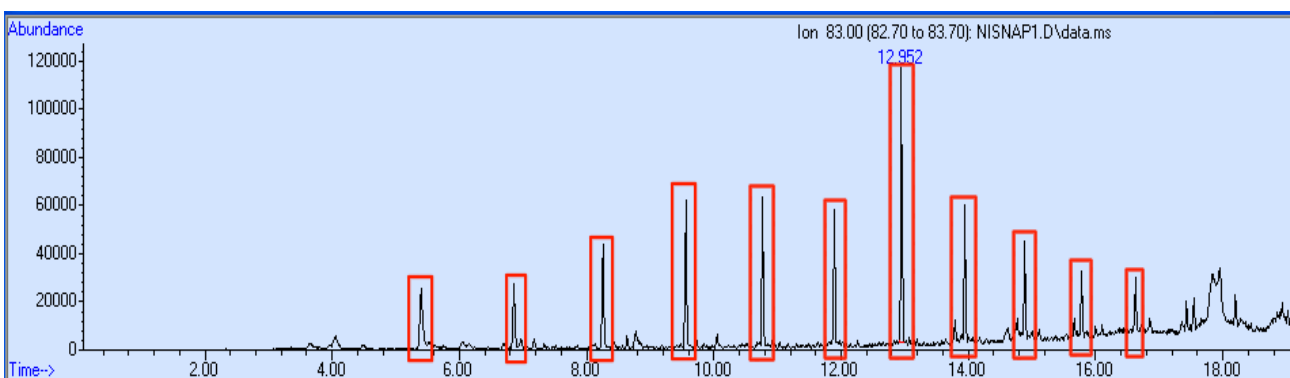
**Tabella A.6** APFs e altre componenti del microlitter, relativi acronimi e impieghi, identificati nei campioni d'acqua marina nel sito di Napoli.



**Figura A.18** Picco relativo al tetrafluoroetilene, prodotto di pirolisi del PTFE, identificato nel campione d'acqua marina nel sito di Napoli raccolto con rete Manta ai rapporti m/z 81 e 100.



**Figura A.19** Serie di alcheni terminali con catena carboniosa compresa tra 8 e 18 atomi di carbonio, prodotti di pirolisi del PE identificato nel campione d'acqua marina nel sito di Napoli raccolto con rete da Plankton al rapporto m/z 83.



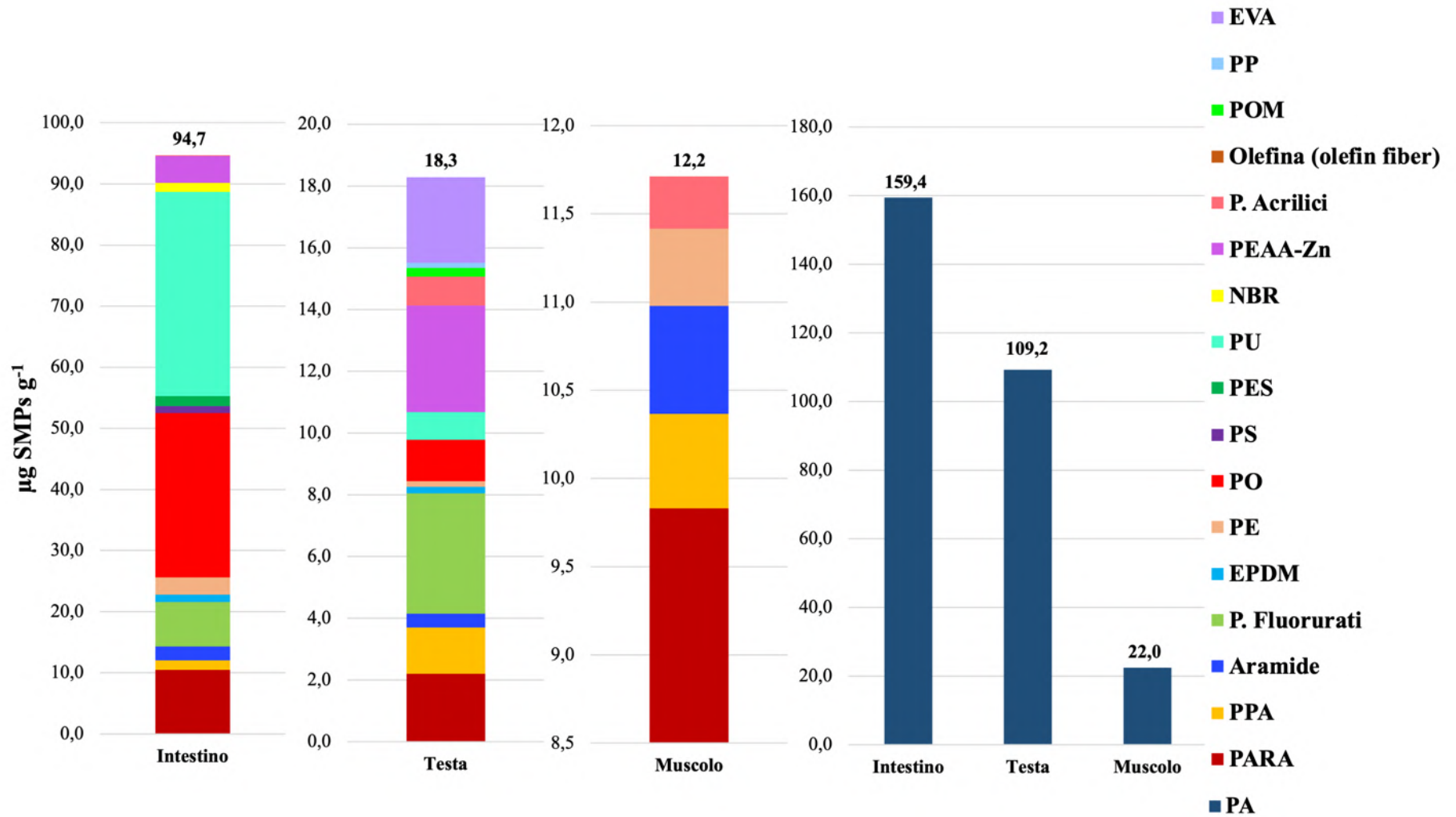
**Figura A.20** Serie di alcheni terminali con catena carboniosa compresa tra 8 e 18 atomi di carbonio, prodotti di pirolisi del PE identificato nel campione d'acqua marina nel sito di Napoli raccolto con bottiglia di Niskin al rapporto m/z 83.



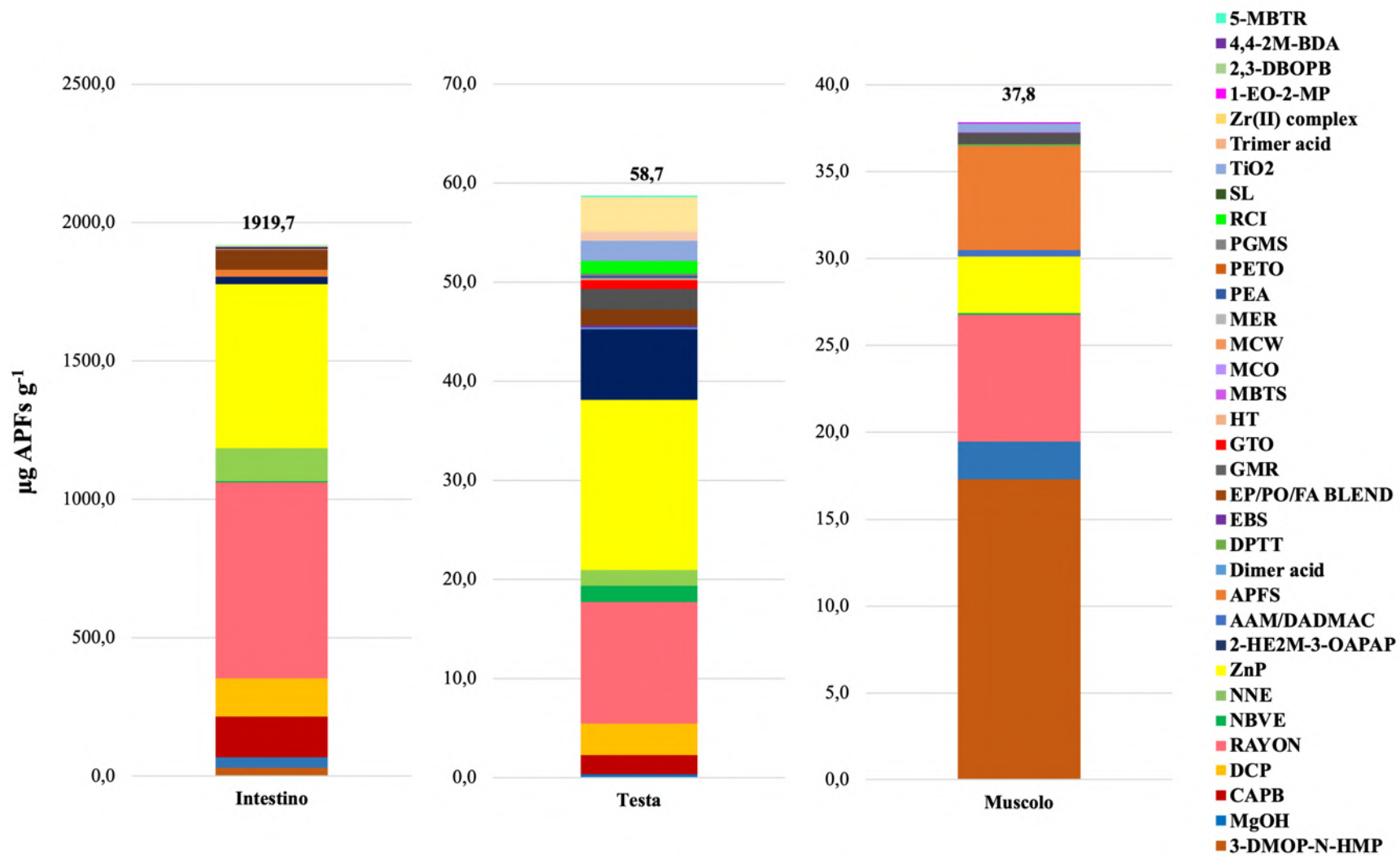
### A.3. *Procambarus clarkii*

		Lunghezza media ( $\mu\text{m}$ )	Larghezza media ( $\mu\text{m}$ )
<b>Intestino</b>	<b>SMPs</b>	55.5	29.4
	<b>APFs</b>	77.3	40.1
<b>Testa</b>	<b>SMPs</b>	63.7	28.7
	<b>APFs</b>	65.9	30.2
<b>Muscolo</b>	<b>SMPs</b>	59.6	24.0
	<b>APFs</b>	66.9	32.0

**Tabella A.7** Lunghezza e larghezza media ( $\mu\text{m}$ ) di SMPs e APFs presenti nei campioni di *Procambaru clarkii*.



**Figura A.21** Concentrazioni in peso ( $\mu\text{g SMPs g}^{-1}$ ) e distribuzione polimerica delle SMPs nei campioni di *Procambarus clarkii*. Si riportano le concentrazioni in peso. Intestino 254.1  $\mu\text{g SMPs g}^{-1}$ ; Testa 127.5  $\mu\text{g SMPs g}^{-1}$ ; Muscolo 34.2  $\mu\text{g SMPs g}^{-1}$ .



**Figura A.22** Concentrazioni in peso ( $\mu\text{g APFs g}^{-1}$ ) e distribuzione polimerica degli APFs e altre componenti del microlitter nei campioni di *Procambarus clarkii*. Si riportano le concentrazioni in peso. Intestino 1919.7  $\mu\text{g APFs g}^{-1}$ ; Testa 58.7  $\mu\text{g APFs g}^{-1}$ ; Muscolo 37.8  $\mu\text{g APFs g}^{-1}$ .

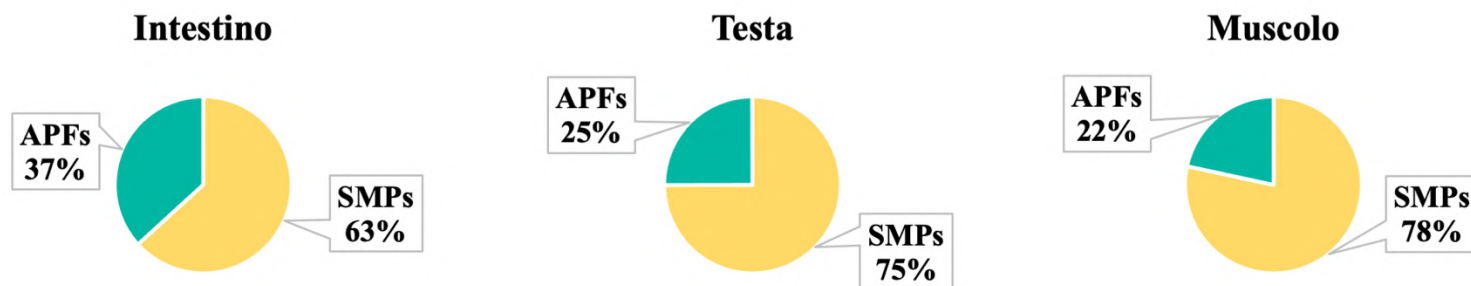
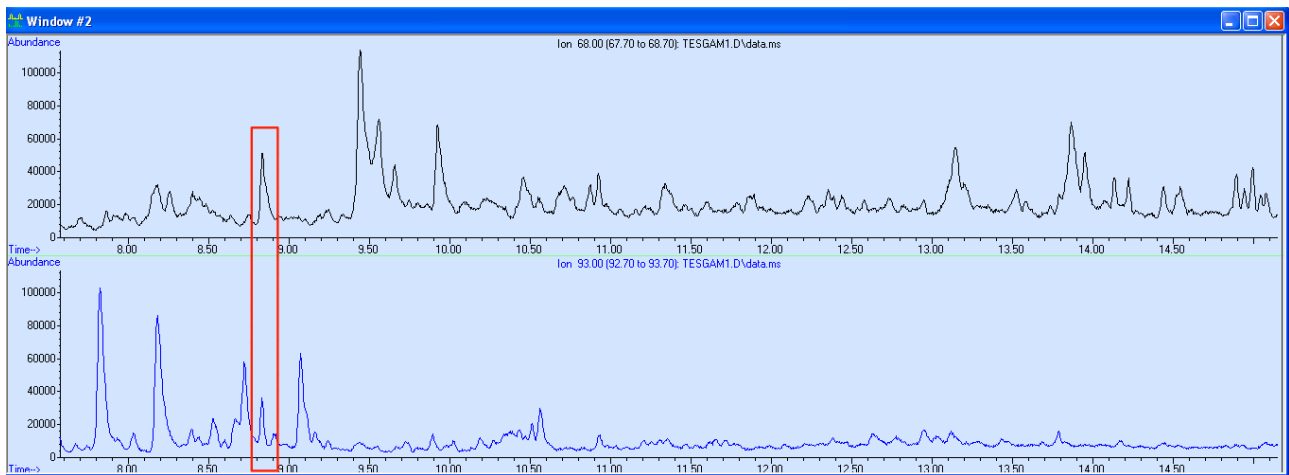


Figura A.23 Confronto tra le abbondanze di SMPs e APFs per ogni campione di *Procambarus clarkii*.

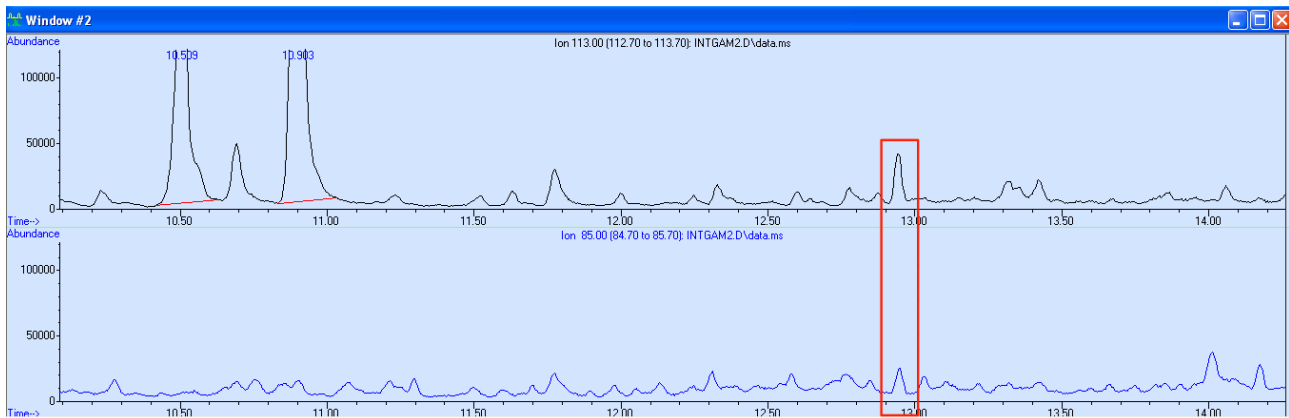
Acronimo	Nome	Impiego
AAM/DADMAC	Acrylamide / DADMAC Copolymer	Coating trasparente acrilico bicomponente.
APFS	Amine perfluoroalkyl sulfonate	Stabilizzante termico e chimico, surfattante in vernici e coating.
CAPB	Cocoamidopropyl Betaine	Agente antistatico, surfattante, agente di controllo della viscosità nel settore cosmetico, agente di superficie nei giocattoli dei bambini.
DCP	Varox® DCP-40C	Agente indurente in elastomeri e pneumatici, agente cross-linkante in elastomeri e poliolefine.
Dimer acid	Dimer acid	Composti impiegati nella sintesi di poliammidi, additivi in adesivi e polimeri che garantisce idrorepellenza, flessibilità, stabilità termo-ossidativa, resistenza chimica.
DPTT	Dipentamethylene thiuram hexasulfide	Agente vulcanizzante, accelerante e regolatore, usato in adesivi, elastomeri e prodotti plastici.
EBS	EBS wax	Agente disperdente, lubrificante in applicazioni plastiche.
EP/PO/FA BLEND	Phosphate ester, polyolefin, fatty acids Blend	Agente che facilita l'estrusione di PES, PAN, PMMA ed elastomeri.
GMR	Glyceryl monoricinoleate	Emolliente e surfattante nella cosmesi, agente di superficie nei materiali plastici.
GTO	Glyceryl trioleate	Agente lubrificante ed emolliente nella cosmesi, additivo lubrificante nel settore industriale.
HT	Armid® HT	Agente di scorrimento, usato anche in materiali plastici.
MBTS	2-(1,3-benzothiazol-2-yl)disulfanyl-1,3-benzothiazole	Accelerante per gomme naturali ed elastomeri (SBR, NBR, BR, IR), agente vulcanizzante.
MCO	Castor oil maleate	Surfattante, agente antistatico, nella cosmesi, nei giocattoli per bambini, in prodotti di lavanderia e tessuti.
MCW	Vanfre® HYP - Vanfre® M	Agente che migliora l'estrusione dei polimeri.
MER	Methyl ester of rosin	Plasticizzante.
MgOH	Magnesium hydroxide	Filler ignifugo per polimeri.

NBVE	Butyl vinyl ether	Agente plasticizzante e anticorrosione per coating, adesivi, elastomeri.
NNE	Ethene diamide N-2-ethoxyphenyl-N-2-ethylphenylene	Agente fotostabilizzante nei materiali plastici, tra cui PES e PVC.
PEA	Paraplex® G-41	Plasticizzante.
PETO	Pentaerythritol tetraoleate	emolliente e agente di controllo della viscosità nei cosmetici
PGMS	Propylene glycol monostearate	Emulsionante, disperdente, umettante, opacizzante, nel settore cosmetico, farmaceutico e alimentare.
Rayon	Rayon	Fibra tessile, additivo nei materiali plastici e negli pneumatici.
RCI	Castor oil fatty acid/Ricinoleic acid	Additivo usato nell'inchiostro delle stampanti, agente emolliente e surfattante nei cosmetici, additivo lubrificante nei materiali plastici.
SL	Sorbitan laurate	Additivo alimentare come emulsionante e stabilizzante, emulsionante nei cosmetici, lubrificante, pigmento nei materiali plastici.
TiO2	WB®-5 – WB®-7	Agente di finitura ignifugo.
Trimer acid	Trimer acid	Composti impiegati nella sintesi di poliammidi, additivi in adesivi e polimeri.
ZnP	Zinc phosphate	Inibitore della corrosione in vernici, coating, materiali plastici.
Zr(II) complex	WB®-10	Agente idrorepellente
1-EO-2-MP	Isobutyl vinyl ether	Additivo in vernici e coatings.
2,3-DBOPB	Glyceryl tributyrate	Plasticizzante.
2-HE2M-3-OAPAP	Dihydrogen phosphate;2-hydroxyethyl-dimethyl-[3-(octadecanoylamino)propyl]azanium	Agente antistatico.
3-DMOP-N-HMP	3-dimethoxyphosphoryl-N-(hydroxymethyl)propanamide	Agente ritardante di fiamma.
4,4-2M-BDA	4,4'-dimethylbenzophenone	Additivo petrolchimico, intermedio farmaceutico.
5-MBTR	Retrocure® G	Ritardante nella pre-vulcanizzazione per elastomeri e pneumatici.

**Tabella A.8** APFs e altre componenti del microlitter, relativi acronimi e impieghi, identificati nei campioni di *Procambarus clarkii*.



**Figura A.24** Picco relativo al limonene, prodotto di pirolisi delle gomme NR e IR, identificato nel campione relativo alla testa di *Procambarus clarkii* ai rapporti m/z 68 e 93.

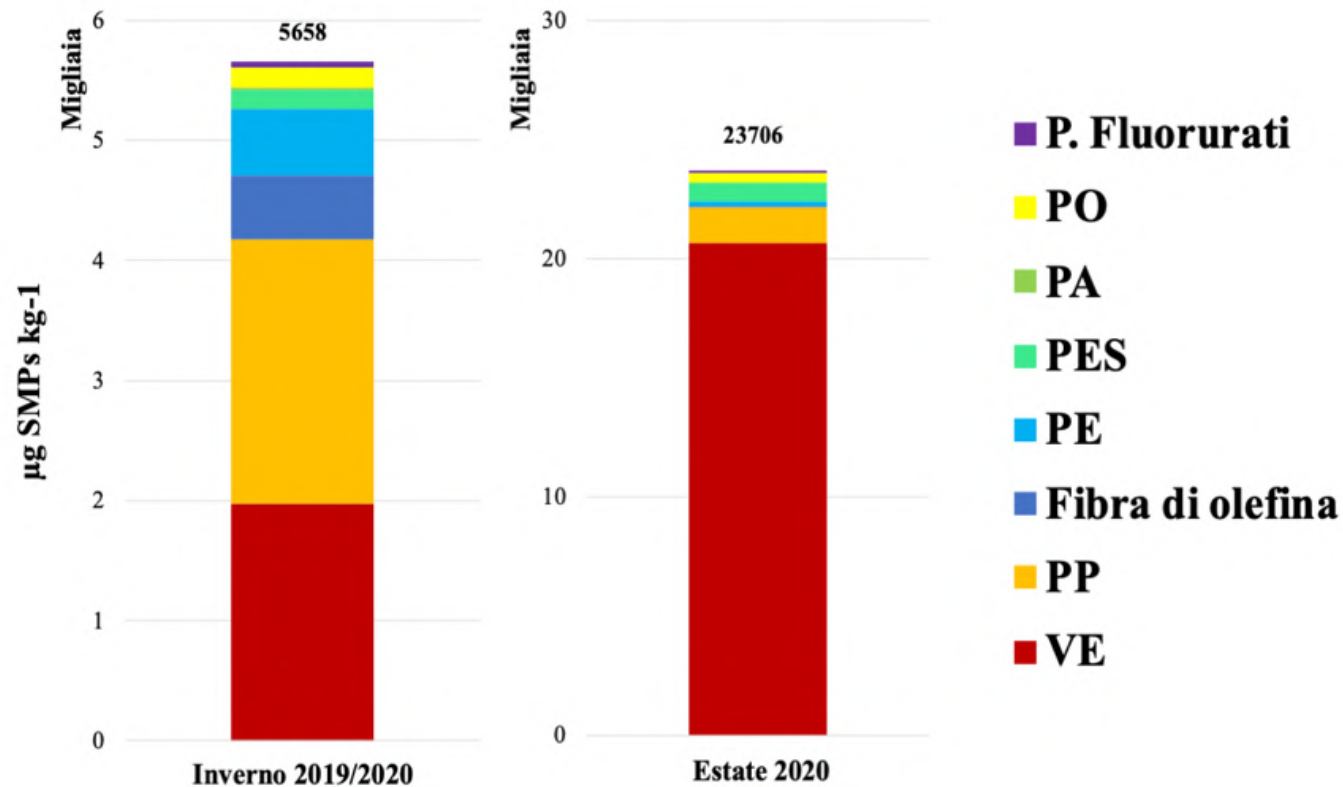


**Figura A.25** Picco relativo al caprolattame, prodotto di pirolisi di PA 6, identificato nel campione relativo all'intestino di *Procambarus clarkii* ai rapporti m/z 113 e 85.

#### A.4. Sedimento di Sacca Sessola

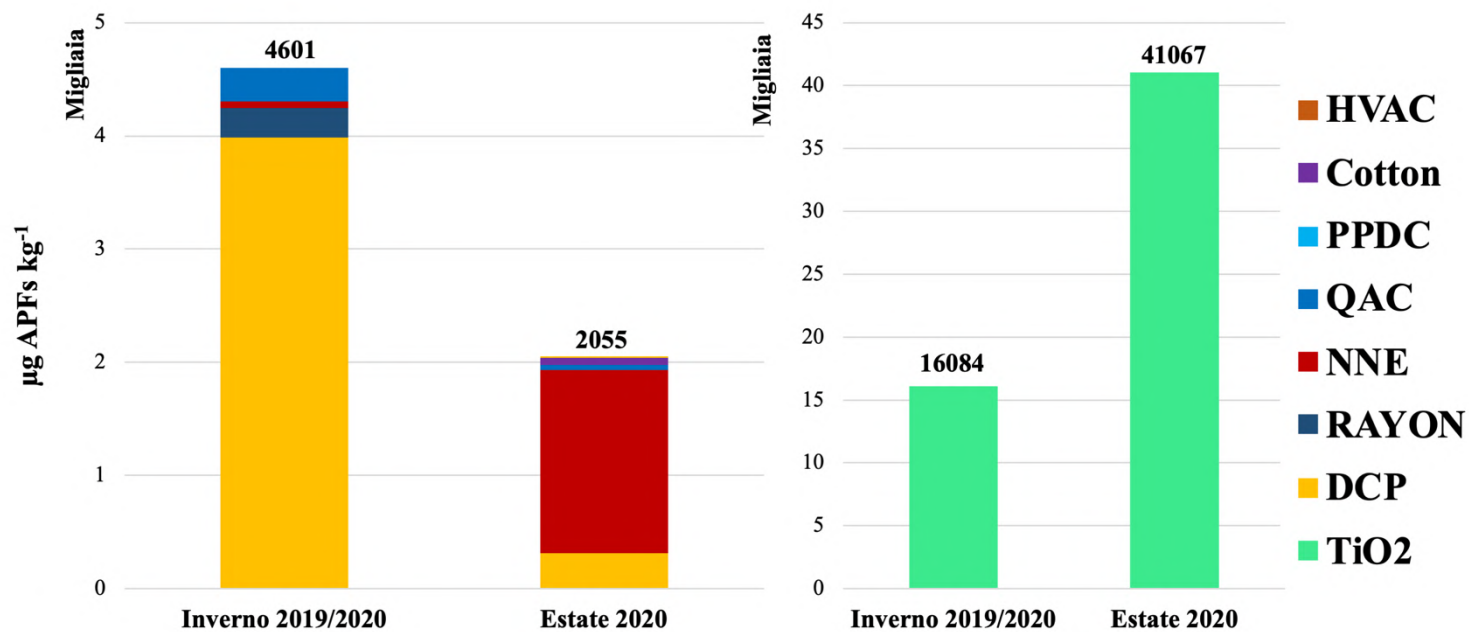
		Lunghezza media ( $\mu\text{m}$ )	Larghezza media ( $\mu\text{m}$ )
SS Inverno 2019/2020	SMPs	56.3	28.1
	APFs	46.8	22.7
SS Estate 2020	SMPs	55.3	27.9
	APFs	43.8	28.4

**Tabella A.9** Lunghezza e larghezza media ( $\mu\text{m}$ ) di SMPs e APFs presenti nei campioni di sedimento di Sacca Sessola.

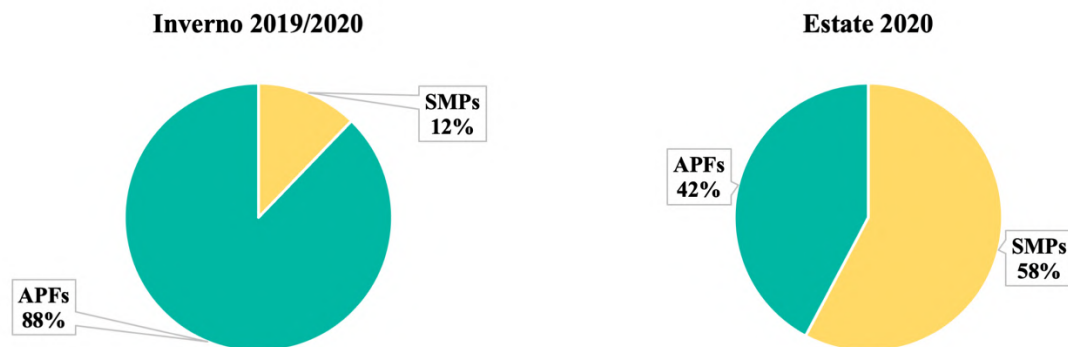


**Figura A.26** Concentrazioni in peso ( $\mu\text{g SMPs kg}^{-1}$ ) e distribuzione polimerica delle SMPs nei campioni di sedimento di Sacca Sessola (SS) nell'inverno 2019/2020 e nell'estate 2020. Si riportano le concentrazioni in peso. Inverno 2019/2020 5658  $\mu\text{g SMPs kg}^{-1}$ ; Estate 2020 23706  $\mu\text{g SMPs kg}^{-1}$ .





**Figura A.27** Concentrazioni in peso ( $\mu\text{g APFs kg}^{-1}$ ) e distribuzione polimerica degli APFs e altre componenti del microlitter nei campioni di sedimento di Sacca Sessola (SS) nell'inverno 2019/2020 e nell'estate 2020. Si riportano le concentrazioni in peso. Inverno 2019/2020 20685  $\mu\text{g APFs kg}^{-1}$ ; Estate 2020 43122  $\mu\text{g APFs kg}^{-1}$ .



**Figura A.28** Confronto tra le abbondanze di SMPs e APFs per ogni campione di Sacca Sessola.

Acronimo	Nome	Impiego
DCP	Varox® DCP-40C	Agente indurente in elastomeri e pneumatici, agente cross-linkante in elastomeri e poliolefine.
Rayon	Rayon	Fibra tessile, additivo nei materiali plastici e negli pneumatici.
NNE	Ethene diamide N-2-ethoxyphenyl-N-2-ethylphenylene	Agente fotostabilizzante nei materiali plastici, tra cui PES e PVC.
TiO2	Hombitan® TiO2	Pigmento, agente che aumenta l'opacità e la brillantezza nella cosmesi. Additivo alimentare, utilizzato anche nell'industria refrattaria, negli smalti nelle ceramiche.
QAC	Organo Quaternary Antistatic Agent	Agente antistatico nei materiali plastici.
HVAC	Fomblin® Y HVAC	Agente che migliora l'estrusione dei polimeri.
Cotton	Cotton	Per quanto riguarda i materiali plastici è utilizzato come agente antiossidante in vari polimeri.
Vanax® 552	PPDC	Additivo accelerante utilizzato nella produzione di neoprene.

**Tabella A.10** APFs e altre componenti del microlitter, relativi acronimi e impieghi, identificati nei campioni di Sacca Sessola.



