



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE  
DIPARTIMENTO SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE

**Corso di Laurea Magistrale**  
**Biologia Marina**

MICROPLASTICHE LUNGO LA COSTA DEL CONERO:  
QUANTIFICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE IN SPECIE TARGET E  
NEI SEDIMENTI

MICROPLASTICS ALONG THE CONERO COAST: QUANTIFICATION  
AND CHARACTERIZATION IN TARGET SPECIES AND SEDIMENTS

Tesi di Laurea Magistrale di:

**Michele Ferrari**

Relatore:

**Prof.ssa Stefania Gorbi**

Correlatore:

**Dott.ssa Lucia Pittura**  
**Dott. Alessandro Nardi**

**Sessione febbraio 2023**

**Anno Accademico 2021/2022**

## INDICE

1. INTRODUZIONE.....	3
1.1 <i>Le microplastiche in mare: una classe eterogenea di contaminanti</i> .....	3
1.2 <i>Fattori che influenzano la distribuzione e il destino delle MPs nei diversi comparti dell'ambiente marino</i> .....	8
1.3 <i>Biodisponibilità ed effetti biologici delle MPs</i> .....	12
1.4 <i>Strategie di monitoraggio delle MPs in ambiente marino</i> .....	17
2. SCOPO DELLA TESI.....	23
3. MATERIALI E METODI.....	25
3.1 <i>Area di studio e attività di campionamento</i> .....	25
3.2 <i>Analisi della macroplastica spiaggiata</i> .....	31
3.3 <i>Analisi delle MPs nei campioni di alghe, mitili e sedimenti</i> .....	32
3.4 <i>Controllo della contaminazione esterna</i> .....	35
4. RISULTATI.....	38
4.1 <i>Caratterizzazione della macroplastica recuperata dalla spiaggia dell'area di studio</i> ....	38
4.2 <i>Caratterizzazione delle microplastiche: alghe, mitili e sedimento</i> .....	42
5. DISCUSSIONE.....	57
6. CONCLUSIONE.....	71
7. RINGRAZIAMENTI.....	73
8. BIBLIOGRAFIA.....	74

## 1. INTRODUZIONE

### *1.1 Le microplastiche in mare: una classe eterogenea di contaminanti*

Le microplastiche (MPs) sono riconosciute per essere una classe di contaminanti onnipresente e pervasiva, riscontrata negli ecosistemi acquatici di tutto il mondo e a livello delle acque superficiali, lungo la colonna d'acqua, nei sedimenti e all'interno di diversi organismi (Qu et al. 2018). Le MPs, infatti, possono essere ingerite dallo zooplancton ai pesci, accumulate nei tessuti e trasferite lungo la rete trofica marina fino al possibile ingresso nella rete alimentare umana (Sharma & Chatterjee, 2017).

A causa della durabilità dei materiali plastici e della loro presenza ubiquitaria, le MPs sono indicate come inquinanti persistenti all'interno dell'ambiente marino (Farady, 2019). Questo aspetto, unito alla biodisponibilità e al potenziale effetto negativo che sono in grado di causare (Qu et al. 2018), ha portato le MPs ad emergere come una problematica ambientale chiave del nostro tempo.

Le MPs marine sono costituite da un complesso gruppo di particelle solide sintetiche, diverse per dimensione, morfologia, colore, derivazione e composizione chimica. Questa eterogeneità è la diretta conseguenza della grande varietà di prodotti plastici, della moltitudine di fonti da cui

provengono e dei cambiamenti delle proprietà fisico-chimiche originarie dovuti ai processi ambientali.

Generalmente l'intervallo dimensionale all'interno del quale sono racchiuse le MPs viene fissato tra 1  $\mu\text{m}$  e 5 mm (Peng et al. 2020), per cui la gamma di dimensioni è estremamente ampia. Le MPs si definiscono primarie quando vengono prodotte intenzionalmente con dimensioni micrometriche e possono essere ritrovate ad esempio come *microbeads* all'interno dei prodotti finalizzati alla cura personale (detergenti per il viso, esfolianti per mani e viso, dentifrici) o prodotte sotto forma di *pellets* dall'industria manifatturiera e lavorati per ottenere diversi articoli. Queste particelle primarie possono essere riversate direttamente negli ecosistemi naturali tramite gli effluenti degli impianti di trattamento delle acque reflue domestiche e industriali, a seguito di perdite dagli impianti di produzione o durante il loro trasporto a terra o a mare (UNEP, 2021), dove, insieme alle MPs definite secondarie, sono in grado di accumularsi e persistere anche per un lungo periodo di tempo (Bajt, 2021). Le MPs secondarie si vengono a formare a seguito della degradazione di oggetti plastici di taglia maggiore, definiti come meso (5-25 mm) e macroplastica (25 mm-1 m), per azione di processi fisici (abrasione, moto ondoso), chimici (idrolisi, fotodegradazione) e biologici (biodegradazione) che subiscono una volta entrati in mare indirettamente

attraverso i rifiuti lasciati sulle spiagge, il trasporto atmosferico e i fiumi (fonti terrestri), o direttamente tramite attività di pesca e acquacoltura (fonti marine) (Wang et al. 2021). Si stima che circa 10 milioni di tonnellate di rifiuti plastici vengono riversati negli oceani ogni anno e si ipotizza che nel 2025 saranno presenti tra le 100 e le 250 milioni di tonnellate (George et al. 2021) se non verranno implementate e attuate efficaci misure di mitigazione possibili solo grazie alla collaborazione tra ricerca, industria, gestori ambientali e pubblico (Sivadas et al. 2022).

La plastica è ampiamente sfruttata in numerosi ambiti della vita odierna a causa della sua versatilità, durabilità, basso costo e resistenza meccanica (Andrady, 2011). Attualmente i polimeri plastici più diffusi sono rappresentati da: polipropilene (PP), utilizzato per buste e packaging; polietilene ad alta e bassa densità (HDPE e LDPE), utilizzato per l'attrezzatura da pesca, per il packaging e tubazioni; polivinilcloruro (PVC), usato principalmente per tubi e guarnizioni; polietilene tereftalato (PET), usato per le bottiglie; polistirene (PS), denominato anche polistirolo, viene usato per posate, piatti e cassette per uso ittico; poliammide (PA), conosciuta anche come nylon, viene ampiamente sfruttata nel settore tessile; poliuretano (PU), utilizzato nel settore tessile e nelle vernici (Lechtaler et al. 2020; Mercogliano et al. 2021; Simul Bhuyan et al. 2021).

Riguardo alla morfologia le MPs possono apparire come particelle dure dai contorni irregolari (frammenti) o con forma sferica, liscia o granulare (pellet); possono presentare una morfologia quasi sferica che si deforma facilmente sotto pressione ed essere parzialmente elastici (foam), o essere particelle piatte e flessibili con bordi lisci o angolari (film); oppure avere una forma filamentosa la cui lunghezza risulta ampiamente maggiore rispetto alla larghezza (fibre) (Kershaw et al. 2019).

Le microfibre (MFs), in particolare, stanno ricevendo un'attenzione sempre maggiore da parte della comunità scientifica, poiché rappresentano la tipologia prevalente di rifiuto plastico riscontrata negli ambienti naturali (Gago et al. 2018): si stima che ogni anno vengano rilasciate nei mari circa 2 milioni di tonnellate di MFs e che nell'oceano siano presenti 1.5 milioni di trilioni di tonnellate (Mishra et al. 2019).

Le MFs sono essenzialmente microplastiche secondarie perché vengono principalmente rilasciate durante la produzione, l'uso e dopo lo smaltimento di materiale fibroso (Gago et al. 2018): la principale fonte è rappresentata dai prodotti tessili utilizzati per l'abbigliamento, per la casa e per le coperture in ambito agricolo a cui si sono aggiunte le mascherine facciali monouso per il controllo della trasmissione della pandemia di Covid-19 come fonte emergente di microfibre (Ma et al. 2021). Attualmente il mercato del settore

tessile è dominato dalle fibre sintetiche, tra le quali troviamo poliestere, poliammide (anche chiamata nylon), poliolefine (es. polietilene, polipropilene) e acrilati, solo un terzo dei tessuti viene lavorato a partire da cellulosa o fonti animali come cotone, lino, lana e seta (fibre naturali) (Textile Exchange, 2021).

Nonostante la marcata prevalenza nella produzione di fibre sintetiche rispetto alle naturali, solo l'8% circa delle MFs che si ritrovano in mare sono di origine sintetica, mentre per l'80% presentano origine vegetale e per il 12% animale (Suaria et al. 2020). Queste evidenze hanno portato a suggerire le microfibre come una categoria a sé stante di contaminante emergente (Avio et al. 2020), includendo nella definizione sia materiali fibrosi di origine naturale che sintetica (Liu et al. 2019) sebbene ad oggi le MFs siano ampiamente classificate come una forma di microplastiche.

Le diverse dimensioni, forme, polimeri che caratterizzano le MPs ne influenzano la distribuzione, la biodisponibilità e gli eventuali effetti biologici causati da esse, rendendo complesso capire il reale rischio associato alla presenza delle MPs in ambiente marino.

A questo proposito, è necessario comprendere il destino delle MPs nei diversi comparti e le loro interazioni con le specie marine per adottare adeguati

protocolli di monitoraggio e metodi di analisi e per attuare efficaci strategie di mitigazione dell'inquinamento (Rochman et al. 2019).

### ***1.2 Fattori che influenzano la distribuzione e il destino delle MPs nei diversi comparti dell'ambiente marino***

Le caratteristiche intrinseche delle MPs, unite ai fenomeni di aggregazione e degradazione, alle sorgenti di input, ai processi abiotici (venti, onde e correnti oceaniche), alle interazioni con il comparto biotico (vegetazione algale e biofouling), e alla geomorfologia della costa, condizionano la loro distribuzione in ambiente marino e il tempo di permanenza nei vari comparti abiotici (acque superficiali, colonna d'acqua, sedimenti), influenzando la probabilità di essere disponibili per gli organismi marini (Peng et al. 2020; Tsiaras et al. 2022).

La distribuzione delle MPs dipende innanzitutto dalla localizzazione della sorgente primaria e dalla variabilità della sua intensità (Liubartseva et al. 2016). La plastica dispersa in mare deriva per l'80% da fonti terrestri (Vital et al. 2021), come il rilascio accidentale o meno in attività quali l'edilizia, l'agricoltura, il settore manifatturiero, il consumo domestico e le attività ricreative, ma anche scarichi illegali e un'inadeguata gestione dei rifiuti. Il

restante 20%, invece, deriva da operazioni condotte direttamente in mare, quali ad esempio la nautica, l'acquacoltura e la pesca (Peng et al. 2020).

La densità polimerica delle particelle ricopre un ruolo chiave nel controllo della distribuzione, a partire dalla superficie fino ai sedimenti: MPs con una densità maggiore dell'acqua di mare, come ad es. PVC, PET e PA, non raggiungono facilmente elevate distanze dalla sorgente di ingresso, ma tendono piuttosto ad affondare attraverso la colonna d'acqua fino a raggiungere il comparto bentonico; viceversa, le particelle con una bassa densità, es. PP, PS e polietilene (PE), tendono a restare flottanti a livello della superficie marina (Coyle et al. 2020; Eo et al. 2021). Azione del vento e correnti marine sono successivamente responsabili della distribuzione orizzontale delle particelle, comportando il trasporto delle MPs lungo le superfici marine ed il loro possibile accumulo in zone di convergenza quali i gyres oceanici (Wu et al. 2019). Attualmente è ampiamente accettato come le acque superficiali non siano il deposito definitivo dei detriti plastici in ambiente marino e che debbano quindi essere presenti dei meccanismi responsabili della distribuzione verticale delle particelle (Kanhai et al. 2018). Si può quindi ipotizzare come sia significativo il ruolo dei movimenti verticali influenzati dall'intensità del vento in grado di modificare la distribuzione delle particelle flottanti in colonna d'acqua, oppure l'azione di fenomeni

come l'upwelling, il quale potrebbe provocare la risospensione delle MPs ad alta densità sedimentate sul fondo (Cai et al. 2022).

Sono stati proposti anche altri meccanismi potenzialmente in grado di influenzare la distribuzione verticale delle particelle, tra i quali la formazione di aggregati marini, l'incorporazione all'interno di pellet fecali e il fenomeno del *biofouling* (Kanhai et al. 2018). Le MPs possono essere rapidamente trasportate verso il sedimento quando vengono incorporate all'interno della neve marina, costituita da sostanze inorganiche (detriti e particelle minerali) e da aggregati ricchi di sostanze organiche (pellet fecali, fitoplancton, microrganismi e materia organica particolata), che sono ubiquitari e abbondanti nel sistema marino (Coyle et al. 2020; Piarulli & Airoidi, 2020). L'aggregazione delle MPs all'interno della neve marina è fortemente influenzata dalle sostanze polimeriche extracellulari (EPS), le quali sono normalmente prodotte dai medesimi organismi che aderiscono alle particelle durante il *biofouling*, il che suggerisce una forte interconnessione tra i due processi (Coyle et al. 2020).

Il *biofouling*, definito come l'accumulo di organismi su superfici sommerse con la conseguente variazione nella galleggiabilità della particella plastica (Kooi et al. 2017), è influenzato dal tipo di polimero, dall'area superficiale, dalla ruvidità della MP e dalla produttività dell'area marina circostante (Coyle

et al. 2020). Nonostante ciò, il *biofouling* si verifica rapidamente, all'incirca in giorni o settimane sui materiali plastici in superficie e a ritmi più lenti in condizioni di immersione (Lobelle & Cunliffe, 2011). In questo caso, le MPs vanno incontro all'adesione di molecole organiche, cellule batteriche, alghe, larve e spore, creando il cosiddetto *conditioning film* (Kaiser et al. 2017). Quest'ultimo permette la successiva adesione di invertebrati colonizzatori (cirripedi, anellidi, idroidi e mitili) e microalghe che causano l'aumento di densità della particella, fino alla possibile sedimentazione (Coyle et al. 2020). È stato anche osservato come negli ambienti costieri le popolazioni vegetali (es. macroalghe, fanerogame o mangrovie) possano influenzare, in alcuni casi, la distribuzione verticale della plastica, attenuando l'azione delle onde e delle correnti e favorendo, in questo modo, la sedimentazione delle MPs. Inoltre, le popolazioni vegetali riducono il fenomeno della risospensione, forse contribuendo ulteriormente alla ritenzione delle MPs nel sedimento. Tuttavia, gli studi presenti in letteratura al riguardo sono recenti e limitati in numero, delineando la necessità di ulteriori ricerche mirate ad una miglior comprensione dei meccanismi coinvolti (Cozzolino et al. 2020; Martin et al. 2020).

Allo stesso modo anche alcuni organismi animali possono influenzare la velocità di sedimentazione delle MPs attraverso la biodeposizione, come dimostrato da Piarulli & Airoidi (2020) in un lavoro svolto con i mitili.

### ***1.3 Biodisponibilità ed effetti biologici delle MPs***

Le MPs sono una classe di contaminanti estremamente pervasiva degli ambienti marini e, a causa della loro taglia e somiglianza con il plancton e i granuli di sedimento, possono essere ingerite da un ampio numero di organismi (Carbery et al. 2018). L'ingestione delle MPs è stata infatti certificata in numerose specie marine, pelagiche e bentoniche e caratterizzate da diverse strategie alimentari (filtratori, sospensivori, detritivori, grazers, predatori) (Avio et al. 2015; Neves et al. 2015; Nadal et al. 2016; Vital et al. 2021). Quando le MPs non vengono escrete, si possono accumulare nei tessuti, dal momento che gli organismi sono privi di vie enzimatiche in grado di scindere e digerire i polimeri sintetici costituenti i materiali plastici, così il consumo di prede contaminate da MP può facilitare il loro trasferimento ai livelli trofici superiori (Coyle et al. 2020) fino a costituire un potenziale rischio per la salute umana (Carbery et al. 2018).

La biodisponibilità delle MPs varia a seconda delle diverse caratteristiche possedute dalle particelle stesse, ma anche dalla loro concentrazione

numerica, distribuzione nell'ambiente marino e dalla strategia di alimentazione dei singoli organismi (Coyle et al. 2020). Come riportato da Coyle et al. (2020), le MPs a bassa densità sono disponibili per gli organismi che vivono negli strati superiori della colonna d'acqua, inclusi filtratori e planctivori, mentre i detritivori e gli organismi bentonici consumano principalmente particelle ad alta densità affondate sul sedimento. Una volta ingerite le MPs possono rappresentare un rischio per gli organismi attraverso l'intero spettro di effetti a vari livelli di organizzazione biologica, da quello cellulare a quello di popolazione. Possono comportare danni fisici nei confronti dell'organismo, come danneggiamento dell'apparato digerente, riduzione della nutrizione, inibizione della crescita e riduzione della riproduzione (Gedik & Eryasar, 2020), ma possono anche indurre effetti neurotossici, alterazioni comportamentali, danni istopatologici, alterazioni biochimiche ed ematologiche, embriotossicità (Elizalde-Velazquez et al. 2021). Tra gli organismi a più elevata probabilità di entrare in contatto con questa classe di contaminanti ed ingerire MPs troviamo i bivalvi, bioindicatore per eccellenza negli studi di monitoraggio ambientale, essendo in grado di filtrare grandi volumi d'acqua (7-8 L/h; Bajt, 2021). Nei mitili è stato dimostrato come l'ingestione delle MPs porti ad una diminuzione della capacità nutritiva dell'organismo, l'inibizione della crescita ed una riduzione

della loro capacità riproduttiva (Gedik & Eryasar, 2020). Inoltre, gli studi di Pittura et al. (2018) ed Avio et al. (2015) condotti su *Mytilus galloprovincialis* evidenziano come MPs di polietilene (PE) e polistirene (PS) causino alterazione dei lisosomi, proliferazione dei perossisomi, alterazione delle vie metaboliche, stress ossidativi, decrescita della risposta immunitaria, genotossicità, citotossicità, diminuzione delle riserve energetiche.

È stato dimostrato come le MPs influenzino negativamente anche il comparto bentonico, provocando alterazioni dei cicli biogeochimici, limitazioni della penetrazione della luce nel sedimento ed alterazioni riguardo le caratteristiche chimico-fisiche. Inoltre, si è visto che il loro accumulo nei sedimenti provoca l'alterazione della motilità, dell'assimilazione energetica e della capacità di alimentarsi di un nutrito range di organismi bentonici, ripercuotendosi di conseguenza sulle interazioni inter- ed intra-specifiche e sulla struttura dell'ecosistema bento-pelagico (Guzzetti et al. 2018).

Le macroalghe entrano in contatto con le MPs in quanto potenzialmente in grado di dissipare l'energia delle onde e delle correnti intrappolando così le particelle su di esse e facilitandone la sedimentazione, sebbene questa capacità dipenda anche dalla morfologia dell'alga stessa (Ng et al. 2022). L'elevata presenza di MPs potrebbe avere un effetto negativo sulle alghe stesse impattando su crescita e fotosintesi. Le foreste macroalgali, inoltre,

sono habitat primari e siti di spawning per numerose specie di pesci e invertebrati, quindi, facilitare la sedimentazione delle MPs potrebbe causare danni anche a questi organismi animali (Esiukova et al. 2021).

Le foreste macroalgali sono un esempio di habitat costiero chiave nel migliorare la biodiversità, nella protezione delle coste, nella filtrazione delle acque, nel sequestro del carbonio, come aree di nursery e di alimentazione. Pertanto, l'impatto dell'inquinamento da plastica può influire indirettamente sulle economie globali e sul benessere umano attraverso l'interruzione di tali servizi (Cozzolino et al. 2022). Attualmente è però limitato il numero di studi riguardanti la contaminazione da MPs nelle foreste macroalgali (Esiukova et al. 2021), nonostante le macrofite siano ampiamente utilizzate come bioindicatori della qualità delle acque ma principalmente applicate per la valutazione del grado di eutrofizzazione (García-Seoane et al., 2018).

Al contrario, diversi studi per la valutazione degli effetti di questa classe di contaminanti sono stati eseguiti utilizzando varie specie di microalghe, dimostrando come una certa concentrazione di MPs sia in grado di influenzare negativamente il contenuto di clorofilla e l'attività fotosintetica, interferendo probabilmente con l'espressione dei geni fotosintetici, nello scambio di sostanze e incrementando la richiesta di energia a favore della motilità, sebbene i fattori responsabili di tali fenomeni non siano ancora noti

(Prata et al. 2019). Il lavoro di Chen et al. (2020) ha permesso, inoltre, di dimostrare l'internalizzazione delle MPs nelle cellule di microalghe, la quale risulta influenzata da taglia, morfologia e tipo di polimero. Ciò indica come sia di primaria importanza il potenziale ruolo degli organismi algali, sia micro che macroalghe, nel trattenere MPs sulla loro superficie, di internalizzare, e favorirne il trasferimento lungo la rete trofica, a cominciare dai *grazers* (organismi erbivori) (Chen et al. 2020; Esiukova et al. 2021).

La difficoltà nel valutare il rischio associato alle MPs per gli organismi è comprendere il contributo delle caratteristiche fisiche delle particelle (es., forma e dimensioni) e quello dei composti chimici associati nel produrre effetti biologici. Infatti, oltre ai monomeri costituenti il polimero le MPs possono essere fonte di sostanze chimiche aggiunte in fase di produzione dell'oggetto plastico, che potrebbero essere liscivate e liberate in ambiente o nei tessuti una volta ingerite dagli organismi (Llorca et al. 2020). Allo stesso modo, possono veicolare contaminanti presenti in acqua visto che le MPs mostrano un ampio rapporto superficie/volume che facilita l'adsorbimento di tali sostanze (Avio et al. 2015; Bajt, 2021). Le sostanze chimiche che possono essere trasferite dalle MPs agli organismi sono: metalli, inquinanti organici persistenti (POPs) e non persistenti, idrocarburi policiclici aromatici (PAHs), bifenili policlorinati (PCBs), bisfenolo A (BFA), ftalati, eteri polibrominati

(PBDEs) e diossine (es. DDTs e PFOs); tra queste alcune sostanze sono note per provocare effetti mutageni e carcinogeni sul sistema endocrino (Carbery et al. 2018; Vital et al. 2021).

#### ***1.4 Strategie di monitoraggio delle MPs in ambiente marino***

Considerata la complessità che caratterizza le MPs in ambiente marino, diventa di vitale importanza sviluppare studi di monitoraggio diretti verso l'integrazione di analisi su diverse matrici (abiotiche e biotiche) e multi-specie, finalizzati sia a capire i livelli di contaminazione sia a comprendere le tipologie di MPs presenti in ambiente, così da poter implementare strategie di prevenzione e di controllo adeguate e definire il rischio a cui sono sottoposti i differenti organismi.

In generale, quando si stabilisce un programma di campionamento sarebbe utile selezionare siti di interesse sulla base di potenziali sorgenti di plastiche e pathways di distribuzione, includendo anche aree caratterizzate da un minore impatto antropogenico in modo tale da poter poi confrontare le diverse situazioni (Tsiaras et al. 2022). Allo stesso tempo è importante pianificare i campionamenti in diversi periodi dell'anno così da essere in grado di confrontare la variazione della concentrazione dell'inquinamento plastico con il variare della stagionalità e del tempo (Simul Bhuyan et al. 2021).

Esistono protocolli e linee guida per svolgere il campionamento delle diverse matrici ambientali come i sedimenti intertidali (spiaggia, che è oltretutto un ambiente estremamente dinamico), l'acqua superficiale, la colonna d'acqua, i sedimenti subtidali (fondale marino) e il biota che sarebbe opportuno seguire per standardizzare i metodi di campionamento che possono influenzare la possibilità di confronto tra gli studi (Kershaw et al. 2019; Schmid et al. 2021).

Il metodo maggiormente applicato per ottenere dati relativi allo strato d'acqua superficiale prevede l'utilizzo della manta, una rete trainata da un'imbarcazione, ad una velocità sempre inferiore ai 2 nodi, che permette di raccogliere MPs di varia dimensione a seconda del diametro delle maglie (spesso da 300  $\mu\text{m}$ ; Hale et al. 2020). La manta è costituita da un supporto rigido che mantiene l'apertura della rete e da galleggianti che consentono un assetto opportuno per il campionamento dei primi 15-20 cm (max 30 cm) di acqua su aree che spaziano anche diversi  $\text{Km}^2$  (Mai et al. 2018).

Le MPs presenti in colonna d'acqua possono essere campionate tramite l'utilizzo di reti simili alla manta, le quali operano a profondità maggiori grazie a delle zavorre che ne regolano la profondità; oppure per mezzo di pompe, dotate di filtri montati in serie, che consentono di analizzare la qualità delle acque a varie profondità e contemporaneamente di effettuare una prima separazione dimensionale delle particelle raccolte (Cutroneo et al. 2020).

Oltre a ciò, esistono anche strumenti definiti “campionatori discreti” che permettono di prelevare campioni a profondità specifiche, e all’interno di questa categoria si ritrovano le bottiglie niskin, le rosette ed altri contenitori di metallo utili a recuperare le MPs (Dai et al. 2018).

Il sedimento marino può essere prelevato grazie all’utilizzo della benna Van Veen, costituita da due ganasce che si chiudono quando arrivano sul fondo trattenendo il sedimento disturbato all’interno (Syakti, 2017), oppure utilizzare box corer e carotatori, i quali permettono di campionare i sedimenti superficiali e mantenere imperturbata la stratificazione esistente (Pervez et al. 2022).

Il monitoraggio delle MPs in ambiente marino viene eseguito anche sul biota utilizzando organismi definiti come bioindicatori, utili a ricavare informazioni riguardo biodisponibilità e tossicità della plastica quando integrati a studi di esposizione in laboratorio (Syakti, 2017), i quali vengono scelti sulla base del comparto marino che si vuole analizzare e a seconda della loro strategia di alimentazione. In genere le specie selezionate sono non selettive, facili da campionare, maneggiare e identificare, sono abbondanti e la loro biologia è ben nota (Wesch et al. 2016). I molluschi, specialmente bivalvi, come ostriche e mitili, così come i crostacei, sono di particolare interesse per comprendere anche il rischio correlato alla salute umana visto che sono solitamente

consumati interi. Ci sono meno possibilità invece che il trasferimento delle MPs dalle specie edibili all'uomo avvenga tramite il consumo di pesci, poiché il tessuto gastrointestinale, dove vengono principalmente riscontrate le MPs, viene eliminato prima di essere mangiato (Wesch et al. 2016). Inoltre, i bivalvi presentano numerose caratteristiche che li rendono ottimi bioindicatori: sono organismi sessili, e quindi incapaci di spostarsi dalla zona impattata, sono ampiamente diffusi in tutte le acque del mondo, sono molto tolleranti verso un ampio spettro di inquinanti, sono facilmente esposti alle MPs a causa della loro strategia di nutrimento non selettiva, sono facili da campionare, stabulare e processare grazie alle loro dimensioni ridotte, e vi è la possibilità di comparare i risultati ottenuti in quanto utilizzati a livello globale (Bessa et al. 2019). Altre specie candidate includono gli organismi bentonici che vivono nei sedimenti marini (inclusi i vermi marini), i quali hanno dimostrato di essere sensibili all'esposizione alle MPs in condizioni di laboratorio e di ingerire MPs in condizioni *wild*. Inoltre, questi organismi sono abbondanti e ampiamente utilizzati per il biomonitoraggio dei contaminanti nei sistemi acquatici (Bessa et al. 2019).

Non solo le specie animali possono assumere il ruolo di bioindicatori della qualità delle acque ed essere utilizzate per effettuare analisi riferite alle MPs, ma anche gli organismi vegetali. Sebbene non siano presenti protocolli

standardizzati (López-Rosales et al. 2022), negli ultimi anni è aumentato il numero di studi mirati all'utilizzo di diverse specie di macroalghe per comprendere la concentrazione di MPs presenti ed il ruolo che gli organismi vegetali attuano nei confronti della distribuzione e del destino di questa classe ubiquitaria di inquinanti (Cozzolino et al. 2020; Esiukova et al. 2021; Cozzolino et al. 2022). Alcuni studi dimostrano come la complessità strutturale delle macroalghe risulta essere un fattore chiave nel determinare il tasso di ritenzione delle MPs (Cozzolino et al. 2020; de Smit et al. 2021).

Il monitoraggio delle MPs assume una certa importanza anche nell'ottica della Marine Strategy Framework Directive (MSFD), una direttiva europea promulgata nel 2008 che sottolinea la necessità di acquisire maggiori informazioni riguardo la composizione e la distribuzione delle MPs all'interno dei bacini acquatici europei, al fine di implementare azioni di prevenzione e riparazione per il raggiungimento del cosiddetto Good Environmental Status (GES; Sharma et al. 2021). La MSFD è costituita da undici descrittori, ognuno dei quali si occupa di un aspetto legato alla salvaguardia ambientale ed il decimo è correlato ai rifiuti marini e di conseguenza alle MPs; secondo questo descrittore il Mar Mediterraneo dovrebbe presentare una concentrazione inferiore al livello soglia oltre al

quale si può influenzare negativamente l'ambiente marino; tuttavia, tale valore soglia non è stato ancora identificato.

## 2. SCOPO DELLA TESI

Lo studio della presenza, dei livelli e delle tipologie di microplastiche nelle differenti matrici marine è divenuto ormai un'azione prioritaria per poter costruire una solida conoscenza di base su questa classe eterogenea di contaminanti, funzionale allo sviluppo e all'attuazione di azioni di prevenzione, controllo e gestione della contaminazione, in particolare negli habitat costieri.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di indagare la presenza e i fattori che regolano il destino delle microplastiche in mare, focalizzando l'attenzione su di un'area marina costiera del Promontorio del Conero (Mar Adriatico centrale).

Per raggiungere tale obiettivo, sono stati condotti campionamenti a intervalli di tempo definiti nell'area di interesse, utilizzando un approccio multi-matrice focalizzato su macroalghe (*Gongolaria barbata*, *Cystoseira compressa* e *Ulva lactuca*), mitili selvatici (*Mytilus galloprovincialis*) e sedimenti associati alle specie target dell'indagine. In ciascuna matrice e specie studiata sono stati inizialmente definiti i livelli e le tipologie di microplastiche, con lo scopo di comprendere il ruolo del comparto biotico nel favorire il sequestro di queste dalla colonna d'acqua e/o la loro deposizione nei sedimenti. Inoltre, l'area di

studio è stata caratterizzata in termini di inquinamento da macroplastica, quantificando, categorizzando e caratterizzando i rifiuti plastici spiaggiati nell'area di interesse con l'obiettivo di: i) identificare possibili zone a diverso impatto sulla base delle caratteristiche geomorfologiche del litorale, ii) determinare la tipologia di plastica maggiormente presente per risalire alle possibili fonti di contaminazione e iii) osservare una possibile relazione tra la macroplastica spiaggiata e la microplastica riscontrata sulle alghe, nei mitili e nei sedimenti campionati.

Questo studio si inserisce nell'ambito del progetto SOLVING, che coinvolge quattro Dipartimenti dell'Università Politecnica delle Marche, tra cui il Dipartimento di Scienze della Vita e dell'Ambiente e due PMI italiane, il cui obiettivo ultimo è quello di sviluppare tecnologie innovative e approcci di economia circolare in grado di contrastare l'impatto delle plastiche nelle aree costiere del Conero. I risultati ottenuti da questa attività contribuiranno a sviluppare e attuare interventi di prevenzione, controllo e gestione della contaminazione da plastica in un'area di particolare interesse naturalistico che è la Riviera del Conero, supportando il raggiungimento dell'obiettivo prefissato dal progetto.

### 3. MATERIALI E METODI

#### *3.1 Area di studio e attività di campionamento*

Il Promontorio del Conero è un parco naturale della Regione Marche, esteso per circa 20 km tra le città di Ancona e Numana (Figura 1). Rappresenta un deciso e significativo cambiamento rispetto al restante tratto costiero adriatico, in quanto unico affioramento roccioso lungo la sabbiosa monotonia tra Trieste e il Gargano. All'interno del parco del Conero si incontrano gli habitat prioritari dei “Banchi di sabbia”, delle “Scogliere” e delle “Grandi cale e baie poco profonde” protetti dalla Direttiva 92/43/CEE. Questo favorisce la presenza di una grande varietà di specie animali, alcune delle quali rigorosamente protette come il dattero di mare *Lithophaga lithophaga* o la *Pinna nobilis*, mentre altre di elevato interesse commerciale come il mitilo mediterraneo *Mytilus galloprovincialis* o la seppia comune *Sepia officinalis*. Di notevole importanza è poi la presenza di popolazione vegetale appartenente ai taxa delle alghe rosse, verdi e brune, rappresentati in particolare dai complessi popolamenti macroalgali di specie di *Cystoseira s.l.* (*Cystoseira*, *Ericaria* e *Gongolaria*) su scogliere sommerse lungo le baie e dai popolamenti di *Ulva sp.* con tallo laminare (Rindi et al. 2020). La riviera del Conero rappresenta, quindi, un'area di elevata importanza ambientale e di conseguenza riveste anche un significativo interesse turistico ed economico.



**Figura 1.** La zona di studio è il promontorio del Conero (Mare Adriatico) situato nei pressi della città di Ancona (Regione Marche).

Per il presente studio di tesi ci si è concentrati su una baia situata a sud della città di Ancona in prossimità di una nota spiaggia della Riviera frequentata dal turismo locale nei mesi estivi ed in cui le specie target del presente studio (*Gongolaria barbata*, *Cystoseira compressa*, *Ulva lactuca* e *Mytilus galloprovincialis*) sono abbondantemente presenti. La baia è stata selezionata per le sue caratteristiche geomorfologiche che delineano naturalmente la spiaggia in tre zone: area A) spiaggia riparata dal moto ondoso per la presenza di scogliere emergenti; area B) direttamente esposta al moto ondoso; area C) parzialmente riparata da scogliere emergenti ma esposta alle mareggiate provenienti da Nord Ovest, prevalenti sulla Riviera (Figura 2). Questa conformazione potrebbe determinare un differente grado di accumulo della (micro)plastica a livello spaziale; inoltre, la ripida falesia che delimita la costa

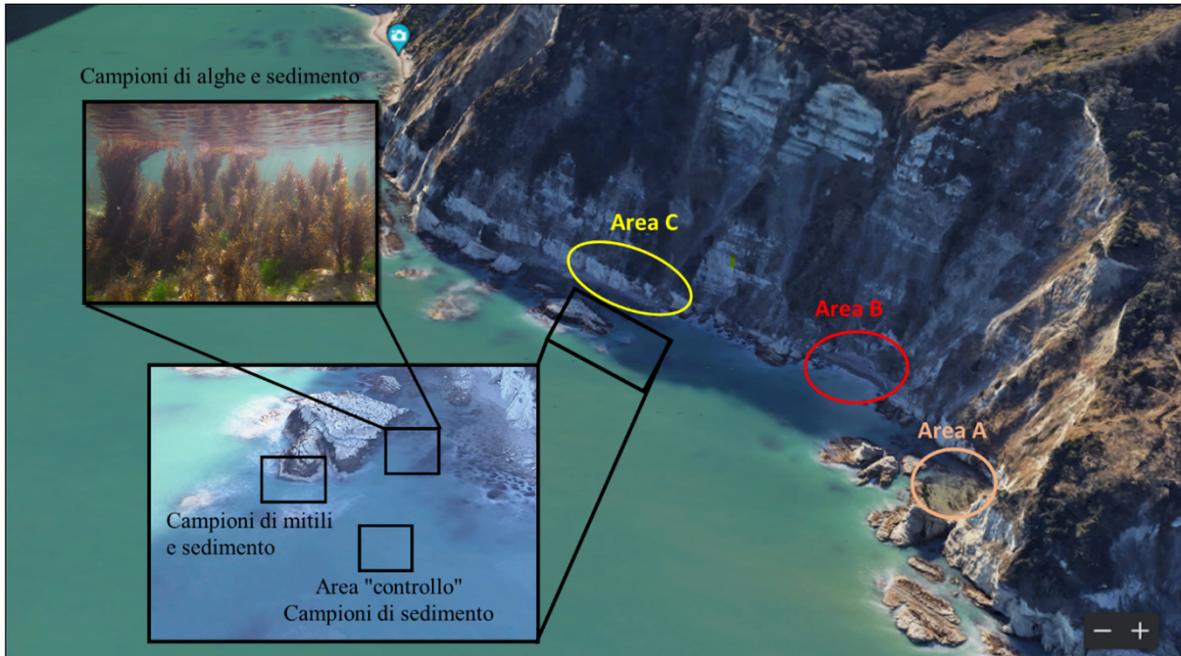
in quel tratto, impedisce l'accesso via terra alla spiaggia, indicando come fonte principale di inquinamento il materiale plastico proveniente dal mare.

Per verificare queste ipotesi, in ognuna delle tre aree è stato condotto un campionamento della macroplastica a giugno 2022 (Figura 2) procedendo secondo quanto esposto da Kershaw et al. (2019), che prevede il prelievo del rifiuto plastico visibile presente dalla linea di costa fino ad una distanza standard (es. 100 m) o al limite posto da una barriera naturale nel caso di piccole spiagge con dimensioni limitate, come nel caso specifico dell'area in esame. Difatti, le aree delle spiagge analizzate sono pari a 537,6 m<sup>2</sup> per il sito A, 455,29 m<sup>2</sup> per il sito B e 432,18 m<sup>2</sup> per il sito C, sebbene la loro ampiezza sia variabile, in quanto dipendente dalle condizioni della marea; in condizioni di alta marea, ad esempio, il sito A si riduce particolarmente, quasi scomparendo.

Il materiale raccolto dalle tre aree è stato mantenuto separato all'interno di tre sacchi differenti e trasportato in laboratorio per la catalogazione in categorie di oggetti e la caratterizzazione polimerica.

I campionamenti di alghe, mitili e sedimento sono stati effettuati nel tratto di mare tra l'area B e C (Figura 2), caratterizzato da substrati duri che ne fanno un luogo ideale per la crescita di questi organismi. La raccolta dei campioni è

stata svolta a intervalli di tempo definiti con cadenza stagionale (aprile, maggio, luglio e ottobre 2022) tramite attività di snorkeling.

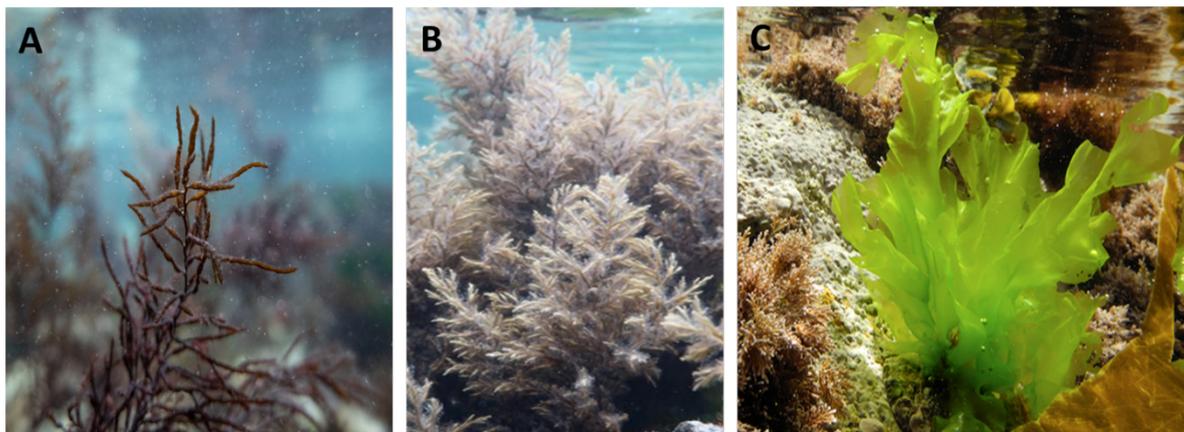


**Figura 2.** Siti di campionamento della macroplastica (Aree A, B, C) e di alghe, mitili e sedimenti, sia al di sotto del biota che in un'area "controllo".

Le specie algali selezionate sono mostrate in Figura 3. *G. barbata*, è stata scelta per il suo elevato valore ecologico e le sue fronde arborescenti che, oltre ad aumentare la tridimensionalità dell'ambiente sottomarino, favoriscono il rallentamento delle correnti riducendo non solo l'erosione costiera ma svolgendo anche un ruolo primario nel trattenere eventuali microparticelle plastiche presenti nella colonna d'acqua; *C. compressa*, morfologicamente somigliante a *G. barbata*, presenta la medesima possibilità di intrappolare le MPs e domina le popolazioni vegetali lungo la riviera del

Conero; *U. lactuca*, specie infestante lungo tutto il litorale adriatico, presenta una morfologia laminare differente dalle precedenti e secondo alcuni studi si ritiene essere l'alga in grado di trattenere più facilmente le MPs.

Per ogni campionamento sono state raccolte tre repliche per ciascuna specie algale tagliando pochi centimetri delle porzioni apicali dell'alga, che sono state custodite in bustine ziploc e trasportate in condizioni controllate in laboratorio dove sono state conservate in camera fredda a -20°C fino al momento delle analisi.



**Figura 3.** Immagini delle tre alghe target campionate: *Gongolaria barbata* (A), *Cystoseira compressa* (B) e *Ulva lactuca* (C).

Gli esemplari di *M. galloprovincialis* sono stati campionati da banchi selvatici posti su uno scoglio a profondità variabile tra 1 e 3 metri: sono stati raccolti

30 individui a campionamento, ad eccezione del campionamento effettuato a maggio in cui sono stati prelevati 15 organismi a causa delle avverse condizioni meteomarine (per i parametri morfometrici si rimanda alla Tabella 1). Gli organismi sono stati poi trasportati in laboratorio e immediatamente dissezionati per il prelievo dell'intero tessuto molle che è stato conservato in falcon a -20°C fino al momento delle successive analisi.

In corrispondenza delle foreste algali, dei banchi di mitili e in una zona limitrofa priva delle comunità bentoniche (“controllo”), sono state prelevate tre repliche di sedimento tramite l'uso di provette Falcon da 50ml (Figura 2). I campioni sono stati trasportati in laboratorio e conservati a -20°C fino al momento delle analisi.

*Tabella 1. Numero di esemplari di mitili prelevati ad ogni campionamento e relative informazioni morfometriche.*

<b>Periodo campionamento</b>	<b>N° organismi campionati</b>	<b>Lunghezza valve media ± dev. st.</b>	<b>Peso (umido) medio ± dev. st.</b>
Aprile T1	30	4,44 ± 1,03	2,73 ± 2,23
Maggio T2	15	4,86 ± 0,77	3,33 ± 1,85
Luglio T3	30	4,93 ± 1,13	3,03 ± 1,85
Ottobre T4	30	4,15 ± 0,51	2,08 ± 1,2

### ***3.2 Analisi della macroplastica spiaggiata***

I rifiuti plastici recuperati dalle tre aree (area A, B e C) sono stati catalogati in 9 macrocategorie: i) oggetti legati alle attività di pesca e acquacoltura, ii) bottiglie e tappi, iii) calzature, iv) oggetti di uso comune, v) tubi e cavi, vi) tessuti, vii) frammenti di gomme e materiale isolante, viii) frammenti rigidi e ix) altro, seguendo le categorie identificate in un precedente studio ([https://marevivo.it/wp-content/uploads/2021/10/REPORT\\_INSIEME-PER-IL-MAR-MEDITERRANEO.pdf](https://marevivo.it/wp-content/uploads/2021/10/REPORT_INSIEME-PER-IL-MAR-MEDITERRANEO.pdf)). Per ogni categoria è stata definita l'abbondanza (numero) e il peso (kg) degli oggetti ed è stata eseguita la caratterizzazione polimerica di un sottocampione rappresentativo (20 oggetti) per mezzo della tecnica di spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR) in riflettanza totale attenuata (ATR), tramite l'utilizzo di uno spettrometro *Spectrum Two* (PerkinElmer), dotato di ATR universale ed equipaggiato con il software *Spectrum 10*. Gli spettri IR sono stati acquisiti con una risoluzione di  $4\text{ cm}^{-1}$  nella regione dell'infrarosso medio (intervallo del numero d'onda =  $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ) con 4 scansioni dopo una scansione in background. L'identificazione del campione è stata ottenuta confrontando lo spettro IR con librerie di spettri standard (PerkinElmer): il polimero è stato convalidato sulla base della percentuale di match e dopo un'attenta analisi delle bande di assorbimento da parte dell'operatore.

### ***3.3 Analisi delle MPs nei campioni di alghe, mitili e sedimenti***

I campioni di alghe sono stati pesati (peso umido) e osservati direttamente allo stereomicroscopio (Optika SZM-D dotato di una videocamera OptiKamB5 collegata al Software Optika Vision Lite 2.1). Tutte le particelle adese sulla superficie e somiglianti a possibili microplastiche sono state isolate utilizzando ago e pinzetta e raccolte su una membrana pulita di acetato di cellulosa, fotografate e misurate per la successiva classificazione sulla base di forma e dimensione e per la caratterizzazione polimerica così da accertare la loro natura sintetica e identificare il tipo di polimero.

Per quanto riguarda i mitili, l'intero tessuto molle degli organismi è stato processato tramite digestione alcalina utilizzando una soluzione di KOH al 5% (1:5 peso/volume). Ogni mitilo è stato digerito singolarmente immerso in un becher contenente la soluzione di KOH e posto in stufa a 40°C fino ad ottenere la completa digestione del tessuto, utilizzando una metodica ampiamente validata per l'estrazione di microplastiche dal biota (Avio et al. 2015; Bour et al. 2018; Bessa et al. 2019; Vital et al. 2021). Successivamente, il campione digerito è stato sottoposto a filtrazione sottovuoto tramite l'utilizzo di un filtro in nitrato di cellulosa con porosità 8 µm, il quale è stato poi recuperato e posizionato in una piastra Petri con l'aggiunta di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15% così da rimuovere la materia organica residua. Il campione così

processato è stato posto per una notte in stufa a 40°C per accelerare la reazione di digestione e far asciugare il filtro su cui è stato effettuato il sorting visivo allo stereomicroscopio per individuare le possibili MPs e sottoporle a caratterizzazione.

Nel caso del sedimento, ciascun campione è stato sottoposto ad una separazione per gradiente di densità, utilizzando una soluzione satura di sale bromuro di sodio (NaBr, 1,4 g/cm<sup>3</sup>) (Frias et al., 2018). Il surnatante è stato poi sottoposto a filtrazione sottovuoto, a digestione della materia organica residua e il filtro osservato allo stereomicroscopio per l'isolamento delle possibili MPs, come precedentemente effettuato per i campioni di alghe e mitili e successiva caratterizzazione.

Sulla base della loro forma le MPs isolate sono state classificate in 6 tipologie: *fibre*, le quali presentano un diametro inferiore ai 50 µm, una lunghezza da 1 µm a 5 mm, un rapporto lunghezza/diametro superiore a 100, una struttura filiforme, priva di un diametro regolare, ed estremità sfilacciate che possono assumere forme a nastro, trilobate ed a L (Salvador Cesa et al. 2017; Liu et al. 2019); *linee*, con spessore e lunghezza variabili ma diametro costante, estremità nette e non sfilacciate (Magni et al. 2019); *frammenti*, i quali sono rigidi e spessi, con bordi netti e forma irregolare (Kershaw et al. 2019); *film*, più sottili, flessibili ed anch'essi con forma irregolare (Kershaw

et al. 2019); *pellet*, particelle circolari in cui ogni punto della superficie presenta la medesima distanza dal centro (Kershaw et al. 2019); *foam*, particelle dall'aspetto sferoidale che si deformano sotto pressione e possono essere parzialmente elastiche (Kershaw et al. 2019).

Oltre alla forma, le MPs estratte sono state anche classificate sulla base delle loro dimensioni in 5 classi dimensionali identificate nel range 5 mm (dimensione massima delle MPs per definizione) e 0,02 mm (limite inferiore definito dallo strumento utilizzato per l'analisi dei polimeri che è in grado di caratterizzare particelle fino a 20  $\mu\text{m}$ ) secondo come segue: 0,02-0,1 mm; 0,1-0,3 mm; 0,3-1 mm; 1-3 mm; 3-5 mm.

La caratterizzazione polimerica delle particelle isolate è stata condotta per mezzo di un sistema di microscopia FT-IR (*Spotlight 200i*) accoppiato al banco ottico *Spectrum Two* (PerkinElmer), in modalità micro-ATR ( $\mu\text{ATR-FTIR}$ ). Gli spettri IR dei campioni sono stati acquisiti successivamente alla scansione del background e per ogni campione sono state effettuate 16 scansioni, registrate con una risoluzione pari a  $4\text{cm}^{-1}$ . L'identificazione del polimero è avvenuta tramite confronto dello spettro IR del campione con spettri infrarossi di polimeri registrati in librerie di spettri standard (PerkinElmer): il polimero è stato convalidato sulla base della percentuale di

match e dopo un'attenta analisi delle bande di assorbimento da parte dell'operatore.

### ***3.4 Controllo della contaminazione esterna***

Durante l'intera fase di studio sono state adottate specifiche accortezze per prevenire la contaminazione dei campioni ad opera di microplastiche esterne.

In laboratorio, le procedure di estrazione e caratterizzazione per l'analisi delle MPs sono state eseguite in una stanza dedicata, dotata di finestre chiuse, dove la presenza del personale era ridotta ad un massimo di due persone contemporaneamente. Gli operatori hanno indossato guanti in nitrile e camici da laboratorio in cotone. I banchi da lavoro sono stati puliti con etanolo puro prima di iniziare le attività e dopo ogni fase di lavorazione dei campioni. Quando possibile, sono stati utilizzati contenitori in vetro (es. piastre Petri e becher) e strumenti in metallo, i quali sono stati risciacquati con acqua ultrapura, ulteriormente puliti con aria compressa e ricoperti con fogli di alluminio prima e durante il loro uso. Gli accessori per la filtrazione sottovuoto sono stati sottoposti al medesimo trattamento. Se non era possibile evitare l'uso di oggetti in plastica per il campionamento, la conservazione o il processamento dei campioni, questi sono stati caratterizzati per un successivo confronto con le microplastiche ritrovate nei campioni.

Le soluzioni di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15% e la soluzione di NaBr sono state preparate in acqua ultrapura e successivamente filtrate su membrane sterili di acetato di cellulosa con pori da 0,45 µm. La soluzione di KOH al 5%, preparata anch'essa in acqua ultrapura, non è stata sottoposta alla filtrazione per evitare la decomposizione del filtro in acetato di cellulosa.

In aggiunta, sono stati eseguiti campioni di “bianco” ogni qualvolta si analizzavano i campioni di matrici recuperati. Questi campioni di “bianco” sono utili a mantenere sotto controllo le MPs esogene che possono eventualmente derivare dalla contaminazione di fondo, rappresentata da fibre o particelle veicolate dall'aria o rilasciate dai camici e dagli indumenti di laboratorio degli operatori, così come dal materiale utilizzato durante il processamento dei campioni. L'utilizzo di bianchi è fondamentale al fine di evitare una sovrastima delle MPs effettivamente presenti all'interno delle matrici analizzate. Per quanto riguarda le matrici algali, il campione di bianco è stato effettuato ponendo un filtro di cellulosa da 0,45 µm in una piastra Petri e posizionando questo a lato dello stereomicroscopio durante il sorting di ciascun campione. Per i campioni di sedimento e mitili, invece, è stato eseguito un campione di bianco per ogni batteria di 5 campioni analizzati, processando 100 ml di acqua ultrapura nella stessa maniera dei campioni ambientali. A seguito dei risultati ottenuti dall'analisi dei campioni di bianco,

i valori ricavati sono stati sottratti ai valori riscontrati nei campioni di alghe, mitili e sedimenti (Tabella 2).

*Tabella 2. Valore medio di MPs ritrovate nelle diverse matrici campionate: Alghe, Mitili e Sedimento*

<b>Matrici campionate</b>	<b>Valore medio di MPs nel bianco <math>\pm</math> dev. st.</b>
Alghe	0,28 $\pm$ 0,25
Mitili	0,75 $\pm$ 0,5
Sedimento	0,14 $\pm$ 0,35

## 4. RISULTATI

### *4.1 Caratterizzazione della macroplastica recuperata dalla spiaggia dell'area di studio*

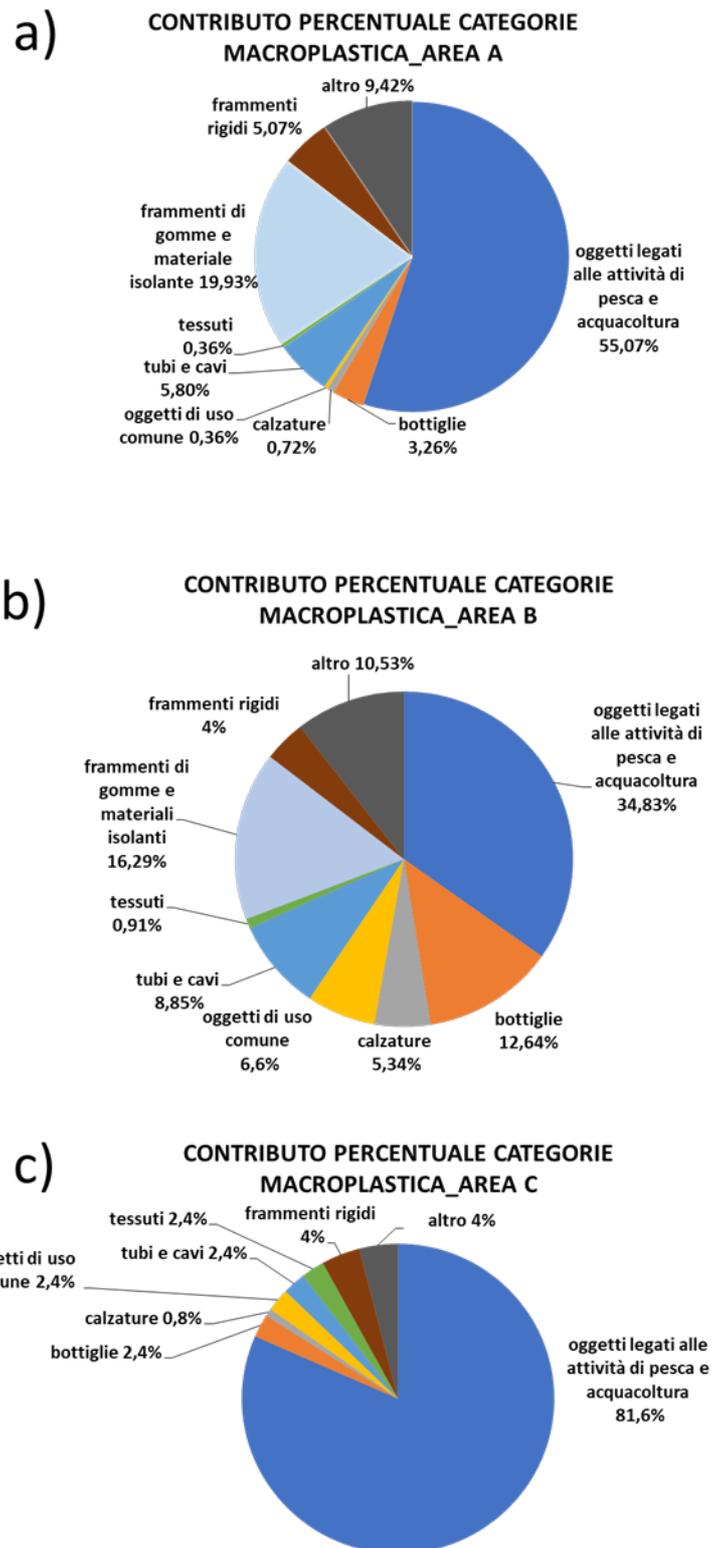
Di seguito vengono presentati i risultati della caratterizzazione della macroplastica raccolta nel giugno 2022 da tre aree (A, B, C) della spiaggia oggetto di indagine (Figura 2).

Dall'area A, la zona più riparata della spiaggia, sono stati raccolti 276 oggetti plastici, per un peso totale di 4,8 kg; dall'area B, la zona direttamente esposta al moto ondoso, sono stati raccolti 1424 oggetti per un peso totale di 71,3 Kg; infine, dall'area C, parzialmente riparata per la presenza di scogli affioranti, sono stati campionati 125 oggetti per un peso totale di 7,17 kg delineando un diverso grado di accumulo nei tre siti identificati.

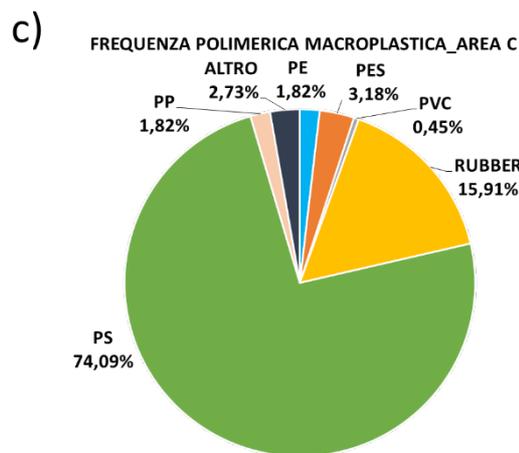
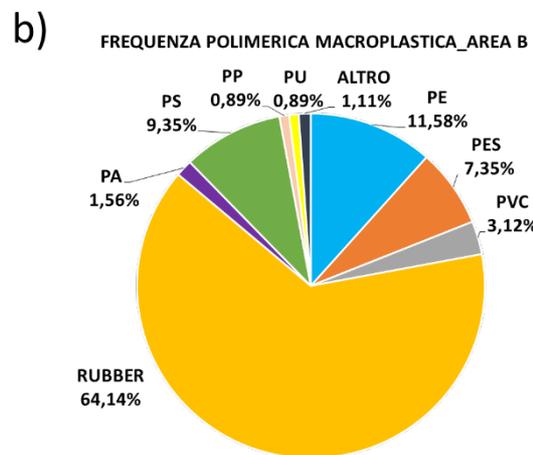
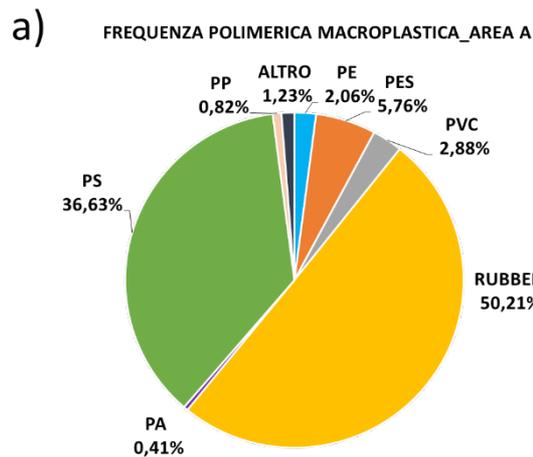
La classificazione degli oggetti raccolti, nelle 9 categorie precedentemente identificate, ha evidenziato che per tutte le tre aree gli “oggetti legati alle attività di pesca e all'acquacoltura” (reti, cassette per uso ittico, boe) sono risultati i più abbondanti sia in termini di peso (3,6 kg nell'area A, 32,3 kg nell'area B e 5 Kg nell'area C), che di numero, contribuendo con una frequenza del 55,07% nell'area A, del 34,83% nell'area B e dell'81,6% nell'area C sul totale oggetti raccolti. La seconda categoria maggiormente

riscontrata è quella dei “frammenti di gomma e materiale isolante” con una frequenza del 19,93% e 16,29% nell’area A e B, rispettivamente, assente però nell’area C. Le restanti categorie vengono rappresentate nelle 3 aree con frequenze variabili tra 0,36% (“oggetti di uso comune” e “tessuti” nell’area A) e 12,64% (“bottiglie” nell’area B) (Figura 4 a-c).

La caratterizzazione chimica della macroplastica, effettuata in UATR-FTIR, ha permesso di determinare che la gomma e il polistirene (PS) rappresentano le tipologie polimeriche più abbondanti (48,79% e 32,24%, rispettivamente), mentre i restanti polimeri ritrovati incidono limitatamente sul totale (PE 6,69%, PES 5,92%, PVC 2,41%, altro 1,54%, PP 1,10%, PA 0,88%, PU 0,44%) (Figura 5 a-c).



*Figura 4. Contributo percentuale delle 9 categorie in cui sono stati classificati gli oggetti plastici campionati dalla spiaggia d'interesse da a) l'area A, b) l'area B, c) l'area C.*



**Figura 5.** Contributo percentuale (frequenza) delle varie tipologie di polimeri relativi agli oggetti plastici campionati dalla spiaggia d'interesse da a) l'area A, b) l'area B, c) l'area C.

PE: polietilene, PP: polipropilene, PES: poliestere, PVC: polivinilcloruro, PS: polistirene, PA: poliammide, PU: poliuretano.

#### ***4.2 Caratterizzazione delle microplastiche: alghe, mitili e sedimento***

In questo paragrafo vengono presentati i risultati ottenuti dalle analisi effettuate sui campioni di alghe (*G. barbata*, *C. compressa*, *U. lactuca*), di mitili (*Mytilus galloprovincialis*) e sedimenti raccolti durante le 4 campagne di campionamento (aprile, maggio, luglio, ottobre) per l'analisi quantitativa e qualitativa delle MPs.

In riferimento alle comunità algali, sono state rilevate MPs su tutte e tre le specie di alghe in tutti i periodi di campionamento, ad eccezione di *G. barbata* prelevata nel mese di ottobre (Figura 6a). Per quanto riguarda le differenze tra le diverse specie, ad aprile sono stati evidenziati livelli più alti in *G. barbata* ( $3,4 \pm 2,6$  MPs/g) rispetto a *C. compressa* ( $1 \pm 1,5$  MPs/g) e *U. lactuca* ( $0,4 \pm 0,5$  MPs/g). A maggio invece, le concentrazioni sono confrontabili, circa 0,9 MPs/g per tutte le specie. Infine, a luglio e ottobre i livelli di microplastiche riscontrate si riducono, con una media di  $0,4 \pm 0,11$  MPs/g, ad eccezione di *C. compressa* che, nel mese di luglio, presenta concentrazioni molto più basse ( $0,027 \pm 0,05$  MPs/g) (Figura 6a).

In generale, *Ulva lactuca* risulta essere sempre positiva all'intrappolamento delle MPs, con concentrazioni simili nei diversi periodi di campionamento, mentre *G. barbata* e *C. compressa* presentano una certa stagionalità, in cui è evidente la diminuzione nel tempo dei livelli di MPs riscontrate.

I risultati dell'analisi dei sedimenti campionati al di sotto delle comunità algali, invece, hanno mostrato livelli di microplastiche variabili da 0 (campioni sotto *G. barbata* ad aprile e *C. compressa* a maggio e ottobre) a  $388 \pm 224$  MPs/Kg (campioni sotto *G. barbata* a maggio) con una media di  $53 \pm 61$  MPs/Kg, valori ben più alti rispetto al sito di controllo, nel quale la concentrazione media delle microplastiche per i quattro campionamenti è di  $23,36 \pm 9,36$  MPs/Kg. In generale, le concentrazioni più basse sono state misurate nei campioni raccolti ad aprile, inferiori rispetto ai successivi campionamenti (Figura 6b).

La caratterizzazione su base morfologica delle MPs ritrovate sulle alghe ha evidenziato la presenza di sole fibre, ad eccezione di *G. barbata* ad aprile dove oltre alle fibre sono state ritrovate anche MPs nella forma di film con un contributo sul totale del 25% (Figura 7a). Al contrario, la composizione delle MPs nei sedimenti prelevati al di sotto delle comunità algali risulta più eterogenea: nonostante le fibre rappresentino comunque la forma più frequentemente riscontrata, sono stati ritrovati anche film, presenti ad aprile e maggio, e frammenti, presenti nei campionamenti di maggio, luglio e ottobre ma assenti ad aprile. In particolare, si può notare come nei sedimenti sottostanti *U. lactuca* le fibre non rappresentino mai la totalità delle MPs ritrovate, sebbene costituiscano la morfologia dominante, ad eccezione del

campionamento di aprile dove predominano i film (80%). Anche nei sedimenti prelevati dall'area di controllo le fibre costituiscono la forma dominante, ad eccezione del campionamento di ottobre dove sono assenti e sono stati ritrovati film (67%) e frammenti (33%) (Figura 7b).

La classificazione su base dimensionale ha mostrato che sia le MPs ritrovate sulle alghe che quelle estratte dai sedimenti associati alle comunità algali sono comprese per la quasi totalità nel range 0,3-3 mm, evidenziando, inoltre, che nei sedimenti non si riscontrano MPs più piccole di 0,3 mm. MPs della classe 0,1-0,3 mm sono invece presenti sulle alghe della specie *G. barbata* ad aprile e su *C. compressa* ad aprile ed ottobre, dove la frequenza è rispettivamente di 12,5%, 20% e 33,3%. Sebbene, nei campioni di alghe la classe 1-3 mm risulta essere quasi sempre quella dominante, è interessante notare come per i campioni di *U. lactuca* di aprile ed ottobre la classe predominante è quella delle dimensioni maggiori (3-5 mm), con valori del 50 e del 60%, rispettivamente. Nei sedimenti campionati al di sotto delle comunità algali nei mesi di luglio e ottobre, si nota come le MPs ritrovate presentano per la quasi totalità dimensioni comprese nel range 1-5 mm. Inoltre, si osserva che la classe dimensionale maggiore (3-5 mm) risulta dominante nei sedimenti sottostanti *U. lactuca*, sia nel campionamento di luglio (60%) che di ottobre (67%). Infine, anche le MPs estratte dai sedimenti campionati dall'area di

controllo sono comprese per la quasi totalità nel range 0,3-3 mm, con l'assenza di particelle con dimensioni inferiori a 0,3 mm (Figura 8 a-b).

Nel caso della classificazione polimerica delle MPs ritrovate sulle specie algali, si riscontra ad aprile una certa variabilità, in particolare per *G. barbata*, riscontrando PES (37,5%), resina vinilica (25%) e PA, silicone e PVA (polivinil alcol) ciascuno con un contributo del 12,5%. Al contrario, a maggio, a luglio e ad ottobre il 100% delle MPs ritrovate sulle specie algali, è PES, ad eccezione di un contributo del 17% del poliacrilato ritrovato nel campione di *U. lactuca* di ottobre (Figura 9a). Anche per quanto riguarda i sedimenti campionati al di sotto delle comunità algali, il PES risulta il polimero dominante; tuttavia, sono stati ritrovate altre tipologie di polimeri assenti sulle alghe, come il PVC (100% sotto *G. barbata* a maggio e 20% sotto *U. lactuca* a luglio), il PP (sotto *G. barbata* e *U. lactuca* nel mese di ottobre con contributi del 50% e 33,3%, rispettivamente) e il PE (20% sotto *U. lactuca* sia ad aprile che a maggio e il 100% sotto *C. compressa* a luglio). Il PES risulta il polimero dominante anche nel caso dei sedimenti prelevati dall'area di controllo, dove ad aprile e maggio costituisce la totalità delle MPs ritrovate; tuttavia, similmente a quanto osservato per i sedimenti prelevati al di sotto delle comunità algali, è presente il PP, che in questo caso rappresenta il 100% delle MPs estratte ad ottobre (Figura 9b).

In riferimento a quanto osservato nei mitili, invece, la caratterizzazione delle MPs ha permesso di evidenziare una frequenza di ingestione (che indica la percentuale di organismi in cui è stata ritrovata almeno una MP sul totale campione) compresa tra un massimo di 36,7% per il campionamento di luglio e un minimo di 26,7% ottenuto per il campionamento di maggio (Figura 10a). Considerando soltanto gli organismi positivi all'ingestione, il numero medio di MPs estratte risulta confrontabile tra i vari periodi con  $1,3 \pm 0,67$  MPs/individuo nel campionamento di aprile,  $1,25 \pm 0,5$  a maggio,  $1,27 \pm 0,46$  a luglio e infine  $1,42 \pm 0,74$  ad ottobre (Figura 10b). Nel sedimento prelevato al di sotto dei mitili si osserva un trend in crescita delle concentrazioni delle MPs nel tempo, passando da valori pari a  $5,21 \pm 9,02$  MPs/kg ad aprile, a  $20,49 \pm 13,59$  MPs/kg a maggio e invariati a luglio  $19,87 \pm 17,77$  MPs/kg, fino a raggiungere il valore più elevato ad ottobre, di  $370,64 \pm 524,17$  MPs/kg. Un trend simile, sebbene meno marcato, può essere osservato nel sedimento prelevato dall'area di controllo. Confrontando tale valore con le concentrazioni di MPs misurate nel sedimento al di sotto dei mitili, questo risulta maggiore ad aprile, comparabile a maggio e luglio mentre più basso a ottobre (Figura 10c).

Per quanto riguarda la caratterizzazione fisica delle particelle, anche nei mitili e nei sedimenti sottostanti, come precedentemente osservato per i campioni di

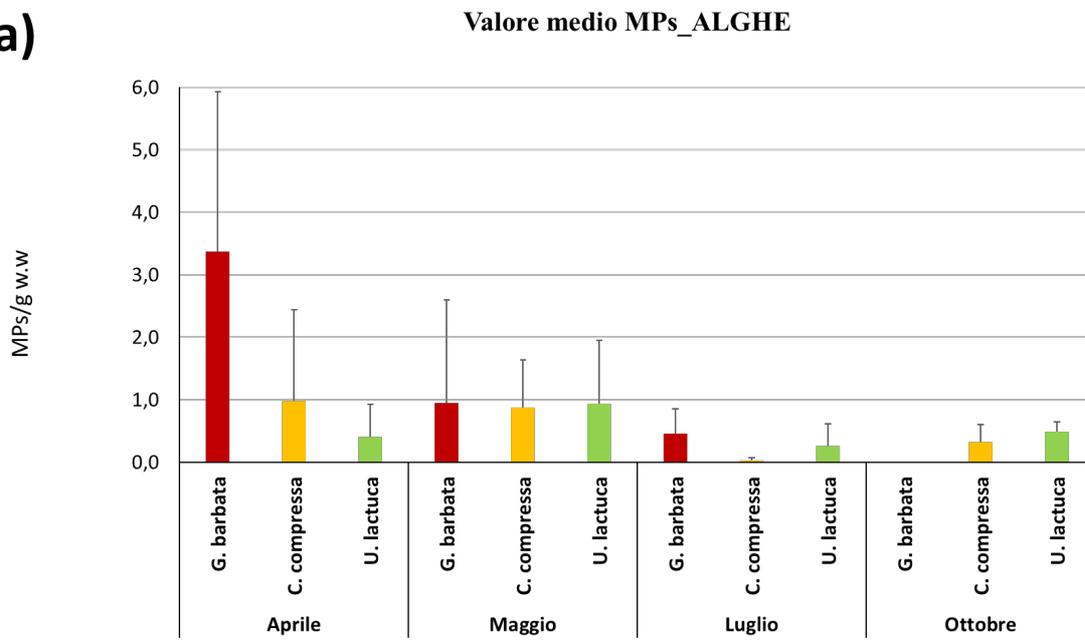
alghe, la forma prevalente di MPs è risultata essere la fibra, con frequenze tra il 75 e il 100% e tra il 67 e il 100%, rispettivamente. In particolare, mentre a maggio e ottobre le fibre rappresentano il 100% delle MPs estratte dai mitili, ad aprile e luglio sono stati riscontrati anche contributi di frammenti (19% e 7%) e film (6% e 7%) (Figura 11a); invece, nei sedimenti sottostanti ai mitili la fibra è stata la sola morfologia ritrovata in tutti i campionamenti, ad eccezione del sedimento prelevato a maggio dove è stato riscontrato il 33% di frammenti. Per quanto riguarda i sedimenti di controllo, le fibre sono dominanti ad aprile e maggio dove esibiscono il 100% della frequenza, diminuiscono a luglio (50%) per poi non essere riscontrate ad ottobre, in favore di film (67%) e frammenti (33%) (Figura 11b).

La frequenza delle classi dimensionali, seppur variabile, appare abbastanza costante nei mitili, dove le MPs risultano per la quasi totalità superiori a 0,3 mm, ad eccezione di aprile e luglio dove sono state riscontrate particelle nel range 0,1-0,3 mm, con un contributo del 12,5% e del 7%, rispettivamente (Figura 12a). Nei sedimenti associati ai mitili, invece, non sono state ritrovate MPs inferiori a 0,3 mm e le particelle appartengono per la quasi totalità al range dimensionale 1-5 mm, ad eccezione del campionamento di aprile dove sono state trovate esclusivamente MPs inserite nella classe 0,3-1 mm. Nei sedimenti prelevati dall'area di controllo si osserva la medesima situazione,

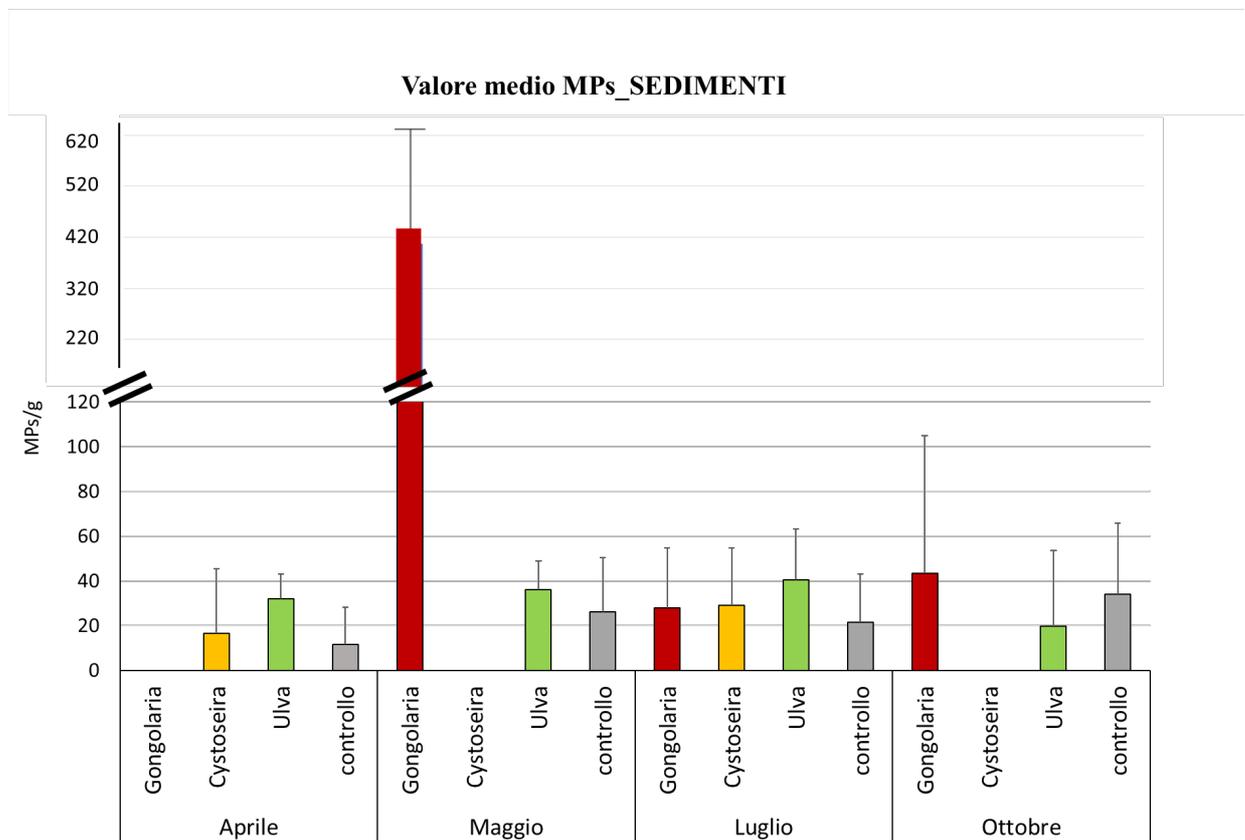
con la quasi totalità delle MPs che appartengono al range 1-5 mm, ad eccezione del campionamento di aprile dove, anche in questo caso, sono state trovate esclusivamente particelle appartenenti alla classe 0,3-1 mm (Figura 12b).

I risultati ottenuti dalla caratterizzazione polimerica riflettono l'elevata frequenza di fibre riscontrata sia nei mitili che nei sedimenti sottostanti. Il PES, derivato principalmente da fibre tessili, raggiunge infatti frequenze fino al 90% nei mitili di ottobre, dove le fibre rappresentano il 100% delle forme, e al 100% nei sedimenti di aprile e luglio, dove anche in questo caso le fibre contribuiscono al 100% delle forme. In contrasto al trend generale, ad ottobre si osserva il solo contributo del PP nei sedimenti campionati al di sotto dei mitili, mentre si nota una certa eterogeneità polimerica nei mitili di aprile, dove, oltre al PES, sono stati ritrovati altre 5 tipologie di polimeri: PP (12,5%), gomma (12,5%), PVC (6,25%), PVA (6,25%) e PA (6,25%). Nei sedimenti prelevati dall'area di controllo si osserva la medesima situazione dei sedimenti prelevati al di sotto dei mitili: il PES risulta il polimero dominante, ad eccezione del campionamento di ottobre dove è presente il solo contributo del PP (Figura 13 a-b).

a)

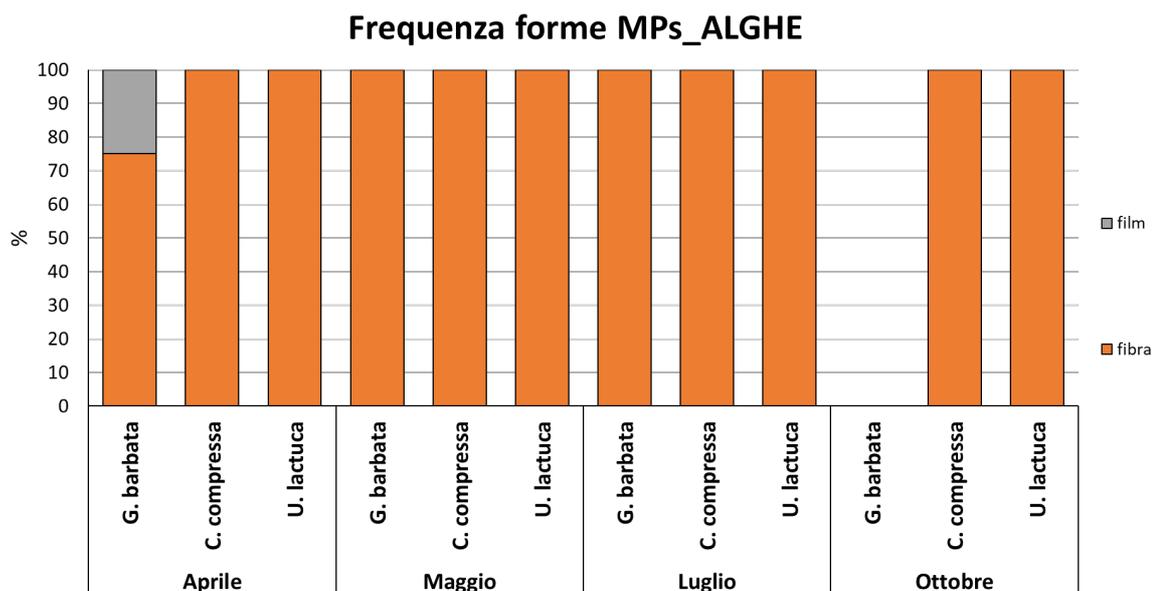


b)

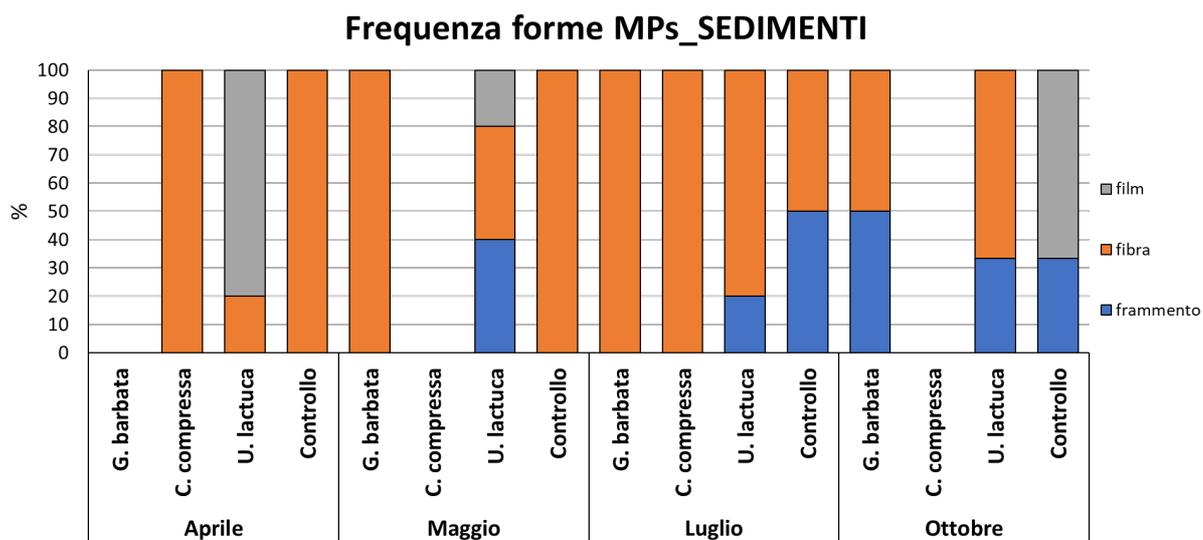


**Figura 6.** Numero di MPs, espresso come valore medio ( $\pm$  dev. std.), ritrovate nei campioni di a) Alghe e b) Sedimento campionato in prossimità delle specie algali e in un sito di riferimento (controllo).

a)

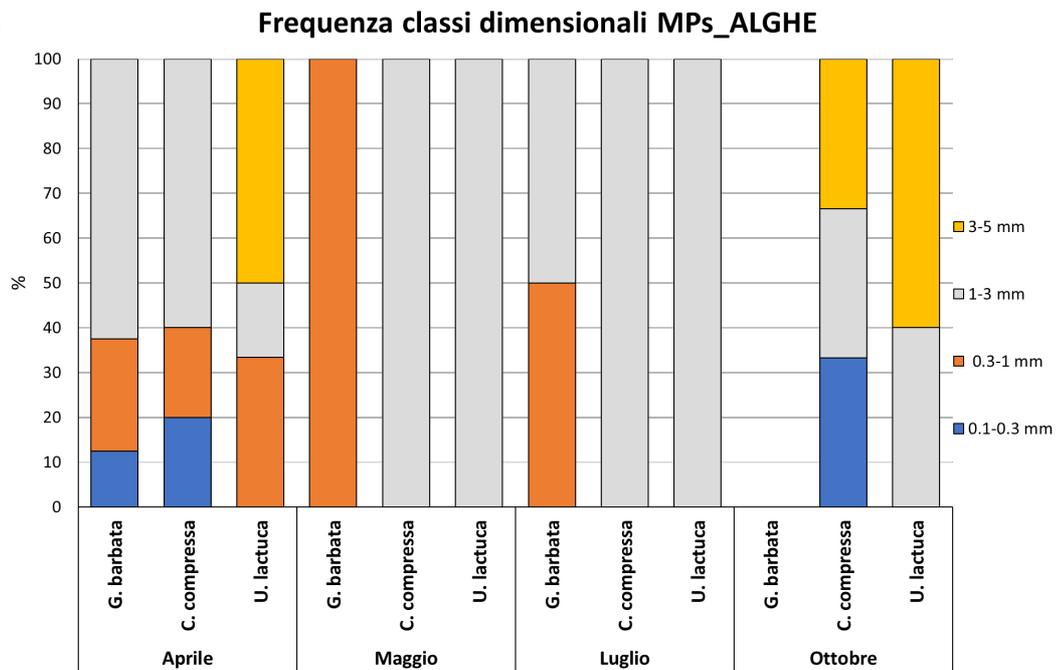


b)

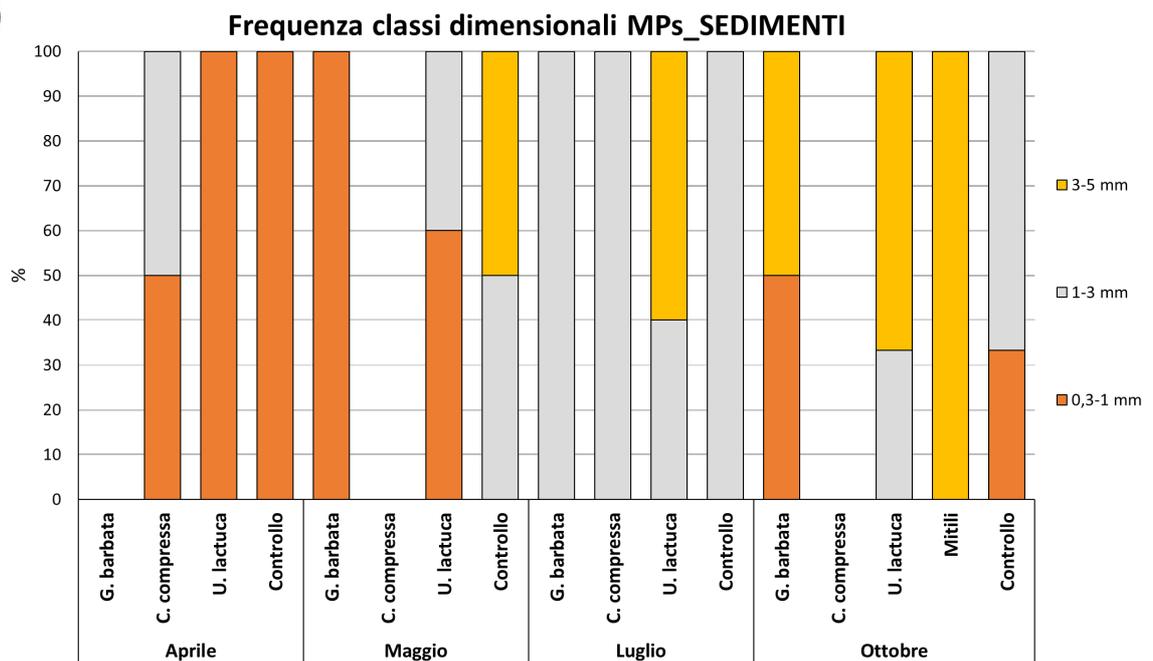


*Figura 7. Contributo percentuale (frequenze) delle varie forme alle MPs totali relative ai campioni di a) Alghe e b) Sedimento campionato in prossimità delle specie algali e in un sito di riferimento (controllo).*

a)



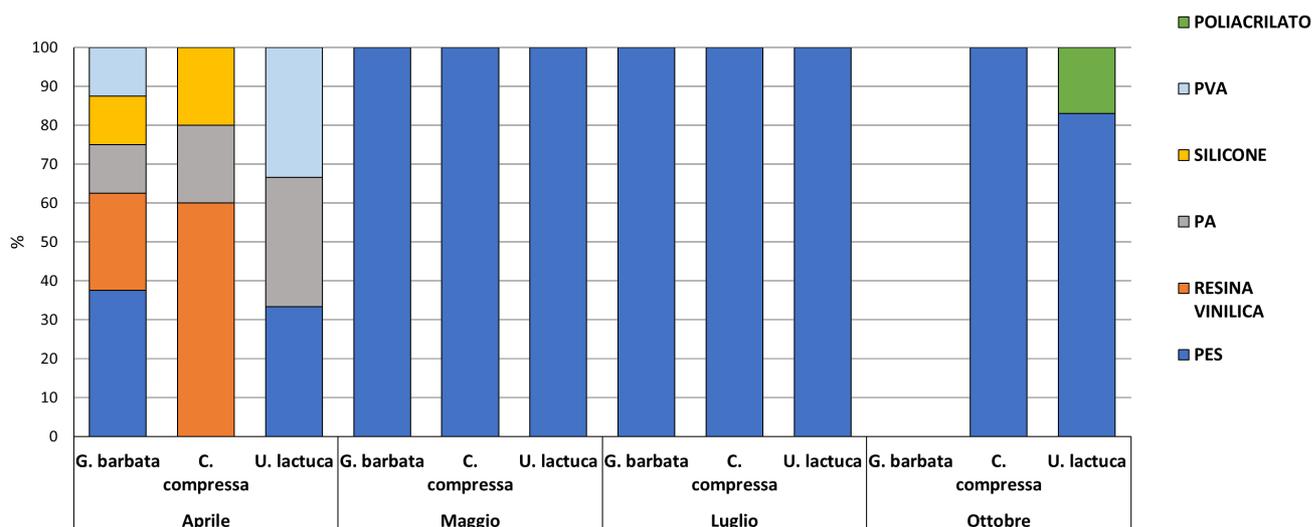
b)



**Figura 8.** Contributo percentuale (frequenza) delle classi dimensionali alle MPs totali relative ai campioni di a) Alghe e b) Sedimento campionato in prossimità delle specie algali e in un sito di riferimento (controllo).

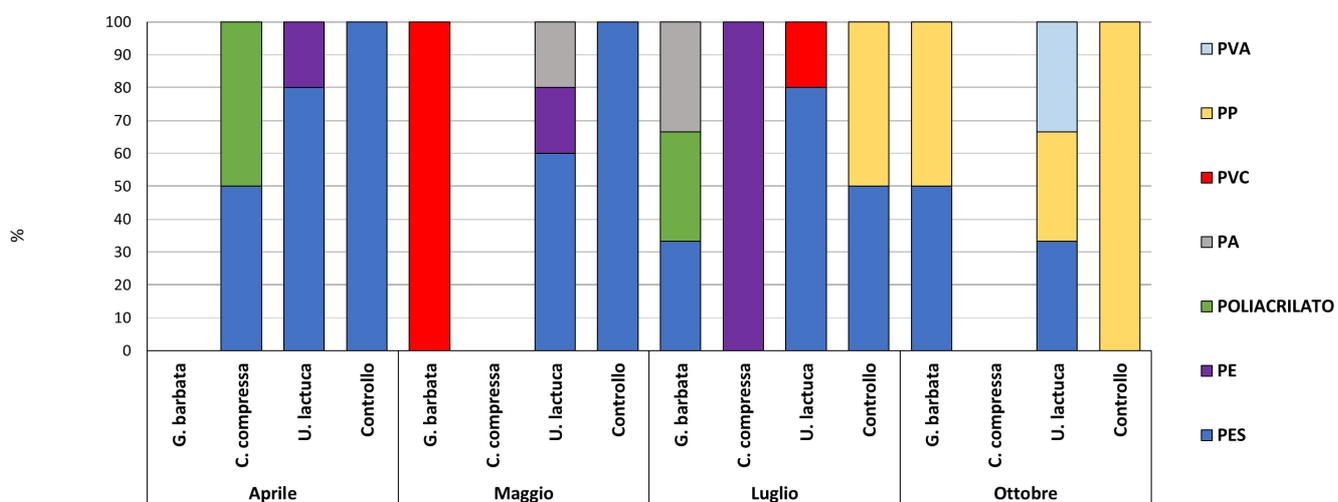
a)

### Frequenza polimeri MPs\_ALGHE



b)

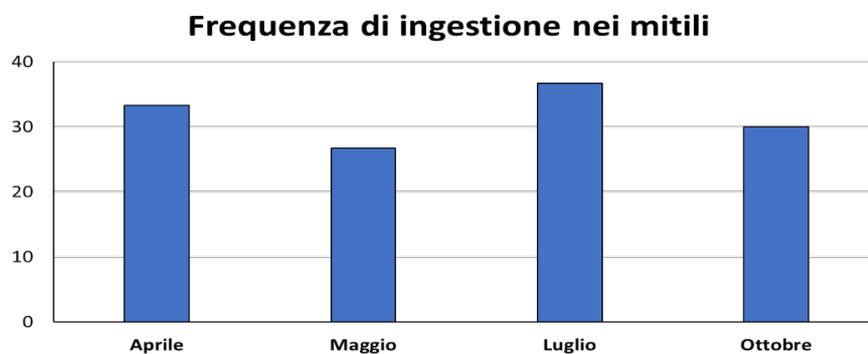
### Frequenza polimeri MPs\_SEDIMENTI



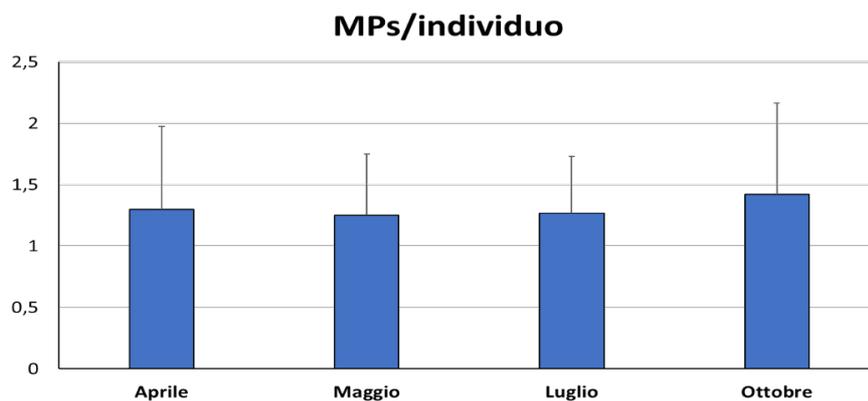
**Figura 9.** Contributo percentuale (frequenza) delle varie tipologie di polimeri alle MPs totali relative ai campioni di a) Alghe e b) Sedimento campionato in prossimità delle specie algali e in un sito di riferimento (controllo).

PVA: polivinil alcol, PA: poliammide, PES: poliestere, PP: polipropilene, PVC: polivinilcloruro, PE: polietilene.

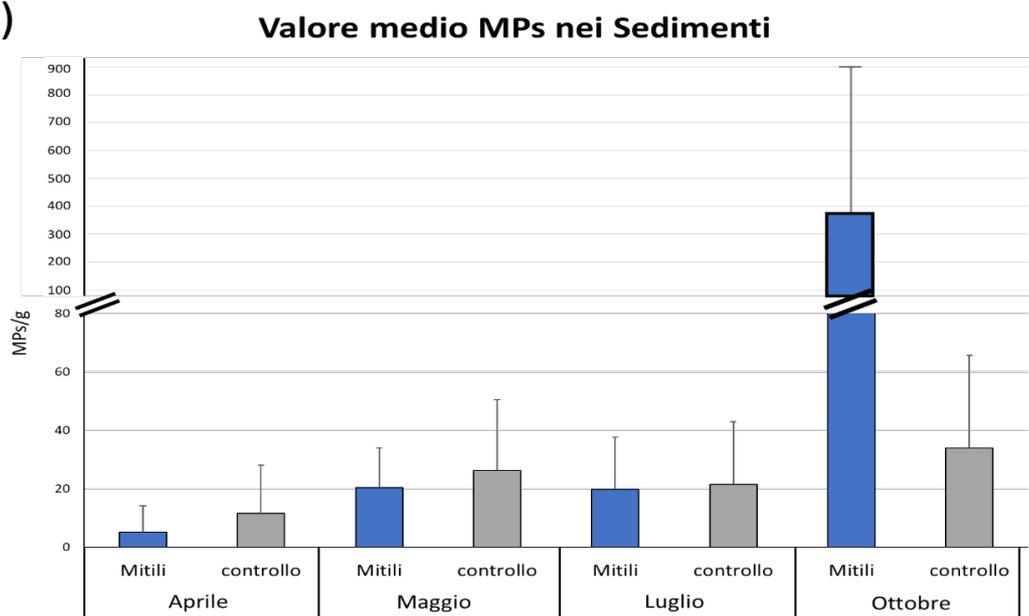
a)



b)

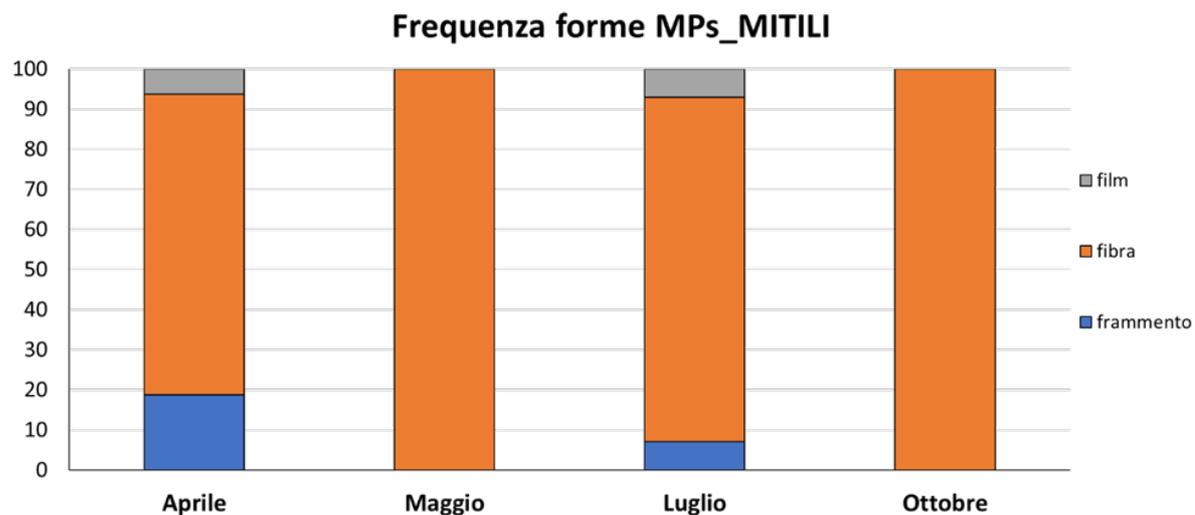


c)

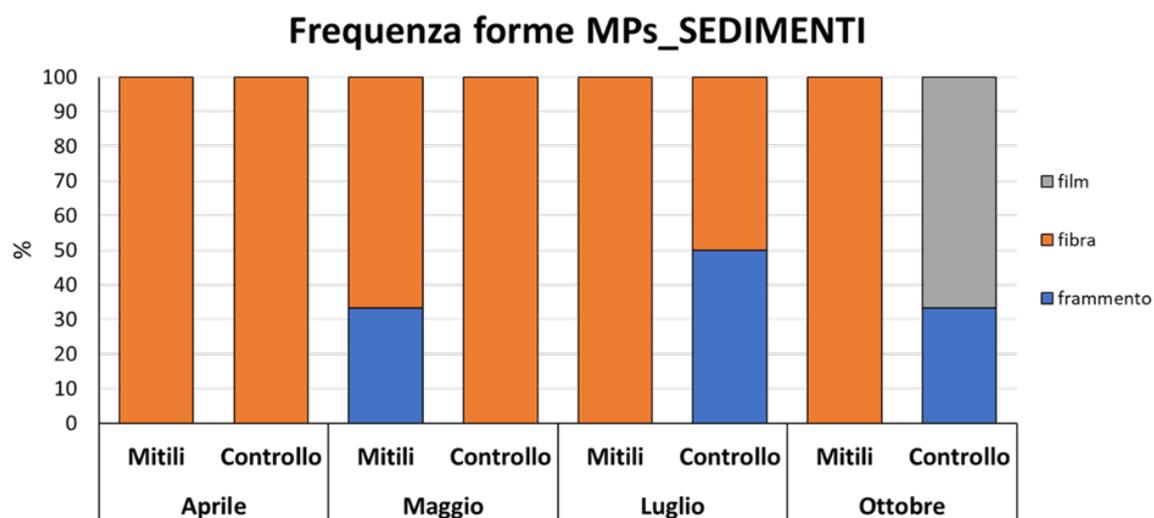


**Figura 10.** Risultati relativi a: a) percentuale di mitili che hanno ingerito almeno una MP (frequenza di ingestione); b) numero di MPs estratte dai mitili espresso come valore medio ( $\pm$  dev. std.) e calcolato sugli organismi positivi; c) numero di MPs (media  $\pm$  dev. std.) estratte dal sedimento campionato in prossimità dei mitili e in un sito di riferimento (controllo).

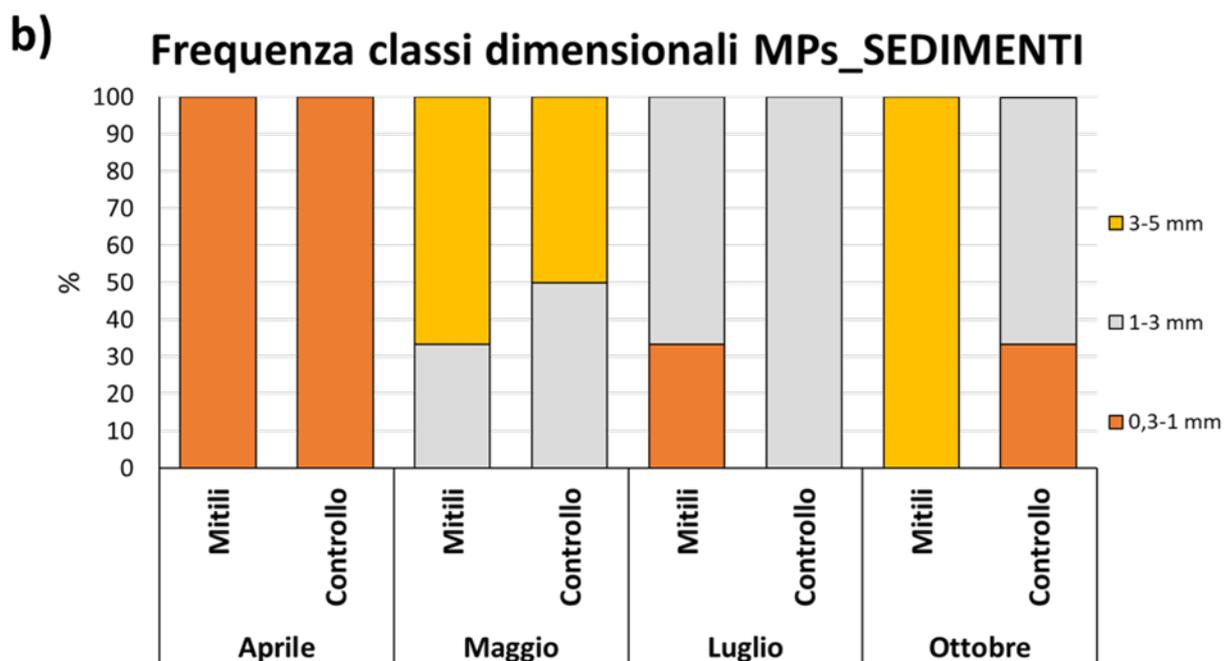
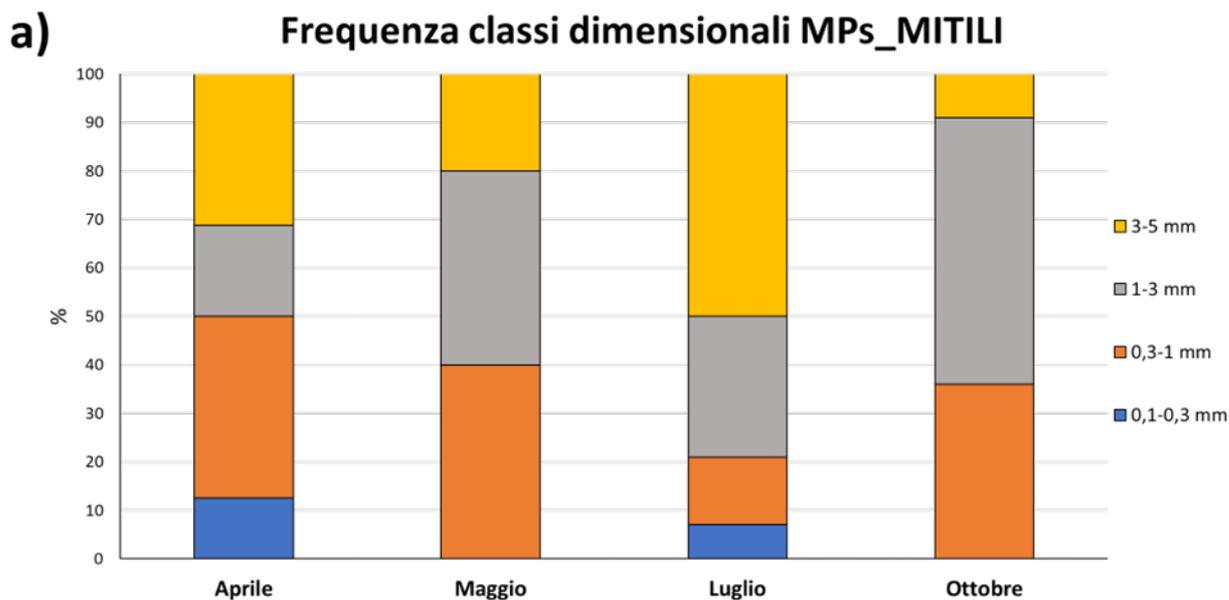
a)



b)

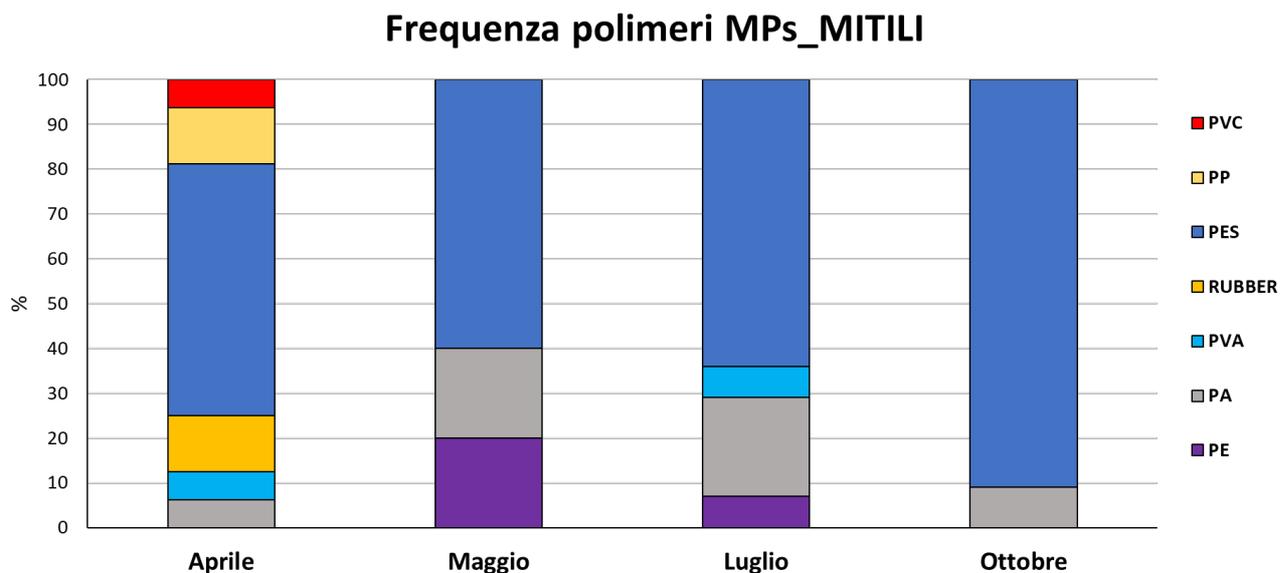


**Figura 11.** Contributo percentuale (frequenza) delle varie forme delle MPs totali relative ai campioni di a) Mitili e b) Sedimento campionato in prossimità dei mitili e in un sito di riferimento (controllo).

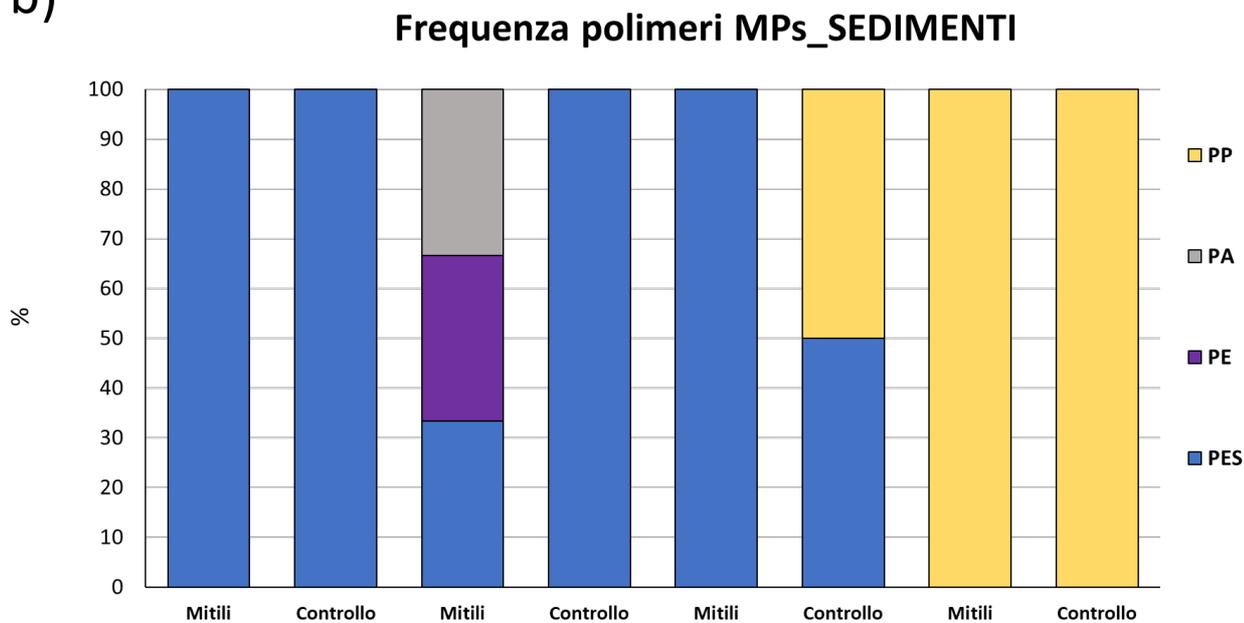


*Figura 12. Contributo percentuale (frequenza) delle classi dimensionali alle MPs totali relative ai campioni di a) Mitili e b) Sedimento campionato in prossimità dei mitili e in un sito di riferimento (controllo).*

a)



b)



**Figura 13.** Contributo percentuale (frequenza) delle varie tipologie di polimeri alle MPs totali relative ai campioni di a) Mitili e b) Sedimenti.

*PVC: polivinilcloruro, PP: polipropilene, PES: poliestere, PVA: polivinil alcol, PA: poliammide, PE: polietilene.*

## 5. DISCUSSIONE

Il mar Mediterraneo è stato descritto come uno degli ecosistemi acquatici maggiormente influenzato dal problema dei rifiuti marini (Cincinelli et al. 2019), con una presenza di rifiuto plastico ormai ampiamente accertata e compresa tra le 53 500 e le 3 456 700 tonnellate (Tsiaras et al. 2022), e stime pari a 100 000 tonnellate che annualmente vi defluiscono (Cincinelli et al. 2019). Più specificatamente, Martellini et al. (2018) riportano come il mar Adriatico sia il bacino del Mediterraneo maggiormente impattato dall'inquinamento plastico, sia a livello di sedimenti che in superficie. Il mar Adriatico si configura come un bacino semichiuso che si estende per circa 800 Km tra l'Italia e la regione balcanica, suddiviso in area settentrionale, centrale e meridionale (profondità media rispettivamente 35, 140 e 260 m). Diversi studi lo identificano come la regione preferenziale per l'accumulo della plastica derivante dall'intero mar Mediterraneo, specialmente a causa dell'azione delle correnti (Schmid et al. 2021). Oltre al ruolo delle correnti, le cause che hanno condotto a questo risultato sono da attribuire all'intensa navigazione nel bacino, al turismo altamente sviluppato, alle importanti attività industriali e di pesca, tra cui una intensificazione degli allevamenti di molluschi bivalvi, al significativo apporto fluviale (l'Adriatico riceve circa un

terzo dell'acqua dolce che defluisce in Mediterraneo, principalmente tramite il fiume Po; Schmid et al. 2021), all'elevata densità di popolazione lungo le sue coste collegata alla mancanza di un adeguato trattamento delle acque reflue in alcune aree (Cincinelli et al. 2019).

In Adriatico, infatti, le sorgenti primarie di input di rifiuto plastico sono individuabili nei fiumi (40%), nella popolazione costiera (40%) e nei traffici marittimi e attività di pesca (20%) (Schmid et al. 2021).

La costa marchigiana e il Promontorio del Conero, compresi nel mar Adriatico centrale, non sono esenti dall'inquinamento da plastica, come evidenziato durante l'indagine eseguita nel 2021 nell'ambito del progetto "Insieme per il Mar Mediterraneo" ([https://marevivo.it/wp-content/uploads/2021/10/REPORT\\_INSIEME-PER-IL-MAR-MEDITERRANEO.pdf](https://marevivo.it/wp-content/uploads/2021/10/REPORT_INSIEME-PER-IL-MAR-MEDITERRANEO.pdf)): durante le attività di pulizia di 240 Km<sup>2</sup> di costa svolte tra aprile e agosto sono stati raccolti 11.247 Kg di materiale plastico, rappresentando più del 91% in peso dei rifiuti marini recuperati. Gli oggetti di plastica ritrovati con maggiore frequenza e abbondanza erano riconducibili alle attività di pesca e acquacoltura come cassette, foderoni in gomma dei rapidi (specifiche reti a strascico), cime, retini, boe, galleggianti e reti.

Le evidenze ottenute dallo studio sono state confermate, su scala spaziale e temporale più limitata, dai risultati del presente lavoro di tesi: da 1425 m<sup>2</sup> di

spiaggia di una baia della Riviera del Conero sono stati raccolti in un solo giorno 83 Kg di rifiuti plastici e la stragrande maggioranza apparteneva, in effetti, alla categoria degli “oggetti legati all’acquacoltura e all’attività di pesca” riflettendo l’elevato contributo del polistirene (PS), comunemente noto come polistirolo, e della gomma sul totale polimeri identificati in spettroscopia FTIR. Questi materiali sono infatti, ampiamente utilizzati, rispettivamente, nelle cassette ad uso ittico e nella fabbricazione dei “rapidi”, reti a strascico a bocca fissa, sviluppate principalmente per la cattura delle sogliole ed utilizzabili su fondi sabbiosi e fangosi a profondità limitata come quelli caratteristici del mar Adriatico. Le gomme costituiscono il cosiddetto foderone, il quale viene posizionato sotto la rete e ha la funzione di proteggere la rete stessa dall’abrasione con il fondo, rappresentando la porzione a diretto contatto con il fondale e con gli organismi bentonici e, di conseguenza, può essere persa in mare accidentalmente durante la battuta di pesca, in presenza di ostacoli.

La quantificazione della macroplastica spiaggiata ha inoltre permesso di dimostrare la veridicità di una delle ipotesi iniziali, secondo la quale le caratteristiche geomorfologiche del litorale possono determinare un diverso grado di accumulo della plastica. Il tratto di spiaggia indagato era stato suddiviso in tre diverse aree: l’area A, che infatti appare riparata dal moto

ondoso grazie alla presenza di scogliere emergenti, è risultata la meno impattata dal rifiuto plastico; viceversa, l'area B si trova direttamente esposta al moto ondoso e priva di ripari, rendendola maggiormente impattata; l'area C, infine, si presenta a medio impatto, situazione dovuta al parziale riparo costituito da scogliere emergenti, ma allo stesso tempo risulta esposta alle mareggiate provenienti da Nord Ovest, che sono quelle prevalenti sulla riviera.

L'analisi della macroplastica spiaggiata è stata eseguita anche al fine di evidenziare una possibile correlazione con le MPs ritrovate sulle alghe, nei mitili e nei sedimenti campionati nel tratto a mare tra l'area B e C e individuare così nella degradazione dei macro-oggetti una possibile fonte di input di rifiuti plastici di dimensioni minori

Tale correlazione non è stata tuttavia osservata, in quanto il PS e la gomma non sono presenti nelle matrici analizzate, ad esclusione dei mitili del campionamento di aprile, dove si osserva un basso e non significativo contributo della gomma (12,5%). Sebbene il PS sia ampiamente presente negli ambienti marini costieri, come evidenziato da Schmid et al. (2021), si tratta di un polimero a bassa densità (1,04-1,06 g/cm<sup>3</sup>), simile a quella dell'acqua di mare (1,025 g/cm<sup>3</sup>), che tende a rimanere flottante sulla superficie marina, ipotizzando che le particelle siano difficilmente presenti in

colonna d'acqua e, di conseguenza, biodisponibili per gli organismi analizzati. Gli oggetti costituiti da gomma, invece, necessitano di subire un certo grado di degradazione per rilasciare particelle di piccola taglia (micro- e nanoplastiche), le quali sono quasi esclusivamente di origine secondaria, esattamente come accade nel caso delle gomme della macchina (Halle et al. 2020). I foderoni dei rapidi rappresentano la componente dominante degli oggetti di gomma ritrovati e sono un prodotto applicato solo recentemente (da circa 5 anni) alla rete a strascico; quindi, si può ipotizzare che essi non abbiano ancora avuto modo di andare incontro a degradazione in particelle di taglia inferiore nell'ambiente marino e divenire così biodisponibili per gli organismi filtratori, essere intrappolati sulle superfici algali o sedimentare sul fondale marino.

L'analisi delle MPs attraverso un approccio multi-matrice è stata funzionale a definirne la biodisponibilità e incrementare la comprensione relativa al ruolo del comparto biotico (mitili e alghe nello specifico) nel favorire il sequestro delle particelle dalla colonna d'acqua e/o la loro deposizione nei sedimenti associati, fattore che è stato identificato tra quelli in grado di regolare il destino delle MPs in mare (Peng et al. 2020).

Solo recentemente la popolazione acquatica vegetale (mangrovie, macroalghe, fanerogame) sta ricevendo sempre più attenzione come

potenziale hotspot di inquinamento da MPs (Feng et al. 2020; Esiukova et al. 2021; Deng et al. 2021; Cozzolino et al. 2022), dopo che diversi studi hanno dimostrato che le particelle plastiche possono aderire alla loro superficie, risultando, di conseguenza, direttamente disponibili al consumo degli erbivori marini. In particolare, è stata dimostrata la capacità delle fanerogame di trattenere le particelle, influenzando la loro distribuzione e sedimentazione sul fondale sottostante (Tuuri & Leterme, 2023). Si ipotizza, quindi, che anche le foreste macroalgali siano potenzialmente in grado di influenzare il destino delle MPs.

Le specie algali campionate (*G. barbata*, *C. compressa*, *U. lactuca*) presentano una diversa morfologia, utile a comprendere la possibile influenza di questa caratteristica sulla capacità di ritenzione delle MPs. Attualmente risulta complesso confrontare tra loro i dati relativi all'abbondanza delle MPs sulle macrofite prodotti da alcuni studi presenti in letteratura, data la grande varietà di specie algali considerate e l'assenza di una standardizzazione nell'unità di riferimento (MPs/g peso umido, MPs/g peso secco, MPs/cm<sup>2</sup>). Nonostante ciò, nel presente studio di tesi è stato ottenuto un valore medio di 0,8 MPs/g peso umido (ww), che risulta confrontabile con i valori di 0,17 e 0,12 MPs/g ww ottenuti da Feng et al. (2020) in un'area di maricoltura in Cina (Baia di Haizhou) rispettivamente su *Pyropia yezoensis* e sulle

macroalghe presenti sulle reti nei periodi di non coltura, mentre risulta inferiore al valore di 14 MPs/g ww ottenuto da Sfriso et al. (2021) analizzando un totale di 16 specie (*Zostera marina* e 15 macroalghe) nell'area delle Lagune di Venezia e di Goro (mar Adriatico settentrionale). I livelli più alti riscontrati da Sfriso et al. (2021) possono essere dovuti alla presenza di una diversa idrodinamica tra il mare aperto e gli ambienti lagunari, che presentano un elevato tempo di residenza, specialmente quelli di Venezia e di Goro. Inoltre, tra i flussi stimati di detriti plastici affluenti al mar Adriatico, Venezia-Chioggia e il delta del Po hanno presentato i punteggi più elevati (Liubartseva et al. 2016), confermando l'alto grado di contaminazione da plastica per queste due aree.

Escludendo il campione di *G. barbata* analizzato ad aprile con  $3,4 \pm 2,6$  MPs/g, i livelli di MPs/g riscontrati sugli organismi algali campionati mostrano valori confrontabili tra loro e non si osservano trend in grado di evidenziare una maggiore propensione da parte di una specie algale rispetto ad un'altra di intrappolare le MPs. Tuttavia, *U. lactuca* è la sola specie algale a risultare sempre positiva alla presenza di MPs, con valori confrontabili tra loro nei diversi periodi di campionamento, rendendo necessari ulteriori studi che possano investigare ulteriormente la capacità di questa specie nel trattenere particelle.

Si osserva in maniera evidente, invece, un trend riguardante *G. barbata*, sulla quale il valore di MPs/g si riduce dal valore massimo di aprile al valore nullo riscontrato ad ottobre, ipotizzando una sua minore capacità di intrappolare e trattenere le MPs sulla propria superficie. Quanto osservato potrebbe essere legato al ciclo vitale della specie algale che presenta una significativa variazione stagionale dei suoi talli, caratterizzati da un marcato cambiamento fenologico, sia in termini di dimensioni che di forma: l'alga raggiunge il suo massimo sviluppo vegetativo all'inizio della primavera, successivamente, con l'arrivo dell'estate subisce un cambiamento nella morfologia raggiungendo i valori minimi di altezza che persistono durante l'intero periodo estivo, e da ottobre l'alga inizia a crescere nuovamente, determinando importanti variazioni nell'ampiezza della superficie e, quindi, nella possibilità di catturare MPs presenti in acqua oltre a modificare il ruolo della specie all'interno dell'ecosistema (Falace & Bressan, 2006).

Durante la fase di pianificazione di uno studio di monitoraggio e della scelta delle specie indicatrici risulta, quindi, di primaria importanza conoscere e tenere in considerazione il ciclo vitale degli organismi che si ha intenzione di campionare e analizzare, così da ridurre il più possibile l'influenza di fattori esterni rispetto al destino delle MPs.

In merito alla morfologia delle MPs ritrovate nelle alghe, la fibra è dominante e rappresenta sempre il 100% delle particelle riscontrate, ad esclusione del contributo di film (25%) osservato sul campione di *G. barbata* di aprile. La predominanza delle fibre risulta in accordo con quanto ottenuto da Feng et al. (2020) analizzando *Pyropia yezoensis* durante il periodo di coltivazione (frequenza delle fibre 90%) e altre specie algali (*Ulva prolifera*, *Sargassum horneri*, *Cladophora sp.*, *Undaria pinnatifida*, *Ulva pertusa*) presenti sulle reti di coltura nel periodo di assenza di *P. yezoensis* (84,46%), da Cozzolino et al. (2022) su *Fucus spp.* lungo le coste del Portogallo (90%) e da Li et al. (2020) su campioni commerciali di nori (*Pyropia spp.*) acquistati da mercati locali in Cina (85,2%). Anche nell'indagine eseguita da Ng et al. (2022) lungo le coste di Hong Kong la fibra risulta la morfologia prevalente, sebbene presenti livelli più bassi (51,8%) rispetto ai precedenti studi.

L'analisi delle classi dimensionali mostra una prevalenza delle MPs > 1 mm, in contrasto con quanto osservato da Li et al. (2020) e Feng et al. (2020); tuttavia, nei vari studi si nota come la caratteristica dimensionale non sia tra i fattori significativi nell'influenzare l'accumulo delle particelle sulle alghe, a differenza di quanto si osserva in merito alla loro ingestione da parte degli organismi.

La caratterizzazione polimerica ha mostrato una netta prevalenza del poliestere (PES), che rappresenta il principale polimero utilizzato per la produzione del tessile di natura sintetica, rispecchiando la quasi totalità di fibre ritrovate sulle diverse specie algali investigate, e risultando nuovamente in accordo con gli studi di Cozzolino et al. (2022) e Li et al. (2020), mentre si trova in disaccordo con quanto osservato da Ng et al. (2022), dove è il PE il polimero maggiormente rappresentato e infatti la percentuale di fibre ritrovata dagli autori corrispondeva alla metà delle MPs riscontrate.

Per comprendere maggiormente il ruolo delle macroalghe nel facilitare la sedimentazione delle particelle plastiche, sono stati prelevati dei campioni di sedimento al di sotto delle tre specie target nel corso dei quattro campionamenti. L'influenza delle macroalghe in merito alla velocità di sedimentazione delle MPs è stata dimostrata dagli studi di de Smit et al. (2021) e Ng et al. (2022), dove è stata mostrata anche la diversa influenza data dalla morfologia algale. L'analisi dei campioni di sedimento prelevati nel presente studio ha mostrato una generale similitudine con quanto ritrovato sulle specie algali in termini di forma, dimensioni e caratterizzazione polimerica, non mostrando un certo grado di variabilità dovuto alle diverse morfologie delle specie analizzate. Inoltre, il paragone tra questi campioni e il sedimento prelevato dall'area di controllo non ha rivelato una significativa

differenza, non permettendo di chiarire il ruolo delle macroalghe nei confronti del destino delle MPs, in particolare nell'area del Promontorio del Conero. Risultano, quindi, necessari ulteriori studi volti ad indagare il suddetto fenomeno, specialmente nell'area del mar Adriatico in considerazione della sua valenza di regione preferenziale per l'accumulo della plastica derivante dall'intero mar Mediterraneo (Schmid et al. 2021).

In questo studio di tesi è stato utilizzato un approccio multi-matrice, che ha previsto anche il prelievo di individui di mitili da banchi selvatici posti su uno scoglio a profondità variabile tra 1 e 3 metri e i sedimenti ad essi associati, entrambi inseriti all'interno della medesima area di indagine relativa ai campioni algali. I mitili, bivalvi filtratori, sono ampiamente utilizzati negli studi di biomonitoraggio in qualità di organismi bioindicatori, in questo caso con l'obiettivo di ottenere informazioni circa la presenza di MPs in colonna d'acqua, grazie alla loro strategia trofica, a cui si aggiunge il campionamento dei sedimenti sottostanti per investigare la loro capacità di influire sulla velocità di sedimentazione delle particelle plastiche attraverso la biodeposizione.

Le analisi condotte nel presente studio hanno evidenziato che circa il 32% dei mitili campionati nei quattro diversi periodi sono positivi all'ingestione di almeno una particella, dimostrando la biodisponibilità di MPs nell'area di

studio. Il valore ottenuto è simile alle frequenze di ingestione riscontrate da Avio et al. (2020) nei mitili del centro e sud Adriatico (30%) e da Digka et al. (2018) nel mar Ionio (46,3%), mentre differisce dai risultati ottenuti da Gedik et al. (2020) lungo le coste della Turchia (64%), da quelli ottenuti da Mercogliano et al. (2021) in 3 differenti località italiane del mar Adriatico e del mar Tirreno (95%) e da Wakkaf et al. (2020) nella Laguna di Bizerte (Tunisia) dove il 97% dei mitili analizzati risultava positivo all'ingestione. Il numero di MPs per individuo nei mitili analizzati varia tra il massimo di 1,42 ad ottobre e il minimo di 1,25 a maggio, non mostrando una significativa differenza tra i diversi periodi di campionamento. Nonostante non si osserva la presenza di un trend stagionale, a luglio si nota una frequenza di ingestione leggermente superiore, anche se non significativa, probabilmente correlata al turismo, sebbene sia un'area accessibile solo via mare e, di conseguenza, sono forse presenti ulteriori fattori che modulano questa lieve differenza, come ad esempio le correnti. Il valore medio di MPs/individuo riferito ai quattro campionamenti risulta di 1,31, simile a quanto osservato da Digka et al. (2018) nel mar Ionio (1,9 MPs/individuo) e da Vital et al. (2021) lungo le coste meridionali del Portogallo (1,6 MPs/individuo). In generale, nei mitili vanno tenute in considerazione le loro capacità escretorie, che li rendono in grado di espellere all'incirca il 71% delle MPs ingerite in un tempo pari a

circa 3h (Woods et al. 2018; Ward et al. 2019), indicando un limitato accumulo di particelle nei tessuti degli organismi bioindicatori; infatti, il numero di MPs riscontrato è in media di 1,5 per individuo (Bajt, 2021).

Similmente a quanto riscontrato per le alghe, anche nei mitili la forma maggiormente riscontrata risulta essere la fibra, in accordo con quanto osservato da Bajt (2021) e Wakkaf et al. (2020), rispecchiando l'elevata diffusione di questa particolare morfologia negli ambienti marini costieri (Mishra et al. 2019). Il polimero maggiormente rappresentato risulta essere nuovamente il PES, il quale evidenzia ulteriormente l'ampia presenza di fibre nell'area di studio e risulta tra le tipologie polimeriche più comuni (Bajt, 2021). Tuttavia, nei mitili sono stati osservati anche polvinilcloruro (PVC), polipropilene (PP), polivinil alcol (PVA), poliammide (PA) e polietilene (PE), ma solo PA e PE raggiungono contributi pari o superiori al 20%, mentre gli altri polimeri sono poco rappresentati. Nei sedimenti prelevati al di sotto dei mitili si osserva una situazione simile, sebbene nei campioni di ottobre il PES risulta sostituito dal PP, che invece non è stato ritrovato negli organismi analizzati nel medesimo campionamento. I risultati riscontrati si trovano in accordo con quanto osservato da Yao et al. (2019) in merito ai risultati ottenuti lungo le coste europee.

Riguardo alla composizione dimensionale si nota la marcata dominanza delle MPs con una taglia superiore a 0,3 mm, in contrasto con quanto osservato da Bajt (2021) e da Gomiero et al. (2019), che ritrovano prevalentemente particelle nel range 0,02-0,1 mm. In questo caso si osserva una certa differenza con quanto riscontrato nei sedimenti, dove le MPs presentano, per la maggior parte, una taglia maggiore a 1 mm, e sono assenti particelle <0,3 mm. I risultati ottenuti dalle analisi dei campioni di sedimento possono essere dovuti alla tipologia di granulometria grossolana che si riscontra lungo la Riviera del Conero; la correlazione tra granulometria del sedimento e taglia delle MPs è stata dimostrata in diversi studi (Mohamed Nor & Obbard, 2014; Peng et al. 2017). Questa potenziale correlazione esistente nell'area del Promontorio del Conero richiede, quindi, uno studio più approfondito per ottenere maggiori informazioni a riguardo e meglio comprendere il fenomeno. I sedimenti campionati al di sotto delle comunità algali e dei mitili e quelli prelevati dall'area di "controllo", risultano confrontabili nei diversi periodi di campionamento, non evidenziando un contributo significativo delle specie target nei confronti del destino e della distribuzione delle MPs, nell'area investigata.

## 6. CONCLUSIONE

In conclusione, le analisi condotte nel presente studio di tesi hanno confermato che anche le coste del Promontorio del Conero, nel mar Adriatico centrale, sono sottoposte al fenomeno di inquinamento da plastica. In particolare, è stato sottolineato come le attività legate alla pesca (ed in particolare alla pesca a strascico) rappresentano un fattore di input di macro-rifiuti di plastica molto rilevante e che la morfologia del litorale influenza fortemente il grado di accumulo negli ambienti costieri, in particolare nelle aree rocciose come quella oggetto dell'indagine.

Inoltre, è stato evidenziando come le MPs presenti in mare in diverse forme, dimensioni e polimeri siano biodisponibili ma non è stato evidenziato un effetto significativo dei mitili e delle alghe nel modulare l'accumulo delle MPs nei sedimenti. Tuttavia, risulta un aspetto da approfondire per comprendere meglio la distribuzione delle Mps in mare. Questo studio ha sottolineato l'importanza di applicare un approccio multi-matrice che prenda in considerazione sia matrici biotiche che abiotiche, al fine di ottenere una visione più completa possibile in riferimento alla presenza e al destino delle MPs in ambiente marino, evidenziando in particolare il ruolo delle comunità

algali di organismi bioindicatori anche per monitorare l'inquinamento da microplastica.

Si conferma ulteriormente la necessità di pianificare piani di monitoraggio che prendano in considerazione campionamenti in diversi periodi lungo un arco di tempo prestabilito, così da indagare la potenziale variazione stagionale presente nell'area di interesse; allo stesso tempo si è compresa l'importanza di conoscere e valutare il ciclo vitale degli organismi quando si decide di applicare uno studio di biomonitoraggio.

Le informazioni acquisite dal presente studio forniscono indicazioni riguardo all'impatto delle MPs sulle macroalghe e sugli individui di mitili, fornendo inoltre un'indicazione relativa alla correlazione tra questi organismi e i sedimenti sottostanti, al fine di comprendere maggiormente la loro potenziale abilità di influenzare la velocità di sedimentazione delle MPs e, di conseguenza, la loro distribuzione. I risultati ottenuti contribuiranno a sviluppare e attuare interventi di prevenzione, controllo e gestione della contaminazione da plastica in un'area di particolare interesse naturalistico che è la Riviera del Conero, supportando il raggiungimento dell'obiettivo prefissato dal progetto SOLVING nell'ambito del quale sono inserite le attività sviluppate durante questo lavoro di tesi.

## 7. RINGRAZIAMENTI

Riservo questo spazio della mia tesi al ringraziamento delle persone che hanno permesso la realizzazione di questo documento e a chi ha fatto parte del mio percorso universitario in veste di amico o semplice conoscente. Ringrazio la prof.ssa Stefania Gorbi e la prof.ssa Maura Benedetti per avermi dato l'opportunità di lavorare alla tesi nell'interessante ambito dell'ecotossicologia marina. Ringrazio la dott.ssa Lucia Pittura, la dott.ssa Melissa Orsini e il dott. Alessandro Nardi per la pazienza avuta e il sostegno che mi è stato dato durante l'intero percorso di tesi. Ringrazio tutti i ragazzi e le ragazze del laboratorio di ecotossicologia ambientale del dipartimento di Scienze dell'Università Politecnica delle Marche (Disva) per aver contribuito a rendere la mia esperienza in laboratorio quanto più positiva possibile.

Un ringraziamento speciale va ai miei genitori e alla mia famiglia per avermi permesso di raggiungere questo traguardo, supportandomi durante tutto il percorso universitario. Ringrazio Elena per essere sempre stata al mio fianco, per avermi sostenuto nei momenti difficili e avermi dato la forza di non mollare mai. Ringrazio gli amici di una vita che ci sono sempre stati nel corso di questi anni e mi hanno sempre mostrato supporto, nonostante la lontananza. Ringrazio tutti coloro che ho avuto il piacere di conoscere durante il periodo vissuto ad Ancona, con i quali ho passato momenti felici e spensierati.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- Andrady, A.L. (2011). Microplastics in the Marine Environment. *Marine Pollution Bulletin* 62, fasc. 8, 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>.
- Avio, C.G., Gorbi, S., Milan, M., Benedetti, M., Fattorini, D., d’Errico, G., Paoletto, M., Bargelloni, L. & Regoli, F. (2015). Pollutants Bioavailability and Toxicological Risk from Microplastics to Marine Mussels. *Environmental Pollution* 198, 211–22. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.12.021>.
- Avio, C.G., Pittura, L., d’Errico, G., Abel, S., Amorello, S., Marino, G., Gorbi, S. & Regoli, F. (2020). Distribution and Characterization of Microplastic Particles and Textile Microfibers in Adriatic Food Webs: General Insights for Biomonitoring Strategies. *Environmental Pollution* 258, 113766. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113766>.
- Bajt, O. (2021). From Plastics to Microplastics and Organisms. *FEBS Open Bio* 11, fasc. 4, 954–66. <https://doi.org/10.1002/2211-5463.13120>.
- Bessa, F., Frias, J., Knögel, T., Lusher, A., Antunes, J.C., Sobral, P., Pagter, E. et al. (2019) Harmonized Protocol for Monitoring Microplastics in Biota. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.28588.72321/1>.

- Bour, A., Avio, C.G., Gorbi, S., Regoli, F. & Hylland, K. (2018). Presence of Microplastics in Benthic and Epibenthic Organisms: Influence of Habitat, Feeding Mode and Trophic Level. *Environmental Pollution* 243, 1217–25. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.115>.
- Cai, M., Liu, M., Qi, H., Cui, Y., Zhang, M., Huang, P., Wang, L. et al. (2022). Transport of Microplastics in the South China Sea: A Review. *Gondwana Research* 108, 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2021.12.003>.
- Carbery, M., O'Connor, W. & Palanisami, T. (2018). Trophic Transfer of Microplastics and Mixed Contaminants in the Marine Food Web and Implications for Human Health. *Environment International* 115, 400–409. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.03.007>.
- Chen, Y., Ling, Y., Li, X., Hu, J., Cao, C. & He, D. (2020). Size-Dependent Cellular Internalization and Effects of Polystyrene Microplastics in Microalgae *P. Helgolandica* Var. *Tsingtaoensis* and *S. Quadricauda*. *Journal of Hazardous Materials* 399, 123092. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123092>.
- Cincinelli, A., Martellini, T., Guerranti, C., Scopetani, C., Chelazzi, D. & Giarrizzo, T. (2019). A Potpourri of Microplastics in the Sea Surface and Water Column of the Mediterranean Sea. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 110, 321–26. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.026>.

Coyle, R., Hardiman, G. & O' Driscoll, K. (2020). Microplastics in the Marine Environment: A Review of Their Sources, Distribution Processes, Uptake and Exchange in Ecosystems. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 2, 100010. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2020.100010>.

Cozzolino, Lorenzo, Katy R. Nicastro, Laurent Seuront, Christopher D. McQuaid, e Gerardo I. Zardi. «The Relative Effects of Interspecific and Intraspecific Diversity on Microplastic Trapping in Coastal Biogenic Habitats». *Science of The Total Environment* 848 (novembre 2022): 157771. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157771>.

Cozzolino, L., Nicastro, K.R., Zardi, G.I. & de los Santos, C.B. (2020). Species-Specific Plastic Accumulation in the Sediment and Canopy of Coastal Vegetated Habitats. *Science of The Total Environment* 723, 138018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138018>.

Cutroneo, L., Reboa, A., Besio, G., Borgogno, F., Canesi, L., Canuto, S., Dara, M. et al. (2020). Microplastics in Seawater: Sampling Strategies, Laboratory Methodologies, and Identification Techniques Applied to Port Environment. *Environmental Science and Pollution Research* 27, fasc. 9, 8938–52. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07783-8>.

- Dai, Z., Zhang, H., Zhou, Q., Tian, Y., Chen, T., Tu, C., Fu, C. & Luo, Y. (2018). Occurrence of Microplastics in the Water Column and Sediment in an Inland Sea Affected by Intensive Anthropogenic Activities. *Environmental Pollution* 242, 1557–65. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.131>.
- Deng, H., He, J., Feng, D., Zhao, Y., Sun, W., Yu, H. & Ge, C. (2021). Microplastics Pollution in Mangrove Ecosystems: A Critical Review of Current Knowledge and Future Directions. *Science of The Total Environment* 753, 142041. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142041>.
- Digka, N., Tsangaris, C., Torre, M., Anastasopoulou, A. & Zeri, C. (2018). Microplastics in Mussels and Fish from the Northern Ionian Sea. *Marine Pollution Bulletin* 135, 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.063>.
- Elizalde-Velázquez, G.A. & Gómez-Oliván, L.M. (2021). Microplastics in Aquatic Environments: A Review on Occurrence, Distribution, Toxic Effects, and Implications for Human Health. *Science of The Total Environment* 780, 146551. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146551>.
- Eo, S., Hong, S.H., Song, Y.K., Han, G.M., Seo, S. & Shim, W.J. (2021). Prevalence of Small High-Density Microplastics in the Continental Shelf and Deep Sea Waters of East Asia. *Water Research* 200, 117238. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117238>.

- Esiukova, E.E., Lobchuk, O.I., Volodina, A.A. & Chubarenko, I.P. Marine Macrophytes Retain Microplastics. *Marine Pollution Bulletin* 171, 112738. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112738>.
- Falace, A. & Bressan, G. (2006). Seasonal Variations of *Cystoseira barbata* (Stackhouse) C. Agardh Frond Architecture. *Hydrobiologia* 555, fasc. 1, 193–206. <https://doi.org/10.1007/s10750-005-1116-2>.
- Farady, S.E. (2019). Microplastics as a New, Ubiquitous Pollutant: Strategies to Anticipate Management and Advise Seafood Consumers. *Marine Policy* 104, 103–7. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2019.02.020>.
- Feng, Z., Zhang, T., Wang, J., Huang, W., Wang, R., Xu, J., Fu, G. & Gao, G. (2020). Spatio-Temporal Features of Microplastics Pollution in Macroalgae Growing in an Important Mariculture Area, China. *Science of The Total Environment* 719, 137490. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137490>.
- Frias, J.P.G.L., Pagter, E., Nash, R., O'Connor, I., Carretero, O., Filgueiras, A., Viñas, L. et al. (2018). Standardised Protocol for Monitoring Microplastics in Sediments. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.36256.89601/1>.
- Gago, J., Carretero, O., Filgueiras, A.V. & Viñas, L. (2018). Synthetic Microfibers in the Marine Environment: A Review on Their Occurrence in Seawater and Sediments. *Marine Pollution Bulletin* 127, 365–76. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.11.070>.

García-Seoane, R., Fernández, J.A., Villares, R. & Aboal, J.R. (2018). Use of Macroalgae to Biomonitor Pollutants in Coastal Waters: Optimization of the Methodology. *Ecological Indicators* 84, 710–26. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.09.015>.

Gedik, K. & Eryaşar, A.R. (2020). Microplastic Pollution Profile of Mediterranean Mussels (*Mytilus Galloprovincialis*) Collected along the Turkish Coasts. *Chemosphere* 260, 127570. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127570>.

Gomiero, A., Strafella, P., Øysæd, K.B. & Fabi, G. (2019). First Occurrence and Composition Assessment of Microplastics in Native Mussels Collected from Coastal and Offshore Areas of the Northern and Central Adriatic Sea. *Environmental Science and Pollution Research* 26, fasc. 24, 24407–16. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05693-y>.

Guzzetti, E., Sureda, A., Tejada, S. & Faggio, C. (2018). Microplastic in Marine Organism: Environmental and Toxicological Effects. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 64, 164–71. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2018.10.009>.

Hale, R.C., Seeley, M.E., La Guardia, M.J., Mai, L. & Zeng, E.Y. (2020). A Global Perspective on Microplastics. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 125, fasc. 1. <https://doi.org/10.1029/2018JC014719>.

- Halle, L.L., Palmqvist, A., Kampmann, K. & Khan, F.R. (2020). Ecotoxicology of Micronized Tire Rubber: Past, Present and Future Considerations. *Science of The Total Environment* 706, 135694. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135694>.
- Kaiser, D., Kowalski, N. & Waniek, J.J. (2017). Effects of Biofouling on the Sinking Behavior of Microplastics. *Environmental Research Letters* 12, fasc. 12, 124003. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aa8e8b>.
- Kanhai, L.D.K., Gårdfeldt, K., Lyashevskaya, O., Hassellöv, M., Thompson, R.C. & O'Connor, I. (2018). Microplastics in Sub-Surface Waters of the Arctic Central Basin. *Marine Pollution Bulletin* 130, 8–18. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.03.011>.
- Kershaw, P.J., Turra, A., Galgani, F., & Franeker, J.A. (2019). Guidelines for the monitoring and assessment of plastic litter in the ocean.
- Kooi, M., van Nes, E.H., Scheffer, M. & Koelmans, A.A. (2017). Ups and Downs in the Ocean: Effects of Biofouling on Vertical Transport of Microplastics. *Environmental Science & Technology* 51, fasc. 14, 7963–71. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04702>.
- Lechthaler, S., Waldschläger, K., Stauch, G. & Schüttrumpf, H. (2020). The Way of Macroplastic through the Environment. *Environments* 7, fasc. 10, 73. <https://doi.org/10.3390/environments7100073>.

- Li, Q., Feng, Z., Zhang, T., Ma, C. & Shi, H. (2020). Microplastics in the Commercial Seaweed Nori. *Journal of Hazardous Materials* 388, 122060. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122060>.
- Liu, J., Yang, Y., Ding, J., Zhu, B. & Gao, W. (2019). Microfibers: A Preliminary Discussion on Their Definition and Sources. *Environmental Science and Pollution Research* 26, fasc. 28, 29497–501. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06265-w>.
- Liubartseva, S., Coppini, G., Lecci, R. & Creti, S. (2016). Regional Approach to Modeling the Transport of Floating Plastic Debris in the Adriatic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 103, fasc. 1–2, 115–27. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.12.031>.
- Llorca, M., Álvarez-Muñoz, D., Ábalos, M., Rodríguez-Mozaz, S., Santos, L.H.M.L.M., León, V.M., Campillo, J.A., Martínez-Gómez, C., Abad, E. & Farré, M. (2020). Microplastics in Mediterranean Coastal Area: Toxicity and Impact for the Environment and Human Health. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 27, e00090. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2020.e00090>.
- Lobelle, D. & Cunliffe, M. (2011). Early Microbial Biofilm Formation on Marine Plastic Debris. *Marine Pollution Bulletin* 62, fasc. 1, 197–200. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.10.013>.

López-Rosales, A., Andrade, J.M., López-Mahía, P. & Muniategui-Lorenzo, S. (2022). Development of an Analytical Procedure to Analyze Microplastics in Edible Macroalgae Using an Enzymatic-Oxidative Digestion. *Marine Pollution Bulletin* 183, 114061. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114061>.

Ma, J., Chen, F., Xu, H., Jiang, H., Liu, J., Li, P., Chen, C.C. & Pan, K. (2021). Face Masks as a Source of Nanoplastics and Microplastics in the Environment: Quantification, Characterization, and Potential for Bioaccumulation. *Environmental Pollution* 288, 117748. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117748>.

Magni, S., Binelli, A., Pittura, P., Avio, C.G., Della Torre, C., Parenti, C.C., Gorbi, S. & Regoli, F. (2019). The Fate of Microplastics in an Italian Wastewater Treatment Plant. *Science of The Total Environment* 652, 602–10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.269>.

Mai, L., Bao, L.J., Shi, L., Wong, C.S. & Zeng, E.Y. (2018). A Review of Methods for Measuring Microplastics in Aquatic Environments. *Environmental Science and Pollution Research* 25, fasc. 12, 11319–32. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1692-0>.

Martellini, T., Guerranti, C., Scopetani, C., Ugolini, A., Chelazzi, D. & Cincinelli, A. (2018). A Snapshot of Microplastics in the Coastal Areas of the

Mediterranean Sea. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 109, 173–79.  
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.09.028>.

Martin, C., Baalkhuyur, F., Valluzzi, L., Saderne, V., Cusack, M., Almahasheer, H., Krishnakumar, P.K. et al. Exponential Increase of Plastic Burial in Mangrove Sediments as a Major Plastic Sink. *Science Advances* 6, fasc. 44, eaaz5593. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaz5593>.

Mercogliano, R., Santonicola, S., Raimo, G., Gasperi, M. & Colavita, G. (2021). Extraction and Identification of Microplastics from Mussels: Method Development and Preliminary Results. *Italian Journal of Food Safety* 10, fasc. 1. <https://doi.org/10.4081/ijfs.2021.9264>.

Mishra, S., Rath, C.C. & Das, A.P. (2019). Marine Microfiber Pollution: A Review on Present Status and Future Challenges. *Marine Pollution Bulletin* 140, 188–97. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.01.039>.

Mohamed Nor, N.H., & Obbard, J.P. (2014). Microplastics in Singapore's Coastal Mangrove Ecosystems. *Marine Pollution Bulletin* 79, fasc. 1–2, 278–83. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.11.025>.

Nadal, M.A., Alomar, C. & Deudero, S. (2016). High Levels of Microplastic Ingestion by the Semipelagic Fish Bogue Boops Boops (L.) around the Balearic Islands. *Environmental Pollution* 214, 517–23.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.054>.

- Neves, D., Sobral, P., Ferreira, J.L. & Pereira, T. (2015). Ingestion of Microplastics by Commercial Fish off the Portuguese Coast. *Marine Pollution Bulletin* 101, fasc. 1, 119–26. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.008>.
- Ng, K.L., Suk, K.F., Cheung, K.W. Shek, R.H.T., Chan, S.M.N., Tam, N.F.Y., Cheung, S.G., Fang, J.K.H & Lo, H.S. (2022). Macroalgal Morphology Mediates Microplastic Accumulation on Thallus and in Sediments. *Science of The Total Environment* 825, 153987. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153987>.
- Peng, G., Zhu, B., Yang, D., Su, L., Shi, H. & Li, D. (2017). Microplastics in Sediments of the Changjiang Estuary, China. *Environmental Pollution* 225, 283–90. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.064>.
- Peng, L., Fu, D., Qi, H., Lan, C.Q., Yu, H. & Ge, C. (2020). Micro- and Nano-Plastics in Marine Environment: Source, Distribution and Threats — A Review. *Science of The Total Environment* 698, 134254. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134254>.
- Pervez, R. & Wang, Y. (2022). Microplastic Distribution within Core Sediments of Beach and Its Responses to Anthropogenic Activities. *Marine Pollution Bulletin* 174, 113256. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113256>.

- Piarulli, S. & Airoidi, L. (2020). Mussels Facilitate the Sinking of Microplastics to Bottom Sediments and Their Subsequent Uptake by Detritus-Feeders. *Environmental Pollution* 266, 115151. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115151>.
- Pittura, L., Avio, C.G., Giuliani, M.E., d'Errico, G., Keiter, S.H., Cormier, B., Gorbi, S. & Regoli, F. (2018). Microplastics as Vehicles of Environmental PAHs to Marine Organisms: Combined Chemical and Physical Hazards to the Mediterranean Mussels, *Mytilus Galloprovincialis*. *Frontiers in Marine Science* 5, 103. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00103>.
- Prata, J.C., da Costa, J.P., Lopes, I., Duarte, A.C. & Rocha-Santos, T. (2019). Effects of Microplastics on Microalgae Populations: A Critical Review. *Science of The Total Environment* 665, 400–405. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.132>.
- Qu, X., Su, L., Li, H., Liang, M. & Shi, H. (2018). Assessing the Relationship between the Abundance and Properties of Microplastics in Water and in Mussels. *Science of The Total Environment* 621, 679–86. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.284>.
- Rindi, F., Gavio, B., Díaz-Tapia, P., Di Camillo, C.G. & Romagnoli, T. (2020). Long-Term Changes in the Benthic Macroalgal Flora of a Coastal Area Affected by Urban Impacts (Conero Riviera, Mediterranean Sea).

*Biodiversity and Conservation* 29, fasc. 7, 2275–95.

<https://doi.org/10.1007/s10531-020-01973-z>.

Rochman, C.M., Brookson, C., Bikker, J., Djuric, N., Earn, A., Bucci, K., Athey, S. et al. Rethinking Microplastics as a Diverse Contaminant Suite.

*Environmental Toxicology and Chemistry* 38, fasc. 4, 703–11.

<https://doi.org/10.1002/etc.4371>.

Salvador Cesa, F., Turra, A. & Baruque-Ramos, J. (2017). Synthetic Fibers as Microplastics in the Marine Environment: A Review from Textile Perspective with a Focus on Domestic Washings. *Science of The Total Environment* 598, 1116–29. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.172>.

Schmid, C., Cozzarini, L. & Zambello, E. (2021). A Critical Review on Marine Litter in the Adriatic Sea: Focus on Plastic Pollution. *Environmental Pollution* 273, 116430. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116430>.

Sfriso, A.A., Tomio, Y., Juhmani, A.S., Sfriso, A., Munari, C. & Mistri, M. (2021). Macrophytes: A Temporary Sink for Microplastics in Transitional Water Systems. *Water* 13, fasc. 21, 3032. <https://doi.org/10.3390/w13213032>.

Sharma, S. & Chatterjee, S. (2017). Microplastic Pollution, a Threat to Marine Ecosystem and Human Health: A Short Review. *Environmental Science and Pollution Research* 24, fasc. 27, 21530–47. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9910-8>.

Sharma, S., Sharma, V. & Chatterjee, S. (2021). Microplastics in the Mediterranean Sea: Sources, Pollution Intensity, Sea Health, and Regulatory Policies. *Frontiers in Marine Science* 8, 634934. <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.634934>.

Simul Bhuyan, M.D., Venkatramanan, S., Selvam, S., Szabo, S., Maruf Hossain, M.D., Rashed-Un-Nabi, M.D. Paramasivam, C.R., Jonathan, M.P., & Shafiqul Islam, M.D. (2021). Plastics in Marine Ecosystem: A Review of Their Sources and Pollution Conduits. *Regional Studies in Marine Science* 41, 101539. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101539>.

Sivadas, S.K., Mishra, P., Kaviarasan, T., Sambandam, M., Dhineka, K., Ramana Murthy, M.V., Nayak, S., Sivyer, D. & Hoehn, D. (2022). Litter and Plastic Monitoring in the Indian Marine Environment: A Review of Current Research, Policies, Waste Management, and a Roadmap for Multidisciplinary Action. *Marine Pollution Bulletin* 176, 113424. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113424>.

de Smit, J.C., Anton, A., Martin, C., Rossbach, S., Bouma, T.J. & Duarte, C.M. (2021). Habitat-Forming Species Trap Microplastics into Coastal Sediment Sinks. *Science of The Total Environment* 772, 145520. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145520>.

Suaria, G., Achtypi, A., Perold, V., Lee, J.R., Pierucci, A., Bornman, T.G., Aliani, S. & Ryan, P.G. (2020). Microfibers in Oceanic Surface Waters: A Global Characterization. *Science Advances* 6, fasc. 23, eaay8493. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aay8493>.

Syakti, A.D. (2017). Microplastics Monitoring in Marine Environment. *Omni-Akuatika* 13, fasc. 2. <https://doi.org/10.20884/1.oa.2017.13.2.430>.

Textile Exchange (2021). Preferred Fiber & Materials Market Report 2021. 1–118

Tsiaras, K., Costa, E., Morgana, S., Gambardella, C., Piazza, V., Faimali, M., Minetti, R. et al. Microplastics in the Mediterranean: Variability From Observations and Model Analysis. *Frontiers in Marine Science* 9, 784937. <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.784937>.

Tuuri, E.M. & Leterme, S.C. (2023). How Plastic Debris and Associated Chemicals Impact the Marine Food Web: A Review. *Environmental Pollution* 321, 121156. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121156>.

UNEP. 2021. From Pollution to Solution: A Global Assessment of Marine Litter and Plastic Pollution. Nairobi: UNEP. Available online: <https://www.unep.org/resources/pollution-solution-global-assessment-marine-litter-and-plastic-pollution>.

Vital, S.A., Cardoso, Avio, C.C., Pittura, L., Regoli, F. & Bebianno, M.J. (2021). Do Microplastic Contaminated Seafood Consumption Pose a Potential Risk to Human Health?. *Marine Pollution Bulletin* 171, 112769. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112769>.

Wakkaf, T., El Zrelli, R., Kedzierski, M., Balti, R., Shaiek, M., Mansour, L., Tlig-Zouari, S., Bruzard, S. & Rabaoui, L. (2020). Microplastics in Edible Mussels from a Southern Mediterranean Lagoon: Preliminary Results on Seawater-Mussel Transfer and Implications for Environmental Protection and Seafood Safety. *Marine Pollution Bulletin* 158, 111355. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111355>.

Wang, C., Zhao, J. & Xing, B. (2021). Environmental Source, Fate, and Toxicity of Microplastics. *Journal of Hazardous Materials* 407, 124357. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124357>.

Ward, J.E., Zhao, S., Holohan, B.A., Mladinich, K.M., Griffin, T.W., Wozniak, J. & Shumway, S.E. (2019). Selective Ingestion and Egestion of Plastic Particles by the Blue Mussel (*Mytilus Edulis*) and Eastern Oyster (*Crassostrea Virginica*): Implications for Using Bivalves as Bioindicators of Microplastic Pollution». *Environmental Science & Technology* 53, fasc. 15, 8776–84. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02073>.

Wesch, C., Bredimus, K., Paulus, M. & Klein, R. (2016). Towards the Suitable Monitoring of Ingestion of Microplastics by Marine Biota: A Review. *Environmental Pollution* 218, 1200–1208. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.076>.

Woods, M.N., Stack, M.E., Fields, D.M., Shaw, S.D. & Matrai, P.A. (2018). Microplastic Fiber Uptake, Ingestion, and Egestion Rates in the Blue Mussel (*Mytilus Edulis*). *Marine Pollution Bulletin* 137, 638–45. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.061>.

Wu, Panfeng, Jinsheng Huang, Yuling Zheng, Yicheng Yang, Yue Zhang, Feng He, Hao Chen, et al. «Environmental Occurrences, Fate, and Impacts of Microplastics». *Ecotoxicology and Environmental Safety* 184 (novembre 2019): 109612. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109612>.

Yao, Piao, Bin Zhou, YueHan Lu, Yong Yin, YongQiang Zong, Min-Te Chen, e Zachary O'Donnell. «A Review of Microplastics in Sediments: Spatial and Temporal Occurrences, Biological Effects, and Analytic Methods». *Quaternary International* 519 (giugno 2019): 274–81. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.03.028>.