



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

Corso di Laurea Magistrale in

BIOLOGIA MARINA

ESTRAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI MICROPLASTICHE E

MICROFIBRE IN ORGANISMI MARINI CAMPIONATI A

GUADELOUPE (MAR DEI CARAIBI)

EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF MICROPLASTICS

AND MICROFIBERS IN MARINE ORGANISMS SAMPLED IN

GUADELOUPE (CARIBBEAN SEA)

Candidato
Simone Fazio

Relatore
Chiar.mo Prof.
Francesco Regoli

Correlatore
Dott.
Carlo Giacomo Avio

Sessione Straordinaria

Anno Accademico 2018/2019

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1 La plastica da innovazione a problema ecologico	1
1.2 Macro e microplastiche: impatto in ambiente marino	6
1.3 Presenza ed effetti delle microplastiche negli organismi marini	12
1.4 Impatto ambientale delle microfibre tessili nell'ambiente marino	24
2. SCOPO DELLA TESI	33
3. MATERIALI E METODI	36
3.1 Campionamento degli organismi	36
3.2 Estrazione e caratterizzazione delle microplastiche	40
3.4 Caratterizzazione polimerica in μFT-IR	43
3.5 Precauzioni e valutazione della contaminazione	44
3.6 Analisi statistica	45
4. RISULTATI	46
4.1 Risultati relativi ai diversi siti di campionamento	49
4.2 Risultati relativi alle diverse specie di pesci	52
4.3 Risultati relativi alle specie di invertebrati	59
4.4 Risultati relativi all'estrazione delle fibre	63
5. DISCUSSIONI	68
6. CONCLUSIONI	83
BIBLIOGRAFIA	85

1. INTRODUZIONE

1.1 *La plastica da innovazione a problema ecologico*

Il termine plastica, dal latino *plasticus*, che risale al greco *plastikós* - formare, modellare – viene oggi usato per indicare una serie di materiali prodotti in laboratorio a partire da monomeri - macromolecole ricavate da sostanze derivate dal petrolio o da altre fonti come carbone, cellulosa e gas naturale.

La storia della plastica nasce a fine dell'800, quando i due fratelli americani Hyatt brevettarono la formula del nitrato di cellulosa, con obiettivo ultimo di cercare un materiale che potesse sostituire il ben più costoso avorio nella produzione delle palle da biliardo. Da allora furono inventati numerosi polimeri come, *cellophane*, bachelite e *nylon* il quale negli anni Trenta ebbe un grosso sviluppo nell'industria tessile per la produzione di fibre sintetiche, fino ad arrivare agli anni '60, quando l'italiano Giulio Natta vinse il premio Nobel per la chimica brevettando la formula per il polipropilene, polimero che venne poi impiegato per la produzione di innumerevoli prodotti in plastica destinati all'uso quotidiano.

Dagli anni '50 ad oggi la produzione mondiale di plastica è passata da un milione e mezzo di tonnellate a circa 359 milioni di tonnellate nel 2018 (Plastics- the Facts 2019, PlasticsEurope).

Imparando a sintetizzare i polimeri della plastica, l'uomo è riuscito per la prima volta ad alterare la struttura delle materie prime da tempo ormai abituato a sfruttare, plasmare e trasformare. Ha inventato quindi nuovi materiali secondo le proprie esigenze. Questi materiali sintetici hanno rivoluzionato il mondo dell'industria, creando oggetti che possono essere plasmati in ogni forma, colore, grandezza, spessore e consistenza, dalla più dura alla più morbida, ad un prezzo relativamente economico, di sicuro estremamente competitivo.

Così grazie alla sua versatilità, dinamicità e “plasticità” questo materiale è diventato un elemento indispensabile nella vita quotidiana. Attualmente, sebbene la produzione di plastica sia la seconda maggiore fonte di emissioni di gas serra, la produzione di questo materiale non cessa e anzi continua ad aumentare. La Cina è il principale produttore di plastica, seguita dai Paesi del Nord America e dall'Europa. L'Europa è al terzo posto a livello mondiale con il 17 % della produzione totale, corrispondente a 61.8 milioni di tonnellate di plastica prodotta nel 2018; Il 40% della produzione totale del mercato europeo della plastica è costituita da contenitori e imballaggi monouso (Plastics - the Facts 2019, PlasticsEurope). L'industria europea della plastica dà lavoro diretto a oltre 1,5 milioni di persone, generando circa 32,5 miliardi di euro per la finanza pubblica e il benessere (Plastics - the Facts 2018, PlasticsEurope).

Nonostante gli innumerevoli vantaggi ed applicazioni dal settore industriale, tessile, sanitario fino a quello alimentare, il rovescio della medaglia è però rappresentato da un accumulo di enormi quantità di rifiuti di plastica che a causa della cattiva gestione possono essere direttamente immessi in ambiente.

I principali *input* di plastica nel mare derivano dalle spiagge, dall'industria della pesca e dell'acquacoltura, dal trasporto dei fiumi, dal deflusso delle acque piovane, dalle acque reflue, dagli scarichi o dal trasporto attraverso il vento. Tra questi, l'*input* fluviale rappresenta una delle vie principali di trasferimento di plastica dalla terra al mare (Ryan et al., 2009). Le attività marittime contribuiscono con materiali persi dalle attività di pesca professionale, ricreativa e dai rifiuti gettati in mare da navi crociere e private (Cooper e Corcoran, 2010).

Le materie plastiche sono ad oggi diffuse e distribuite in ambiente a tal punto da essere utilizzate come marcatori stratigrafici per la datazione paleontologica dei sedimenti, in via del tutto simile alle indagini svolte attraverso lo studio di reperti fossili. Essendo facilmente riconoscibili e non necessitando di sofisticati strumenti analitici, le materie plastiche sono oggi impiegate per evidenziare l'epoca geologica moderna denominata come Antropocene (Zalasiewicz et al., 2016).

Le numerose evidenze sopracitate hanno portato così alla definizione di “*Age of Plastics*”, dove quasi tutto contiene questo materiale (Avio et al., 2017).

Produzione e consumo sempre crescente di materiale plastico, unito ad un errato comportamento nello smaltimento o riciclaggio, hanno reso questo materiale il rifiuto maggiormente presente negli oceani, rappresentando così una grave minaccia per l’ambiente marino (Derraik, 2002).

È noto quindi come l’accumulo di plastica in ambiente marino produca numerose ripercussioni negative, dall’impatto estetico dei rifiuti ed i costi economici per la pulizia della spiaggia, agli effetti biologici ed ecologici avversi che, secondo le ultime stime conservative dell’*United Nations Environment Programme* (UNEP), causerebbero un danno economico generale agli ecosistemi marini di 13 miliardi di dollari ogni anno (UNEP Year Book, 2014).

Così “montagne di plastica” si riversano ogni giorno in ambiente acquatico, seguendo le principali circolazioni e vortici oceanici, accumulandosi e concentrandosi fino a formare *hotspot* di accumulo impropriamente definiti “isole di plastica” (Figura 1.1) nell’Oceano Pacifico, dove la densità delle particelle è di circa 25.000 pezzi per km² per l’emisfero meridionale mentre nella porzione settentrionale arriva a circa 300.000 elementi per km² (Maximenko et al., 2012).

Anche nell'Oceano Atlantico e in quello Indiano si raggiungono concentrazioni di centinaia di migliaia di frammenti per km², come dimostrato dagli studi di Law et al. (2010) e Lusher et al. (2014). Tali studi hanno infatti evidenziato l'importanza della Corrente del Golfo nell'accumulare rifiuti soprattutto nel Mar dei Sargassi e lungo le coste occidentali dell'Europa, dove alte concentrazioni vengono rinvenute a largo delle isole del Regno Unito e delle coste francesi.

Circa il 60-80% dei rifiuti mondiali è in forma di plastica e quasi il 10% della produzione annuale finisce negli oceani, dove il processo degradativo di questo materiale può richiedere diverse centinaia di anni.

La successiva disgregazione e degradazione in frammenti microscopici, appunto le microplastiche (MPs), ingeriti poi da organismi marini hanno portato ad un accumulo lungo l'intera rete trofica.

La grande varietà di “materie plastiche” - caratterizzate da molteplici polimeri ognuno con proprie caratteristiche, proprietà e campi di applicazione – e la distribuzione ubiquitaria di questi materiali – dalla colonna d'acqua ai sedimenti e al biota - rappresenta un grave rischio per gli ecosistemi marini.

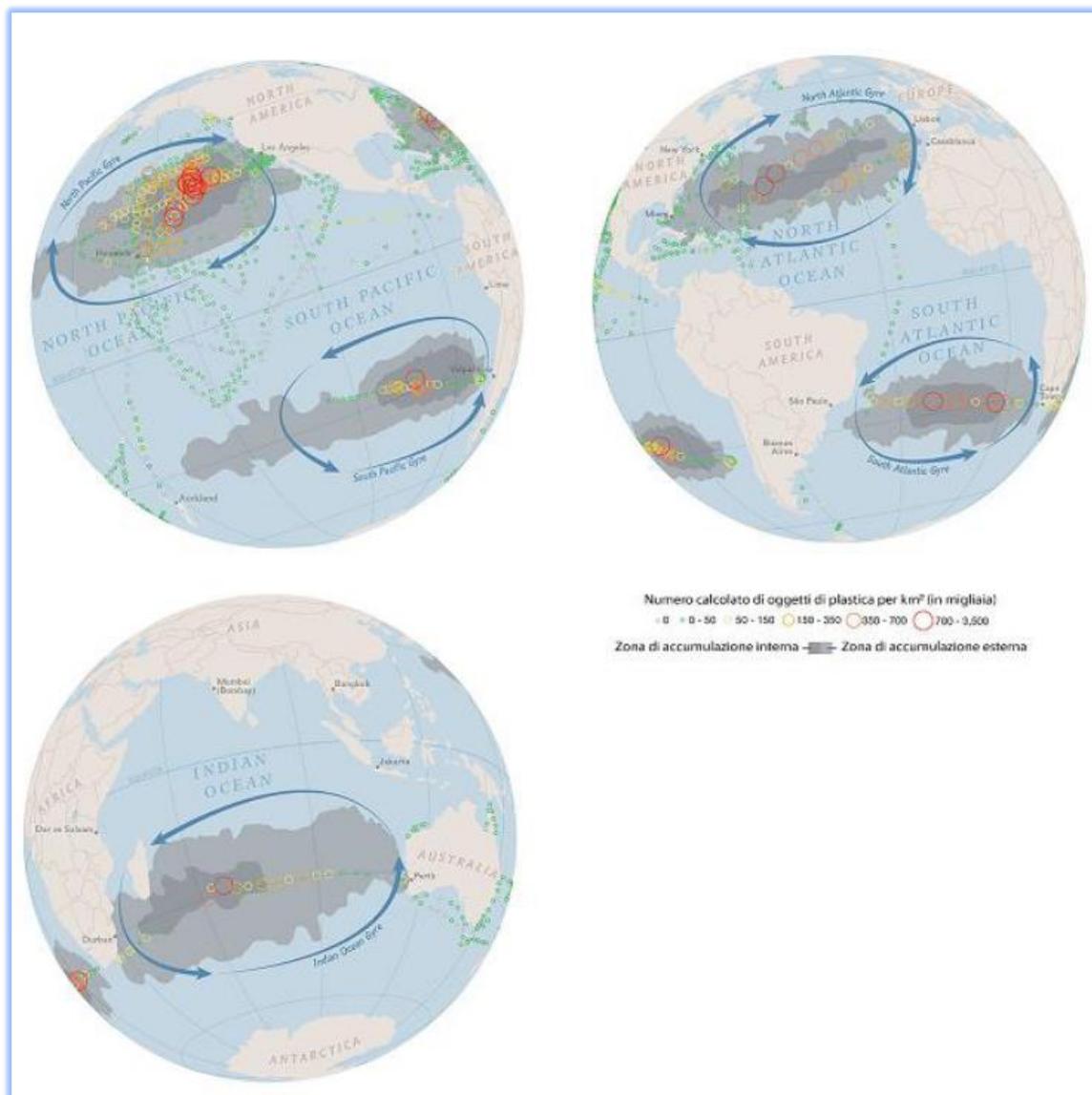


Figura 1.1: Rappresentazione delle “isole di plastica” corrispondenti ai 5 Gyres oceanici; i cerchi colorati indicano le zone di concentrazioni di detriti plastici.

1.2 *Macro e microplastiche: impatto in ambiente marino*

Sono i rifiuti plastici di grandi dimensioni a destare più clamore, ma dalla loro frammentazione e degradazione per effetto di processi fisici, chimici e biologici come l’esposizione alla luce UV, l’idrolisi, l’azione delle onde e delle

correnti, fenomeni di risospensione ed attività microbica, hanno origine microparticelle, definite MPs (Barnes et al., 2009).

Negli ultimi anni, l'interesse scientifico è stato rivolto verso questa componente, definita come tutti i frammenti di plastica con dimensioni comprese tra 5 mm – 10 μ m (Browne et al., 2015).

Le MPs possono essere definite come primarie, cioè fabbricate *ex novo* come particelle di dimensioni microscopiche tipicamente utilizzate come esfolianti per formulazioni cosmetiche, abrasivi industriali e mezzi di “sabbatura”, applicazioni tessili e indumenti sintetici (Gregory, 1996; Maynard, 2006; Fendall e Sewell, 2009), o secondarie derivate cioè dalla degradazione di detriti di plastica più grandi (Barnes et al., 2009; Wright et al., 2013). La componente delle MPs è ad oggi identificata come quella predominante nell'ambiente marino (Goldstein et al., 2013; Eriksen et al., 2014).

La stragrande quantità di MPs che ritroviamo in ambiente marino ha origine da un processo di degradazione dettato da una sequenza di cambiamenti chimici che riducono drasticamente il peso molecolare medio e l'integrità meccanica del polimero, per lo più modulato da reazioni come foto-ossidazione termica, idrolisi e biodegradazione mediata dall'attività microbica (Singh e Sharma, 2008).

La velocità di degradazione può variare in base alla tipologia del polimero, alla presenza di additivi chimici, alla disponibilità di ossigeno nel sistema, alla temperatura ambientale.

Una volta giunte in mare le plastiche sono soggette a trasporto e distribuzione, attraverso il vento e le correnti che le ridistribuiscono lungo tutta la colonna d'acqua a profondità variabili a seconda della loro densità. In linea generale sappiamo che MPs con densità superiore a quella dell'acqua di mare ($>1.02\text{g/cm}^3$) tenderanno ad affondare ed accumularsi nei sedimenti, in tal senso il *benthos* rappresenta il maggior deposito a lungo termine di MPs (Courtene-Jones et al., 2017); al contrario le MPs a bassa densità tendono galleggiare, anche se non è affatto esclusa la possibilità di riscontrare MPs con densità superiore a quella dell'acqua di mare in superficie (Kane et al., 2019).

Tutti questi processi inducono trasferimenti verticali e orizzontali, da zone oceaniche e costiere poco profonde a strati più profondi. I *canyon* sottomarini possono agire come canali preferenziali, facilitando i flussi di *downwelling* e aumentando la ritenzione di MPs in determinate località (White et al., 2007; Canals et al., 2013).

La presenza delle plastiche è stata segnalata in tutto il mondo: dagli ecosistemi terrestri a quelli marini, dalle regioni polari all'equatore, dalla zona

intertidale ai sedimenti abissali (Zarfl e Matthies, 2010; Lusher et al., 2015; Van Cauwenberghe et al., 2015).

Le stime quantitative dell'abbondanza e del peso globale delle materie plastiche oceaniche sono ancora limitate e spesso controverse, in particolare per l'emisfero meridionale e per le regioni più remote (Lusher, 2015).

Negli ultimi 5 anni sono stati effettuati diversi monitoraggi globali per valutare il quantitativo di macro e microplastiche nelle acque superficiali (Cozar et al., 2014; Eriksen et al., 2014; Reisser et al., 2015) ed un numero più limitato di studi si sono focalizzati sulla presenza di queste ultime nei sedimenti e nel biota (Lusher et al., 2013; Avio et al., 2015; Romeo et al., 2015; Van Cauwenberghe et al., 2015).

I dati dei diversi studi sono spesso difficili da confrontare a causa della mancanza di metodologie di campionamento comuni, standardizzazione dei metodi, unità di normalizzazione ed espressione dei dati, nonché definizione, dimensione e caratterizzazione delle MPs descritte (Ryan et al., 2009).

Nonostante questi aspetti tecnici, la distribuzione della plastica è stata documentata in diversi mari, con concentrazioni altamente variabili, normalizzate su unità di superficie o di volume (Tabella 1.1).

Ad oggi, sono stati identificati 5 *gyre* oceanici (Nord Atlantico, Sud Atlantico, Sud dell'India, Nord Pacifico e Sud Pacifico), e si prevede che si verifichi un altro accumulo di detriti nel Mare di Barents (Van Sebille et al., 2012).

Continent	Area	Quantity or concentration	Microplastics (Type or form)	References
America	Western North Atlantic	3500 items/km ²	Pellets 2.5-5 mm	Carpenter e Smith (1972)
	North Pacific Ocean	0.004-0.19 particles/m ³	Fragment predominant	Doyle et al. (2011)
	Atlantic	<0.1 particles/m ³	Fragment predominant	Doyle et al. (2011)
	South Pacific SG	26,898 pieces/km ²	Fragment predominant	Eriksen et al. (2013)
	North Pacific SG	32.76 particles/m ³	Fragment predominant	Goldstein et al. (2012)
	Equatorial Atlantic Ocean	0.01 particles/m ³	Fragment predominant	Ivar do Sul et al. (2013)
	Southern Californian	3.92 items/m ³	Fragment predominant	Lattin et al. (2004)
	North Atlantic Ocean	1534 pieces/km ²	PE + PP 99%	Law et al. (2010)
	Caribbean Sea	1414 pieces/km ²	PE + PP 99%	Law et al. (2010)
	North Pacific Gyre	2.23 particles/m ³	PP monofilament pred.	Moore et al. (2001)
	North Pacific Central Gyre	334,271 fragments/km ²	Fragment 58.5%	Moore et al. (2001)
	Southern California	7.25 particles/m ³	Fragment 92.7e100%	Moore et al. (2002)
	North Pacific offshore	0.43-2.23 particles/m ³	Fragment predominant	Moore et al. (2015)
	North Pacific, inshore	5-7.25 particles/m ³	Fragment predominant	Moore et al. (2015)
	Pacific Ocean	370,000 particles/km ²	Fragment 92.6%	Shaw e Day (1994)
NE Pacific Ocean	8 to 9200 particles/m ³	Fibers 75%	Desforges et al. (2014)	
Northeast Pacific Ocean	0.021-0.448 particles/m ²	-	Goldstein et al. (2013)	
Asia	Western Pacific Ocean	87,000 pieces/km ²	Fragment 56%	Yamashita e Tanimura (2007)
	China	0.167 particles/m ³	Fibers, granules	Zhao et al. (2014)
Australia	Australia	4256-8966 pieces/km ²	PE + PP 98.5%	Reisser et al. (2013)
Europe	North Sea	50-100 fibers/l	Fibers predominant	Buchanan (1971)
	Mediterranean Sea	0.116 particles/m ²	Filaments, PS	Collignon et al. (2012)
	Italian coast	0.62 particles/m ³	Plastic fragment	Fossi et al. (2012)
	Plymouth, UK	<0.04 pieces/m ³	Plastic fibers	Thompson et al. (2004)
	French – Belgian - Dutch	0.1-0.7 particles/l	LDPE, HDPE, PS predom	Van Cauwenberghe et al. (2015)
	Mediterranean - Corsica	6.2 particles/100 m ²	Filaments, PS	Collignon et al. (2014)
	Northeast Atlantic Ocean	2.46 particles/m ³	Plastic fibers > 80.3%	Lusher et al. (2014)
	Mediterranean Sea	243,853 items/km ²	Fragment 87.7%	Cozar et al. (2015)
Western Mediterranean	0.15 items/m ³	Foam, filament, pellet	Lucia et al. (2014)	

Tabella 1.1: Continente e area di campionamento, quantità o concentrazione, tipo o forma di MPs trovate nei campioni di acqua di mare e riferimenti degli studi corrispondenti

Una recente campagna scientifica ha fornito la prima quantificazione delle materie plastiche galleggianti nel Mar Mediterraneo con una media di 250.000 frammenti/Km² e una frequenza di presenza del 100% dei siti campionati (Cozar et al., 2015).

Per quanto riguarda la distribuzione nel compartimento bentonico e l'accumulo di MPs nel sedimento, (Tabella 1.2) in genere, si osserva la massima concentrazione negli strati superiori (1100 *pellet*/0,1 m³), mentre solo una piccola quantità di MPs si trova a 200 cm di profondità, traslocata lì da flusso preferenziale e dal movimento degli animali e da fenomeni di bioturbazione (Huang, 2000).

Continent	Area	Quantity or concentration	Microplastic (type or form)	References
America	Kamilo Beach**	248 items/m ³	PE 85%, PP 14%	Carson et al. (2011)
	Florida**	116-214 piece/l	Fragment predominant	Graham e Thompson (2009)
	Maine**	105 piece/l	Fragment predominant	-
	Canada*	<10 particles/m	PE predominant, virgin pellets	Gregory (1983)
	Bermuda*	>5000 particles/m	PE predominant, virgin pellets	-
	Pacific Ocean*	27 items/m ² (1-4.75 mm)	Fragment 89%	Hidalgo-Ruiz e Thiel (2013)
	Noronha Archipelago*	15 particles/kg	Fragment 65%; pellet 23%	Ivar Do Sul et al. (2009)
	Canada**	2-8 pieces/g	Plastic fibers	Mathalon e Hill (2014)
	Hawaiian beaches*	43.4 particles/l	Fragment 87%, plastic pellets 11%	McDermid e McMullen (2004)
Asia	Oman Gulf*	>100 particles/m ²	PE predominant, virgin pellets	Khordagui e Abu-Hilal (1994)
	Arabian Gulf*	To 80,000 particles/m ²	PE predominant, virgin pellets	-
	Sea of Japan*	8-17 particles/m ²	Fragment 41%	Kusui e Noda (2003)
	Singapore**	0-4 particles/sample	PE and PS predominant	Ng e Obbard (2006)
	Indian Ocean**	81.43 mg/kg	Fragment 100%	Reddy et al. (2006)
	India*	68.83 items/m ²	Fragment predominant	Jayasiri et al. (2013)
	Singapore**	36.8 particles/kg	PE, PP, nylon and PVC	Mohamed Nor e Obbard (2014)
	China*	4137.3 particles/m ³	Fibers, granules	Zhao et al. (2014)
	Korea*	Up to 27,606 particles/m ²	PS expanded > 96%	Lee et al. (2013)
	SW Indian Ocean**	26 particles/l	Plastic fibers	Woodall et al. (2014)
Australia	New Zealand*	>1000 particles/m	PE and PP predominant	Gregory (1977)
Europe	Tamar Estuary, UK**	32 items/sample	<1 mm, PVC 26%; Polyester 35%	Browne et al. (2010)
	Belgian coast**	<391 particles/kg	<1 mm, fiber 59%, granule 25%	Claessens et al. (2011)
	Russian beaches*	5-10 particles/m ²	Fragment 55.6%	Kusui e Noda (2003)
	Plymouth, UK**	>10 pieces/l	Plastic fibers	Thompson et al. (2004)
	Maltese coast*	>1000 pieces/m ²	PE, plastic pellets	Turner e Holmes (2011)
	French-Belgian-Dutch**	0.3-11.7 particles/kg	LDPE, HDPE and PS predominant	Van Cauwenberghe et al. (2015)
	Venice, Italy**	672-2175 pieces/kg	PE þ PP 82%	Vianello et al. (2013)
	Slovenia*	Up to 155.6 particles/kg	MPs (1e5 mm) > 74%; fibers, fragment	Laglbauer et al. (2014)
	North Sea**	1.3-2.3 particles/kg	PP, PE, PET, PVC, PS and polyamide	Dekiff et al. (2014)
		NE Atlantic Ocean**	324 particles/l	Plastic fibers (polyester 53.4%)
	Mediterranean Sea**	350 particles/l	-	-

*: sandy samples (mineral deposit) - **: sediment samples (deposit rich in organic matter).

Tabella 1.2: Continente e area di campionamento, quantità o concentrazione, tipo o forma di MPs riscontrate in campioni di sedimenti / sabbia e riferimenti degli studi corrispondenti.

Generalmente, le MPs trovate in campioni di sedimento provenienti dal mare aperto provengono dalle navi, piattaforme, e potenziale trasporto per mezzo di *canyon* dalla piattaforma continentale fino agli ambienti più profondi;

mentre quelle riscontrate nelle zone costiere provengono dalla terraferma, dalle acque reflue, dal trasporto dei fiumi e quello atmosferico (Xu et al., 2018).

Sono stati registrati infatti valori di accumulo maggiori, soprattutto in zone portuali, vicino a scarichi urbani ed industriali e alla foce dei fiumi dove in genere si osserva una quantità di MPs maggiore sia nell'acqua che nel sedimento, dopo fenomeni di precipitazione (Lima et al., 2014).

Ad esempio, le concentrazioni di MPs riscontrate nelle spiagge e nelle aree più vicine al sistema estuarino di *Santos* e *Sao Vicente* erano di 82 *pellet*/0,036 m³ (Dekiff et al., 2014) inoltre la concentrazione di MPs era maggiore nei sedimenti vicino alla costa piuttosto che in mare aperto (Xu et al., 2018), suggerendo che la distribuzione delle MPs è influenzata direttamente dalla distanza con la costa e da fattori di influenza antropica (Shan et al., 2018).

1.3 Presenza ed effetti delle microplastiche negli organismi marini

Le MPs possono essere facilmente trasferite dal compartimento abiotico al biota marino dal momento che ricoprono le taglie preferenziali per l'ingestione, diretta od indiretta, volontaria o non, da parte degli organismi marini (GESAMP, 2016).

Questo rappresenta un rischio dal momento che frammenti di diversi polimeri ingeriti possono essere trasferiti dalle prede ai predatori (Farrell e

Nelson, 2013), ed agire potenzialmente come un vettore di trasporto per composti chimici tossici per gli organismi, determinando effetti ecologici negativi (Chua et al., 2014).

Questo trasferimento lungo la rete trofica potrebbe poi veicolare composti tossici anche nella dieta umana (Rochman et al., 2015a). In tal senso è importante però sottolineare come il potenziale ruolo delle MPs come vettore di composti tossici necessiti ulteriori studi a lungo termine per determinarne il rischio ambientale e sanitario (Kolemans et al., 2016).

Questa forma di inquinamento ha una distribuzione globale e le MPs vengono ingerite da numerose specie appartenenti a diversi *habitat* con diverse strategie di alimentazione; ad esempio pesci pelagici e bentonici (Davison e Asch, 2011; McGoran et al., 2017), organismi filtratori (De Witte et al., 2014) ed infauna bentonica (Van Cauwenberghe et al., 2015).

A causa della somiglianza tra il peso specifico delle particelle di plastica e le alghe, le MPs risultano essere simili alle prede di organismi planctivori, che le ingeriscono in modo analogo al *fitoplancton* di cui comunemente si nutrono (Brillant e MacDonald, 2000).

Esperimenti di laboratorio hanno dimostrato che le MPs possono essere ingerite da diversi organismi marini, tra cui policheti, crostacei, bivalvi ed

echinodermi (Browne et al., 2008; Gregory, 2009; Graham e Thompson, 2009; Kach e Ward, 2008; Thompson et al., 2004; Von Moos et al., 2012; Van Cauwenberghe et al., 2015).

A causa delle loro proprietà idrofobiche, le MPs possono anche assorbire diverse classi di inquinanti organici (Teuten et al., 2007), che possono essere trasferiti agli organismi ed entrare nelle reti trofiche (Teuten et al., 2009; Farrell e Nelson, 2013; Setälä et al., 2014); prove sperimentali sono state recentemente ottenute per il trasferimento di pirene da MPs a mitili (Avio et al., 2015).

L'ingestione di MPs è ben documentata per diversi vertebrati e invertebrati marini, comprese specie commercialmente importanti, che differiscono per livello trofico, strategie di alimentazione e distribuzione lungo la colonna d'acqua (Lusher, 2015; Phuong et al., 2016; Avio et al., 2017; Lusher et al., 2017; Santillo et al., 2017).

Le MPs presenti nel biota marino possono essere il risultato della loro ubiquità negli ecosistemi marini. Nel 2001, Moore et al. misurarono nelle acque superficiali di 11 siti dell'Oceano Pacifico del Nord una massa totale di plastica pari a sei volte quella del *plancton* sebbene gli organismi planctonici fossero circa cinque volte più abbondanti rispetto alle particelle di plastica. Questi risultati hanno sottolineato come le particelle di microplastica possano avere un alto potenziale di interazione con gli organismi marini a causa del

contatto con queste ultime per via alimentare, dai livelli trofici basali fino a quelli superiori.

Organisms	Species	Microplastics (Type or form)	Quantity	References
Zooplankton	<i>Neocalanus cristatus</i>	Fibers (50%)	0.026 particles/individual	Desforbes et al. (2015)
	<i>Euphausia pacifica</i>	Fibers (68%)	0.058 particles/individual	-
Polychaete	<i>Clymenella torquata</i>	Fibers	2-8/gram (equal in sediment)	Mathalon e Hill (2014)
	<i>Alitta virens</i>	Fibers	2-8/gram (equal in sediment)	-
Bivalvia	<i>Mytilus edulis</i>	Fibers	106-178/mussel 0.36 ± 0.07 particles/g 0.2 ± 0.3 particles/g	Mathalon e Hill (2014) Van Cauwenberghe e Janssen (2014) Van Cauwenberghe et al. (2015)
	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Fibers	0.26-0.51/gram	De Witte et al. (2014)
	<i>Crassostrea gigas</i>	Fibers	0.47 ± 0.16 particles/g	Van Cauwenberghe e Janssen (2014)
Crustacean	<i>Nephrops norvegicus</i>	Filaments	83% had MPs in stomach	Murray e Cowie (2011)
	<i>Crangon crangon</i>	Synthetic fibers	0.68 ± 0.55 MP/g	Devriese et al. (2015)
Thaliacea	<i>Thetys vagina</i>	Fragment, PP/monofilament	-	Moore et al. (2001)
Fish	<i>Astronesthes indopacifica</i>	Fragments	MPs predominant	Boerger et al. (2010)
	<i>Cololabis saira</i>	-	-	-
	<i>Hygophum reinhardtii</i>	-	-	-
	<i>Loweina interrupta</i>	-	-	-
	<i>Myctophum auro lanternatum</i>	-	-	-
	<i>Symbolophorus californiensis</i>	-	-	-
	<i>Merlangius merlangus</i>	PA(35.6%)-PL(5.1%)-PS(0.9%)-LDPE(0.3%)	32% fish had MPs	Lusher et al. (2013)
	<i>Micromesistius poutassou</i>	-	51.9% fish had MPs	-
	<i>Trachurus trachurus</i>	--	28.6% fish had MPs	-
	<i>Trisopterus minutus</i>	-	40% fish had MPs	-
	<i>Zeus faber</i>	-	47.6% fish had MPs	-
	<i>Aspitrigla cuculus</i>	-	51.5% fish had MPs	-
	<i>Callionymus lyra</i>	-	38% fish had MPs	-
	<i>Cepola macrophthalmia</i>	-	32.3% fish had MPs	-
<i>Buglossium luteum</i>	-	26% fish had MPs	-	
<i>Microchirus variegatus</i>	-	23.5% fish had MPs	-	
Seabird	<i>Puffinus tenuirostris</i>	Fragments	Observation	Tanaka et al. (2013)
	<i>Fulmarus glacialis</i>	Fragments	Observation	Bond et al. (2014)
	<i>Puffinus gravis</i>	-	Observation	-
	<i>Puffinus griseus</i>	-	Observation	-
	<i>Calonectris diomedea</i>	Fragments	Observation	Codina-García et al. (2013)
	<i>Puffinus mauretanicus</i>	-	-	-
	<i>Puffinus yelkouan</i>	-	-	-
	<i>Morus bassanus</i>	-	-	-
	<i>Ichthyaetus audouinii</i>	-	-	-
	<i>Ichthyaetus melanocephalus</i>	-	-	-
	<i>Larus michahellis</i>	-	-	-
	<i>Rissa tridactyla</i>	-	-	-
	<i>Catharacta skua</i>	-	-	-
Mammalia	<i>Phoca vitulina</i>	-	11.2% seal had MPs in stomach 1% seal had MPs in intestine	Bravo Rebolledo et al. (2013) -
	<i>Megaptera novaeangliae</i>	PE (56.3%)	16 MPs in gastrointestinal	Besselinga et al. (2015)

Tabella 1.3: Classe di organismi, specie, tipo o forma e quantità di particelle trovate nel biota con riferimenti agli studi corrispondenti.

La presenza di MPs in ecosistemi e organismi marini è stata documentata in diversi compartimenti ecologici e diversi livelli trofici (Desforbes et al., 2015; Mathalon e Hill, 2014; Van Cauwenberghe e Janssen, 2014). La maggior parte dei *taxa* indagati hanno mostrato una positività all'ingestione, tra cui

zooplancton, policheti, bivalvi, crostacei, pesci, uccelli marini e mammiferi (Tabella 1.3).

Un aspetto di grande importanza soprattutto dal punto di vista biologico sono le caratteristiche delle MPs come la taglia, la forma e la tipologia. È infatti risaputo come tali proprietà possano determinarne la distribuzione, la palatabilità e la biodisponibilità; è quindi di fondamentale importanza, nello studio della distribuzione di queste particelle negli organismi, una caratterizzazione completa e quanto più approfondita possibile per definirne il rischio ecologico.

MPs sotto la forma di filamenti/fibre sono state riscontrate, principalmente in organismi meno evoluti, dallo *zooplancton* alla classe dei *Thaliacea*; al contrario forme riconosciute come frammenti sono state riscontrate in organismi più evoluti dai pesci ai mammiferi. Per quanto riguarda i campioni di acqua e sabbia/sedimenti, le unità di misura delle variabili con cui vengono espressi i dati differiscono tra i vari studi. Le unità di misura prese in considerazione sono state: particelle per grammo o per individuo o una proporzione (%) di individui che presentava particelle nel tratto gastrointestinale (Phuong et al., 2016).

Come riportato in tabella 1.3, l'ingestione è stata riscontrata in specie diverse: per quanto riguarda le specie di *zooplancton* nel nord-est dell'Oceano

Pacifico, Desforbes et al. (2015) hanno riportato quantità di MPs in *Neocalanus cristatus* ed *Euphausia pacifica*, dimostrando che le particelle vengono filtrate da queste specie e il tasso di ingestione dipende dalla modalità di alimentazione, con MPs riscontrate maggiormente in organismi con strategia alimentare secondo filtrazione non selettiva.

Particelle trovate nei calchi fecali di due specie di polichete (*Clymenella torquata* e *Alitta virens*) erano equivalenti a quelle trovate in campioni di sedimenti ad esso associati, suggerendo che l'ingestione di MPs in queste specie equivalga alla quantità di sedimento ingerita e al rispettivo livello di contaminazione del sedimento (Mathalon e Hill, 2014).

Studi sulla presenza di MPs nei bivalvi sono concentrati principalmente su organismi noti come ottimi bioindicatori per l'analisi del livello di inquinamento ambientale, in particolare la specie *Mytilus edulis* largamente impiegata in questi studi. Basse quantità di MPs sono state trovate in bivalvi provenienti da allevamenti in Germania e Francia (rispettivamente $0,36 \pm 0,07$ e $0,2 \pm 0,3$ particelle/g di tessuti); (Van Cauwenberghe e Janssen, 2014; Van Cauwenberghe et al., 2015).

Mathalon e Hill (2014) hanno trovato quantità maggiori (valori circa 500 volte più alti) di MPs nella stessa specie di bivalve campionata in Canada, rispetto alle quantità precedentemente riportate in bivalvi dalle aree europee da

Van Cauwenberghe e Janssen (2014) e Van Cauwenberghe et al. (2015). Questi risultati discrepanti potrebbero essere dovuti alle differenze in livelli di contaminazione tra i siti studiati; inoltre, come verrà discusso di seguito, i risultati dipendono anche dal metodo utilizzato per l'estrazione delle MPs (digestione e filtrazione) ed analisi (microscopia e spettroscopia μ FT-IR).

Il confronto tra organismi allevati ai fini commerciali e tipi selvatici di cozze (*Mytilus edulis* e *Mytilus galloprovincialis*) ha mostrato come il numero totale di MPs non fosse significativamente diverso tra le cozze allevate e gli esemplari selvatici, con valori che variano da 2,6 a 5,1 MPs (0,2 e 1,5 mm di lunghezza) per 10 g di tessuto (De Witte et al., 2014).

Per quanto riguarda l'ostrica (*Crassostrea gigas*) $0,47 \pm 0,16$ particelle/g sono stati trovate nei tessuti molli (peso umido) (Van Cauwenberghe e Janssen, 2014) con una diminuzione di circa il 25% dopo 3 giorni di depurazione in acqua di mare pulita.

L'analisi di crostacei (*Nephrops norvegicus*), mostrano come l'83% degli animali campionati nel Mare di Clyde contenesse filamenti di plastica nello stomaco (Murray e Cowie, 2011). In questo studio sono stati estratti principalmente agglomerati di particelle, trovati nel 62% degli animali e non vi sono state differenze significative nel carico di plastica tra individui maschi e femmine. Devriese et al. (2015) hanno trovato fibre nel 63% dei gamberi

studiati (*Crangon crangon*), con un valore medio di $0,68 \pm 0,55$ MPs/g di peso umido. L'unica specie di *Thaliacea* studiata, la salpa (*Thetys vagina*), presentava frammenti di plastica e linee incorporate nei propri tessuti (Moore et al., 2001).

La stessa metodologia di Moore et al. (2001) è stata utilizzata da Boerger et al. (2010) per determinare la quantità di MPs nelle viscere di vari pesci planctivori comuni nell'Oceano Pacifico centro-settentrionale. Circa il 35% dei pesci campionati conteneva MPs nelle viscere (670 organismi analizzati, 6 specie diverse). Il numero medio di MPs era di $2,1 \pm 5,78$ elementi/pesce. Inoltre, questi autori hanno dimostrato una correlazione positiva tra la classe dimensionale del pesce e quantità di MPs nelle viscere.

Altre evidenze sottolineano la presenza di MPs nel tratto gastrointestinale di pesci pelagici e demersali nello stretto della Manica (Lusher et al., 2013). Gli autori hanno analizzato 10 specie differenti (5 pelagiche e 5 demersali per un totale di 504 organismi analizzati) e hanno dimostrato che una percentuale del 36,5% dei pesci (184/504) conteneva MPs nei tratti gastrointestinali. Il numero medio di particelle di plastica per pesce era $1,90 \pm 0,10$ (351 particelle in 184 pesci). Sul totale di 351 particelle di plastica, il 92,4% era di dimensioni inferiori ai 5 mm. Non sono state osservate evidenti differenze tra specie pelagiche e demersali.

A seguito di uno studio sulla presenza e caratterizzazione di MPs nell'intestino dei cetacei come *Megaptera novaeangliae*, organismi con strategia alimentare *macro-filter-feeders* (Besseling et al., 2015), i risultati hanno dimostrato come su un totale di 45 particelle estratte dal tratto intestinale, 16 particelle identificate come MPs appartenessero a diverse tipologie di polimero: PE, *nylon*, PP. Tra questi, la tipologia maggiormente riscontrata (56,25%) era il PE: il polimero maggiormente prodotto in tutto il mondo e più frequentemente utilizzato negli attrezzi da pesca.

Sono numerosi gli effetti che possono causare le plastiche in ambiente marino, dai danni più evidenti, come l'accumulo di queste ultime su spiagge e zone costiere, andando a rappresentare un danno a livello estetico e conseguentemente economico nei confronti del turismo balneare, ai danni prettamente a livello ecologico. Le plastiche possono rappresentare un substrato galleggiante duraturo, ospitando sulla propria superficie comunità di organismi, determinandone così un ampliamento del proprio areale di distribuzione, in tal senso possono rappresentare un grave pericolo per la distribuzione di specie aliene. Inoltre, la natura idrofobica dei materiali plastici, stimola la formazione di *biofilm*, determinando una successione di micro - e macro organismi. Questa comunità "epiplastica" influenza la capacità

inquinante delle MPs, modificandone il tasso di degradazione, il galleggiamento ed il livello di tossicità (Reisser et al., 2014).

Le conseguenze dell'ingestione delle MPs possono influenzare l'attività di alimentazione, le funzioni respiratorie, il rendimento riproduttivo e anche modulare diversi percorsi molecolari e cellulari degli organismi (Gregory, 2009; Cole et al., 2015; Avio et al., 2015); tuttavia tali evidenze sono state dimostrate principalmente attraverso studi di laboratorio mentre è molto più complicato verificare questi effetti in ambiente naturale dove gli organismi sono esposti contemporaneamente a molteplici fattori di *stress*.

Andando a valutare gli effetti fisico-biologico di queste particelle è noto come l'ingestione di MPs possa compromettere l'alimentazione, bloccando il tratto digestivo ed inducendo pseudosazietà, denutrizione e debilitazione generale che spesso può portare anche alla morte. È stato dimostrato come la presenza di MPs possa inoltre indurre una riduzione nella qualità della vita e nella capacità riproduttiva, oltre che essere oramai noto come le plastiche possano assorbire e concentrare composti tossici presenti nell'ambiente marino e veicarli agli organismi che le ingeriscono (Gregory, 2009; Avio et al., 2015).

Diversi effetti sono stati descritti in termini di alterazioni istologiche, reazioni infiammatorie e risposte ecotossicologiche a livello cellulare,

biochimico e molecolare, ma anche in termini di modulazioni di funzioni fisiologiche come respirazione, nutrizione, riproduzione e crescita (Avio et al., 2015, Paul-Pont et al., 2016; Pedà et al., 2016; Détrée e Gallardo-Escárate, 2017; Karami et al., 2017).

A tale riguardo le MPs, grazie alla natura idrofobica dei polimeri e all'elevato rapporto superficie/volume, possono concentrare in modo efficiente gli inquinanti organici dall'acqua di mare circostante (Avio et al., 2015), con una capacità di assorbimento che varia a seconda dei polimeri e delle sostanze chimiche considerate (Rochman, 2015b).

La capacità delle MPs di assorbire gli inquinanti dall'ambiente circostante è stata dimostrata in condizioni di laboratorio per composti quali: DDT, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), bifenili policlorurati (PCB), inquinanti organici persistenti (POP), pesticidi organo-alogenati, nonilfenoli e diossine (Endo et al., 2005, Ogata et al., 2009, Hirai et al. 2011, Bakir et al., 2012; Lee et al., 2014).

Tra i composti sintetici impiegati come monomeri nelle plastiche e nelle resine epossidiche e in altri materiali da imballaggio, il più rilevante dal punto di vista tossicologico è il Bisfenolo A (BPA), il quale presenta sia un carattere agonista per gli estrogeni che antagonista per gli androgeni - una caratteristica

che lo rende capace di agire influenzando in maniera differenziale la sessualità e lo sviluppo dell'organismo.

Concentrazioni anche molto basse di questo inquinante ($\mu\text{g/l}$) possono causare tossicità acuta sia in insetti che in crostacei. Anche nell'uomo l'esposizione cronica al BPA è stata associata all'insorgenza di malattie, tra cui il diabete, anomalie cardiache e disfunzioni del sistema endocrino (Galloway et al., 2015).

La crescente preoccupazione correlata all'evidente tossicità di alcuni additivi plastici ha spinto le industrie produttrici ad individuare prodotti chimici alternativi a quelli già esistenti. A tal proposito, il Bisfenolo A è stato ormai vietato in diversi prodotti di uso quotidiano (“BPA *free*”). Tuttavia i sostituenti utilizzati sono anch'essi derivati del Bisfenolo, con potenziali effetti di tossicità simili a quelli del precedente BPA (Rochester e Bolden, 2015).

Sebbene sia stato ampiamente dimostrato che i plastificanti possono indurre effetti biologici negativi anche a bassissime concentrazioni di esposizione (ng/l - $\mu\text{g/l}$), ancora sono insufficienti i dati relativi agli effetti cronici indotti negli organismi marini (Oehlmann et al. 2009).

Per via delle elevate concentrazioni di MPs (incluse fibre naturali e sintetiche) (Mathalon e Hill, 2014), sono necessarie maggiori ricerche per

quantificare e valutare l'estensione dell'ingestione di MPs da parte del biota marino ed il livello di importanza di tale fenomeno (Lönnerstedt e Eklöv, 2016).

1.4 Impatto ambientale delle microfibre tessili nell'ambiente marino

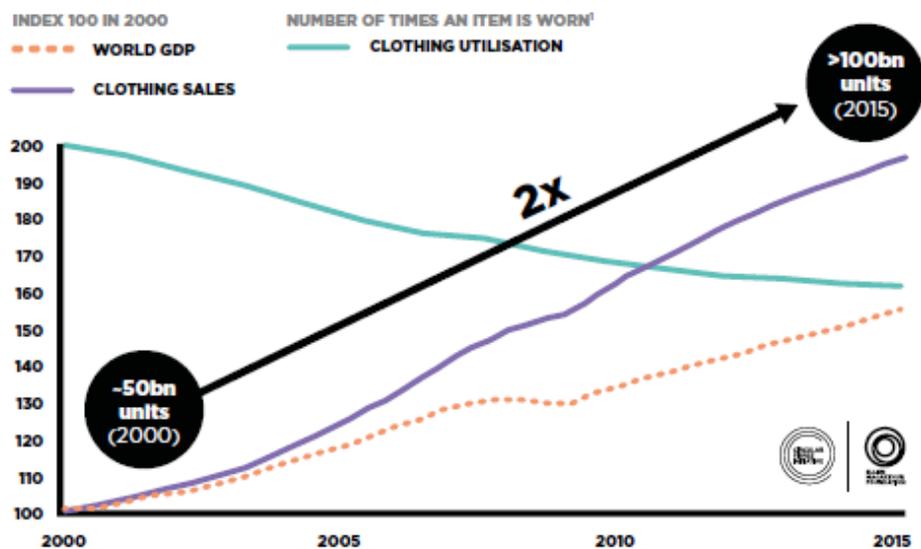
Attualmente molto dibattuta è la questione inerente alle microfibre (MFs) tessili, che rappresentano una tipologia molto abbondante di particelle trovate nell'ambiente marino (Miller et al. 2017). È difficile immaginare di vivere in un mondo senza tessuti. Gli indumenti offrono *comfort* e protezione e per molti rappresentano un'importante espressione di individualità. L'industria tessile è un settore significativo nell'economia globale, che offre lavoro a centinaia di milioni di persone in tutto il mondo (Ellen MacArthur Foundation, 2017). Nonostante questi vantaggi, il modo in cui progettiamo, produciamo e utilizziamo i vestiti presenta degli svantaggi che stanno diventando sempre più evidenti.

Il sistema tessile opera in modo quasi completamente lineare: grandi quantità di risorse non rinnovabili vengono estratte per produrre capi che vengono spesso utilizzati solo per un breve periodo, dopodiché i materiali vengono per lo più inviati in discarica o inceneriti (Ellen MacArthur Foundation, 2017).

Più di 500 miliardi di dollari vengono persi ogni anno a causa della sottoutilizzazione dell'abbigliamento e della mancanza di riciclaggio (World

Bank, 2017). A livello globale, l'industria dell'abbigliamento ha un valore di circa 1,3 trilioni di dollari impiegando oltre 300 milioni di persone; la produzione di cotone da sola rappresenta quasi il 7% di tutta l'occupazione in alcuni paesi a basso reddito (Euromonitor International, 2016).

Negli ultimi 15 anni, la produzione di capi di abbigliamento è quasi raddoppiata (Figura 1.4), trainata da un crescente aumento demografico e dall'aumento delle vendite pro capite, principalmente dovuto al fenomeno della “*Fast Fashion*”, dettato da una rapida inversione di tendenza di nuovi stili, da un aumento del numero di collezioni offerte all'anno e, spesso, da prezzi più bassi.



1 Average number of times a garment is worn before it ceases to be used

Source: Euromonitor International Apparel & Footwear 2016 Edition (volume sales trends 2005–2015); World Bank, *World development indicators – GD* (2017)

Figura 1.4: Andamento della produzione di capi di abbigliamento proporzionale all'aumento demografico.

L'attuale mercato dell'abbigliamento è estremamente dispendioso e inquinante. Questo sistema lineare, grava sul sistema di estrazione e produzione delle risorse, inquina e degrada l'ambiente naturale e i suoi ecosistemi, creando impatti significativi a livello sociale, economico ed ecosistemico su scale locali, regionali e globali (Ellen MacArthur Foundation, 2017).

Una volta lavati, alcuni indumenti rilasciano MFs sintetiche e non, di cui circa mezzo milione di tonnellate ogni anno contribuiscono all'inquinamento degli oceani - 16 volte più delle microsfele di plastica che derivano dai prodotti cosmetici (Ellen MacArthur Foundation, 2017). Si stima che 2 milioni di tonnellate di MFs vengano rilasciate in mare ogni anno e che 1,5 milioni di miliardi di MFs si trovino attualmente negli oceani (Mishra et al., 2019). Le stime indicano inoltre che dal 20 al 35 % di tutte le MPs di origine primaria presenti in ambiente marino provengono da indumenti sintetici (Laitala et al. 2018).

Le MFs comprendono una frazione elevata (>85%) delle MPs presenti sulle coste di tutto il mondo (Carr, 2017). Sebbene le fonti primarie non siano state completamente controllate, fino a poco tempo fa si riteneva che gli scarichi domestici fossero la fonte principale. A tal proposito Boucher e Friot (2017) hanno sottolineato come il lavaggio di tessuti in plastica possa causare il 34,8% del rilascio di MPs primarie nell'oceano.

Secondo Remy et al., (2015) la viscosa rappresenta il 56,9% delle MFs totali presenti nei sedimenti di acque profonde dell'Oceano Atlantico, più del doppio rispetto al poliestere, che è la fibra sintetica dominante come dimostrano Gago et al. (2018). Dalle loro analisi si evince come le MFs nei sedimenti marini e nell'acqua di mare presentino valori che oscillano rispettivamente da 13 a 39 elementi per 250 g di peso secco e da 503 a 459.681 elementi per km²; inoltre affermano che il poliestere rappresenti il polimero che costituisce le MFs più comunemente ritrovate nell'acqua di mare e nei sedimenti. Negli ultimi anni, quindi, l'industria tessile è stata identificata come una delle principali fonti di plastica nell'oceano, con preoccupazioni crescenti per l'ambiente e la salute (Ellen MacArthur Foundation, 2017).

Tuttavia, la definizione di MFs, in particolare in termini di limite dimensionale, tipo, forma e colore non è stata ancora chiarita (Frias e Nash, 2019).

È stato ampiamente riportato come alcune fibre rilasciate dai tessuti siano più lunghe di 5 mm, ma la maggior parte di queste ultime è inferiore a 5 mm (Napper e Thompson 2016; Hernandez et al. 2017; Salvador Cesa et al. 2017; Sillanpää e Sainio 2017; Carney Almroth et al. 2018; De Falco et al. 2018).

Liu et al. (2019) hanno proposto nel loro lavoro una definizione generale di microfibra: *“Le microfibre sono costituite da tutti quei materiali fibrosi -*

naturali o artificiali - di struttura filiforme con un diametro inferiore di 50 µm, lunghezza compresa tra 1 µm e 5 mm e rapporto lunghezza/diametro maggiore di 100” (Hernandez et al.2017; Salvador Cesa et al. 2017; Carney Almroth et al. 2018; Frias e Nash 2019; Zambrano et al. 2019). La definizione di microfibra rappresenta un supplemento importante per il raggiungimento di una definizione chiara e completa, contribuendo così ad una maggiore standardizzazione dei dati relativi all’inquinamento da parte di queste particelle.

Oggi le fibre possono essere suddivise in due gruppi: le fibre naturali e quelle sintetiche. Le fibre naturali posso essere poi suddivise a loro volta in fibre di derivazione animale, come lana e seta; fibre vegetali come la rafia e fibre da foglie e semi, e fibre di origine minerale. Le fibre sintetiche (*man-made*) comprendono quelle semi-sintetiche: polimeri naturali, come fibre di cellulosa rigenerata o esteri di cellulosa o polimeri a base di proteine e le fibre sintetiche propriamente dette. Queste ultime, che comprendono fibre molto conosciute come poliestere, poliammidi e poliacrilico, stanno acquisendo sempre più rilevanza sul mercato (Ellen MacArthur Foundation, 2017).

Con quasi 74,7 milioni di tonnellate prodotte nel mondo nel 2018 (CIRFS, 2019), le fibre *man-made* sono oggi le materie prime più utilizzate nei processi tessili. A partire dagli anni ‘90 il loro uso ha superato quello delle fibre naturali

è il poliestere è diventato la materia più diffusa superando il cotone, da sempre la fibra più utilizzata. Le fibre *man-made* – la cui composizione chimica è modificata in modo significativo durante il processo di produzione – si possono suddividere, dal punto di vista della rinnovabilità, in due famiglie, entrambe di origine organica: quelle sintetiche, derivate da polimeri di sintesi in gran parte da materie fossili, e quelle semi-sintetiche, derivate da polimeri naturali, principalmente da cellulosa, a cui spesso si fa riferimento come viscose. Quelle sintetiche, di gran lunga le più utilizzate, sono di origine non rinnovabile al contrario di quelle semi-sintetiche, potenzialmente rinnovabili.

L'impatto ambientale che deriva dai processi di produzione delle fibre è poco studiato e le uniche informazioni riguardano i processi per la produzione di quelle sintetiche, in particolare rispetto alla dipendenza dai materiali fossili, all'alto consumo energetico, alle emissioni nell'ambiente e al fine vita dei prodotti.

Il 75% del petrolio estratto è utilizzato per la produzione di energia, la maggior parte come combustibile per il trasporto e una parte minore per la produzione di energia elettrica (OPEC - *Annual Statistical Bulletin*, 2016). La restante parte è impiegata nella produzione di materiali da varie industrie tra cui quella delle fibre sintetiche. Il volume di petrolio greggio e gas che entra

nell'industria delle fibre *man-made* come materia prima è inferiore all'1% (CIRFS, 2019).

I consumi energetici sono più elevati per le fibre sintetiche che per quelle naturali. A paragone con il cotone, l'energia utilizzata per la produzione di filati sintetici è maggiore di circa 3-10 volte a seconda delle tecniche di coltivazione e alle singole fibre sintetiche (Swedish Environmental Research Institute, 2016). Anche le emissioni in atmosfera di CO₂ sono maggiori almeno del 20% per le fibre sintetiche (cotone convenzionale americano a confronto con poliestere europeo) a 4 volte (cotone bio-americano a confronto con il poliestere americano) (Swedish Environmental Research Institute, 2016).

È noto come il consumo idrico che deriva dalla produzione di fibre sintetiche varia da 60 a 120 litri di acqua per chilogrammo di fibre (WRAP, 2012), di molto inferiore a quella delle fibre naturali più diffuse – basti infatti considerare che la coltivazione e la lavorazione di un chilogrammo di cotone richiede anche oltre 10.000 litri d'acqua (WRAP, 2012) secondo le tecniche di irrigazione adottate – e più bassa anche rispetto alle fibre naturali con impronta idrica ridotta, come la canapa (WRAP, 2012).

Molti derivati dal petrolio che costituiscono la base delle fibre sintetiche possono rappresentare un rischio per la salute umana. I rischi non riguardano

direttamente il consumatore – le sostanze potenzialmente tossiche vengono trasformate durante il processo di produzione e non sono presenti sul prodotto finito – ma derivano da possibili rilasci nell’ambiente durante la produzione per inadeguatezza delle tecnologie, insufficienti norme di legge, scarsi controlli o incidenti.

Per le MFs sintetiche i pochi studi presenti sembrano indicare effetti simili a quelli riscontrati con le MPs. L’impatto strettamente connesso all’ecosistema marino e agli organismi che lo popolano deriva dall’ingestione delle MFs da parte di vertebrati ed invertebrati; le MFs derivano dalla frammentazione e degradazione dei tessuti durante i cicli di lavaggio di tipo domestico ed industriale, queste ultime, a causa dei sistemi di trattamento delle acque reflue poco efficienti finiscono direttamente in mare.

È noto che, al pari dell’ingestione delle MPs, l’ingestione di MFs sintetiche possa compromettere l’alimentazione bloccando il tratto digestivo inducendo pseudosazietà, denutrizione e debilitazione generale che spesso può portare anche alla morte, alla riduzione nella qualità della vita e nella capacità riproduttiva, alla possibilità che le MFs possano assorbire e concentrare composti tossici presenti nell’ambiente marino.

I meccanismi di distribuzione ed eventuale smaltimento di queste MFs, una volta entrate in ambiente, non sono ben chiariti. Maggiori ricerche sono necessarie per capirne proprietà, fonti, destino ed effetti. L'impatto sull'ambiente dell'industria tessile e dell'abbigliamento, i rischi determinati dall'introduzione di MFs in sistemi ecologici e la successiva potenziale minaccia per la salute degli organismi e dell'uomo, dovrebbero essere identificati come settori prioritari di ricerca scientifica.

2. SCOPO TELLA TESI

A livello globale si stima che circa il 3,5% di tutta questa plastica che viene prodotta ogni anno (circa 10 milioni di tonnellate) finisca in mare (Plastics- the Facts 2018, PlasticsEurope).

A causa delle correnti e dei vortici oceanici, l'enorme quantità di plastica riversata in ambiente acquatico si concentra in zone di accumulo, in corrispondenza dei principali *gyre* oceanici, (nell'Oceano Atlantico, nell'Oceano Indiano e nell'Oceano Pacifico sia nella zona sud che nord, dove è stato riscontrato il più grande accumulo di circa 80 mila tonnellate di plastica galleggianti, di cui 10 mila tonnellate sono costituite da frammenti (Plastics-the Facts 2018, PlasticsEurope).

Considerando la zona del Mar dei Caraibi è noto come i turisti affollino questa regione, per la bellezza, la biodiversità e i ricchi ecosistemi marini, ora in pericolo. È evidente infatti come barriere coralline, spiagge e mangrovie svolgano un ruolo chiave nel mantenimento delle funzioni ecosistemiche, fondamentali per la sostenibilità di molte attività economiche, l'occupazione e la crescita economica (World Bank, 2018). Tuttavia, gli ecosistemi marini di queste zone sono fortemente degradati dagli scarichi di acque reflue, inquinanti e dai rifiuti urbani inclusi quelli di plastica. Tutto ciò porta ad un degrado della

barriera corallina con un'enorme perdita di servizi ecosistemici, oltre ad intaccare il capitale naturale, e si stima una perdita di entrate annuali tra i 350 e gli 870 milioni di dollari (World Bank, 2018).

Date queste premesse, lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di fornire una prima caratterizzazione completa sulla presenza di MPs e MFs tessili negli organismi campionati nelle acque circostanti l'isola di *Guadeloupe* (Mar dei Caraibi).

Grazie alla partecipazione al progetto europeo EPHEMARE (*Ecotoxicological effects of microplastics in marine ecosystems*) e alla successiva collaborazione con la fondazione *Race for Water*, durante la spedizione *Odyssey*, è stato possibile prelevare campioni provenienti dall'isola di *Guadeloupe*; nel dettaglio sono stati prelevati 114 organismi per l'analisi e la caratterizzazione di MPs e MFs nei contenuti stomacali e nell'intero tessuto per gli invertebrati. I 114 organismi erano rappresentativi di 11 differenti specie di pesci (66 organismi) e 4 specie di invertebrati (48 organismi) di interesse commerciale ed ecologico.

L'attività di prelievo è stata effettuata grazie al supporto di pescatori locali che hanno pescato gli organismi nelle zone di *Nord Grande-Terre*, *South Grande-Terre* e nelle acque antistanti la vicina isola di *Marie-Galante*. Con l'ausilio di subacquei ulteriori campionamenti sono stati effettuati nella marina

di *Pointe à Pitre*, e nell'area di *Petit Bourg* - una delle aree più inquinate di *Guadeloupe* - dove, a causa di un intensivo utilizzo di pesticidi nelle piantagioni di banane, la pesca rimarrà interdetta per i prossimi decenni.

L'importanza dell'area di studio sia da un punto di vista ecologico che turistico, unito alla mancanza di informazioni su questa area geografica, rappresenta un importante avanzamento di conoscenza della problematica ed un ottimo elemento per sensibilizzare il grande pubblico così come la popolazione locale sullo stato di salute degli oceani.

3. MATERIALI E METODI

3.1 Campionamento degli organismi

I campionamenti sono stati effettuati nel mese di ottobre 2017, nelle aree circostanti l'isola di *Guadeloupe*, una dell'arcipelago delle Antille nel Mar dei Caraibi che, con altre piccole isole vicine, come *Marie Galante* costituisce, per l'amministrazione francese, un Dipartimento d'oltremare dal 1946 e una Regione d'oltremare dal 1983 (Figura 3.1).

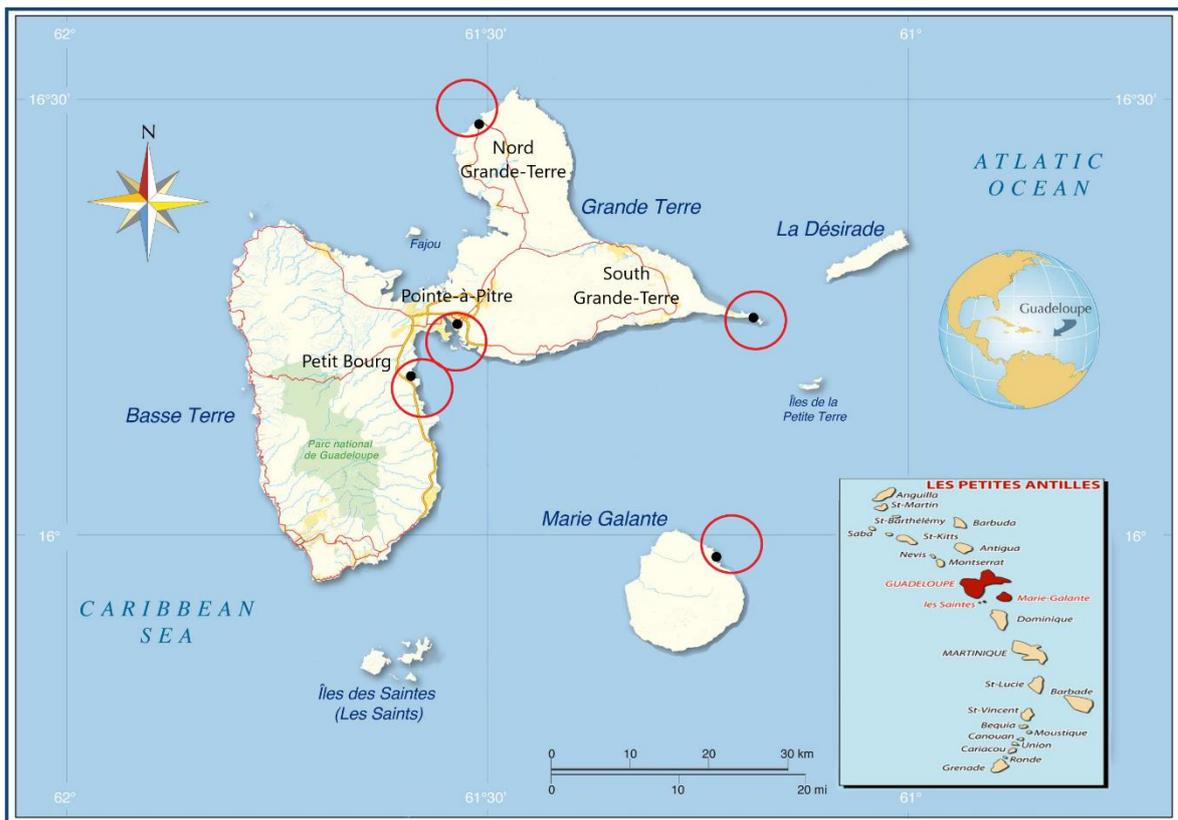


Figura 3.1: Cartina geografica rappresentativa dei principali siti di campionamento cerchiati in rosso

Il *team* scientifico di *Ephemare* con i ricercatori dell'Università Politecnica delle Marche, dell'Istituto di Scienze Marine del CNR di Genova e

dell'Università di *Bordeaux*, hanno raggiunto l'isola di *Guadeloupe* a bordo del Catamarano *Race for Water*, un'imbarcazione unica nel suo genere, alimentata completamente con energia pulita e rinnovabile, sfruttando pannelli solari ed energia ad idrogeno. L'attracco sull'isola di *Guadeloupe* rientrava tra una delle tante tappe della spedizione *Odissey*, una missione di 5 anni lanciata dall'organizzazione *Race for Water* (R4W) per sensibilizzare l'opinione pubblica sull'inquinamento da plastiche negli oceani.

In generale R4W mira a identificare, promuovere e implementare soluzioni per il recupero e il riutilizzo della plastica e creare nuove fonti di reddito per le persone maggiormente colpite da questo tipo di inquinamento. Utilizzando un approccio ispirato ai principi di una economia circolare, R4W andrà in giro per il mondo facendo prelievi ed effettuando scali in occasione di grandi eventi internazionali con l'obiettivo di sensibilizzare la classe politica, gli imprenditori e il grande pubblico sulla urgenza di contrastare l'inquinamento da plastica e adottare nuove soluzioni.

Nel dettaglio durante la spedizione a *Guadeloupe* sono stati prelevati 114 organismi per l'analisi e la caratterizzazione di MPs e MFs nei contenuti stomacali e nell'intero tessuto per gli invertebrati.

La prima attività di recupero dei campioni di specie ittiche è avvenuta grazie al supporto di pescatori locali, al mercato ittico di *Pointe à Pitre* per

selezionare le principali specie che vengono pescate e consumate dalla popolazione; le specie raccolte dai pescatori locali sono state pescate nelle zone di *Nord Grande-Terre*, *South Grande-Terre* e nelle acque antistanti la vicina isola *Marie-Galante*.

La seconda attività si è rivolta invece al campionamento delle spiagge dell'area di *Petit Bourg*, una delle aree più inquinate di *Guadeloupe* dove, a causa di un intensivo utilizzo di pesticidi nelle piantagioni di banane la pesca rimarrà interdetta per i prossimi decenni. Un ulteriore campionamento è stato svolto nella marina di *Pointe à Pitre*, dove sono stati raccolti esemplari di policheti tubicoli ed ostriche.

La terza attività di recupero è avvenuta grazie al supporto di una piccola imbarcazione dell'Università delle Antille con la quale è stato possibile raggiungere i mangrovieti, dove sono state campionate ostriche, gasteropodi ed altri invertebrati.

I 114 organismi erano rappresentativi di 11 differenti specie di pesci e 4 specie di invertebrati di interesse commerciale ed ecologico.

Gli individui pescati includono specie di pesci rappresentative del *reef* tropicale come *Epinephelus guttatus*, *Pterois volitans*, *Cephalopholis fulva*, *Calamus bajonado*, *Haemulon plumierii*, *Haemulon chrysargyreum*,

Holocentrus adscensionis, *Acanthurus coeruleus*, *Mulloidichthys martinicus*, *Sparisoma viride*, *Myripristis jacobus*.

Gli invertebrati prelevati includono individui con differenti strategie di alimentazione, tra cui organismi filtratori come Policheti tubicoli *Sabella sp.*, *Ostrea sp.* e pascolatori come *Lithopoma tectum* e *Acanthopleura granulata*.

In Tabella 3.1 vengono riportati lunghezza media e peso medio delle specie di vertebrati ed invertebrati campionati. Una volta raccolti e classificati, gli organismi sono stati dissezionati e i tessuti sono stati congelati a -20°C, in attesa di essere processati per l'estrazione e la caratterizzazione delle MPs.

Sito	Specie	Regno	Domini	Lungh. Org. cm (media \pm SD)	Peso Org. g (media \pm SD)	Nr. org. analizzati
Nord Grande-Terre	<i>Epinephelus guttatus</i>	Vert.	Reef-associated	38.33 \pm 2.08	9,13 \pm 6,11	3
	<i>Pterois volitans</i>	Vert.	Reef-associated	20,83 \pm 3,25	2,74 \pm 0,96	3
South Grande-Terre	<i>Cephalopholis fulva</i>	Vert.	Reef-associated	21,72 \pm 1,60	0,89 \pm 0,19	9
	<i>Calamus bajonado</i>	Vert.	Reef-associated	22,3 \pm 0,83	1,54 \pm 0,68	5
	<i>Haemulon plumierii</i>	Vert.	Reef-associated	20,15 \pm 0,97	0,68 \pm 0,31	10
Pointe à Pitre	<i>Sabella sp.</i>	Invert.	Benthonic-susp. feeders	n.d.	1,43 \pm 0,94	15
	<i>Ostrea sp.</i>	Invert.	Benthonic-filter feeders	n.d.	1,89 \pm 0,58	7
Petit Bourg	<i>Ostrea sp.</i>	Invert.	Benthonic-filter feeders	n.d.	0,88 \pm 0,18	10
	<i>Haemulon chrysargyreum</i>	Vert.	Reef-associated	14,62 \pm 2,28	0,39 \pm 0,08	4
	<i>Holocentrus adscensionis</i>	Vert.	Reef-associated	22,05 \pm 0,28	1,02 \pm 0,51	3
	<i>Acanthurus coeruleus</i>	Vert.	Reef-associated	13,75 \pm 1,55	2,34 \pm 0,90	4
	<i>Lithopoma tectum</i>	Invert.	Benthonic-grazer	n.d.	2,92 \pm 0,69	9
	<i>Acanthopleura granulata</i>	Invert.	Benthonic-grazer	n.d.	1,07 \pm 0,24	7
Marie Galante	<i>Acanthurus coeruleus</i>	Vert.	Reef-associated	18,33 \pm 1,52	1,68 \pm 1,08	3
	<i>Mulloidichthys martinicus</i>	Vert.	Reef-associated	23,66 \pm 0,57	1,34 \pm 0,32	3
	<i>Cephalopholis fulva</i>	Vert.	Reef-associated	23 \pm 0	0,94 \pm 0	1
	<i>Sparisoma viride</i>	Vert.	Reef-associated	23,5 \pm 0,70	2,10 \pm 0,86	2
	<i>Holocentrus adscensionis</i>	Vert.	Reef-associated	23,08 \pm 1,77	1,77 \pm 0,81	6
	<i>Haemulon plumierii</i>	Vert.	Reef-associated	23 \pm 1,60	0,98 \pm 0,15	7
	<i>Myripristis jacobus</i>	Vert.	Reef-associated	18,33 \pm 0,57	1,09 \pm 0,40	3

Tabella 3.1: Specie di vertebrati ed invertebrati raccolte per ogni singolo sito di campionamento con le rispettive medie di parametri morfometrici

3.2 Estrazione e caratterizzazione delle microplastiche

Per l'analisi delle MPs e delle MFs tessili nei tessuti è stato utilizzato il protocollo sviluppato da Avio et al., (2015) (Figura 3.2), che si basa sulla triturazione di tessuti secchi, seguita da una fase di separazione delle particelle secondo un gradiente di densità, una filtrazione sottovuoto e una digestione parziale della componente organica in una soluzione di H₂O₂ al 15%.

Alle fasi di estrazione seguono il *visual sorting* al microscopio per individuare le MPs presenti e la caratterizzazione chimica in spettroscopia ad infrarosso in trasformata di *Fourier* (FT-IR). La procedura è stata già efficacemente applicata su una vasta gamma di specie marine (Avio et al., 2015; Avio et al., 2017; Avio et al., 2020; Bour et al., 2018; Cau et al., 2019;).



Figura 3.2 Rappresentazione schematica del protocollo di estrazione delle MPs.

Nello specifico, per questo studio - al momento del processamento dei campioni - gli organismi sono stati scongelati; sono stati misurati i principali parametri morfometrici (Tabella 3.1) e sono stati recuperati i tratti gastrointestinali dei pesci (dalla bocca dell'esofago fino all'ano) e gli interi tessuti molli degli invertebrati. I tessuti ricavati sono stati quindi posti in piastre Petri in vetro e lasciati essiccare in stufa a 50°C per una notte.

Successivamente il materiale essiccato è stato tritato in un mortaio e riversato in un cilindro graduato nel quale sono stati aggiunti 100 ml di una soluzione satura di NaCl (1,2 g/cm³). Il tutto è stato mantenuto in agitazione su una piastra magnetica per 10 minuti e lasciato decantare per altri 10 minuti, alla fine è stato recuperato il sovranatante. L'operazione è stata eseguita per due volte per separare efficacemente le MPs contenute nel campione da altro materiale (sabbia, chitina, scheletri), sfruttandone le diverse caratteristiche di densità. Il sovranatante ottenuto è stato poi filtrato attraverso un sistema di pompe sottovuoto utilizzando un filtro in acetato di cellulosa con porosità 8 µm; successivamente la membrana filtrante è stata recuperata, posta in una piastra Petri a cui è stato aggiunto H₂O₂ al 15% e lasciata in stufa a 50°C per una notte per la digestione della materia organica residua.

I campioni semidigeriti sono stati osservati allo stereomicroscopio (Optika SZM-D) equipaggiato con una videocamera Opticam 5 e con il *Software* Optika

Vision Lite 2.1 per il *visual sorting*. Tutti gli oggetti somiglianti a MPs sono stati recuperati con delle pinzette, trasferiti su un nuovo filtro, fotografati e misurati nella dimensione più lunga prima di essere analizzati in μ FTIR.

Le particelle estratte sono state quindi categorizzate in funzione di quattro classi dimensionali (5-1 mm; 1-0,5 mm; 0,5-0,1 mm; 0,1-0,01 mm) e secondo le tipologie di forma (frammenti, *film*, *pellet*, linee e MFs tessili). I criteri seguiti per l'identificazione delle forme sono quelli suggeriti nello studio di Viršek et al., (2016) (Figura 3.3): i frammenti sono oggetti rigidi, spessi, con bordi taglienti acuti e una forma irregolare; anche i *film* hanno un contorno irregolare ma rispetto ai frammenti sono sottili e flessibili e di solito trasparenti; i *pellet* sono particelle dalla forma rotonda irregolare, di solito originari dall'industria delle materie plastiche (resine in *pellet*, microsfere, *microbeads*); le linee chiamate anche filamenti, possono essere lunghe o corte, di differenti spessori ma con un diametro regolare per tutta la lunghezza della particella e le estremità nette, non sfilacciate. Le MFs tessili, che invece appaiono come un nastro, con un diametro non regolare e le estremità sfilacciate, seppur misurate e caratterizzate, sono state considerate ed affrontate separatamente dalle MPs.

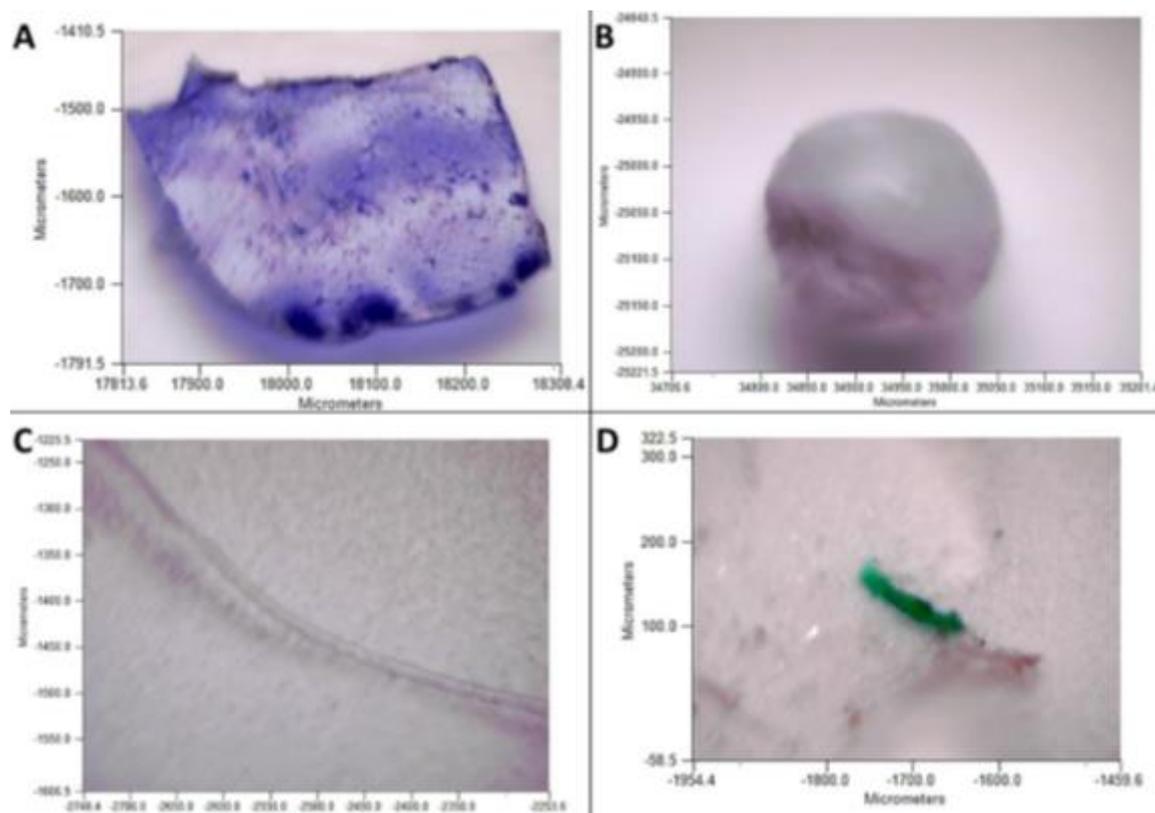


Figura 3.3: Alcuni esempi di particelle di plastica estratte: frammento (A); pellet (B); linea (C); *film* (D).

3.4 Caratterizzazione polimerica in μ FT-IR

Le particelle isolate tramite *visual sorting* sono state infine caratterizzate in spettroscopia FT-IR per l'identificazione polimerica. Le analisi sono state condotte utilizzando un sistema di microscopia FT-IR (*Spotlight 200i*) accoppiato al banco ottico *Spectrum Two* (PerkinElmer), in grado di caratterizzare in modalità micro-ATR particelle di dimensioni fino ai 10 μm .

Per ogni particella di MPs, a seguito della scansione del *background*, sono state effettuate 16 scansioni. Per ciascuna particella le scansioni sono state registrate con risoluzione di 1 cm^{-1} . Per quanto riguarda le MFs estratte, le analisi FTIR sono state effettuate non sull'intero *pool* di particelle isolate, ma

data la numerosità e i limiti dimensionali dello μ FTIR, su un sottocampione casuale di 100 MFs (30% del totale). Gli spettri infrarossi ottenuti, attraverso il *Software Spectrum*TM10 sono stati confrontati con una libreria di spettri *standard* per l'identificazione del polimero. Solo polimeri corrispondenti allo spettro di riferimento per più del 70% sono stati accettati, in linea con quanto suggerito da Avio et al., (2015).

3.5 *Precauzioni e valutazione della contaminazione*

Durante le attività di estrazione, particolare attenzione è stata posta al fine di prevenire fenomeni di contaminazione accidentale dei campioni; i piani di lavoro sono sempre stati puliti e coperti, gli operatori hanno lavorato indossando guanti in nitrile e camice da laboratorio in cotone, tutte le soluzioni utilizzate (soluzione ipersalina, acqua deionizzata, H₂O₂ al 15%) sono state prefiltrate con un filtro di porosità 0,45 μ m ed ogni oggetto usato durante le fasi di estrazione delle plastiche è stato sciacquato con acqua deionizzata e asciugato con aria compressa.

In aggiunta, ogni 20 campioni è stata effettuata un'analisi di controllo, processando campioni di bianco con acqua prefiltrata (filtro 0.45 μ m) e sottoponendoli alle medesime condizioni e a tutti gli *step* eseguiti anche per l'analisi dei campioni effettivi. Tale procedura è stata attuata al fine di valutare la possibile contaminazione, in particolare dovuta a fibre tessili.

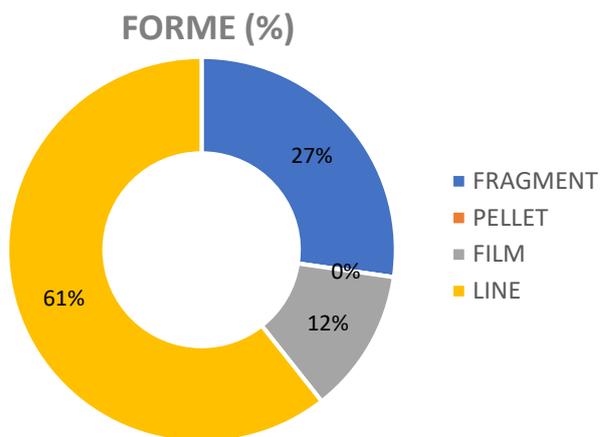
3.6 *Analisi statistica*

L'analisi della varianza (ANOVA ad una via) è stata utilizzata per individuare differenze significative, relative al numero di particelle ingerite per individuo positivo, tra le diverse specie, *habitat* e comportamenti alimentari. Il livello di significatività è stato fissato con $p < 0,05$, l'omogeneità della varianza è stata verificata con il *test Cochran C.*; laddove necessario sono state applicate trasformazioni matematiche o sono stati utilizzati *test* non parametrici (Kruskal-Wallis); comparazioni *post-hoc* (Dunn *test*) sono state utilizzate per valutare le differenze significative tra le medie dei gruppi.

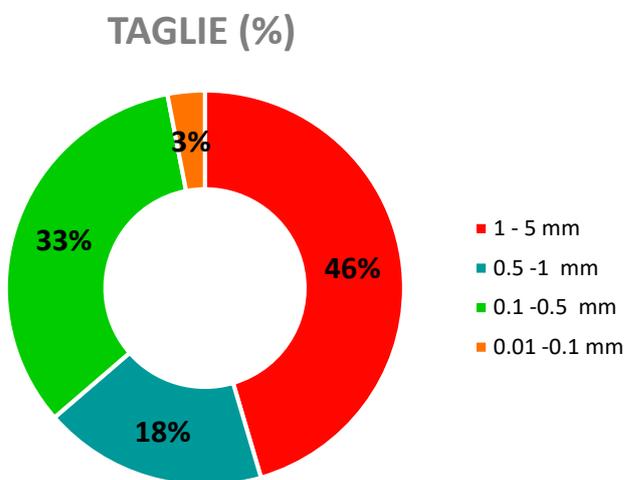
4. RISULTATI

Durante questo lavoro sperimentale sono stati analizzati 114 organismi, di cui 27 sono risultati positivi all'ingestione di MPs, con una percentuale del 24%. Il numero totale di MPs estratte e caratterizzate era pari a 33 particelle. In media, gli organismi positivi alla presenza di MPs contenevano $1,22 \pm 0,57$ particelle per individuo (media \pm deviazione standard). Tra gli individui che presentavano plastiche, la maggior parte (85,2%) conteneva 1 sola particella, il 7,4% 2 e il 7,4% 3 particelle. Le MPs rilevate erano per lo più costituite da linee (60,60%), seguite da frammenti (27,27%), *film* (12,12%), al contrario non è stata riscontrata nessuna particella a forma di *pellet* (Figura 4.1A). La classe di taglia più rappresentativa ricadeva nel *range* dimensionale tra 1-5 mm (45,45%), seguita dalla classe 0,1-0,5 mm (33,33%) e 0,5-1 mm (18,18%) e 0.01-0.1 mm (3,03%) (Figura 4.1B). L'analisi delle MPs tramite μ FT-IR ha rivelato che le tre tipologie di polimeri più comunemente ingerite sono rappresentate da: (PEST) poliestere (57,57%), (PET) polietilentereftalato (12,12%) e (PE) polietilene (6,06%); a seguire, con percentuali minori, troviamo polimeri di polipropilene (PP) (3,03%), gomma nitrile (NBR) (3,03%), etilene vinil acetato (EVA) (3,03%), gomma polivinica (3,03%), gomma vinilica (3,03%), gomma epossidica (3,03%), *alcol* polivinilico (3,03%), (PA) poliammide (3,03%) (Figura 4.1C).

A.



B.



C.

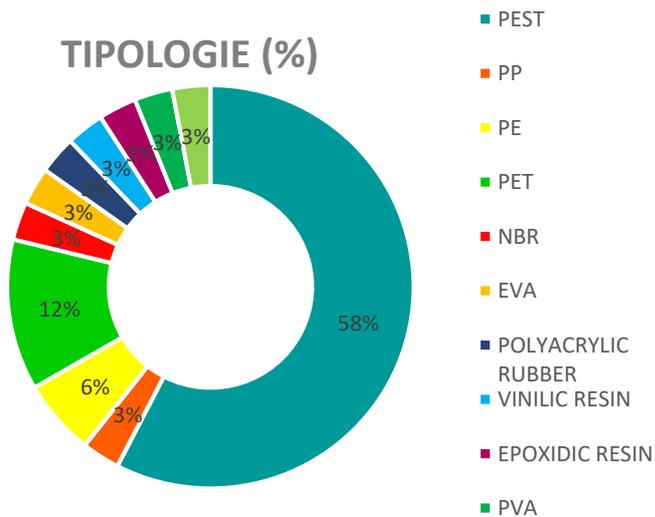


Figura 4.1: Caratteristiche delle MPs estratte dal totale degli organismi analizzati. Forma (A); Taglia (B); Tipologia (C). Valori espressi in percentuale

Nella figura 4.2 sono rappresentati alcuni spettri FT-IR relativi alle MPs estratte da alcuni organismi esaminati.

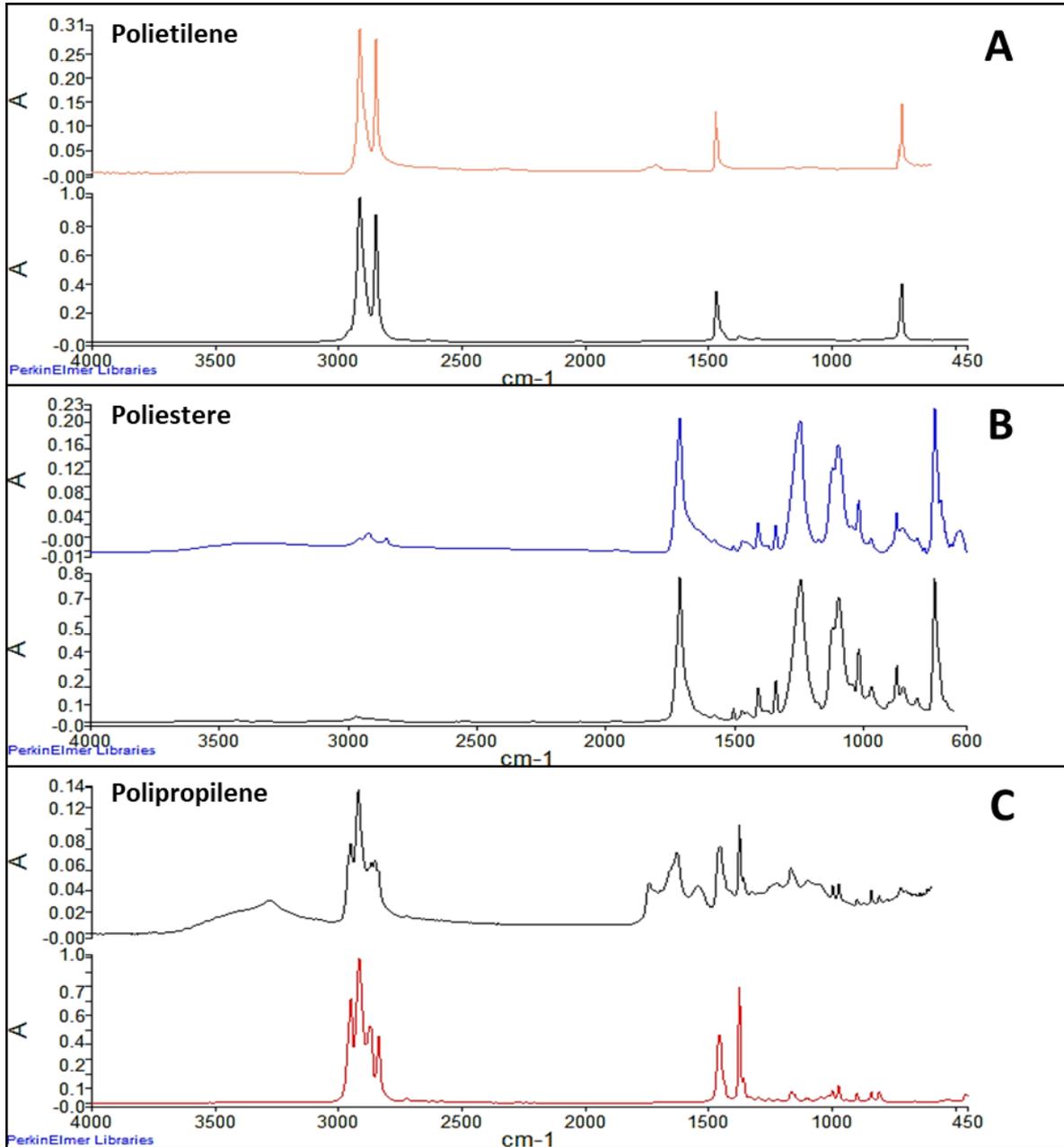


Figura 4.2: Alcuni esempi di spettri FT-IR del Polietilene (A), Poliестere (B) e Polipropilene (C), relativi a particelle presenti in alcuni organismi esaminati. La curva in alto rappresenta lo spettro effettivamente misurato, mentre la curva in basso identifica lo spettro di riferimento per ciascun polimero.

4.1 Risultati relativi ai diversi siti di campionamento

Considerando i singoli siti di campionamento è possibile notare come *South Grande-Terre* rappresenti il sito con maggiore frequenza di ingestione di MPs con 5 organismi positivi all'ingestione su 15 analizzati (33,33%) seguito da *Marie Galante* con 9 su 32 (28,12%); *Petit Bourg* 7 su 30 (23,33%); *Pointe à Pitre* 5 su 22 (22,27%) ed infine *Nord Grande-Terre* con 1 organismo positivo all'ingestione su 15 analizzati (6,66%) (Tabella 4.1).

Location	Nr. org. analizzati	Nr. org. MPs	% Pos.	Nr. MPs tot	Media/Ind.	Dev. St/Ind.
Nord Grande-Terre	15	1	6.66	1	1	0
South Grande-Terre	15	5	33.3	5	1	0
Pointe à Pitre	22	5	22.7	7	1.4	0.89
Petit Bourg	30	7	23.3	9	1.2	0.48
Marie Galante	32	9	28.1	11	1.2	0.66

Tabella 4.1: Dati generali sulle specie ittiche e sugli invertebrati analizzati: sito di campionamento, numero di organismi analizzati, numero di organismi contenenti MPs, percentuale degli individui contenenti MPs, numero plastiche totali estratte, taglia media delle MPs estratte, deviazione standard delle taglie.

Per quanto riguarda le forme, l'unica particella ritrovata negli organismi campionati nel sito *Nord Grande-Terre* era rappresentata da una linea. A *South Grande-Terre*, invece, il 40% delle MPs era costituito da *film* ed il 60% da linee.

Negli organismi campionati nel sito *Pointe à Pitre*, su un totale di 7 plastiche il 14,28% era costituito da frammenti, il 14,28% da *film* ed il 71,42% linee.

Dai campioni provenienti da *Petit Bourg*, su un totale di 9 MPs estratte, il 33,3% era costituito da frammenti, l'11,11% da *film* ed il 55,55% da linee. In ultimo, a *Marie Galante*, delle 11 plastiche estratte, il 45,45% era costituito da frammenti e il 54,54% da linee (Figura 4.3).

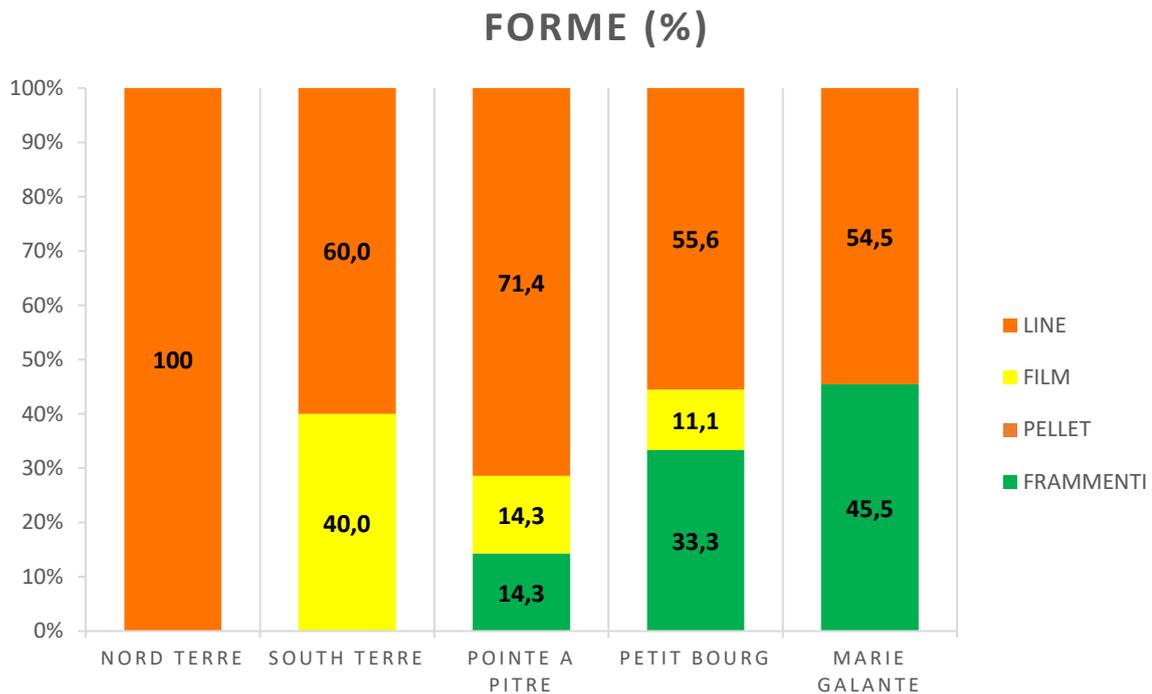


Figura 4.3: Forma delle MPs estratte dal totale degli organismi analizzati. I valori sono espressi in percentuale, relativi ai diversi siti di campionamento.

Considerando le dimensioni delle particelle isolate, si evidenzia come a *Nord Grande-Terre* l'unica particella riscontrata, aveva dimensioni comprese tra 5-1 mm, nel sito di campionamento *South Grande-Terre*, il 40% delle plastiche totali rientrava nella classe di taglia tra 5-1 mm, il 40% tra 0,5-0,1 mm, il 20% < 0,1 mm, a *Pointe à Pitre* il 42,85% delle particelle era compreso tra 5-1 mm, il 28,57% tra 1-0,5 mm, il 28,57% tra 0,5-0,1 mm), a *Petit Bourg*

il 44,4% delle particelle tra 5-1 mm il 22,22% tra 1-0,5 mm il 33,33% tra 0,5-0,1 mm ed infine a *Marie Galante* il 45,45% delle particelle è tra 5-1 mm il 18,18% tra 1-0,5 mm e il 36,36% tra 0,5-0,1 mm (Figura 4.4).

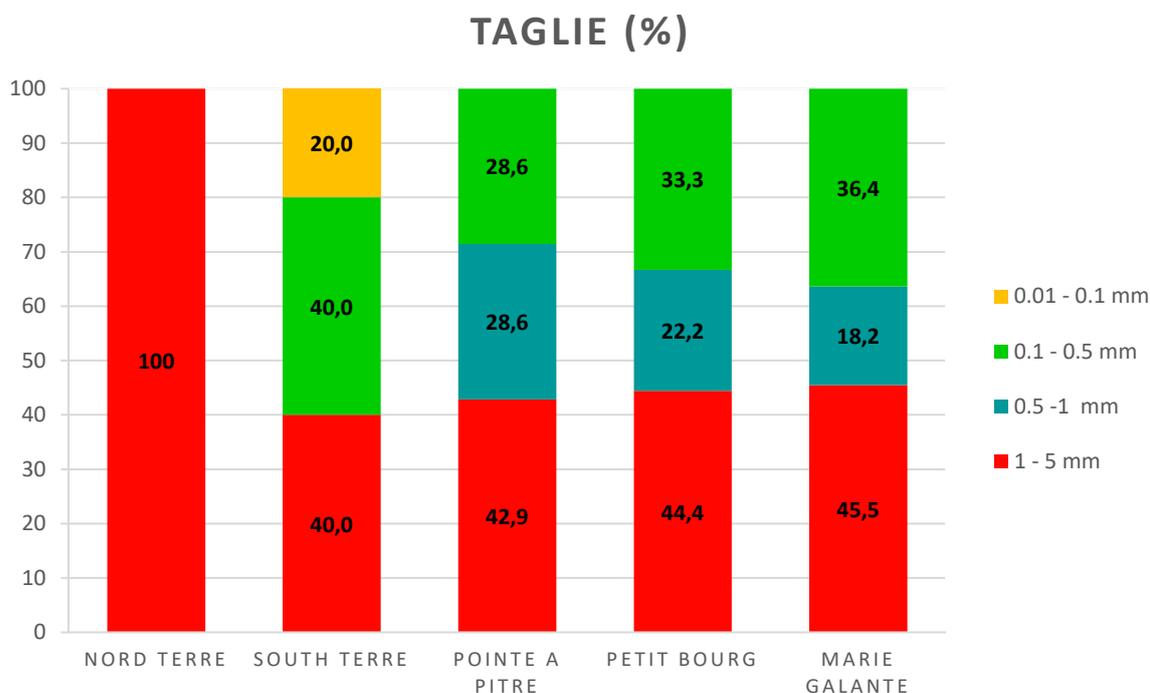


Figura 4.4: Taglie delle MPs estratte dal totale degli organismi analizzati. I valori sono espressi in percentuale, relativi ai diversi siti di campionamento.

Per quanto riguarda le tipologie, la caratterizzazione delle particelle ha evidenziato a *Nord Grande-Terre* il 100% di PEST, a *South Grande-Terre* il 60% di PEST, il 20% di PE, il 20% di PVA, a *Pointe à Pitre* il 57% di PEST, il 29% di PET, il 14% di gomma epossidica, a *Petit Bourg* il 44% di PEST, l'11% di PE, il 22,22% di PET, l'11% di NBR, l'11% di EVA e a *Marie Galante* il 64% di PEST, il 9% di PP, il 9% di gomma poliacrilica, il 9% di resina vinilica e il 9% di PA) (Figura 4.5).

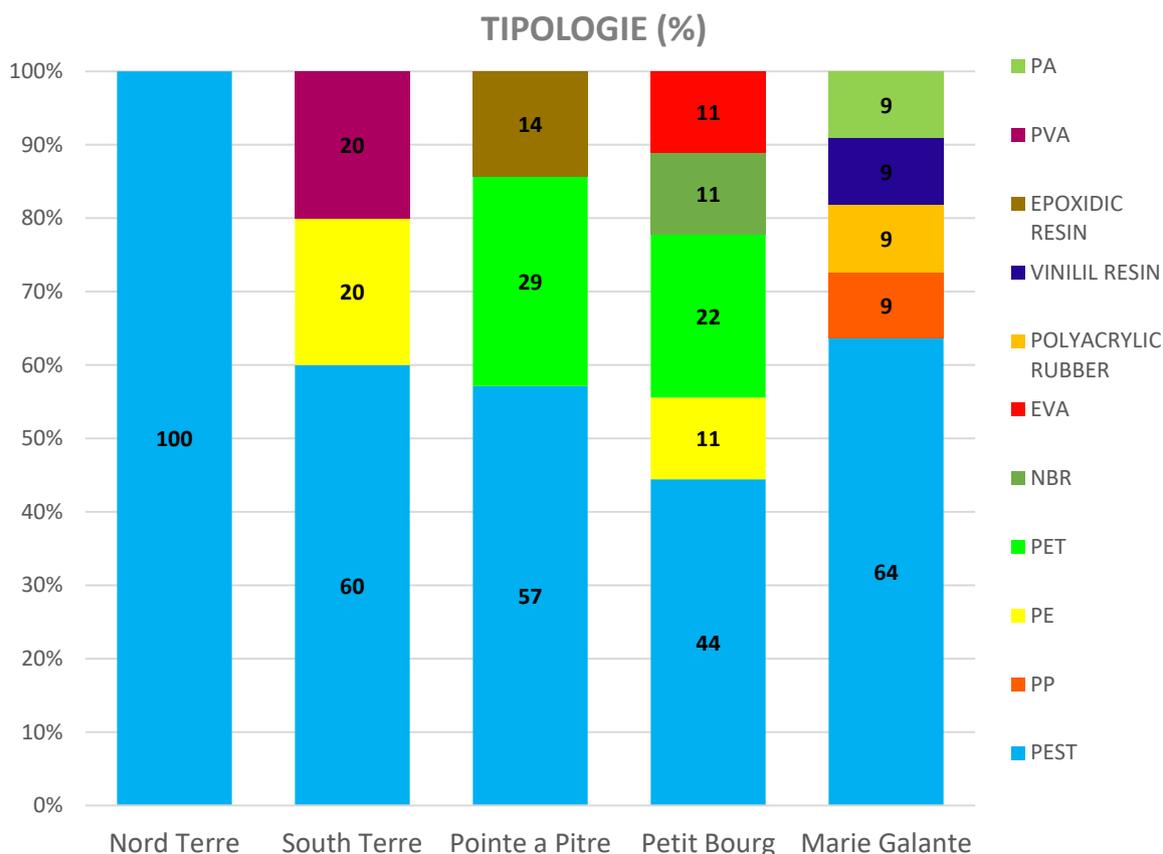


Figura 4.5: Tipologia delle MPs estratte dal totale degli organismi analizzati. I valori sono espressi in percentuale, relativi ai diversi siti di campionamento.

4.2 Risultati relativi alle diverse specie di pesci

Dei 66 pesci esaminati, in 20 individui (30,30%) è stata riscontrata la presenza di particelle di plastica nei loro tratti gastrointestinali, con un totale di 21 MPs.

In media, gli organismi con MPs contengono $1,05 \pm 0,06$ particelle (media \pm d.s.) (Tabella 4.2).

Specie	Nr. Org. analizzati	Nr. Individui con MPs	% pos	Nr. MPs tot.	Nr. MPs per individuo positivo (media \pm SD)
<i>Epinephelus guttatus</i>	3	0	0.00	0	0
<i>Pterois volitans</i>	3	0	0.00	0	0
<i>Cephalopholis fulva</i>	10	1	11.11	1	1
<i>Calamus bajonado</i>	5	1	20.00	1	1
<i>Haemulon plumierii</i>	17	7	41.18	7	1
<i>Haemulon chrysargyreum</i>	4	1	25.00	1	1
<i>Holocentrus adscensionis</i>	9	5	55.56	6	1.2 \pm 0.44
<i>Acanthurus coeruleus</i>	7	2	28.57	2	1
<i>Mulloidichthys martinicus</i>	3	1	33.33	1	1
<i>Sparisoma viride</i>	2	1	50.00	1	1
<i>Myripristis jacobus</i>	3	1	33.33	1	1

Tabella 4.2: Dati generali sulle specie ittiche: numero di organismi analizzati, numero di organismi contenenti MPs, percentuale degli individui contenenti MPs, numero plastiche totali estratte, numero di MPs per individuo (media \pm deviazione standard).

La specie che presentava la percentuale più alta di pesci con MPs era *Holocentrus adscensionis* (55,56%), seguita da *Sparisoma viride* (50%), *Haemulon plumierii* (41,18%), *Acanthurus coeruleus* (33,33%) mentre nessun individuo della specie *Epinephelus guttatus*, *Pterois volitans* è risultato positivo all'ingestione di MPs. Invece per quanto riguarda la specie *Cephalopholis fulva* solo un individuo sui 10 analizzati è risultato positivo all'ingestione di MPs (Figura 4.6).

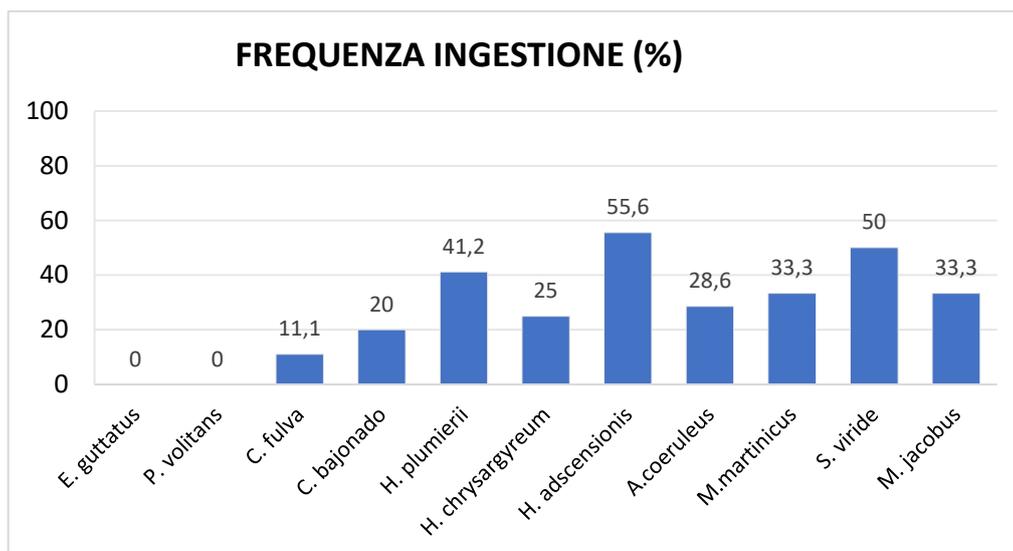


Figura 4.6: Frequenza di ingestione MPs nelle specie di pesci analizzate.

Tra gli individui che presentano plastiche, la quasi totalità 95% contiene 1 sola particella, mentre il restante 5% ne contiene 2.

Le particelle isolate dal tratto gastrointestinale dei pesci, sono rappresentate principalmente da linee (52,38%) frammenti (38,09%) seguite dai *film* (9,52%) (Figura 4.7 A).

Andando nel dettaglio vediamo come in *C. fulva*, *C. bajonado*, *A. coeruleus*, *M. martiniscus*, *M. jacobus* il 100% delle particelle estratte erano linee, mentre in *H. chrysargyreum* e *S. viridae* il 100% era rappresentato da frammenti. In *H. pulmieri* il 14,28 % era rappresentato da frammenti, il 28,57 % da *film* e il 57,14 da linee; in *H. adscensionis* il 75% delle particelle erano frammenti e il 25% linee (Figura 4.8 A).

Le particelle estratte rientravano per il 42,85% nella classe dimensionale compresa tra 0,01-0,1 mm, a seguire il 38,09% in quella tra 0,5-1 mm, il 14,28% in quella tra (0,1-0,5 mm) ed infine solo il 4,7% delle particelle estratte dal tratto gastrointestinale dei pesci rientra nella classe dimensionale compresa tra (1-5 mm) (Figura 4.7 B).

In particolare in *C. fulva*, *C. bajonado*, *M. martinicus* e *M. jacobus* il 100% delle particelle di plastica è risultato rientrare nella classe dimensionale compresa tra 0,01-0,1 mm; *H. chrysargyreum* e *S. viride* ha presentato il 100% di particelle con dimensione tra 0,5-1 mm; in *A. coeruleus* il 50% ricadeva nella classe dimensionale di dimensioni inferiori 0,01-0,1 mm, mentre il restante 50% ricadeva in quella compresa tra 0,5-1 mm; in *H. plumierii* la classe dimensionale più rappresentata è stata quella tra 0,01-0,1 mm (85,71%), seguita dalla classe 0,5-1 mm (28,57%) ed infine le classi 0,1-0,5 e 1-5 mm con stessa percentuale (4,28)%; in *H. adscensionis* il 50% ricadeva nella classe dimensionale di dimensioni maggiori 0,5-1 mm, mentre il 33,3% in quella compresa tra 0,1-0,5 mm ed il restante 16,6% nella classe dimensionale tra 0,01-0,1 mm (Figura 4.8 B).

Per quanto riguarda le tipologie, il 57,14% dei pesci analizzati ha ingerito particelle costituite da PEST, a seguire PE nel 9,52% dei pesci analizzati, infine tutti con la stessa percentuale del 4,76% sono stati caratterizzati i seguenti

polimeri (PP - NBR - EVA - Gomma Poliacrilica - Resina Vinilica - Resina Epossidica - PVA - PA) (Figura 4.7 C).

C. fulva, *M. martinicus*, *H. plumieri* e *M. jacobus* presentano esclusivamente polimeri di PEST (100%); in *C. bajonado* l'unica tipologia riscontrata è il PVA mentre in *H. chrysargyreum* era presente esclusivamente EVA (100%).

In *A. coeruleus* il 50% di polimeri era costituito da PEST, il 50% da gomma Poliacrilica; in *S. viride* il 100% era resina vinilica mentre in *H. adscensionis* la tipologia di polimero dominante risultava essere il PEST (33,3%) seguita dal PP (16,6%), PE (16,6%), NBR (16,6%). Infine *H. pulmierii* presentava come tipologia dominante il PEST (85,71%) seguito da PE (14,28%) (Figura 4.8 C).

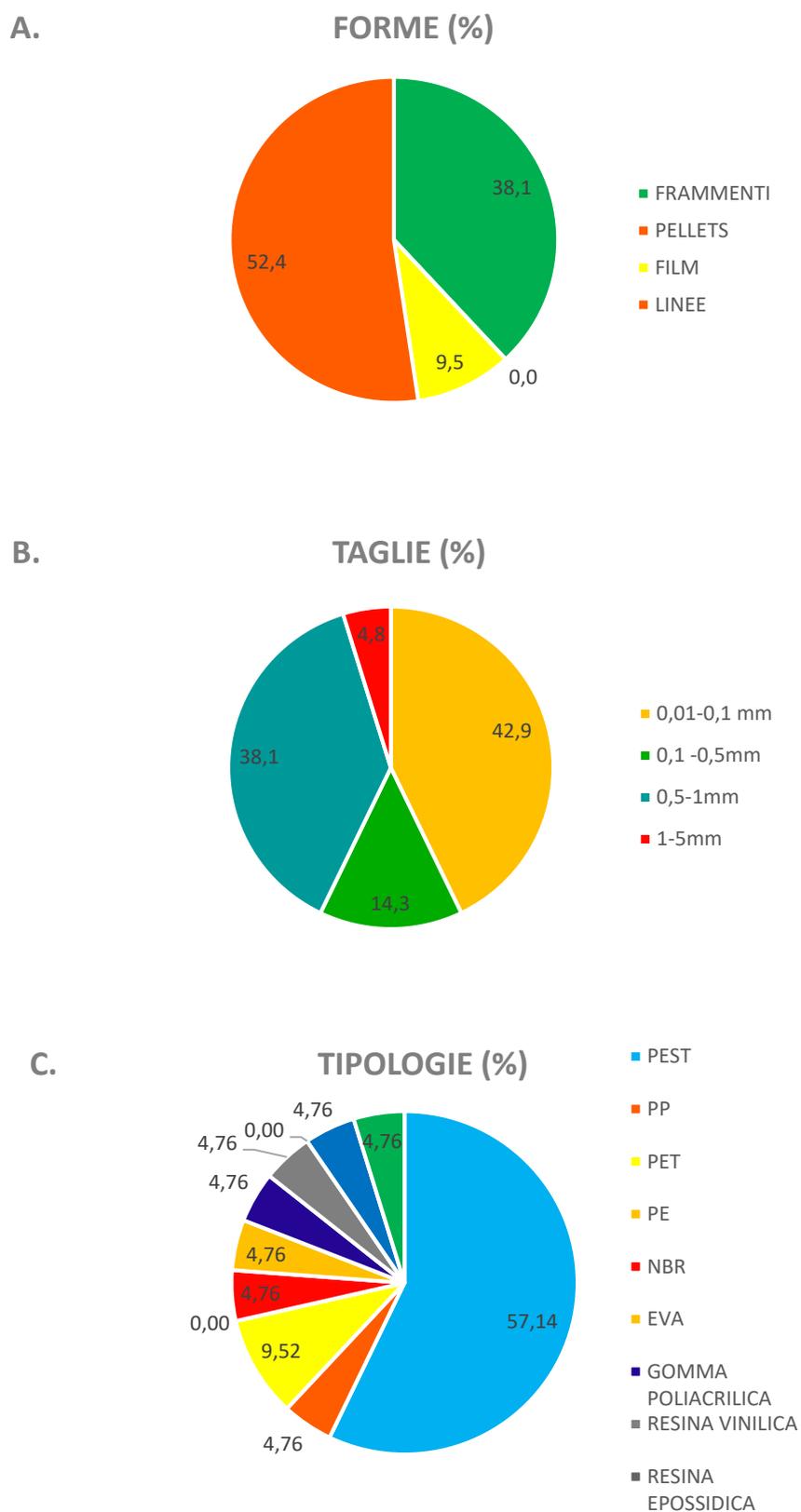


Figura 4.7: Caratteristiche delle MPs estratte dalle specie di pesci analizzati. Forma (A); Taglia (B); Tipologia (C). Valori espressi in percentuale

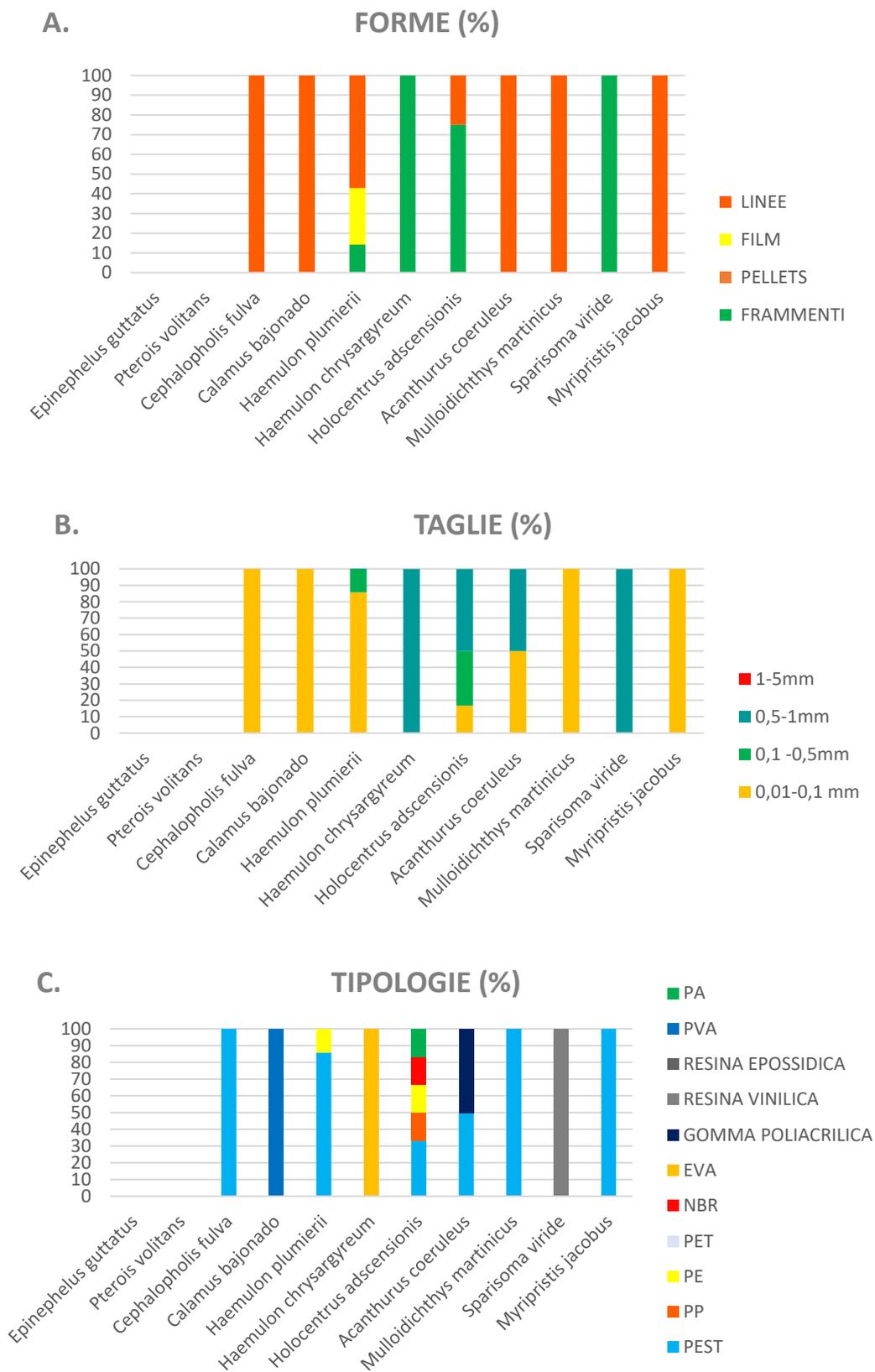


Figura 4.8: Forme (A), Taglie (B), Tipologie (C) delle MPs estratte dalle specie di pesci analizzati. I valori sono espressi in percentuale.

4.3 Risultati relativi alle specie di invertebrati

Dei 48 organismi esaminati, in 9 individui (18,75%) è stata riscontrata la presenza di particelle di plastica, con un totale di 12 MPs. In media, gli organismi con MPs contenevano $1,3 \pm 0,57$ particelle per individuo (media \pm d.s.) (Tabella 4.3).

Specie	Nr. Org. analizzati	Nr. Individui con MPs	% pos	Nr. MPs tot.	Nr. MPs per individuo positivo (media \pm SD)
<i>Sabella sp.</i>	15	2	13.33	4	1.5 ± 0.70
<i>Ostrea sp.</i>	17	4	23.53	5	1.2 ± 0.44
<i>Lithopoma tectum</i>	9	3	33.33	3	0
<i>Acanthopleura granulata</i>	7	0	0.00	0	0

Tabella 4.3: Dati generali sulle specie di invertebrati: numero di organismi analizzati, numero di organismi contenenti MPs, percentuale degli individui contenenti MPs, numero plastiche totali estratte, numero di MPs per individuo (media \pm deviazione standard).

La percentuale più alta di invertebrati che contengono MPs è stata rilevata in *Lithopoma tectum* (33,33%), seguita da *Ostrea sp.* (23,53%), *Sabella sp.* (33,33%); nessun individuo della specie *Acanthopleura granulata* è risultato positivo all'ingestione di MPs.

Le particelle isolate dal tessuto degli invertebrati, sono rappresentate principalmente da linee (66,7%), *film* (25%) seguite dai frammenti (8,3%) (Figura 4.9 A).

Andando nel dettaglio in *Sabella sp.* troviamo un 50% di linee, 25% di frammenti e 25% di *film*. In *Ostrea sp.* troviamo un 75% di linee ed il restante

25% è rappresentato da *film*. Al contrario *Lithopoma tectum* presenta un 100% di linee (Figura 4.10 A).

Le particelle estratte rientravano per il 50% nella classe dimensionale compresa tra 1-5 mm, il 25% in quella tra 0,5-1 mm e il restante 25% tra 0,1-0,5 mm (Figura 4.9 B).

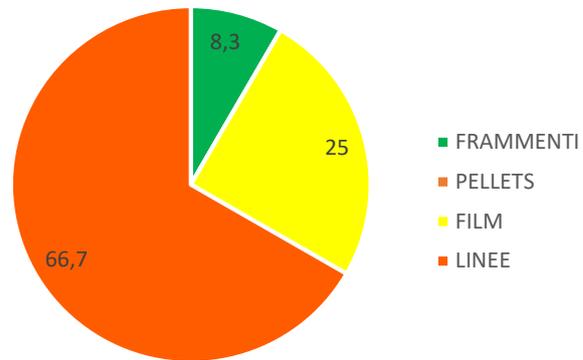
In particolare in *Sabella sp.* il 50% delle particelle di plastica estratte è risultato rientrare nella classe dimensionale che va da 1-5 mm, in *Ostrea sp* la classe dimensionale più rappresentata (80%) era quella compresa tra 1-5 mm e infine in *Lithopoma tectum*, 3 sono state le classi dimensionali rappresentate, (1-5 mm; 1-0,5 mm; 0,5-0,1 mm) tutte con stessa percentuale del 33,33% (Figura 4.10 B).

Per quanto riguarda le tipologie il 58,3% dei pesci analizzati ha ingerito particelle costituite da PEST, a seguire PET nel 33,33% dei pesci analizzati, infine solo l'8,3% ha ingerito resina epossidica (Figura 4.9 C).

Andando più nello specifico: *Sabella sp.* presenta il 50% di polimeri di PEST e il 50% di PET; in *Ostrea sp.* la tipologia di polimero dominante è il PEST (60%) seguito dal PET (20%) e dalla Resina Epossidica (20%); infine *Lithopoma tectum* presenta come tipologia dominante il PEST (75%) seguito dal PET (25%) (Figura 4.10 C).

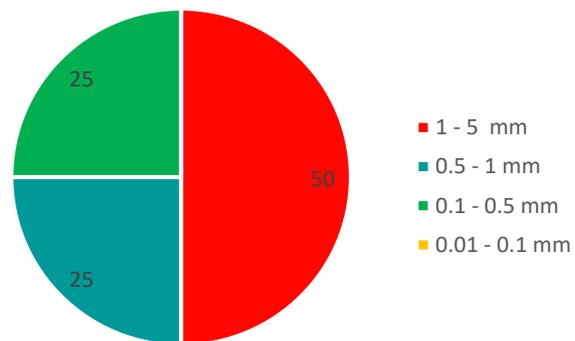
A.

FORME (%)



B.

TAGLIE (%)



C.

TIPOLOGIE (%)

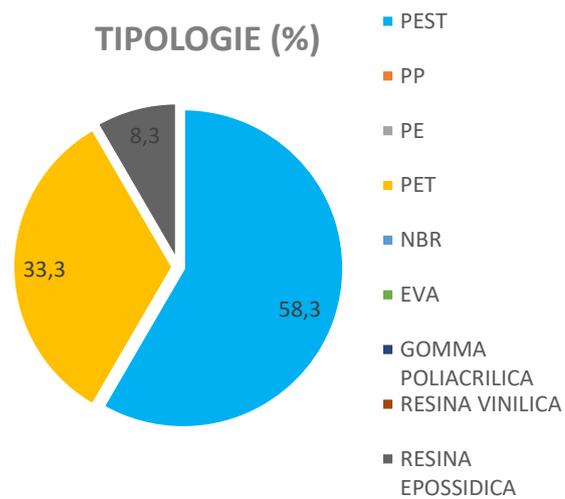


Figura 4.9: Caratteristiche delle MPs estratte dalle specie di invertebrati analizzati. Forma (A); Taglia (B); Tipologia (C). Valori espressi in percentuale.

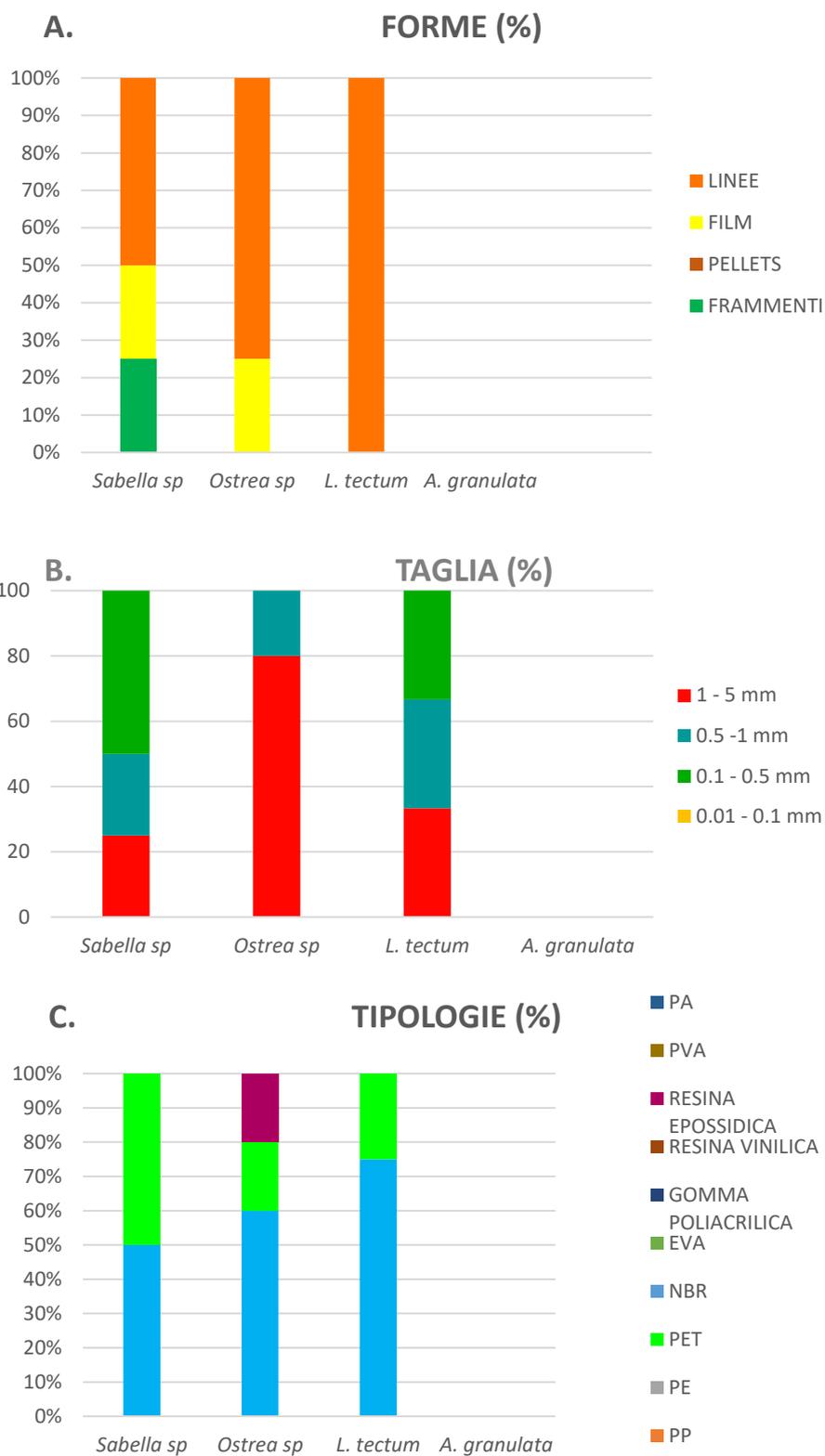


Figura 4.10: Forme (A), Taglie (B), Tipologie (C) delle MPs estratte dalle specie di pesci analizzati. I valori sono espressi in percentuale.

4.4 Risultati relativi all'estrazione delle fibre

Per quanto riguarda i risultati sulla presenza di MFs nei campioni prelevati dall'isola di *Guadeloupe*, i risultati hanno mostrato come dai 114 organismi analizzati, 61 siano risultati positivi all'ingestione di MFs, con una percentuale del 53,50%. In media, gli organismi positivi alla presenza di MFs contenevano $5,9 \pm 6,83$ particelle per individuo (media \pm deviazione *standard*). Il numero iniziale di MFs estratte era pari a 712, che sottratte dei corrispettivi campioni di bianco si è ridotto a 353 particelle (Tabella 4.4).

Sito	Specie	Nr. Org. Analizzati	Nr. Org. Positivi all'ingestione di MFs	Nr. MFs Totali	Nr. MFs per individuo positivo (media \pm SD)
Nord Grande-Terre	<i>Epinephelus guttatus</i>	3	3	11	3.67 ± 1.5
	<i>Pterois volitans</i>	3	1	7	7.00
	<i>Cephalopholis fulva</i>	9	6	35	5.83 ± 5.5
South Grande-Terre	<i>Calamus bajonado</i>	5	1	2	2.00
	<i>Haemulon plumierii</i>	10	6	33	5.5 ± 7.9
Pointe à Pitre	<i>Sabella sp.</i>	15	3	24	8 ± 3.4
	<i>Ostrea sp.</i>	7	2	19	9.5 ± 12
Petit Bourg	<i>Ostrea sp.</i>	10	1	5	5.00
	<i>Haemulon chrysargyreum</i>	4	4	53	13.25 ± 8.2
	<i>Holocentrus adscensionis</i>	3	3	8	2.67 ± 2
	<i>Acanthurus coeruleus</i>	4	0	0	0.00
	<i>Lithopoma tectum</i>	9	6	19	3.17 ± 1.4
Marie Galante	<i>Acanthopleura granulata</i>	7	6	16	2.67 ± 1.6
	<i>Acanthurus coeruleus</i>	3	3	3	3.00
	<i>Mulloidichthys martinicus</i>	3	1	1	1.00
	<i>Cephalopholis fulva</i>	1	0	0	0.00
	<i>Sparisoma viride</i>	2	1	1	1.00
	<i>Holocentrus adscensionis</i>	6	6	93	16.5 ± 11.7
	<i>Haemulon plumierii</i>	7	5	20	4 ± 1.8
	<i>Myripristis jacobus</i>	3	3	3	1.00

Tabella 4.4: Dati generali sulle specie ittiche: numero di organismi analizzati, numero di organismi contenenti MFs, percentuale degli individui contenenti MFs, numero fibre totali estratte, numero di MFs per individuo (media \pm deviazione standard).

Il sito di *Marie Galante* è quello con maggiore frequenza di ingestione di MFs con 25 organismi positivi all'ingestione su 32 analizzati (78,13%) seguito da *Nord Grande-Terre* con 10 organismi su 15 (66,67%), *Petit Bourg* con 14

organismi su 30 (46,67%), *South Grande-Terre* con 7 organismi su 15 (46,67%) ed infine *Pointe à Pitre* con le percentuali minori di ingestione, 5 organismi positivi all'ingestione su 22 analizzati (22,73%) (Figura 4.11).

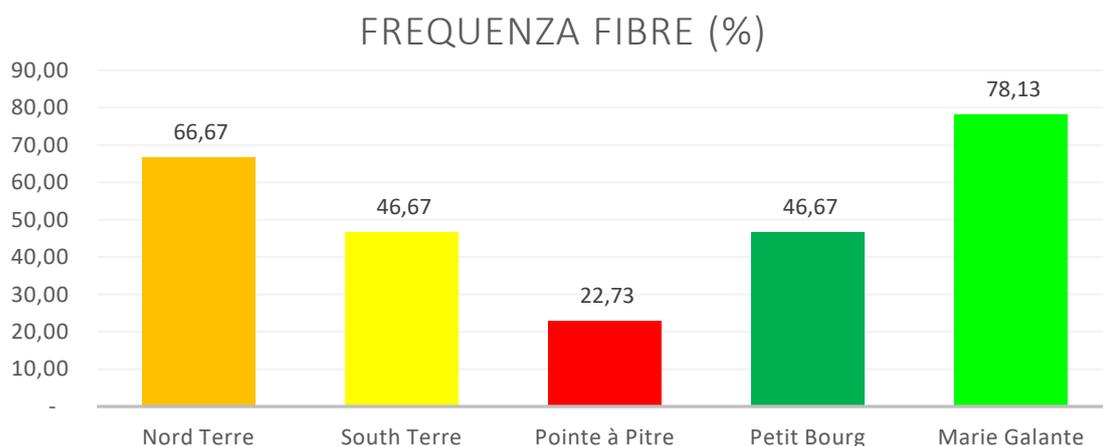


Figura 4.11: Frequenza ingestione MFs dalla totalità degli organismi analizzati, suddivisi per singolo sito di campionamento. Valori espressi in percentuale.

Sito	Nr Org. Analizzati	Nr. Org. Positivi all'ingestione di MFs	Nr. MFs Totali	% Org. Pos.	Nr. MFs per individuo positivo (Media \pm SD)
Nord Grande-Terre	15	10	53	66.67	5.3 \pm 4.37
South Grande-Terre	15	7	35	46.67	5 \pm 7.37
Pointe à Pitre	22	5	43	22.73	8.6 \pm 6.54
Petit Bourg	30	14	85	46.67	6.07 \pm 6.31
Marie Galante	32	25	137	78.13	5.9 \pm 8.2

Tabella 4.5: Dati generali sugli organismi analizzati suddivisi per sito di campionamento: numero di organismi analizzati, numero di organismi contenenti MFs, numero fibre totali estratte, percentuale degli individui positivi all'ingestione di MFs, numero di MFs per individuo (media \pm deviazione standard).

Negli organismi provenienti dal sito di campionamento di *Nord Grande-Terre* è stata registrata in media l'ingestione di $5,3 \pm 4,37$ MFs per organismo (Media \pm SD); valori simili sono stati riscontrati nel sito di campionamento *South Grande-Terre* con l'ingestione di $5 \pm 7,37$ particelle per organismo.

Valori più elevati sono stati riscontrati negli organismi provenienti dalle acque antistanti l'isola di *Marie Galante* $5,9 \pm 8,2$ particelle per organismo positivo all'ingestione di MFs. A seguire gli organismi campionati a *Petit Bourg* con una media di $6 \pm 6,31$ particelle ingerite ed infine $8,6 \pm 6,54$ per gli organismi campionati nella marina di *Pointe à Pitre*.

Entrando in merito all'analisi dei singoli organismi, distinti per specie, la frequenza più alta nei pesci che contenevano MFs è stata rilevata in *Holocentrus adscensionis*, *H. chrysargyreum*, *E. guttatus*, *M. jacobus* dove la totalità degli organismi analizzati presentava almeno una particella nei propri tratti gastro-intestinali (100%) rispettivamente la media di MFs ingerite per individuo corrispondeva a $12,22 \pm 11,33$ per *H. adscensionis* e a seguire *H. chrysargyreum* $13,25 \pm 8,2$, *E. guttatus* $3,67 \pm 1,5$, *M. jacobus* con una media di 1 particella per individuo (Tabella 4.6).

Percentuali più basse sono state riscontrate in *H. pulmierii* con un 64,7% di organismi positivi all'ingestione di particelle ed una media di $4,82 \pm 5,7$ per individuo, seguite da *C. fulva* con il 60% di positività ed una media di $5,83 \pm 5,86$; *S. viridae* presentava un 50% di organismi positivi all'ingestione di MFs con una media di 1 particella per individuo; *A. coeruleus* il 42,9% di organismi positivi con una media di 3 particelle per individuo; *M. martiniscus* il 33,3% di organismi positivi con una media di 1 particella per individuo; *P. volitans* il

33,3% di organismi positivi con una media di 7 particelle per individuo, ed infine *C. bajonado* il 20% di positività all'ingestione di MFs con una media di 2 particelle per individuo (Figura 4.12).

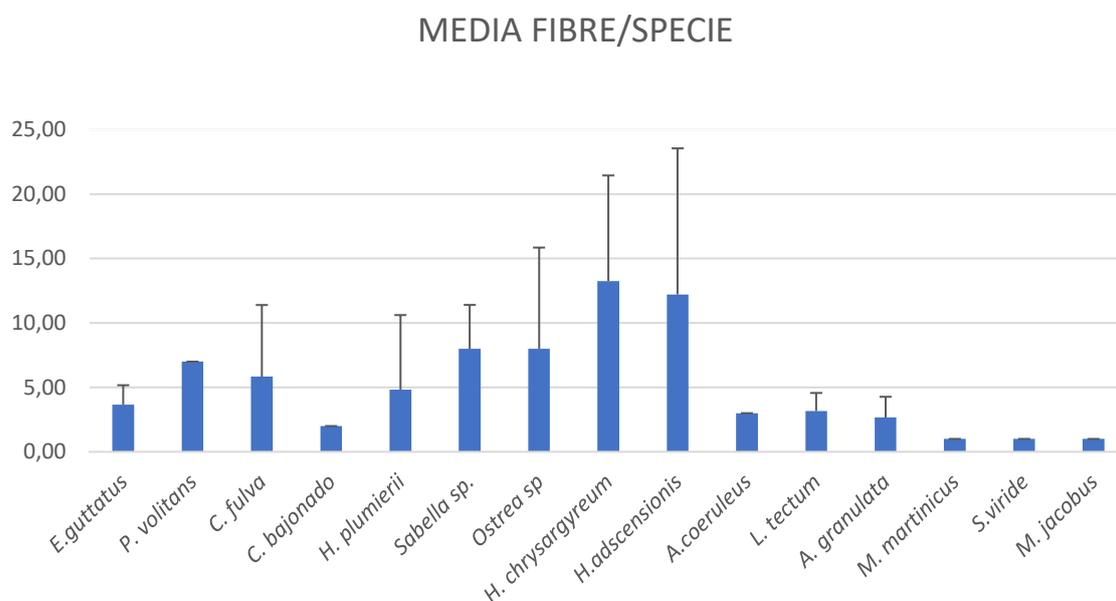


Figura 4.12: Istogramma rappresentativo del numero medio di MFs ingerite per singola specie. (Media \pm SD)

Specie	Nr Org. Analizzati	Nr. Org. Positivi all'ingestione di MFs	Nr. MFs Totali	Nr. MFs per individuo positivo (Media \pm SD)
<i>Epinephelus guttatus</i>	3	3	11	3.67 \pm 1.5
<i>Pterois volitans</i>	3	1	7	7.00
<i>Cephalopholis fulva</i>	10	6	35	5.83 \pm 5.56
<i>Calamus bajonado</i>	5	1	2	2.00
<i>Haemulon plumierii</i>	17	11	53	4.82 \pm 5.7
<i>Sabella sp.</i>	15	3	24	8 \pm 3.4
<i>Ostrea sp.</i>	17	3	24	8 \pm 7.8
<i>Haemulon chrysargyreum</i>	4	4	53	13.25 \pm 8.2
<i>Holocentrus adscensionis</i>	9	9	101	12.22 \pm 11.33
<i>Acanthurus coeruleus</i>	7	3	3	3.00
<i>Lithopoma tectum</i>	9	6	19	3.17 \pm 1.4
<i>Acanthopleura granulata</i>	7	6	16	2.67 \pm 1.6
<i>Mulloidichthys martinicus</i>	3	1	1	1.00
<i>Sparisoma viride</i>	2	1	1	1.00
<i>Myripristis jacobus</i>	3	3	3	1.00

Tabella 4.6: Dati generali sugli organismi analizzati suddivisi per singola specie: numero di organismi analizzati, numero di organismi contenenti MFs, numero fibre totali estratte, numero di MFs per individuo (media \pm deviazione standard).

Andando a valutare gli invertebrati analizzati vediamo come la percentuale più alta di ingestione di fibre sia stata riscontrata in *A. granulata* con l'85,7% di positività all'ingestione ed una media di MFs per individuo pari a $2,76 \pm 1,6$, seguita *L. tectum* con un 66,7% ed una media di $3,17 \pm 1,4$ MFs per individuo, *Sabella sp.* con un 20% ed una media di $8 \pm 3,4$ MFs ingerite per individuo ed infine *Ostrea sp.* con un 17,6% di positività all'ingestione di MFs ed una media di $8 \pm 7,8$ particelle per individuo (Tabella 4.6).

Per quanto riguarda le tipologie polimeriche delle MFs estratte, l'analisi FTIR, effettuata su un sottocampione di 100 MFs, ha mostrato che il 90% delle particelle è costituito da materiali naturali come cotone, lana e cellulosa e solo il 10% era costituito da poliestere (PEST) (Figura 4.13).

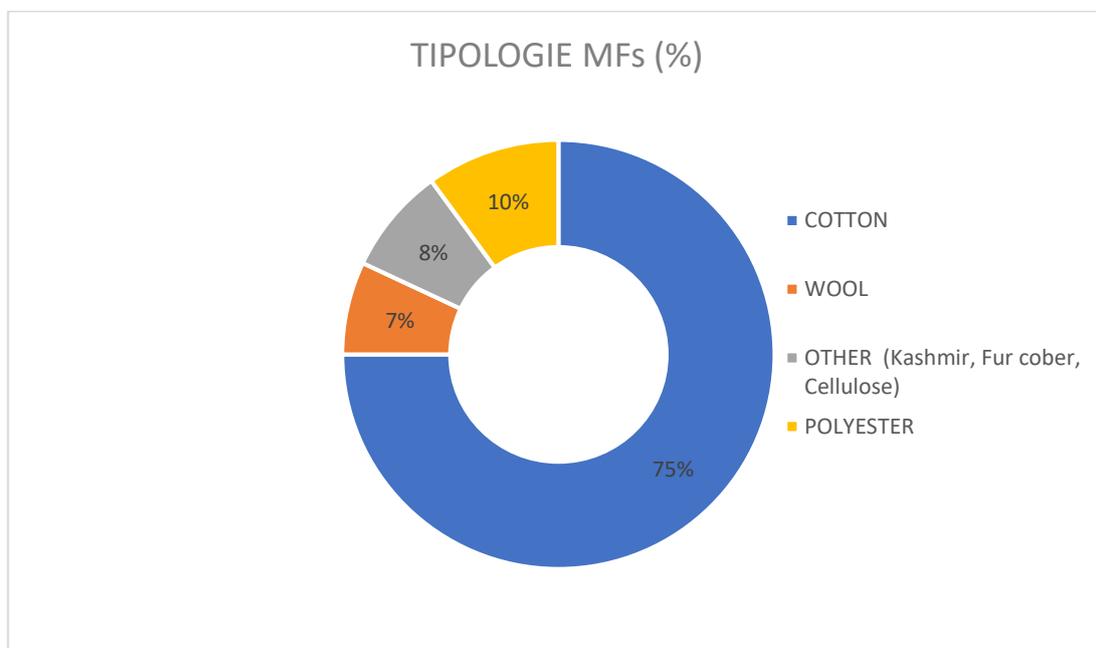


Figura 4.13: Tipologia delle MFs estratte (sottocampione di 100 particelle). I valori sono espressi in percentuale, relativi ai diversi siti di campionamento.

5. DISCUSSIONI

Il presente lavoro di tesi si propone di colmare i *gap* conoscitivi sulla distribuzione delle MPs in specie marine dell'area caraibica associate alla barriera corallina, di cui si hanno poche informazioni, ed in particolare sull'isola di *Guadeloupe* fornendo per la prima volta anche indicazioni sulla presenza di MFs.

I risultati complessivi hanno evidenziato la presenza di particelle di plastica in quasi tutte le specie analizzate (12 su 15) e nel 24% dei 114 organismi analizzati. In totale sono state estratte 33 MPs con una media di $1,22 \pm 0,57$ particelle per individuo (media \pm deviazione *standard*). Tra gli individui che presentavano plastiche, la maggior parte (85,2%) conteneva una sola particella, il 7,4% due particelle ed il 7,4% tre particelle. L'ingestione di MPs è un fenomeno diffuso e ben documentato, ma il numero medio di particelle ingerite (in genere 1 o 2) non offre alcuna relazione significativa con valori biometrici, aree geografiche o caratteristiche ecologiche della specie. Al contrario, la frequenza di ingestione, che va dal 13 al 35% degli organismi contenenti MPs, è apparso un indice più affidabile per evidenziare tali differenze (Avio et al., 2020).

Confrontando i risultati ottenuti, con le frequenze di ingestione di MPs, in precedenti studi svolti nel bacino mediterraneo è possibile notare come i dati siano simili a quelli ottenuti dagli studi condotti da Avio et al., (2020), dove l'analisi di organismi nel bacino Adriatico mostrava una frequenza di ingestione pari al 25,7%, paragonabile a quella ottenuta dal seguente lavoro di analisi di organismi campionati a *Guadeloupe*. Allo stesso tempo esiste una certa variabilità nelle frequenze di ingestione osservate in altri studi. Per esempio, studi condotti dall'istituto spagnolo di oceanografia (IEO), lungo le coste spagnole, mostrano una frequenza di ingestione pari al 17% (Bellas et al., 2016). Ulteriori ricerche condotte nel bacino Adriatico e nel Canale della Manica mostrano rispettivamente un 36% ed un 28% di frequenza d'ingestione di MPs (Lusher et al., 2013; Avio et al., 2015). Frequenze di ingestione molto più alte sono state rilevate nelle acque urbane intorno a Tokyo dove il 77% dei campioni analizzati presentava MPs, dati che potrebbero essere spiegati a causa della stretta vicinanza con la costa e gli scarichi industriali (Tanaka e Takada, 2016). Organismi analizzati nel *Nord Pacific Subtropical Gyre*, un'area che presenta i più alti livelli di accumulo di MPs (300.000 elementi per km²-Maximenko et al., 2012), presentavano frequenze di ingestione pari al 35% (Boerger et al., 2010). Ulteriori campioni provenienti dalla zona portuale di

Sidney hanno mostrato un 43% di positività all'ingestione di MPs (Halstead et al., 2018)

Questa forte variabilità riscontrata da diversi gruppi di ricerca in organismi campionati in differenti aree di indagine, è il risultato dell'interazione di molteplici fattori, come le caratteristiche idrodinamiche, la densità delle particelle, la vicinanza a zone di accumulo come i *gyre* oceanici, il grado di pressione antropica costiera, le diverse strategie di alimentazione degli organismi, la loro vicinanza alle aree urbane, nonché le diverse tecniche di campionamento ed estrazione utilizzate. Sono stati registrati infatti valori di accumulo maggiori, soprattutto in zone portuali, vicino a scarichi urbani ed industriali e alla foce dei fiumi dove in genere si osserva una quantità di MPs maggiore sia nell'acqua che nel sedimento, dopo fenomeni di precipitazione (Lima et al., 2014). Inoltre diversi studi hanno evidenziato la presenza di elevate quantità di rifiuti plastici a livello delle acque costiere rispetto alle acque a largo; ulteriori studi confermano come la concentrazione di MPs sia maggiore nei sedimenti vicino alla costa piuttosto che in mare aperto (Xu et al., 2018), suggerendo che la distribuzione delle MPs sia influenzata direttamente dalla distanza con la costa e da fattori di influenza antropica (Shan et al., 2018). Numerose le conferme che vedono nelle attività umane terrestri la principale causa di immissioni di plastica nell'ambiente marino (Barnes et al., 2009;

Browne et al., 2010 e 2011, Collignon et al., 2012; Dubaish e Liebezeit, 2013; Desforges et al., 2014). Una maggiore disponibilità di materie plastiche spiega le motivazioni secondo le quali siano state trovate percentuali di ingestione elevate in specie di pesci che vivono adiacenti alla costa, soprattutto se si tratta di aree fortemente urbanizzate, caratterizzate da un'intensa attività antropica (Browne et al., 2010). In tal senso, obiettivo ultimo dovrebbe essere una maggiore standardizzazione delle tecniche di campionamento, estrazione ed analisi di MPs e MFs.

In termini di forma delle particelle, le MPs rilevate risultano costituite per il 60,60% da linee, per il 27,27% da frammenti e per il 12,12% da *film*, al contrario non è stata riscontrata nessuna particella a forma di *pellet*; valori molto distanti da quanto riportato nelle analisi svolte in Mediterraneo e in particolare nel bacino Adriatico in cui le forme più frequentemente rilevate sono state i frammenti con una percentuale del 60% e le linee con una percentuale del 20% (Avio et al., 2015);

La classe di taglia più rappresentativa, rilevata all'interno degli organismi è quella che va da 1-5 mm (45,45%), seguita dalla classe 0,1-0,5 mm (33,33%) e 0,5-1 mm (18,18%) e 0,01-0,1 mm (3,03%). Questi risultati differiscono da quelli ottenuti in specie Mediterranee, dove è stata misurata una frequenza superiore all'80% di MPs con taglie inferiori ai 0,5 mm (Avio et al., 2020).

Tale difformità è spiegabile considerando la forma delle particelle estratte; è noto infatti come i frammenti - tipologia maggiormente riscontrata in Adriatico - rientrino nelle classi di taglia inferiori, più piccole mentre nei i campioni analizzati a *Guadeloupe*, la forma più presente era rappresentata dalle linee, di cui viene misurata la dimensione maggiore, rientrando spesso nella classe di taglia dimensionale più grande. Nonostante le dimensioni maggiori delle MPs estratte in questo lavoro di tesi, considerando che gli organismi solitamente ingeriscano particelle con dimensioni inferiori ai 100 μm (Wesch et al., 2016), dobbiamo considerare che le linee, seppur lunghe, hanno mediamente uno spessore di 20 μm , taglia che rientra nel *range* dimensionale ideale per l'*uptake* di nutrienti da parte degli organismi marini.

L'analisi delle MPs tramite $\mu\text{FT-IR}$ ha rivelato che le tre tipologie di polimeri più comunemente ingerite sono rappresentate da: poliestere (PEST; 57,57%), polietilentereftalato (PET; 12,12%) e polietilene (PE; 6,06%) e in misura minore, una serie di polimeri rappresentati con una percentuale inferiore al 3,5%. Questi risultati, se confrontati con quelli di specie adriatiche mostrano una chiara differenza. Negli organismi Mediterranei il polimero maggiormente ingerito risultava essere il polietilene, seguito dal polipropilene e polistirene mentre la frequenza di ingestione del poliestere (PEST) presentava livelli di ingestione inferiori. È noto come nell'area caraibica in particolare attorno alle

isole dell'arcipelago delle Antille sia molto diffusa una pesca tipo artigianale; per di più molti attrezzi da pesca come reti, lenze e nasse sono prodotti interamente o parzialmente in poliestere (PEST), così da giustificare l'elevata presenza di particelle di plastica sotto forma di linee (Raj et al., 2015). Inoltre, le indicazioni disponibili mostrano come siano quasi totalmente assenti impianti di trattamento delle acque reflue nell'area circostante *Guadeloupe* e, laddove presenti, l'inefficienza del trattenimento e successiva gestione di particelle inferiori ai 5 mm (World Bank, 2018). Date queste premesse è possibile ipotizzare come parte delle linee riscontrate nei campioni analizzati, possano derivare dall'industria tessile, rilasciate in mare in seguito ai cicli di lavaggio domestico o industriale; gli scarichi, sprovvisti di appositi sistemi di filtraggio, fanno sì che particelle di plastica, derivate dal danneggiamento e l'usura dei materiali tessili, finiscano direttamente in mare, dove a causa delle loro piccole dimensioni vengono ingerite da diversi organismi marini.

Importanti e di notevole rilevanza scientifica, le analisi con strumenti di caratterizzazione chimica, come l'FT-IR, che consentono di discriminare tra particelle di natura organica o sintetica. Oltre a confermare l'effettiva presenza di particelle di MPs, l'analisi al FT-IR permette di determinare la composizione chimica della particella in questione, in modo tale da risalire all'origine polimerica della particella estratta, così da poterne ipotizzare l'eventuale

origine. Ciò a conferma della necessità di incrementare gli studi sulle MPs, non solo focalizzando l'indagine sulla presenza di quest'ultime, ma anche sulla caratterizzazione delle particelle estratte, anche considerando che polimeri diversi possono indurre effetti diversi e hanno comportamento biologico diverso.

Per quanto riguarda i risultati ottenuti suddivisi rispetto al sito di campionamento è possibile osservare differenze in relazione alla vicinanza dei siti in questione con aree fortemente urbanizzate piuttosto che geograficamente esposte a correnti oceanografiche. Frequenze di ingestione pari al 23,3% sono state riscontrate a *Petit-Bourg*, comune francese di 24.211 abitanti e nell'area portuale di *Pointe à Pitre* (22,7%); è noto infatti come oltre il 60% della popolazione sia localizzata in queste due aree (<https://ugeo.urbistat.com/>), maggiormente urbanizzate rispetto all'area di studio *Nord Grande-Terre* dove è stata registrata una percentuale di ingestione di appena un 6,6 %.

Come precedentemente discusso, non solo l'influenza e la vicinanza con centri urbani determina la presenza di elevati livelli di concentrazione di MPs, ma anche la vicinanza con zone di accumulo di MPs come quelle dei *gyre* oceanici e la presenza di correnti che determinano un maggior accumulo di particelle. Infatti percentuali maggiori di ingestione sono state registrate nella zona di *South Grande-Terre* (33,33%) e nella vicina isola di *Marie Galante*

(28%); queste due aree a causa della loro localizzazione geografica sono maggiormente esposte al *Nord Atlantic Subtropical gyre* e più nel dettaglio alla Corrente Nord Equatoriale (Figura 5.1), una corrente oceanica calda che scorre da est a ovest compresa tra la latitudine 10°N e 20°N nei bacini dell'Oceano Atlantico e Pacifico. È possibile quindi ipotizzare che gli organismi presenti in quelle aree siano maggiormente esposti alla presenza di MPs piuttosto che ad organismi che vivono in zone più riparate dell'isola.

A causa delle correnti oceaniche le MPs vengono accumulate in determinate zone, come ad esempio nel *North Atlantic Subtropical gyre* dove sono stati riscontrati livelli di MPs pari a 100,000 particelle/km² (Eriksen et al., 2014; Law et al., 2010). Il *gyre* in questione è situato vicino alla regione Caraibica, dove è localizzata l'isola di *Guadeloupe*, l'area di studio del presente lavoro di tesi. Nonostante ciò, ad oggi, pochi studi sono stati effettuati per definire la presenza di MPs nel Mar dei Caraibi e ancor meno negli organismi che lo popolano.



Source: Maul 2008.

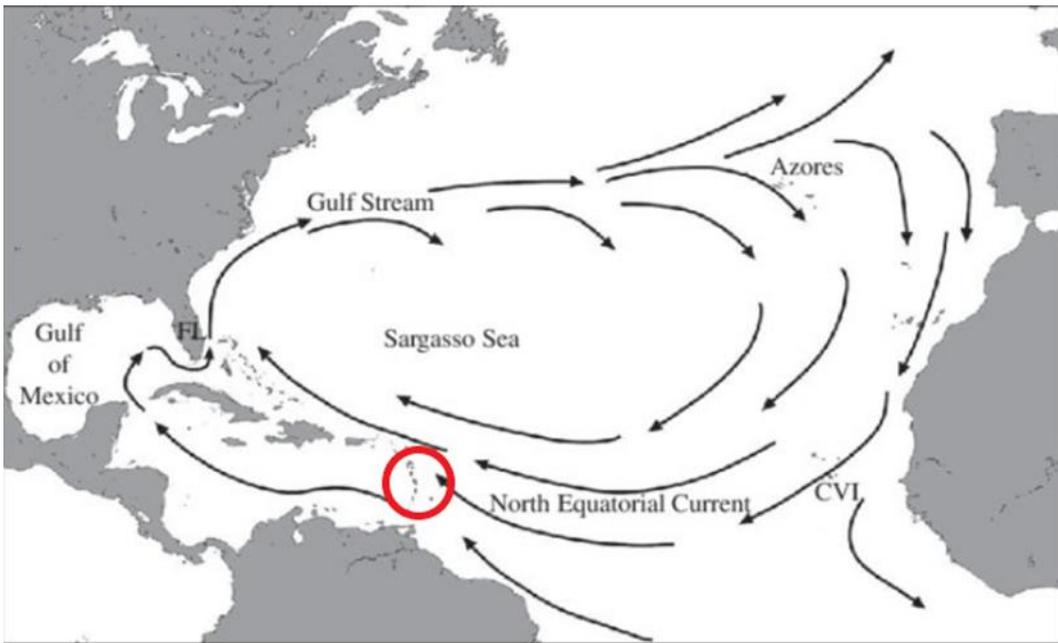


Figura 5.1: Rappresentazione grafica delle principali correnti, presenti nell'area circostante l'isola di *Guadeloupe* ed i vari siti di indagine (in rosso evidenziata l'area di studio)

Per quanto riguarda le tipologie polimeriche caratterizzate, è stata riscontrata una maggiore eterogeneità polimerica nei siti di campionamento più esposti alle correnti oceaniche, in particolare i siti di *South Grande-Terre* e

Marie Galante hanno rivelato la presenza di 7 tipologie polimeriche sul totale delle 11 riscontrate. A *South Grande-Terre* è stato caratterizzato il 60% di PEST, il 20% di PE, il 20% di PVA, a *Marie Galante* il 64% di PEST, il 9% di PP, il 9% di gomma poliacrilica, il 9% di resina vinilica e il 9% di (PA). Al contrario il sito di campionamento *Pointe à Pitre*, più riparato rispetto ai precedenti, ha mostrato una maggiore omogeneità, con solo 3 tipologie diverse caratterizzate, nel dettaglio il 57% delle particelle estratte era poliestere, il 29% PET, il 14% gomma epossidica.

Considerando le sole specie ittiche, l'estrazione delle MPs dai tratti gastrointestinali ha evidenziato una percentuale di organismi positivi all'ingestione del 30,3%, con una media di $1,05 \pm 0,06$ particelle per stomaco (media \pm d.s.). I valori risultano in linea con quanto rilevato in specie di pesci dell'Adriatico centrale da Avio et al. (2015), in cui è stata registrata una percentuale del 28% di individui positivi all'ingestione. Risultati simili si evidenziano in pesci campionati nel Mediterraneo orientale nel quale viene registrata una percentuale di individui positivi del 34% (Güven et al., 2017), 37% Canale della Manica (Lusher et al., 2013). In generale le percentuali di ingestione delle MPs nelle specie ittiche nell'area circostante l'isola di *Guadeloupe* non si discostano di molto da quanto evidenziato nel *gyre* del Pacifico settentrionale (Boerger et al., 2010), in cui sono stati trovati frammenti

di plastica nel 35% dei pesci campionati. Percentuali molto più alte sono state invece registrate nella regione occidentale del bacino Mediterraneo, con una frequenza di organismi positivi all'ingestione del 66% (Nadal et al., 2016), risultato paragonabile a quanto rilevato da Tanaka e Takada, (2016) lungo le coste del Giappone. Percentuali più basse (18,2%) sono state rilevate in pesci pelagici del Mediterraneo centrale (Romeo et al., 2015). Una minore presenza di MPs è stata segnalata invece, in specie ittiche che abitano i mari del Nord Europa dove Bråte et al., (2016) hanno rilevato una percentuale di organismi positivi di appena il 3% dei pesci campionati lungo le coste norvegesi, mentre valori poco superiori (5,5%) sono stati registrati in popolazioni del Mar del Nord (Rummel et al., 2016; Foekema et al., 2013) e in organismi dell'Atlantico nord orientale (11%) (Lusher et al., 2017).

Le particelle isolate dal tratto gastrointestinale dei pesci, sono rappresentate principalmente da linee (52,38%) frammenti (38,09%) seguite dai *film* (9,52%). Importante sottolineare come tutte le specie di pesci analizzate, secondo classificazione scientifica, risultino essere associate ai *reef*, e nonostante le differenti strategie alimentari, siano tutte strettamente connesse con il fondo marino; questa forte connessione potrebbe così giustificare come le linee rappresentino la forma di MPs più frequentemente ingerita da parte degli organismi analizzati. L'accumulo sul fondo marino di elevate quantità di

linee/fibre è stato dimostrato da Woodall et al. (2014). Inoltre, le particelle con forma di linee ritrovate in questo studio sono costituite per lo più da poliestere (PEST) con densità maggiore dell'acqua di mare superficiale (1020-1029 Kg/m³), confermando la loro propensione ad affondare e diventare disponibili per gli organismi strettamente connessi con il substrato bentonico.

Analizzando le singole specie di pesci, la specie che presenta la percentuale più alta di MPs ingerite è *Holocentrus adscensionis* (55,56%), seguita da *Sparisoma viride* (50%), *Haemulon plumierii* (41,18%), *Acanthurus coeruleus* (33,33%) mentre nessun individuo della specie *Epinephelus guttatus*, *Pterois volitans* è risultato positivo all'ingestione di MPs. Per quanto riguarda la specie *Cephalopholis fulva* solo un individuo sui 10 analizzati è risultato positivo all'ingestione di MPs. Considerando gli individui della specie *Holocentrus adscensionis*, dei 9 organismi analizzati, 5 sono risultati positivi all'ingestione di MPs (55,56%), in totale sono state estratte e caratterizzate 6 MPs dai rispettivi tratti gastrointestinali, con una media di $1,2 \pm 0,44$ particelle per individuo. Questi dati potrebbero suggerire come questa specie sia fortemente sensibile all'ingestione di MPs; fenomeno che potrebbe essere giustificato dalla strategia alimentare degli organismi in questione i quali nutrendosi principalmente di *zooplankton*, larve di granchi e gamberetti o di piccoli crostacei, possono facilmente scambiare le particelle di MPs come

prede, rientrando queste ultime nelle classi dimensionali degli organismi appena citati.

Altri individui risultati particolarmente sensibili all'ingestione di MPs sono quelli appartenenti alla specie *Haemulon plumierii* dove il 41,18% degli organismi analizzati (7 su 17) è risultato positivo all'ingestione di MPs.

I pesci campionati nel Canale della Manica contenevano il 68% di fibre (Lusher et al., 2013). Nel nostro studio, le fibre sono state considerate a parte durante il processo di conteggio delle particelle, in quanto identificano una tipologia di particelle particolarmente influenzata da possibili contaminazioni esterne (come suggerito da Foekema et al., 2013); in questo senso i nostri risultati possono essere comparati a quelli di Lusher et al. 2013.

Per quanto riguarda la presenza di MFs nei campioni prelevati dall'isola di *Guadeloupe*, i risultati hanno mostrato che dai 114 organismi analizzati, 61 sono risultati positivi all'ingestione di MFs, con una percentuale del 53,50%. In media, gli organismi positivi alla presenza di MFs contenevano $5,9 \pm 6,83$ particelle per individuo (media \pm deviazione *standard*). Il numero iniziale di MFs estratte era pari a 712, che sottratte dei corrispettivi campioni di bianco si è ridotto a 353 particelle.

Questi risultati confermano l'importanza di effettuare analisi di controllo e di prendere opportune precauzioni durante l'analisi dei campioni, così da minimizzare il rischio di contaminazione esterna. Risulta ad esempio importante lavorare indossando indumenti preferibilmente in cotone con colori neutri; maneggiare ed analizzare i campioni in una stanza dedicata esclusivamente allo studio ed analisi di MFs, in modo da poter ridurre al minimo il grado di contaminazione ambientale ed infine sottoporre periodicamente gli strumenti utilizzati ad un lavaggio con acqua deionizzata e successiva asciugatura con aria compressa, per eliminare le potenziali fibre depositate sugli strumenti stessi.

Tutte le specie analizzate sono risultate positive all'ingestione di MFs e in particolare tutti gli organismi appartenenti alla specie *Holocentrus adscensionis* sono risultati positivi all'ingestione di MFs, con 101 MFs estratte in totale e con una media di $12,22 \pm 11,33$ particelle per individuo; l'individuo che ha presentato il maggior numero di MFs aveva ingerito ben 39 particelle. Anche le specie *H. chrysargyreum*, *E. guttatus*, *M. jacobus* mostrano alti livelli di ingestione di MFs con la totalità degli organismi analizzati positivi all'ingestione di almeno una fibra; la media di MFs ingerite per individuo corrispondeva a $13,25 \pm 8,2$ per *H. chrysargyreum* e a seguire *E. guttatus* con $3,67 \pm 1,5$, *M. jacobus* con una media di 1 particella per individuo.

Per quanto riguarda le tipologie polimeriche delle MFs estratte, l'analisi FTIR, effettuata su un sottocampione di 100 MFs, ha mostrato come il 90% delle particelle sia costituito principalmente da materiali naturali come cotone, lana e cellulosa e solo il 10% da poliestere (PEST). Considerando la distribuzione diffusa delle MFs (Liu et al., 2019), l'elevata presenza sia in matrici abiotiche che biotiche rispetto alle MPs e le informazioni limitate sulla potenziale tossicità delle MFs naturali, i risultati ottenuti in questo lavoro di tesi sottolineano la necessità di effettuare ulteriori studi ed analisi della valutazione del rischio ecologico ed ambientale derivato dalla presenza di MFs tessili in ambiente marino.

6. CONCLUSIONI

I risultati ottenuti in questo lavoro di tesi confermano come l'ingestione di particelle di origine antropogenica siano un fenomeno diffuso anche negli organismi che popolano i *reef* tropicali dell'isola di *Guadeloupe*, dove è stata evidenziata una frequenza di ingestione di MPs pari al 24% e di MFs pari al 54%, in linea con altri studi effettuati in altri mari. La linea ed il poliestere (PEST) sono rispettivamente la forma e la tipologia di particelle di microplastica più diffuse. Confrontando i risultati con quelli ottenuti in organismi Mediterranei, i risultati su frequenza di ingestione e numero di particelle ingerite per individuo sono in linea con quanto osservato negli organismi analizzati in questo lavoro di tesi, al contrario i risultati su forma e tipologia polimerica hanno mostrato delle differenze; è infatti noto come nel bacino Mediterraneo la forma e la tipologia maggiormente rappresentate risultino essere rispettivamente il frammento ed il polietilene. Paragonando il numero di particelle di MPs estratte dagli organismi con il numero di MFs ritrovate negli stessi organismi (33 vs 353), risulta evidente quanto le seconde siano presenti in numero maggiore in ambiente marino e negli organismi che lo popolano, sottolineando la necessità di effettuare ulteriori studi nei confronti di questo potenziale nuovo inquinante, al fine di poterne valutarne presenza e distribuzione negli ecosistemi marini ed eventuali effetti nei confronti di

organismi stessi. Risultati ottenuti dalla caratterizzazione chimica delle MFs, evidenziano come il 70% delle MFs estratte sia di origine naturale e solo un 10% di origine sintetica (PEST). Le analisi di caratterizzazione risultano così essenziali in questo tipo di indagine, suggerendo ancora una volta l'importanza da un punto di vista scientifico di tenere separate MPs e MFs, avendo queste ultime differente origine, distribuzione, e comportamento biologico nei confronti degli organismi marini.

Nonostante le preoccupazioni relative all'ingestione, solo un numero limitato di studi ha esaminato l'ingestione di MPs e MFs da parte di organismi, ancor meno rispetto agli organismi associati alle barriere coralline. Un aumento delle conoscenze e degli studi a riguardo sono elementi di grande rilevanza scientifica e sociale dal momento che oltre 275 milioni di persone dipendono dalle barriere coralline sia per l'alimentazione, che per la protezione delle coste, per le entrate turistiche e l'importanza culturale (Burke et al., 2011). Tali conoscenze sono fondamentali per poter sviluppare e attuare strategie di gestione dei rifiuti plastici e trattamento delle acque reflue più efficaci (Thompson et al., 2009). Il controllo dei rischi e una buona gestione dei rifiuti plastici sono e saranno obiettivi essenziali per migliorare la salute umana e degli ecosistemi.

BIBLIOGRAFIA

- Avio C.G., Gorbi S., Milan M., Benedetti M., Fattorini D., D'Errico G., Pauletto M., Bargelloni L., Regoli F., 2015. Pollutants bioavailability and toxicological risk from microplastics to marine mussels. *Environmental Pollution* 198, 211-222. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.12.021>.
- Avio C.G., Gorbi S., Regoli F., 2017. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. *Marine Environmental Research* 128, 2-11. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.05.012>.
- 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>.
- Bakir A., Rowland S.J., Thompson R.C., 2012. Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 64 (12), 2782-2789. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.09.010>.
- Barnes D.K.A., Galgani F., Thompson R.C., Barlaz M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical*

Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences 364, 1985-1998.

[https://doi: 10.1098/rstb.2008.0205](https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205).

Bellas J., Martinez-Armental J., Martinez-Camara A., Besada V., Martinez-Gomez C., 2016. Ingestion of microplastics by demersal fish from the Spanish Atlantic and Mediterranean coasts. *Marine Pollution Bulletin* 109, 55-60. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.026>.

Besseling E., Foekema E.M., Van Franeker J.A., Leopold M.F., Kühn S., Bravo Rebolledo E.L., Heße E., Mielke L., IJzerc J., Kamminga P., Koelmans A.A., 2015. Microplastic in a macro filter feeder: Humpback whale *Megaptera novaeangliae*. *Marine Pollution Bulletin* 95, 248-252. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.04.007>.

Boerger C.M., Lattin G.L., Moore S.L., Moore C.J., 2010. Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre. *Marine Pollution Bulletin* 60, 2275-2278. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.08.007>.

Boucher J., Friot D., 2017. Primary microplastics in the oceans: a global evaluation of sources. International Union for Conservation of Nature and Natural Resources (IUCN), Gland, Switzerland.

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 (B), 1217-1225. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.115>.

Bråte I.L.N., Huwer B., Thomas K.V., Eidsvoll D.P., Halsband C., Almroth B.C., Lusher A., 2017. Micro-and Macro-plastics in Marine Species from Nordic Waters, vol. 2017. *TemaNord*. Nordic Council of Ministers, Copenhagen, p. 549. <https://doi.org/10.6027/TN2017-549>.

Brilliant M.G.S., MacDonald B.A., 2000. Postingestive selection in the sea scallop, *Placopecten magellanicus* (Gmelin): the role of particle size and density. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 253(2), 211-227. [https://doi.org/10.1016/S0022-0981\(00\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0981(00)00258-6).

Browne M.A., Dissanayake A., Galloway T.S., Lowe D.M., Thompson R.C., 2008. Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.). *Environmental Science & Technology* 42, 5026-5031. <https://doi.org/10.1021/es800249a>.

Browne M.A., Galloway T.S., Thompson R.C., 2010. Spatial patterns of plastic debris along estuarine shorelines. *Environmental Science & Technology* 44(9), 3404-3409. <https://doi.org/10.1021/es903784e>.

Browne M.A., Crump P., Niven S.J., Teuten E., Tonkin A., Galloway T., Thompson, R.C., 2011. Accumulation of microplastic on shorelines

worldwide: sources and sinks. *Environmental Science & Technology* 45, 9175-9179. <https://doi.org/10.1021/es201811s>.

Browne M.A., Chapman M.G., Thompson R.C., Amaral Zettler L.A., Jambeck J., Mallos N.J., 2015. Spatial and Temporal Patterns of Stranded Intertidal Marine Debris: Is There a Picture of Global Change? *Environmental Science & Technology* 49, 7082-7094. <https://doi.org/10.1021/es5060572>.

Burke L., Reytar K., Spalding M., Perry A., 2011. Reefs at Risk Revisited. *World Resources Institute*, Washington DC.

Canals M., Company J.B., Martín D., Sanchez-Vidal A., Ramirez-Llodra E., 2013. Integrated study of Mediterranean deep canyons: Novel results and future challenges. *Progress in Oceanography* 118, 1-27. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2013.09.004>.

Carney Almroth B.M., Astrom L., Roslund S., Petersson H., Johansson M., Persson N.K., 2018. Quantifying shedding of synthetic fibers from textiles; a source of microplastics released into the environment. *Environmental science and pollution research international* 25 (2), 1191-1199. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0528-7>.

- Carr S.A., 2017. Sources and dispersive modes of micro-fibers in the environment. *Integrated Environmental Assessment and Management* 13, 466-469. <https://doi.org/10.1002/ieam.1916>.
- Cau A., Avio C.G., Dessi C., Follesa M.C., Moccia D., Regoli F., Pusceddu A., 2019. Microplastic in the crustaceans *Nephrops norvegicus* and *Aristeus antennatus*: flag ship species for deep-sea environments? *Environmental Pollution* 255, 113107. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113107>.
- Chua E., Shimeta J., Nugegoda D., Morrison P.D., Clarke B.O., 2014. Assimilation of polybrominated diphenyl ethers from microplastics by the marine amphipod, *Allorchestes compressa*. *Environmental Science & Technology* 48, 8127-8134. <https://doi.org/10.1021/es405717z>.
- CIRFS - International Rayon and Synthetic Fibres Committee -, European Man-Made Fibres Association, 2019.
- Cole M., Lindeque P.K., Fileman E.S., Halsband C., Galloway T.S., 2015. The impact of polystyrene microplastics on feeding, function and fecundity in the marine copepod *Calanus helgolandicus*. *Environmental Science & Technology* 49, 1130-1137. <https://doi.org/10.1021/es504525u>.
- Collignon A., Hecq J.H., Glagani F., Voisin P., Collard F., Goffart A., 2012. Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western

Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 64(4), 861-864.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.01.011>.

Cooper D.A., Corcoran P.L., 2010. Effects of chemical and mechanical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii. *Marine Pollution Bulletin* 60(5), 650-654.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.12.026>.

Courtene-Jones W., Quinn B., Gary S.F., Mogg A.O.M., Narayanaswamy B.E., 2017. Microplastic pollution identified in deep-sea water and ingested by benthic invertebrates in the Rockall Trough, North Atlantic Ocean. *Environmental Pollution* 231, 271-280. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.026>.

Cózar A., Echevarria F., Gonzalez-Gordillo J. I., Irigoien X., Úbeda B., Hernandez-Leon S., Palma A.T., Navarro S., Garcia-de-Lomas J., Ruiz A., Fernandez-de-Puelles M.L., Duarte C.m., 2014. Plastic debris in the open ocean. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the USA* 111, 10239–10244. <https://doi.org/10.1073/pnas.1314705111>.

Cózar A., Sanz-Martín M., Martí E., González-Gordillo J.I., Ubeda B., Gálvez, J.A., Irigoien X., Duarte C.M., 2015. Plastic accumulation in the Mediterranean Sea. *PLoS ONE* 10, e0121762. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0121762>.

- Davidson P., Asch R.G., 2011. Plastic ingestion by mesopelagic fishes in the North Pacific Subtropical Gyre. *Marine Ecology Progress Series* 432, 173-180. <https://doi.org/10.3354/meps09142>.
- De Falco F., Gullo M.P., Gentile G., Di Pace E., Cocca M., Gelabert L., Brouta-Agnésa M., Rovira A., Escudero R., Villalba R., Mossotti R., Montarsolo A., Gavignano S., Tonin C., Avella M., 2018. Evaluation of microplastic release caused by textile washing processes of synthetic fabrics. *Environmental Pollution* 236, 916-926. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.057>.
- De Witte B., Devriese L., Bekaert K., Hoffman S., Vandermeersch G., Cooreman K., Robbens J., 2014. Quality assessment of the blue mussel (*Mytilus edulis*): comparison between commercial and wild types. *Marine Pollution Bulletin* 85, 146-155. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.006>.
- Dekiff J.H., Remy D., Klasmeier J., Fries E., 2014. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney, *Environmental Pollution* 186 (96), 248-256. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.019>.

- Derraik J.G.B., 2002. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Marine Pollution Bulletin* 44(9), 842-852. [https://doi.org/10.1016/s0025-326x\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/s0025-326x(02)00220-5).
- Desforges J.P.W., Galbraith M., Dangerfield N., Ross P.S., 2014. Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 79(1-2), 94-99. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.035>.
- Desforges J.P.W., Galbraith M., Ross, P.S., 2015. Ingestion of microplastics by zooplankton in the northeast Pacific Ocean. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 69(3), 320-330. <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0172-5>.
- Détrée C., Gallardo-Escárate C., 2017. Polyethylene microbeads induce transcriptional responses with tissue-dependent patterns in the mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Journal of Molluscan Studies* 83(2), 220-225. <https://doi.org/10.1093/mollus/eyx005>.
- Devriese L.I., Van der Meulen M.D., Maes T., Bekaert K., Paul-Pont I., Frere L., Robbens J., Dick Vethaak A., 2015. Microplastic contamination in brown shrimp (*Crangon crangon*, Linnaeus 1758) from coastal waters of

the Southern North Sea and Channel area. *Marine Pollution Bulletin* 98(1-2), 179-187. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.06.051>.

Dubaish F., Liebezeit G., 2013. Suspended microplastics and black carbon particles in the Jade system, southern North Sea. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(2), 1352. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1352-9>.

Ellen MacArthur Foundation, 2017. A new textiles economy: Redesigning fashion's future. https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/publications/A-New-Textiles-Economy_Full-Report.pdf.

Endo S., Takizawa R., Okuda K., Takada H., Chiba K., Kanehiro H., Ogi H., Yamashita R., Date T., 2005. Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences. *Marine Pollution Bulletin* 50(10), 1103-1114. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.04.030>.

Eriksen M., Lebreton L.C.M., Carson H.S., Thiel M., Moore C.J., Borerro J.C., Galgani F., Ryan P.G., Reisser J., 2014. Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS ONE* 9, e111913. <https://doi:10.1371/journal.pone.0111913>.

- Euromonitor International, 2016. Apparel and Footwear in 2016: Trends, Developments and Prospects.
- Farrell P., Nelson K., 2013. Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.). *Environmental Pollution* 177, 1-3. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.01.046>.
- Fendall L.S., Sewell M.A., 2009. Contributing to marine pollution by washing your face: microplastics in facial cleansers. *Marine Pollution Bulletin*, 58(8), 1225-1228. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.04.025>.
- Foekema E.M., De Gruijter C., Mergia M.T., Van Franeker J.A., Murk A.J., Koelmans A.A., 2013. Plastic in North Sea fish. *Environmental science & technology*, 47(15), 8818-8824. <https://doi.org/10.1021/es400931b>.
- Frias J.P.G.L., Nash R., 2019. Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine Pollution Bulletin* 138, 145-147. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.022>.
- 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, 365-376. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.11.070>.

- Galloway T.S., 2015. Micro - and nano- plastics and human health. In: Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M. (Eds.), *Marine anthropogenic Litter*, 347-370. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_13.
- GESAMP, 2016. “Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: Part two of a global assessment”. (IMO/FAO/UNESCOIOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). *GESAMP Reports & Studies* No.93, eds Kershaw P.J. and Rochman C.M.
- Goldstein M.C., Titmus A.J., 2013. Ford M. Scales of spatial heterogeneity of plastic marine debris in the Northeast Pacific Ocean. *PLoS ONE* 8(11), e80020. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0080020>.
- Graham E.R., Thompson J.T., 2009. Deposit - and suspension - feeding sea cucumbers (Echinodermata) ingest plastic fragments. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 368, 22-29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jembe.2008.09.007>.
- Gregory M.R., 1996. Plastic ‘scrubbers’ in hand cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified. *Marine Pollution Bulletin* 32(12), 867-871. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(96\)00047-1](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(96)00047-1).

- Gregory M.R., 2009. Environmental implications of plastic debris in marine settings – entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364, 2013-2025. <https://doi:10.1098/rstb.2008.0265>.
- Güven O., Gökdağ K., Jovanović B., Kıdeyş A.E., 2017. Microplastic litter composition of the Turkish territorial waters of the Mediterranean Sea, and its occurrence in the gastrointestinal tract of fish. *Environmental Pollution*, 223, 286-294. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.025>.
- Halstead J.E., Smith J.A., Carter E.A., Lay P.A., Johnston E.L., 2018. Assessment tools for microplastics and natural fibres ingested by fish in an urbanised estuary. *Environmental Pollution* 234, 552–561. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.085>.
- Hernandez E., Nowack B., Mitrano D.M., 2017. Polyester textiles as a source of microplastics from households: a mechanistic study to understand microfiber release during washing. *Environmental Science & Technology* 51, 7036-7046. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01750>.
- Hirai H., Takada H., Ogata Y., Yamashita R., Mizukawa K., Saha M., Kwan C., Moore C., Gray H., Laursen D., Zettler E.R., Farrington J.W., Reddy C.M., Peacock E.E., Ward M.W., 2011. Organic micropollutants in marine

plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches. *Marine Pollution Bulletin* 62(8), 1683-1692. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.004>.

Huang C.Y., 2000. Textbook Series for 21st Century: Soil Science. *China Agriculture press*, 291–310. Beijing.

Kach D.J., Ward J.E., 2008. The role of marine aggregates in the ingestion of picoplankton-size particles by suspension-feeding molluscs. *Marine Biology* 153, 797-805. <https://doi.org/10.1007/s00227-007-0852-4>.

Kane I., Clare M., 2019. Dispersion, Accumulation, and the Ultimate Fate of Microplastics in Deep-Marine Environments: A Review and Future Directions. *Frontiers in Earth Science* 7. <https://doi.org/10.3389/feart.2019.00080>.

Karami A., Golieskardi A., Ho Y.B., Larat V., Salamatinia B., 2017. Microplastics in eviscerated flesh and excised organs of dried fish. *Scientific Reports* 7, 5473. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05828-6>.

Kolemans A.A., Bakir A., Burton G.A., Janssen C.R., 2016. Microplastic as a Vector for Chemicals in the Aquatic Environment: Critical Review and Model-Supported Reinterpretation of Empirical Studies. *Environmental*

Science & Technology 50 (7), 3315-3326. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06069>.

Laitala K., Klepp I.G., Henry B., 2018. Does use matter? Comparison of environmental impacts of clothing based on fiber type. *Sustainability* 10(7), 1-25. <https://doi.org/10.3390/su10072524>.

Law K., Morét-Ferguson S., Maximenko N., Proskurowski G., Peacock E., Hafner J., Reddy C., 2010. Plastic accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Science* 329(5996), 1185-1188. <https://doi.org/10.1126/science.1192321>.

Lee H., Shim W.J., Kwon J.H., 2014. Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals. *Science of the Total Environment* 470-471, 1545-1552. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.023>.

Lima A.R.A., Costa M.F., Barletta M., 2014. Distribution patterns of microplastics within the plankton of a tropical estuary, *Environmental Research* 132, 146-155. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.03.031>.

Liu J., Yang Y., Ding J., Zhu B., Gao W., 2019. Microfibers: a preliminary discussion on their definition and sources. *Environmental Sciences and Pollution Research*, 26(28), 29497-29501. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06265-w>.

- Lönnstedt O.M., Eklöv P., 2016. Environmentally relevant concentrations of microplastic particles influence larval fish ecology. *Science* 352(6290), 1213-1216. <https://doi.org/10.1126/science.aad8828>.
- Lusher A.L., McHugh M., Thompson R.C., 2013. Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel. *Marine Pollution Bulletin* 67(1-2), 94-99. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.11.028>.
- Lusher A.L., Burke A., O'Connor I., Officer R., 2014. Microplastic pollution in the Northeast Atlantic Ocean: Validated and opportunistic sampling. *Marine Pollution Bulletin* 88(1-2), 325-333. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.08.023>.
- Lusher A.L., Hernandez-Milian G., O'Brien J., Berrow S., O'Connor I., Officer R., 2015. Microplastic and macroplastic ingestion by deep diving oceanic cetacean: the true's beaked whale *Mesoplodon mirus*. *Environmental Pollution* 199, 185-191. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.023>.
- Lusher A.L., 2015. Microplastics in the marine environment: distribution, interactions and effects. *Marine Anthropogenic Litter*, 245-307. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_10.

- Lusher A.L., Welden N.A., Sobral P., Cole M., 2017. Sampling, isolating and identifying microplastics ingested by fish and invertebrates. *Analytical Methods* 9, 1346-1360. <https://doi.org/10.1039/C6AY02415G>.
- Maynard A.D., 2006. Nanotechnology: A Research Strategy for Addressing Risk. *Woodrow Wilson International Center for Scholars. Project on Emerging Nanotechnologies*. Washington DC. https://www.nanotechproject.org/publications/archive/nanotechnology_research_strategy_for/.
- Mathalon A., Hill P., 2014. Microplastic fibers in the intertidal ecosystem surrounding Halifax Harbor, Nova Scotia. *Marine Pollution Bulletin* 81(1), 69-79. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.02.018>.
- Maximenko N., Hafner J., Niiler P., 2012. Pathways of marine debris from trajectories of Lagrangian drifters. *Marine Pollution Bulletin*, 65(1-3), 51-62. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.04.016>.
- McGoran A., Clark P.F., Morrill D., 2017. Presence of microplastic in the digestive tracts of European flounder, *Platichthys flesus*, and European smelt, *Osmerus eperlanus*, from the River Thames. *Environmental Pollution* 220, 744-751. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.078>.

- Miller R.Z., Watts A.J.R., Winslow B.O., Galloway T.S., Barrows A.P.W., 2017. Mountains to the sea: river study of plastic and non-plastic microfiber pollution in the northeast USA. *Marine Pollution Bulletin* 124, 245-251. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.028>.
- Mishra S., Rath C.C., Das A.P., 2019. Marine microfiber pollution: a review on present status and future challenges. *Marine Pollution Bulletin* 140, 188-197. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.01.039>.
- Moore C.J., Moore S.L., Leecaster M.K., Weisberg S.B., 2001. A comparison of plastic and plankton in the north Pacific central gyre. *Marine Pollution Bulletin* 42(12), 1297-1300. [https://doi.org/10.1016/s0025-326x\(01\)00114-x](https://doi.org/10.1016/s0025-326x(01)00114-x).
- Murray F., Cowie P.R., 2011. Plastic contamination in the decapod crustacean *Nephrops norvegicus* (Linnaeus, 1758). *Marine Pollution Bulletin* 62(6), 1207-1217. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.03.032>.
- 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, 517-523. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.054>.

- Napper I.E., Thompson R.C., 2016. Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: effects of fabric type and washing conditions. *Marine Pollution Bulletin* 112(1-2), 39-45. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.025>.
- Oehlmann J., Schulte-Oehlmann U., Kloas W., Jagnytsch O., Lutz I., Kusk K.O., Wollenberger L., Santos E.M., Paull G.C., Van Look K.J.W., Tyler C.R., 2009. A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Science* 364(1526), 2047-2062. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0242>.
- Ogata Y., Takada H., Mizukawa K., Hirai H., Iwasa S., Endo S., Mato Y., Saha M., Okuda K., Nakashima A., Murakami M., Zurcher N., Booyatumanondo R., Zakaria, M.P., Dung L.Q., Gordon M., Miguez C., Suzuki S., Moore C., Karapanagioti H.K., Weerts S., McClurg T., Burren E., Smith W., Velkenburg M.V., Lang J.S., Lang R.C., Laursen D., Danner B., Stewardson N., Thompson R.C., 2009. International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Marine Pollution Bulletin* 58(10), 1437-1446. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.06.014>.

Organization of the Petroleum Exporting Countries (OPEC), 2016. Annual Statistical Bulletin. https://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/ASB2016.pdf.

Paul-Pont I., Lacroix C., Fernandez C.G., Hegaret H., Lambert C., Le Goic N., Frere L., Cassone A.L., Sussarellu R., Fabioux C., Guyomarch J., Albentosa M., Huvet A., Soudant P., 2016. Exposure of marine mussels *Mytilus* spp. to polystyrene microplastics: toxicity and influence on fluoranthene bioaccumulation. *Environmental Pollution* 216, 724-737.

Pedà C, Caccamo L., Fossi M.C., Gai F., Andaloro F., Genovese L., Perdichizzi A., Romeo T., Maricchiolo G., 2016. Intestinal alterations in European sea bass *Dicentrarchus labrax* (Linnaeus, 1758) exposed to microplastics: Preliminary results. *Environmental Pollution* 212, 251-256. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.083>.

Phuong N.N., Zalouk-Vergnoux A., Poirier L., Kamari A., Châtel A., Mouneyrac C., Lagarde F., 2016. Is there any consistency between the microplastics found in the field and those used in laboratory experiments? *Environmental Pollution* 211, 111-123. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.035>.

PlasticsEurope, 2019. *Plastics - the Facts 2019. An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data.* PlasticsEurope, Association of Plastic Manufacturers, Brussels.

Raj M.A., Nagarajan V., Vinod Kumar K.P., 2015. Evaluation of mechanical behavior of multifilament waste fish net/glass fiber in polyester matrix for the application of mechanized boat deckhouse in marine composites. *Applied Mechanics and Materials* 592-594, 2639-2644. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.592-594.2639>.

Reisser J., Shaw J.A., Hallegraeff G., Proietti M., Barnes D.K.A., Thums M., Wilcox C., Hardesty B.D., Pattiaratchi C., 2014. Millimeter-Sized Marine Plastics: A New Pelagic Habitat for Microorganisms and Invertebrates. *PLoS ONE*, 9(6), e100289. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0100289>.

Reisser J., Slat B., Noble K., Plessis du K., Epp M., Proietti M., de Sonnevile J., Becker T., Pattiaratchi C., 2015. The vertical distribution of buoyant plastics at sea: an observational study in the North Atlantic Gyre. *Biogeosciences* 12, 1249-1256.

Remy F., Collard F., Gilbert B., Compère P., Eppe G., Lepoint G., 2015. When microplastic is not plastic: the ingestion of artificial cellulose fibers by

- macrofauna living in seagrass macrophytodetritus. *Environmental Science & Technology* 49, 11158-11166. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02005>.
- Rochester J.R., Bolden A.L., 2015. Bisphenol S and F: A Systematic Review and Comparison of the Hormonal Activity of Bisphenol A Substitutes. *Environmental Health Perspectives* 123(7), 643-650. <https://doi.org/10.1289/ehp.1408989>.
- Rochman C.M., Tahir A., Williams S.L., Baxa D.V., Lam R., Miller J.T., Teh F.C., Werorilangi S., Teh S.J., 2015b. Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption. *Scientific Reports* 5: 14340. [https://doi: 10.1038/srep14340](https://doi:10.1038/srep14340).
- Rochman C.M., 2015b. The complex mixture, fate and toxicity of chemicals associated with plastic debris in the marine environment. *Marine Anthropogenic Litter*, 117-140. <https://doi:10.1007/978-3-319-16510-3>.
- Romeo T., Battaglia P., Pedà C., Consoli P., Andaloro F., Fossi M.C., 2015. First evidence of presence of plastic debris in stomach of large pelagic fish in the Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin* 95(1), 358-361. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.04.048>.
- Ryan P.G., Moore C.J., Van Franeker J.A., Moloney C.L., 2009. Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. *Philosophical*

Transactions of the Royal Society B. Biological Sciences 364(1526), 1999-2012. <https://dx.doi.org/10.1098%2Frstb.2008.0207>.

Rummel C.D., Löder M.G., Fricke N.F., Lang, T., Griebeler E.M., Janke M., Gerdt G., 2016. Plastic ingestion by pelagic and demersal fish from the North Sea and Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 102 (1), 134-141. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.043>.

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, 1116-1129. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.179>.

Santillo D., Miller K., Johnston P., 2017 Microplastics as contaminants in commercially important seafood species: Microplastics in Seafood species. *Integrated Environmental Assessment and Management* 13(3), 516-521. <https://doi.org/10.1002/ieam.1909>.

Setälä O., Fleming-Lehtinen V., Lehtiniemi M., 2014. Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web. *Environmental Pollution* 185, 77-83. <https://doi:10.1016/j.envpol.2013.10.013>.

Shan J., Zhao J., Liu L., Zhang Y., Wang X., Wu f., 2018. A novel way to rapidly monitor microplastics in soil by hyperspectral imaging technology

and chemometrics. *Environmental Pollution* 238, 121-129.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.026>.

Sillanpää M., Sainio P., 2017. Release of polyester and cotton fibers from textiles in machine washings. *Environmental Science and Pollution Research International* 24, 19313-19321. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9621-1>.

Sing B., Sharma N., 2008. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability* 93, 561-584. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008>.

Swedish Environmental Research Institute, 2016. Swedish sources and pathways for microplastics to the marine environment - A review of existing data. *Report no. C183*.

Tanaka K., Takada H., 2016. Microplastic fragments and microbeads in digestive tracts of planktivorous fish from urban coastal waters. *Scientific Reports* 6, 34351. <https://doi.org/10.1038/srep34351>.

Teuten E.L., Rowland S.J., Galloway T.S., Thompson R.C., 2007. Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants. *Environmental Science & Technology* 41(22), 7759-7764. <https://doi.org/10.1021/es071737s>.

Teuten E.L., Saquing J.M., Knappe D.R.U., Barlaz M.A., Jonsson S., Björn A., Rowland S.J., Thompson R.C., Galloway T.S., Yamashita R., Ochi D., Watamuki Y., Moore C., Viet P.H., Tana T.S., Prudente M., Booneyatumanond R., Zakaria M.P., Akkhavong K., Ogata Y., Hirai H., Iwasa S., Mizukawa K., Hagino Y., Imamura A., Saha M., Takada H., 2009. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364, 2027-2045. <https://doi: 10.1098/rstb.2008.0284>.

Thompson R.C., Olsen Y., Mitchell R.P., Davis A., Rowland S.J., John A.W.C., McGonigle D., Russell A.E., 2004. Lost at sea: where is all the plastic? *Science* 304, 838-838. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>.

Thompson R.C., Moore C.J., Vom Saal F.S., Swan S.H., 2009. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2153-2166. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0053>.

United Nations Environment Programme (UNEP), Year Book 2014 and Valuing Plastic reports: Plastic Contamination Threatens Marine Life, Tourism, Fisheries and Businesses. United Nations Environment Programme, Nairobi.

- Waste and Resources Action Programme (WRAP), Final Report 2012. A Carbon Footprint for UK Clothing and Opportunities for Savings. <http://www.wrap.org.uk/sites/files/wrap/Appendix%20IV%20-%20Carbon%20footprint%20report.pdf>.
- Van Cauwenberghe, L., Janssen, C.R., 2014. Microplastics in bivalves cultured for human consumption. *Environmental Pollution* 193, 65-70. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.010>.
- Van Cauwenberghe L., Claessens M., Vandegehuchte M.B., Janssen C.R., 2015. Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats. *Environmental Pollution* 199, 10-17. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.008>.
- Van Sebille E., England M.H., Froyland G., 2012. Origin, dynamics and evolution of ocean garbage patches from observed surface drifters. *Environmental Research Letters* 7, 044040. <http://stacks.iop.org/ERL/7/044040>.
- 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>.

- White M., Bashmachnikov I., Aristegui J., Martins A.M., 2007. Physical processes and seamount productivity. In: Pitcher T.J., Morato T., Hart P.J.B., Clark M.R., Haggan N., Santos R.S. (Eds.), *Seamounts: Ecology, Conservation and Management*, 65-84. Wiley-Blackwell, Oxford.
- Von Moos N., Burkhardt-Holm, P. Köhler A., 2012. Uptake and effects of microplastics on cells and tissue of the blue mussel *Mytilus edulis* L. after an experimental exposure. *Environmental Science & Technology* 46, 11327-11335. <https://doi.org/10.1021/es302332w>.
- Woodall L.C., Sanchez-Vidal A., Canals M., Paterson G.L., Coppock R., Sleight, V., Thompson R.C., 2014. The deep sea is a major sink for microplastic debris. *Royal Society Open Science*, 1(4), 140317. <https://dx.doi.org/10.1098%2Frsos.140317>.
- World Bank, 2017. World development indicators 2017. Washington, DC. World Bank. <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/26447>.
- World Bank, 2018. Marine Pollution in the Caribbean: Not a Minute to Waste. <http://documents.worldbank.org/curated/en/482391554225185720/pdf/Marine-Pollution-in-the-Caribbean-Not-a-Minute-to-Waste.pdf>.

- Wright S.L., Thompson, R.C., Galloway, T.S., 2013. The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review. *Environmental Pollution* 178, 483-492. <https://doi:10.1016/j.envpol.2013.02.031>.
- Xu W., Liang H., Ma S., Pan X.F., Ming Z., Yu X.F., Wang S.K., 2018. Microplastics pollution and manage counter measures in the coastal environment of China, *Environ. Sustain. Dev.* 2, 21-26.
- Zarlf C., Matthies M., 2010. Are marine plastic particles transport vectors for organic pollutants to the Arctic? *Marine Pollution Bulletin* 60, 1810-1814. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.05.026>.
- Zalasiewicz J., Waters C.N., Ivar do Sul J.A., Corcoran P.L., Barnosky A.D., Cearreta A., Edgeworth M., Gałuszka A., Jeandel C., Leinfelder R., McNeill J.R., Steffen W., Summerhayes C., Wapreisch M., Williams M., Wolfe A.P., Yonan Y., 2016. The geological cycle of plastics and their use as a stratigraphic indicator of the Anthropocene. *Anthropocene* 13, 4-17. <https://doi:10.1016/j.ancene.2016.01.002>.
- Zambrano M.C., Pawlak J.J., Daystar J., Ankeny M., Cheng J.J., Venditti R.A., 2019. Microfibers generated from the laundering of cotton, rayon and polyester based fabrics and their aquatic biodegradation. *Marine Pollution Bulletin* 142, 394-407. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.02.062>.