

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio
A.a. 2021/2022
Sessione di Laurea Dicembre 2021

Contenuto di microplastiche in campioni di sabbia da litorale marino

Relatore:

Candidato:

Prof. Rossana BELLOPEDE

Cassandra Bruna CAIONE

Abstract

La presenza e la pericolosità delle microplastiche negli ambienti acquatici è ormai universalmente riconosciuta. Le microplastiche sono particelle sintetiche di dimensioni inferiori a 5 mm che possono essere prodotte come tali o essere frutto di lunghi processi di erosione di altri rifiuti di plastica più grandi. Le criticità del problema microplastiche sono le loro dimensioni ridotte, che rendono inefficaci le maggior parte dei processi di trattamento impiegati per altri rifiuti, la persistenza e la scarsa degradabilità dei materiali e la loro presenza in quantità ingenti e sempre in aumento. Questa tesi si occupa della separazione e dell'identificazione di particelle di microplastica presenti all'interno di sedimenti di sabbia marina campionati presso due diverse spiagge, una apparentemente meno frequentata e l'altra affermata come meta turistica, della città di Imperia, in Liguria. I metodi utilizzati sono quello universalmente riconosciuto della separazione gravimetrica con impiego di soluzioni saline e l'identificazione visiva dei frammenti fluorescenti tramite microscopio ottico e lampada UV. Fra le due spiagge non sembrano esserci sostanziali differenze in termini di numero di microplastiche per grammo di sedimento, ma risulta invece utile svolgere la separazione gravimetrica in due step: il primo con NaCl e il secondo con CaCl₂ per separare anche le microplastiche con densità maggiore. Inoltre la ricerca sperimenta l'impiego del separatore elettrostatico su sedimenti naturali, grazie al quale riscontra una riduzione dal 46% al 82%, in termini di contenuto di microplastiche per grammo di sedimento, rispetto ai campioni sottoposti solo alla separazione gravimetrica. Benché il risultato ottenuto non indichi un'efficacia di separazione soddisfacente, sarebbe auspicabile continuare ad approfondire lo studio del metodo e verificare se esso potrebbe essere impiegato in laboratorio per diminuire il volume dei campioni.

Sommario

1.	Le microplastiche nell'ambiente naturale	5
1.1.	Classificazione per dimensione	5
1.2.	Classificazione per origine	6
1.3.	Proprietà e caratteristiche	8
1.4.	Potenziali pericolosità	10
1.5.	Legislazione rifiuti da microplastiche	12
2.	La quantificazione e l'identificazione delle microplastiche	14
2.1.	Distribuzione nelle matrici ambientali	14
S	uolo e atmosfera	14
L	aghi e fiumi	15
\mathbf{N}	Mari e oceani	15
2.2.	Metodi di separazione e identificazione	16
S	etacciatura	16
S	eparazione gravimetrica	17
F	iltrazione	18
S	eparazione elettrostatica	20
\mathbf{N}	Microscopia ottica	22
S	pettroscopia a Infrarosso e Raman	23
3.	I sedimenti analizzati	25
3.1.	Schema di campionamento	25
3.2.	Caratteristiche dei sedimenti	28
3.3.	Caratteristiche del sito	30
\mathbf{N}	Monitoraggio delle microplastiche	31
P	rogetto m'IMporta	31
4.	I metodi sperimentali utilizzati in laboratorio	33
4.1.	Preparazione del campione	33
A	Analisi preliminare con luce UV	33
A	Analisi granulometrica	35
S	eparazione gravimetrica	36
4.2.	Quantificazione microplastiche con microscopia ottica	37
4.3.	La separazione elettrostatica su sedimenti naturale	39
A	analisi su campione ricostituito	41
C	Campione naturale: valutazione efficacia	43
4.4.	Spettroscopia a infrarosso a trasformata di Fourier	44

5.	Rist	ultati	47
	5.1.	Analisi granulometrica	47
	5.2.	Quantificazione microplastiche con microscopia ottica	49
	5.3.	Separazione elettrostatica su campione ricostituito	50
	5.4.	Separazione elettrostatica su campione naturale	51
	5.5.	Valutazione efficacia della separazione elettrostatica	53
6.	Disc	cussione e conclusioni	56
7.	Bib	liografia	60

1. Le microplastiche nell'ambiente naturale

1.1. Classificazione per dimensione

Il termine microplastiche (MP) si riferisce in generale a qualsiasi elemento di plastica di dimensioni inferiori ai 5 mm. In passato sono state catalogate come microplastiche particelle appartenenti a diversi range dimensionali: inferiori ai 10 mm, comprese fra i 2 e 6 mm, inferiori ai 2 mm e inferiori a 1 mm. Questa disomogeneità appartenente allo scorso decennio è stata superata per favorire la comparazione dei dati appartenenti a studi diversi. Non esiste attualmente una definizione riconosciuta di tali particelle che specifichi un limite dimensionale inferiore, ciò dipende generalmente dai limiti degli strumenti che ogni laboratorio ha a disposizione. Il valore più frequentemente riscontrato è quello di 0.33 mm, pari all'apertura del setaccio più piccolo utilizzato nel processo di separazione delle microplastiche dal campione di appartenenza (Eriksen et al., 2014). Tuttavia Crawford e Quinn suggeriscono di indicare come mini-microplastiche (MMP) le particelle di plastica nel range 1mm-1μm e come nanoplastiche (NP) quelle al di sotto di 1 μm (Tabella 1.1).

È necessario specificare che, per quanto riguarda le nanoplastiche, a causa delle loro dimensioni particolarmente ridotte, dell'enorme difficoltà riscontrata nella loro identificazione e separazione e dei limiti strumentali, la maggior parte degli studi sugli ambienti naturali tende ad ignorarle e a concentrarsi sulle particelle di dimensioni maggiori.

La definizione dimensionale è molto efficace nella misurazione di particelle sferiche irregolari, ma diventa ambigua nel caso di particelle di forma irregolare. In letteratura, anche se spesso non è specificato, i due metodi principali per la misurazione sono l'osservazione visiva e la setacciatura. Con l'impiego del primo metodo frequentemente si fa riferimento alla dimensione massima, mentre con il secondo si considera la larghezza dell'apertura minima attraverso la quale la particella passa, cioè la definizione di diametro equivalente (Filella, 2015).

Tabella 1.1 Categorie dimensionali plastiche da C. Crawford e B. Quinn, Microplastic Pollutants

Category	Abbrev.	Size	Size definition
Macroplastic	MAP	≥25mm	Any piece of plastic equal to or larger than
			25 mm in size along its longest dimension
Mesoplastic	MEP	<25mm-5mm	Any piece of plastic less than 25 mm to 5
			mm in size along its longest dimension
Plasticle	PLT	<5mm	Any piece of plastic less than 5 mm in size
			along its longest dimension
Microplastic	MP	<5mm-1mm	Any piece of plastic less than 5 mm to 1
			mm in size along its longest dimension
Mini-	MMP	<1mm-1µm	Any piece of plastic less than 1 mm to
microplastic			$1\mu m$ in size along its longest dimension
Nanoplastic	NP	<1 µm	Any piece of plastic less than $1\mu m$ in size
			along its longest dimension

1.2. Classificazione per origine

Oltre che per dimensione è utile distinguere le microplastiche in base alla loro origine.

Le <u>microplastiche primarie</u> sono generalmente delle microperle sferiche prodotte appositamente sia per l'industria cosmetica (prodotti cosmetici, per la cura personale, esfolianti, detergenti) sia per i processi industriali di sabbiatura. Benché considerate a lungo una fonte minoritaria di inquinamento, la costante diffusione di prodotti per la cura personale contenenti particelle esfolianti le rende oggi di maggiore importanza. È facile intuire come questa categoria di micro particelle arrivi direttamente nei corpi idrici: possono essere trasportate dal vento oppure convogliate nelle linee urbane di trattamento acque, dove non vengono intercettate dai filtri per via delle loro dimensioni estremamente piccole. Un altro prodotto che ricade nella stessa categoria sono i pellet in plastica prodotti per essere acquistati come materie prime industriali, da fondere e lavorare per produrre manufatti di dimensioni maggiori. Generalmente si tratta di polietilene (PE) o polipropilene (PP) e costituiscono la prima tipologia di microplastiche intercettate e quantificate negli

oceani in quanto accidentalmente rilasciate in ambiente durante i processi e i trasporti. Infine, la tipologia di microplastiche maggiormente identificata come dispersa nell'ambiente sono le fibre sintetiche contenute nei capi di abbigliamento. Un singolo capo costituito da materiale sintetico può rilasciare più di 1900 fibre di plastica in un solo ciclo di lavaggio.

Considerando che le acque reflue urbane, previo trattamento, vengono scaricata direttamente in mare o nei fiumi, le plastiche di piccole dimensioni vengono rilasciate in ambiente acquatico. Solo in Europa si stima uno scarico annuale in oceano di una quantità compresa fra le 80.042 e 218.662 tonnellate di microplastiche primarie (Sherrington et al., 2016). In questa stima non sono comprese le nano plastiche che comunque vengono frequentemente impiegate nei prodotti per la cura personale come detergenti e dentifrici.

Le microplastiche secondarie sono pezzetti di plastica di forma irregolare prodotti accidentalmente dalla degradazione di plastiche di maggiori dimensioni come buste, imballaggi, bottiglie e soprattutto corde e reti da pesca. Queste ultime rilasciano grandi quantità di fibre sintetiche non solo quando vengono perse e abbandonate in mare, ma anche per l'usura durante il normale impiego. Anche le stesse imbarcazioni rilasciano microparticelle appartenenti alle vernici e ai materiali fibro-rinforzati in caso di rottura accidentale, manutenzione e pulizia. La rottura meccanica e la luce ultravioletta proveniente dal sole sono responsabili del rilascio di particelle di plastica sempre più piccole: la fotodegradazione causa lo sfaldamento dei legami all'interno della struttura polimerica, resa così più fragile all'azione del moto ondoso. Si stima che l'Europa contribuisce all'inquinamento degli oceani a mezzo di microplastiche secondarie per una quantità compresa fra 68.500 e 275.000 tonnellate, il 18% delle quali sono fibre tessili provenienti da funi e reti. Nonostante siano soggette a continua frammentazione, le microplastiche originate dal petrolio sono persistenti in quanto quasi del tutto non biodegradabili.

1.3. Proprietà e caratteristiche

Le microplastiche identificate negli ambienti naturali possono presentarsi in diverse forme e colori, dove le primarie saranno per la maggior parte sferiche o fibrose, mentre le secondarie di forme più irregolari anche se il deterioramento nel tempo può portarle ad assumere forme molto diverse da quelle di partenza. C. Crawford e B. Quinn propongono una suddivisione delle microplastiche in 10 categorie in base a forma, aspetto e dimensione di cui le principali sono perline, frammenti, fibre e materiali spugnosi (Tabella 1.2).

La densità delle microplastiche è una proprietà fondamentale delle microplastiche da tenere in considerazione se si vuole ipotizzare la loro distribuzione all'interno delle matrici ambientali ed è stata fino ad ora la più sfruttata negli studi. In particolare, in ambiente acquatico in base alla differenza fra la densità delle plastiche e quella dell'acqua si può stimare se le diverse particelle possano distribuirsi maggiormente nella superficie del corpo idrico, o è più probabile che si depositino sul fondo. Di seguito in Tabella 1.3 sono riportate le densità delle principali plastiche, di cui i tipi riscontrati più frequentemente in ambiente marino sono polietilene, polipropilene, polistirene, polietilene tereftalato e polivinilcloruro, e quella dell'acqua di mare, generalmente considerata pari a 1.025 g/cm³. Così come la forma e l'aspetto, anche il materiale non è sufficiente a determinare il comportamento di una particella in ambiente acquatico; ci sono altri fenomeni e parametri che modificano la densità della singola particella. Alcune microplastiche possono aumentare la loro densità se soggette ad alcuni fattori ambientali come, ad esempio, il polietilene che in condizioni normali è più leggero dell'acqua (0.92-0.97 g/cm³) potrebbe risultare più pesante a causa della corrosione e della fessurazione delle superfici e il materiale organico inizierà ad accumularsi e a incrostarsi in queste aperture e cavità. In questa maniera verrà trasportato fino a depositarsi sul fondo del corpo idrico. Particelle più dense dell'acqua potrebbero invece contenere sacche o bolle d'aria, aumentando in tal modo le forze di galleggiamento; senza escludere che il gradiente termico esistente nelle acque superficiali è responsabile delle correnti di rimescolamento verticale che quindi trasportano dal fondo alla superficie anche le particelle più pesanti.

Tabella 1.2 Categorizzazione delle microplastiche per forma, aspetto e dimensione da C. Crawford e B. Quinn, Microplastic Pollutants

Abbrev.	Туре	Size	Definition	
PT	Pellet	<5mm-1mm	A small spherical piece of plastic less than 5	
			mm to 1 mm in diameter	
MBD	Microbead	<1 mm-1 µm	A small spherical piece of plastic less than 1	
			mm to 1 µm in diameter	
FR	Fragment	<5 mm-1mm	An irregular shaped piece of plastic less than	
			5 mm to 1 mm in size along its longest	
			dimension	
MFR	Microfragment	<1 mm-1 µm	An irregular shaped piece of plastic less than	
			1 mm to 1 μm in size along its longest	
			dimension	
FB	Fibre	<5 mm-1mm	A strand or filament of plastic less than 5	
			mm to 1 mm in size along its longest	
			dimension	
MFB	Microfibre	<1 mm-1μm	A strand or filament of plastic less than 1 mm	
			to 1 μm in size along its longest dimension	
FI	Film	<5 mm-1mm	A thin sheet or membrane-like piece of	
			plastic less than 5 mm to 1 mm in size along	
			its longest dimension	
MFI	Microfilm	<1 mm-1μm	A thin sheet or membrane-like piece of	
			plastic less than 1 mm to 1 μm in size along	
FD 6			its longest dimension	
FM	Foam	<5 mm-1mm	A piece of sponge, foam, or foam-like plastic	
			material less than 5 mm to 1 mm in size along	
MFM	Microfoam	∠1 mm 1	its longest dimension A piece of cronge from or form like plastic	
INILINI	iviicrotoam	<1 mm-1μm	A piece of sponge, foam, or foam-like plastic	
			material less than 1 mm to 1 μm in size along	
			its longest dimension	

Tabella 1.3 Densità delle microplastiche più diffuse da C.Crawford e B. Quinn, Microplastic Pollutants

Substance	Abbreviation	Density (g/cm ³)
Seawater	SW	1.025
Polystirene (expanded foam)	EPS	0.01-0.05
Polystirene (extruded foam)	XPS	0.03-0.05
Polychloroprene (neoprene) (foamed)	CR	0.11-0.56
	LDPE	0.92-0.94
Low-density polyethylene		
Linear low-density polyethylene	LLDPE	0.92-0.95
High-density polyethylene	HDPE	0.94-0.97
Polypropylene	PP	0.88-1.23
Acrylonitrile butadiene styrene	ABS	1.03-1.21
Polyamide (nylon 6)	PA	1.12-1.14
Polymethyl methacrylate	PMA	1.10-1.25
Polychloroprene (neoprene) (solid)	CR	1.20-1.24
Polyamide (nylon 6,6)	PA	1.13-1.38
Polystyrene (solid)	PS	1.04-1.50
Polycarbonate	PC	1.15-1.52
Polyethylene terephtalate	PET	1.30-1.50
Polyvinyl chloride	PVC	1.15-1.70
Polytetrafluoroethylene	PTFE	2.10-2.30

1.4. Potenziali pericolosità

Una volta che le microplastiche entrano nell'ambiente acquatico, diventano oggetto di fenomeni di tipo fisico, chimico e biologico. Questa tipologia di detrito migra grazie all'azione delle correnti, del vento e delle maree; in altri casi si verifica un accumulo di biomasse e altro materiale sulla superficie di queste particelle, che porta alla sedimentazione di materiali, normalmente più leggeri dell'acqua (Wang et al., 2016).

L'erosione e la corrosione sono fenomeni che interessano sia le macro che le microplastiche e possono essere causati dell'effetto combinato di forze meccaniche, come quella esercitata dal moto ondoso, e dell'esposizione al calore e ai raggi ultravioletti, provenienti dal sole che provocano infragilimento (Diaz-Mendoza et al., 2020). Al diminuire delle dimensioni di una particella, il rapporto superficie-volume aumenta aumentando anche la sua capacità di accumulare materiale organico e assorbire sostante chimiche.

Le microplastiche forniscono di fatto condizioni favorevoli di substrati galleggianti per gruppi di microrganismi diversi da quelli dell'ambiente circostante e di altri aggregati naturali, alterando la composizione delle comunità microbiche negli ambienti acquatici. Inoltre, l'elevata mobilità e persistenza delle particelle potrebbe favorire un trasporto a larga scala di organismi, di cui i patogeni possono invadere nuove località e i non patogeni posso acquisire e diffondere rapidamente resistenza agli antibiotici (Arias-Andres et al., 2018).

Le sostanze chimiche trasportate dalle microplastiche possono essere proprie del materiale, intenzionalmente aggiunte nel processo produttivo come gli additivi plasticizzanti o ritardanti di fiamma, oppure assorbite dall'ambiente circostante. A livello globale è attestata la presenza di plastiche contaminate da inquinanti organici persistenti (POPs – Persistent Organic Pollutants), sostanze che posseggono una grande affinità alla superfice idrofoba delle plastiche, rispetto all'acqua del mare (Wang et al., 2016).

Un gran numero di studi riporta che, a causa delle loro ridotte dimensioni, le microplastiche vengono ingerite facilmente da organismi di diversa specie, tra cui pesci, tartarughe, uccelli acquatici e mammiferi. Una volta ingerite queste particelle possono depositarsi nell'apparato digerente, essere espulse, fagocitate dal tessuto epiteliale del tratto intestinale o traslocate in altri tessuti. L'ingestione di microplastiche da parte della fauna acquatica può avere impatti di tipo fisico, come l'ostruzione dell'apparato digerente o un falso senso di sazietà, oppure chimico, in quanto i contaminanti assorbiti possono essere rilasciati e diffondere all'interno dei tessuti. L'aspetto più preoccupante è che la plastica ingerita può essere trasferita in organismi di livello trofico più alto, per i quali sono ancora oggetto di studio gli effetti avversi e la biodisponibilità degli inquinanti. (Wang et al., 2016)

Per quanto sia ancora azzardato parlare di rischi per la salute umana, secondo una stima proposta da Cox et al., una persona residente negli Stati Uniti d'America ingerirebbe un quantitativo compreso fra le 39.000 e le 52.000 particelle di plastica

ogni anno (Cox et al., 2019). La somma comprende gli apporti di aria, acqua di rubinetto e acqua imbottigliata, alcolici, zucchero e miele, sale e pesce (inteso come tutte specie acquatiche di cui si fa consumo). Soltanto dal contributo fornito dall'acqua, si contano all'incirca 200 MPs/L nell'acqua imbottigliata e 10 MPs/L nell'acqua di rubinetto, di cui una percentuale compresa fra il 70% e il 90% risultano essere fibre di origine tessile provenienti dal lavaggio degli indumenti (Alvim et al., 2021).

1.5. Legislazione rifiuti da microplastiche

Alla luce dei riconosciuti effetti avversi dati dalla presenza di plastiche in ambiente naturale, i governi si stanno progressivamente impegnando su questo fronte. L'assemblea per l'Ambiente delle Nazioni unite (UNEA) ha messo in atto molteplici soluzioni che mirano a ridurre l'inquinamento marino dato dalla presenza di plastica. Allo stesso modo il vertice del G7 nel 2015 ha riconosciuto che l'inquinamento marino è una sfida globale che riguarda gli ecosistemi acquatici e costieri e per la salute umana, dunque ha passato in definitiva l'Ocean Plastic Charter nel 2018 che si impegna con azioni specifiche a ridurre il quantitativo di plastica presente in ambiente marino. Il vertice del G20 nel 2017 ha firmato un Action Plan on Marine Litter (G20 Action Plan on Marine Litter, 2017).

In materia di microplastiche, tuttavia, la legislazione si presenta molto frammentata sul piano internazionale, articolandosi in leggi, regolamenti, accordi, convenzioni e ancora strategie, programmi e linee guida appartenenti a diversi enti e organizzazioni. Il target principale dei governi di tutto il mondo è stato fino ad ora quello di disincentivare o vietare la vendita di sacchetti di plastica leggera. Ad esempio dal 2002 esistono leggi nazionali che impongono una tassa sull'impiego dei sacchetti nella maggior parte dell'Unione Europea, mentre alcuni Paesi di Africa e Asia ne hanno completamente proibito l'utilizzo. In territorio Nord Americano questo tipo di interventi sono davvero molto limitati, nonostante ci siano stati diversi provvedimenti su scala locale, solo quattro Stati hanno imposto tasse e divieti (Xanthos et al., 2017).

Data l'origine accidentale delle microplastiche secondarie, è intuibile il motivo per il quale diversi Paesi stiano generando pressione sull'industria cosmetica affinché particelle come le microsfere di plastica non vengano più incluse nei prodotti per la cura personale. I governi regionali, tra cui l'Unione Europea, la Commissione per la prevenzione dell'ambiente marino del Baltico, il Consiglio dei Ministri dei Paesi Nordici, la Convenzione per la Protezione dell'Ambiente Marino dell'Atlantico Nordorientale e il SPREP (Secretariat of the Pacific Regional Environment Programme), concordano sulla eliminazione graduale delle microperle di plastica attraverso dichiarazioni di sostegno e piani d'azione regionali (UNEP, 2018). Di conseguenza sono stati emanati divieti nazionali sull'uso delle microperle in Stati Uniti, Canada, Regno Unito, Nuova Zelanda, Finlandia, Francia, Islanda, Italia, Lussemburgo, Norvegia e Svezia (Dauvergne et al., 2018a).

Norme internazionali, politiche statali e locali in aggiunta ai comportamenti virtuosi dei consumatori non sono abbastanza per proteggere l'ambiente a livello globale. La causa principale è la già citata disomogeneità legislativa, la quale lascia delle lacune tramite le quali è possibile eludere le responsabilità e far prevalere gli interessi politico-economici.

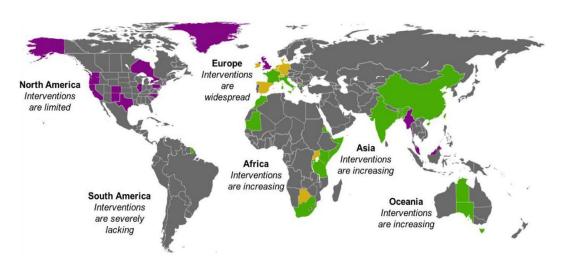


Figura 1.1 Stato dei provvedimenti sui sacchetti di plastica leggera. VERDE Proibiti; GIALLO Tassati; VIOLA Provvedimenti municipali o regionali. Da Xanthos 2017

2. La quantificazione e l'identificazione delle microplastiche

2.1. Distribuzione nelle matrici ambientali

In letteratura si riscontra una eterogeneità spaziale e temporale della distribuzione delle microplastiche nelle acque superficiali. All'interno dei bacini oceanici tali sedimenti sono sottoposti ai moti convettivi a larga scala e all'azione del vento nelle acque superficiali. Sebbene si possano giustificare maggiori quantità di microplastiche riscontrate in zone di acqua alta o in zone soggette a ristagno, c'è da tenere in considerazione la variabilità della profondità dei campioni raccolti e la tendenza ad analizzare aree dove la presenza di rifiuti plastici è visibilmente più alta.

Suolo e atmosfera

Non esistono ancora sufficienti dati per comprendere la distribuzione territoriale delle microplastiche nel suolo. In Europa, analizzando siti agricoli e discariche ripristinate, sono state trovate da 1000 a più di 4000 microplastiche per chilogrammo di fango secco e, nei primi 10 cm di suolo, 670 MP sotto forma di fibre per chilogrammo di terreno. Questa contaminazione ha origine dallo spargimento casuale di rifiuti nell'intorno delle aree urbane, ma anche dalla frammentazione della plastica impiegata in agricoltura.

Esistono studi che evidenziano una presenza maggiore di queste particelle in terreni agricoli fertilizzati a mezzo di fanghi di depurazione (Zubris et al., 2005), mentre altri attestano una riduzione del tasso di crescita e un incremento della mortalità del *Lumbricus terrestris* a causa di rifiuti contenenti polietilene < 150 μm. (Huerta Lwanga et al., 2016) Il suolo viene quindi contaminato dalle acque o dai fanghi provenienti dagli impianti di trattamento, dai rifiuti, ma anche dalle ricadute atmosferiche; sono per la maggior parte fibre sintetiche quelle che vengono trasportate dal vento e si depositano su vaste superfici. Recentemente è stata svolta un'analisi sulla presenza di microplastiche in atmosfera, la quale ha ritrovato una concentrazione indoor di 1-60 fibre/m³ in appartamenti e uffici e 0.3-0.5 fibre/m³

come concentrazione outdoor (International Organization for Standadization and European Commitee for Standardization, 2020).

Laghi e fiumi

Microplastiche da beni di consumo vengono spesso trasportate nei grandi corpi idrici da corsi d'acqua urbani e da affluenti, ma anche direttamente dagli scarichi industriali e dai deflussi degli impianti di trattamento delle acque reflue. Come ci si aspetta, in diversi laghi è stata riscontrata una vasta quantità di microplastiche superiore a quella dei rispettivi fiumi affluenti. In particolare, uno studio svolto sul fiume Yangtze, in prossimità della Diga delle Tre Gole, ha evidenziato una maggioranza di microplastiche secondarie, generalmente associate all'ambiente marino, confermando la tesi che i flussi veloci e turbolenti delle correnti fluviali sono in grado di degradare meccanicamente plastiche di grandi dimensioni.

Dai grandi bacini poi, possono seguire il percorso verso il mare attraversi i corsi d'acqua e gli estuari. Questi ultimi meritano particolare menzione poiché, a causa della salinità variabile e dell'ambiente turbolento, sono sede di aggregazione di materiale in sospensioni colloidali che di conseguenza affondano e contaminano i sedimenti. Le ricerche confermano che la zona centrale degli estuari, dove di due fronti d'acqua si contrano, agisce come una barriera che ostacola il deflusso di microplastiche verso l'oceano; nelle stagioni caratterizzate da intense precipitazioni il trasporto solido aumenta e quindi la barriera viene superata.

Mari e oceani

La tappa finale del tragitto delle microplastiche, quella da cui attualmente non esiste possibilità di rimozione, è l'oceano. L'ambiente marino è quello a cui si fa maggior riferimento quando si parla di queste particelle, facendo riferimento sia alla componente acqua, sia ai sedimenti sabbiosi. La presenza di plastica di qualsiasi tipo, sfere, filamenti, film e frammenti, è stata riscontrata a partire dagli anni '70 e ogni anno aumenta senza sosta. L'analisi di Eriksen et al. 2014, dei dati che vanno dal 2007 al 2013 raccolti in diversi siti sparsi per il mondo stima l'ammontare di più di 5.25 trilioni di plastica nelle acque superficiali, di cui circa il 13 % si trova in dimensioni inferiori ai 5 mm. Per quanto concerne i sedimenti, le

ricerche suggeriscono che gli ambienti morfologicamente più chiusi che impediscono un adeguato ricambio d'acqua facilitano la deposizione di microplastiche nei sedimenti. È il caso delle analisi svolte sulla costa del Belgio (Claessens et al., 2011) dove è stata identificata una concentrazione di 390 microplastiche per chilogrammo di sedimento asciutto, superiore fra le 15 e le 50 volte rispetto a quella riportate negli studi in Plymouth, Regno Unito, e Singapore (Thompson et al., 2004) (Ng e Obbard, 2006). Uno studio più recente, (Thompson et al. 2004), svolto su due spiagge canadesi, conta 5560 e 3120 microplastiche per chilogrammo di sedimento umido, il 75% delle quali è stato identificato come microperle provenienti da prodotti per la cura personale. Allo stesso modo Vianello et al. 2013 riscontrano un numero compreso fra 2175 e 6725 di microplastiche per chilogrammo di sedimento nella Laguna di Venezia. Nei campioni della Kamilo Beach, Hawai, (Carson et al., 2011) si determina un ammontare di microplastiche pari al 30,2% in peso, di cui l'85% è stato riconosciuto come polietilene.

2.2. Metodi di separazione e identificazione

La separazione e l'identificazione visiva sono due passaggi obbligatori nell'analisi delle microplastiche, di qualsiasi natura siano i campioni di appartenenza. Attualmente vengono utilizzate numerose tecniche di analisi e quantificazione delle microplastiche in diverse matrici ambientali, le quali differiscono in procedure macchinari utilizzati, reagenti, concentrazioni e tempi di attesa. La mancanza di standard stabiliti genera risultati spesso tra loro non confrontabili, per questo è stato pubblicato un rapporto tecnico volto ad armonizzare misure e procedure (International Organization for Standardization and European Commitee for Standardization, 2020). Di seguito sono illustrati i metodi più frequentemente utilizzati.

Setacciatura

La fase di setacciatura di campioni di acqua è comunemente inclusa nelle ricerche riguardanti le microplastiche. Il setaccio blocca fisicamente le particelle solide e consente invece il passaggio dell'acqua; la dimensione delle aperture del setaccio dipendono dalle microplastiche che si vogliono raccogliere, è

fondamentale che sia al di sotto dei 5 mm. L'efficacia della setacciatura dipende da forma e dimensione sia delle microplastiche che dei sedimenti stessi: risulta che più i sedimenti sono di natura fine, più le microplastiche saranno composte da fibre, tantopiù sarà difficile ottenere una buona separazione.

Per quanto riguarda i campioni composti da sedimenti, questo metodo viene utilizzato per ottenere una suddivisione in classi granulometriche effettuando una setacciatura multilivello. Dai risultati di Alomar et al., 2016 si evince che la concentrazione di MP non aumenta con la diminuzione della granulometria del sedimento, probabilmente perché processi come l'aggregazione con il materiale organico svolgono un ruolo determinante. Va inoltre considerato che la setacciatura a secco non rimuove completamente la polvere, non separa i conglomerati di materiale fine e il materiale che aderisce su particelle più grandi. Si evince che questa procedura non è utile al fine della separazione delle microplastiche, poiché le particelle di dimensioni molto ridotte tendo ad aderire ai sedimenti di dimensione maggiore. La setacciatura ad umido, che utilizza l'acqua per trasportare il materiale attraverso il setaccio, può essere più efficiente nella rimozione della polvere (Enders et al., 2020).

Separazione gravimetrica

Per la separazione delle microplastiche da campioni di granulometria molto fine si impiega la separazione gravimetrica. Questo metodo sfrutta la differenza di densità fra i vari componenti del campione, inserendolo in una matrice liquida di densità nota (acqua distillata o soluzione salina): i materiali con densità inferiore al liquido galleggeranno sulla superficie, quelli più pesanti affonderanno. I solidi galleggianti si recuperano travasando lo strato superiore di liquido.

La separazione gravimetrica è un metodo molto affidabile, infatti è diventato di comune impiego per separare le microplastiche da campioni composti da sabbia: si utilizza una soluzione satura di cloruro di sodio (NaCl), con densità 1.202 g/cm³ (C. Crawford 2016), in cui galleggiano un buon numero di materiali plastici e sedimentano invece le sabbie, che hanno densità di circa 2.65 g/cm³.

I vantaggi dell'impiego della soluzione con NaCl sono innanzitutto di tipo economico, questo sale è poco costoso e facilmente reperibile, ma anche di tipo ambientale e in termini di sicurezza. Benché la densità della soluzione sia manipolabile per discriminare fra loro i materiali più leggeri, il limite superiore di 1.202 g/cm³ rappresenta uno svantaggio se si vogliono recuperare plastiche di maggiore densità.

Su questo step della procedura, a livello bibliografico, emergono diverse discrepanze in termini soluzione salina utilizzata, di tempo di mescolamento (dai 30 s alle 2 h) e di tempo di sedimentazione (da 2 min a 12 h).

Per separare microplastiche con densità maggiore si possono impiegare liquidi più pesanti, soluzioni di cloruro di zinco (ZnCl₂), tungstato di sodio (NaWO₃) e ioduro di sodio (NaI) sono le più comunemente impiegate. È importante in questi casi conoscere la densità dei sedimenti per evitare questi stessi galleggino in soluzione, invalidando la separazione. (Imhof et al., 2012; Liebezeit et al., 2012; Corcoran et al., 2009; Zaho et al., 2015; Claessens et al., 2013; Dekiff et al., 2014; Nuelle et al., 2014). Il costo della produzione di queste soluzioni più pesanti è sicuramente maggiore rispetto a quelle con NaCl e molte sono considerate tossiche per l'ambiente, per questo non vengono impiegate in ricerche su larga scala.

In molti casi, ripetendo il processo più volte, si raggiungono efficienze di separazione più elevate. Utilizzando una soluzione di cloruro di sodio, l'efficienza di separazione del polietilene passa dal 61 % della prima estrazione all'83% e al 93% della seconda e terza. (Thompson et al., 2004) Invece, per le fibre sintetiche nei sedimenti naturali l'efficienza di rimozione può essere molto più bassa, 0-98 % (Nuelle et al., 2014) e ancora peggio per le mini-microplastiche (1 µm-1 mm) che restano sul 40 % (Imhof et al., 2012).

È importante sottolineare che la maggior parte dei prodotti fabbricati in plastica quasi mai è costituita da un unico materiale in forma pure, ma spesso da mix con diversi materiali, fibre di vetro, additivi e coloranti che possono alterarne la densità. In Tabella 1.3 sono riportati i range di variabilità delle densità delle microplastiche più frequentemente riscontrate in ambiente naturale.

Filtrazione

La filtrazione è un metodo fisico di separazione di particelle solide da una matrice liquida, per questo impiegato di seguito alla separazione gravimetrica.

Il processo di separazione delle microplastiche dall'acqua avviene perlopiù impiegando un imbuto, un mezzo filtrante e un sistema a vuoto (Figura 2.1). L'operazione è molto semplice, ma la presenza di particolato e sedimenti spesso intasa i filtri riducendo l'efficacia di separazione. La dimensione dei solidi trattenuti dalla dimensione dei del dipende pori mezzo filtrante. Nell'ambito degli studi svolti sulle microplastiche vengono utilizzati filtri con porosità che vanno dagli 0.2 ai 12 µm di materiali diversi, tra cui fibra di vetro, policarbonato, cellulosa e nitrocellulosa. Se la prima caratteristica impatta sulla dimensione minima delle particelle studiate, rendendo quindi spesso i risultati di diverse analisi non confrontabili fra loro; la seconda diviene determinante per le successive fasi di identificazione e quantificazione.



Figura 1.1 Sistema di filtrazione a vuoto

Separazione elettrostatica

Un dispositivo per la separazione elettrostatica consente di dividere il campione in due frazioni: una costituita dalla componente naturale (in questo caso sabbia) e una contenente principalmente MPs e solo una piccola quantità di sedimento (Felsing et al., 2018). La tecnica di separazione a secco, già consolidata nel settore del riciclo dei rifiuti, separa il materiale non conduttivo, come la plastica, da sedimenti naturali con proprietà conduttive.

Il campione completo, rigorosamente asciutto, viene introdotto nel separatore tramite una tramoggia su un carrello vibrante che conduce il materiale verso un tamburo metallico rotante e poi nell'area dell'elettrodo ad alta tensione che viene caricato elettrostaticamente fino a 30 kV (dipende dal dispositivo). Ogni particella è caricata elettrostaticamente in base alle specifiche del materiale che la costituisce: i materiali conduttivi si scaricano più velocemente di quelli meno conduttivi, perciò si distaccheranno per primi dal tamburo e seguiranno la traiettoria imposta dalla velocità di quest'ultimo. Le microplastiche, cioè la componente meno conduttiva, seguirà la rotazione del tamburo fino ad incontrare una spazzola che ne facilita il distacco e lo scarico nell'ultimo vassoio di raccolta. Ad aumentare la precisione della separazione tra i tre vassoi, di cui quello centrale contiene una frazione mista, ci sono due divisori orientabili. In Figura 2.2 è rappresentato lo schema di un separatore elettrostatico in funzionamento.

La letteratura attualmente disponibile riguarda campioni di laboratorio costituiti da una matrice di sedimento, naturale o commerciale, al quale vengono addizionate un numero noto di microplastiche di colori molto visibili. L'applicazione della separazione elettrostatica delle microplastiche è raccomandata per sedimenti di granulometria relativamente grossolana (superiore ai 100 µm) se privi di polvere (Enders et al., 2020).

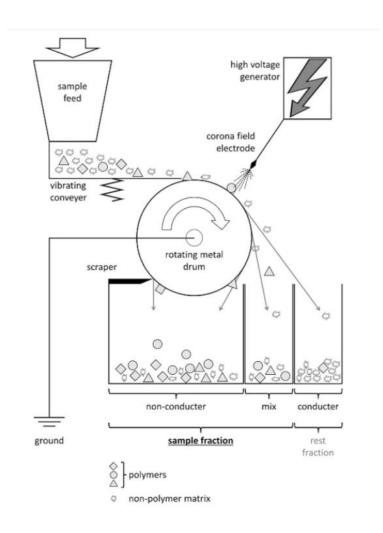


Figura 2.2 Schema di un separatore elettrostatico Korona-Walzen-Scheider (KWS) da Felsing et al., 2018

Microscopia ottica

Una volta eseguiti gli step di separazione, le microplastiche possono essere osservate ad occhio nudo se si vogliono identificare particelle di dimensioni comprese fra 1 mm e 5 mm, oppure impiegando un microscopio ottico per particelle più piccole (1 µm-1 mm). I materiali plastici vengono rilevati in base alle loro caratteristiche fisiche come dimensione, forma, struttura e colore e quindi conteggiati manualmente. Gli svantaggi di questo metodo sono quelli di essere molto soggettivo, quindi in grado di produrre risultati molto diversi a seconda dell'osservatore, e dispendioso in termini di tempo.

In questo campo, l'uso dei coloranti è un metodo a basso costo per facilitare le operazioni di identificazione e quantificazione, a patto che le sostanze impiegate abbiano una affinità consistente con le plastiche e scarsa con il materiale organico. Attualmente, il Nile Red sembra essere il più promettente poiché richiede un breve tempo di incubazione (fino a 30 min) e fornisce alti tassi di recupero (96 %) (Prata et al., 2019). Tuttavia il Nile Red colora anche diverse sostante organiche o non agisce, invece, su certe tipologie di plastiche utilizzate nell'industria tessile, come il poliestere.

Molte plastiche hanno la capacità di assorbire la luce ultravioletta (300-400 nm) e riemetterla sotto forma di fluorescenza viola (400-450 nm) o blu (450-480 nm). Questa proprietà è dovuta non alla composizione del polimero, ma agli agenti sbiancati utilizzati a livello industriale per mascherare l'ingiallimento dei materiali e migliorarne l'aspetto visivo (Qiu et al., 2015). Di conseguenza, le microplastiche contenenti agenti sbiancanti fluorescenti (FWAs – Fluorescent whitening agents) possono essere facilmente identificate al microscopio a fluorescenza, apparecchio molto costoso e non disponibile in tutti i laboratori. Anche una semplice torcia UV può essere usata per irradiare le microplastiche (Ehlers et al., 2020), ma si raccomanda l'impiego combinato alla microscopia ottica in modo da escludere dalla quantificazione le particelle organiche o inorganiche che manifestano fluorescenza (Balestra e Bellopede, 2021).

Spettroscopia a Infrarosso e Raman

Le eventuali sovrastime dell'identificazione visiva possono essere corrette tramite la spettroscopia, che permette un'analisi più approfondita dei polimeri costituenti le plastiche. Le tecniche più utilizzate sono la spettroscopia a trasformata di Fourier (FTIR – Fourier Transform Infrared) e la spettroscopia di scattering Raman, poiché permettono una identificazione chimica univoca (Xu et al. 2019). Entrambi i metodi sono non distruttivi e volti ad identificare le caratteristiche degli spettri vibrazionali e a compararlo con gli spettri presenti in database (International Organization for Standardization and European Commitee for Standardization, 2020).

La spettroscopia IR misura le transizioni tra livelli energetici delle molecole causate dall'assorbimento della radiazione infrarossa. Lo FTIR può essere impiegato tre diverse modalità operative: trasmissione, riflessione e riflettanza totale attenuata (ATR – Attenuated Total Reflectance). È fondamentale avere un supporto filtrante adatto a tenere in posto i campioni, deve essere resistente all'acqua, meccanicamente stabile, essere poroso per consentire la filtrazione di campioni acquosi e provocare la minima interferenza spettrale possibile. In modalità trasmissione, la luce della sorgente passa attraverso il campione e viene successivamente raccolta. I materiali ad alto assorbimento non sono adatti all'analisi in questa modalità a causa del segnale debole o assente trasmesso al rilevatore. A questi limiti si può ovviare in modalità riflessione, in quanto viene rilevata la componente riflessa del fascio incidente, avendo posto il campione su un supporto riflettente. Tuttavia il segnale riflesso è spesso disturbato da fenomeni di diffusione e quindi dipende dalla morfologia della microplastica. In modalità ATR il campione viene posto a contatto con un cristallo ART, un materiale ad alto indice di rifrazione, e viene irradiato con un'onda evanescente. In questo caso la preparazione del campione richiesta è minima, ma ci sono delle criticità. In primis, le particelle di dimensioni inferiori al cristallo potrebbero non essere in grado di produrre uno spettro accettabile, mentre il cristallo stesso si degrada facilmente con graffi e crepe superficiali.

La spettroscopia Raman si basa su un evento di diffusione della radiazione elettromagnetica che avviene a causa di un cambiamento della densità della nuvola

di elettroni di un legame. I vantaggi di questa tecnica sono quelli di richiedere una minima preparazione del campione e di essere in grado di analizzare anche campioni neri o riflettenti, che invece sono problematici con FTIR. Tuttavia, l'eventuale fluorescenza intrinseca del campione può essere un ostacolo, benché possa essere ridotta, anche se non eliminata completamente, scegliendo differenti configurazioni dei laser. Per il Raman impiegato su campioni reali, il limite inferiore rilevato è di 5-10 µm, il quale dipende fortemente dai parametri come la velocità di scansione, l'acquisizione e la valutazione dei dati, nonché dalla preparazione del campione (International Organization for Standardization and European Commitee for Standardization, 2020).

L'applicazione di tutte le tecniche citate, oltre ad essere costosa, richiede molto tempo, quindi spesso viene analizzata solo una piccola parte del campione compresa fra l'1 % e il 10 % dell'area del filtro. L'esatto protocollo di identificazione delle particelle è spesso descritto in modo incompleto.

3. I sedimenti analizzati

3.1. Schema di campionamento

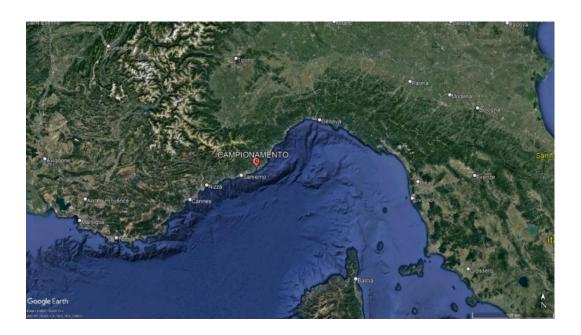


Figura 3.1 Località del campionamento. Fonte: earth.google.com

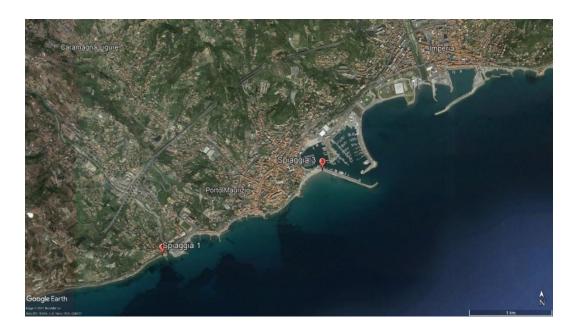


Figura 3.2 Punti di campionamento. Fonte: earth.google.com

I campioni analizzati sono costituiti da sabbia proveniente dal litorale Ligure, raccolta di campionamenti eseguiti in due diverse località balneari di Imperia (IM) (Figura 3.1-3.2). I due punti di campionamento sono stati scelti in modo da avere un sedimento rappresentativo di una spiaggia apparentemente incontaminata (Spiaggia 1), con elevata presenza di Posidonia (Figura 3.3), e uno rappresentativo di un sito molto attivo a livello turistico, la Spiaggia d'Oro (Spiaggia 3), perciò apparentemente più contaminato (Figura 3.4).



Figura 3.3 Spiaggia 1. Autore della foto: Dottoressa Monica Previati



Figura 3.4 Spiaggia 3. Autore della foto: Dottoressa Monica Previati

All'interno di entrambi i siti, il tratto di spiaggia di riferimento ha una superficie di 20 m x 5 m. Il campionamento è stato eseguito a partire dai punti di coordinate note proseguendo in direzione della larghezza con paleggio alternato di 1-2 metri. Il risultato dei 5 campioni di peso compreso tra 250 e 250 g raccolti per ogni spiaggia, denominati A, B, C, D, E come mostrato dallo schema in Figura 3.5, si compone sia di sabbia superficiale che di sabbia raccolta in profondità.

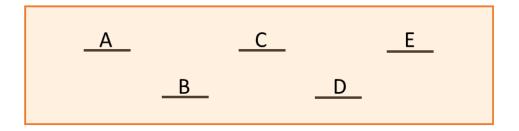


Figura 3.5 Schema di campionamento con paleggio alternato. Area: 20m x 5m



Figura 3.6 Spiaggia 1: 43°52'03,2" N 7°59'53,7" E. Fonte: earth.google.com



Figura 3.7 Spiaggia 3: 43°52'36.0" N 8°01'19,2" E. Fonte: earth.google.com

3.2. Caratteristiche dei sedimenti

Dal punto di vista litologico, l'analisi al microscopio del sedimento 1 riscontra una composizione del circa 20 % di quarziti bianche e gialle, mentre per il secondo (Spiaggia 3) si rileva la presenza di rocce metamorfiche scure, scisti, flysch, calcari e granuliti. Il secondo sedimento (Spiaggia 3) mostra una presenza più elevata di quarzo, compresa fra il 50 % e il 60 %, e frammenti con le stesse caratteristiche del campione precedente.

Per entrambe le spiagge è stata eseguita un'analisi aggiuntiva con diffrattometria a raggi-X, rispettivamente sui campioni 1C e 3C, per ricavare informazioni sulla composizione mineralogica del campione. Lo strumento utilizzato è un Rigaku SmartLab SE. In Figura 3.8 e 3.9 sono riportati i rispettivi risultati delle analisi svolte. Come si nota, il campione 1C è costituito da calcite, quarzite, albite, biotite e minerali del gruppo dei pirosseni; mentre il campione 3C contiene calcite, quarzite, anortite (feldspati) e albite.

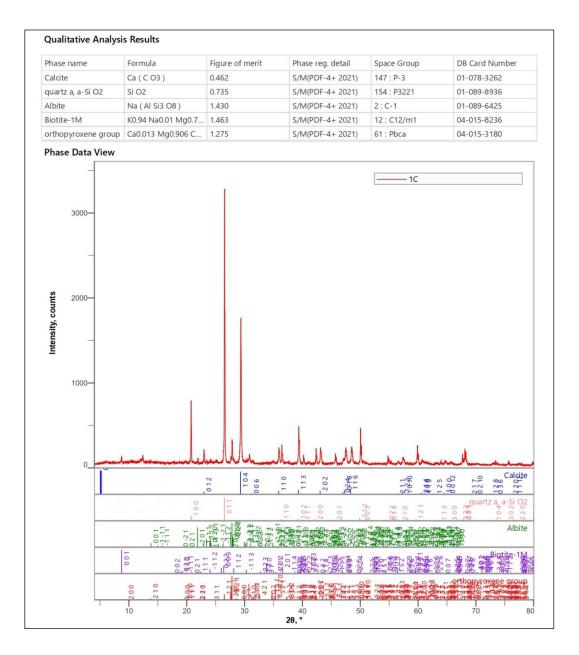


Figura 3.8 DRX Campione 1C. Rigaku SmartLab SE

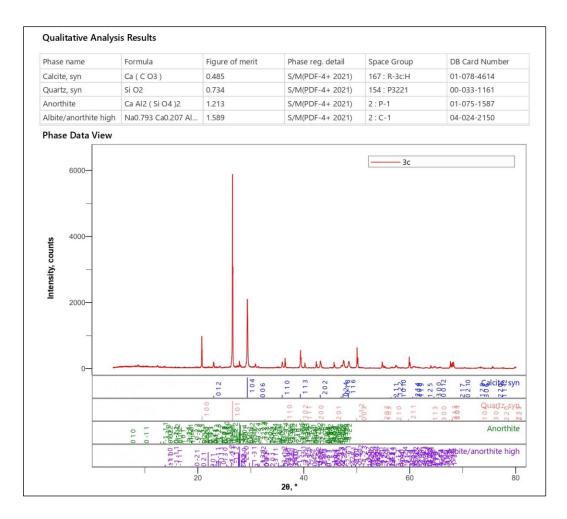


Figura 3.9 DRX Campione 3C. Rigaku SmartLab SE

3.3. Caratteristiche del sito

La Liguria è da sempre una sempre una meta turistica gettonata sia per gli italiani che per gli stranieri. I dati del Rapporto 2019 curato dall'Osservatorio Turistico Regionale riportano un minimo di 150.000 arrivi mensili in tutta la regione, dato che quadruplica durante la stagione estiva suggerendo l'influenza dominante del turismo balneare. Si stima che il totale dei turisti accolti nel 2019 sia pari a 4.830.398, di cui 911.583 nella provincia di Imperia.

La costa ligure è soggetta a interventi stagionali di ripascimento degli arenili.

Gli interventi stagionali di ripascimento degli arenili sono quelle operazioni a carattere manutentivo, necessarie a ricostruire il profilo esistente della spiaggia dopo eventi meteomarini particolarmente intensi o comunque in seguito alla

naturale azione di trasporto trasversale e longitudinale del moto ondoso. L'intervento di ripascimento è di natura stagionale quando il volume di materiale impiegato non è superiore a 10 m³/m lineare di spiaggia, riferiti alla lunghezza della cella litorale (area di litorale all'interno della quale i sedimenti della spiaggia sono confinati e non vi sono interscambi di materiale con le Unità Fisiografiche limitrofe.) (D.G.R. 1209/2016 e D.G.R. 95/2017)

Gli interventi possono essere realizzati nel periodo compreso fra il 1° ottobre e il 31 marzo di ogni anno. Per quanto riguarda il materiale utilizzato proveniente dai fondali marini, esso non può essere prelevato ad una profondità maggiore di 5 m e ad una distanza dalla costa maggiore di 100 m. All'Agenzia regionale per la protezione dell'ambiente ligure (ARPAL) spetta la valutazione della compatibilità del materiale destinato al ripascimento con quanto presente nel sito di destinazione. (https://www.arpal.liguria.it/tematiche/suolo/ripascimenti)

Monitoraggio delle microplastiche

Sempre ARPAL si dichiara impegnata dal 2015 nel monitoraggio e nella catalogazione delle microplastiche presenti in acqua. Attualmente esistono 4 punti di campionamento (Vado Ligure, Punta Mesco, Voltri, Portofino) in cui i campionamenti vengono effettuati a cadenza semestrale. Si raccolgono campioni a 0.5, 1.5 e 6 miglia dalla costa utilizzando un retino Manta. I dati raccolti fino ad ora riportano in Liguria una concentrazione di 0.2 oggetti per metro cubo d'acqua e 0.025 frammenti inferiori a 5 mm per metro cubo.

(www.arpal.liguria.it/tematiche/mare)

Progetto m'IMporta

Il progetto m'IMporta nasce nel 2013, ispirato dall'ONG internazionale Sunfriders Foundation, con un focus sulla pulizia delle spiagge libere e sulla sensibilizzazione riguardo il riciclo dei materiali differenziabili, in particolar modo della plastica. L'iniziativa si è concretizzata per la prima volta in data 19 maggio 2013 grazie alla collaborazione del Centro di Educazione Ambientale (CEA) di Imperia, con un'affluenza di 128 volontari impegnati nella pulizia di tutte le spiagge libere della città. Il successo riscontrato ha portato al ripetersi dell'iniziativa ogni

anno fino al 2019, allargandosi anche ad altri comuni della Liguria, tra cui Diano Marina, Santo Stefano al Mare, Riva Ligure e Taggia.

Le iniziative di raccolta dei rifiuti hanno prodotto una serie di dati che forniscono un'informazione qualitativa sullo stato delle spiagge sopracitate. I rifiuti sono stati suddivisi in categorie e conteggiati in numero di pezzi. Durante i vari eventi di raccolta tenutisi nell'arco di sette anni sono state raccolti in media 9500 mozziconi di sigaretta, 1000 bottigliette e 2500 frammenti di plastica, 400 bottiglie e 1500 frammenti di vetro, circa 700 tappi di plastica e più di 300 lattine. Il rifiuto più comune (47 %) è risultato il mozzicone di sigaretta, rifiuto che contiene acetato di cellulosa; di seguito per frequenza di raccolta si trovano frammenti di polistirolo, confezioni alimentari e bottiglie in plastica. Questa tipologia di rifiuto non è facilmente degradabile ed è quindi è più soggetto al processo di erosione e frammentazione in microplastiche.

Spiaggia: Spiaggia d'Oro

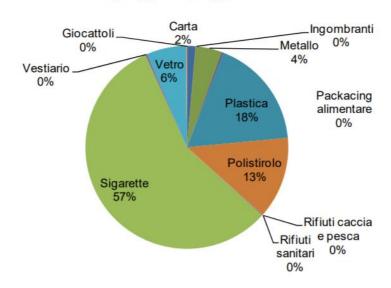


Figura 3.10 Tipologia di rifiuti raccolti nel tratto della Spiaggia d'Oro (Spiaggia 3) da Report m'IMporta 2014

4. I metodi sperimentali utilizzati in laboratorio

L'analisi sperimentale è stata svolta su sentimenti sabbiosi provenienti da due diverse spiagge del litorale ligure (1 e 3), nei pressi di Imperia. I campioni sono stati racconti in sacchetti di polietilene per alimenti e conservati in frigorifero alla temperatura di 6 °C per impedire la proliferazione batterica. Al fine di minimizzare la contaminazione dei campioni, è opportuno utilizzare strumenti non di plastica, tuttavia in sede di campionamento, per questioni di praticità e trasporto, i contenitori di plastica sono accettabili (Balestra e Bellopede, 2021).

In seguito, durante le analisi si è provveduto ad indossare sempre camici da laboratorio in cotone e guanti in nitrile. Tutte le superfici di lavoro, i contenitori, le attrezzature e gli utensili sono stati puliti con alcol denaturato e poi lavati con acqua e asciugati con carta assorbente prima e dopo essere stati impiegati. Sono stati ridotti al minimo gli spostamenti dei campioni, i quali durante i tempi di attesa erano coperti da fogli di alluminio puliti.

4.1. Preparazione del campione

Analisi preliminare con luce UV

I campioni di sedimento sono stati disposti su una superficie piana di alluminio in modo tale da osservarne uno strato quanto più sottile possibile. In seguito sono stati attentamente osservati irradiandoli con una torcia UV Alonefire SV10 (365 nm, 5 W), con un'inclinazione di circa 45° rispetto al piano. Ad occhio nudo erano visibili particelle fluorescenti di diverso colore, per la maggior parte blu-violetto, in minor quantità bianche, rosse e verdi. Considerando la forma di tali particelle, tondeggiante con superficie irregolare, si ipotizza che siano di origine mineralogica. Inoltre, insieme alla frazione di sedimento più fine erano visibili fibre e polveri fluorescenti di colore blu. La presenza elevata di fibre è concorde all'inquinamento da fibre tessili degli ambienti marini, che costituiscono la fonte principale di microplastiche presenti negli oceani. Le fibre fluorescenti blu-violetto possono essere sintetiche o di cotone, naturale o artificiale. Di seguito sono riportate due

fotografie esemplificative di due campioni di sedimento, scattate al buio con il solo apporto luminoso della torcia UV.



Figura 4.1 Campione di sedimento naturale osservato con torcia UV



Figura 4.2 Campione di sedimento naturale osservato con torcia UV

Analisi granulometrica

È stata effettuata un'analisi granulometrica sia della spiaggia 1 che della spiaggia 3, rispettivamente sui campioni 1B e 3B. I campioni di sedimento sono stati asciugati in forno a 50 °C durante le 12 ore precedenti alle analisi. La pila di setacci era formata da setacci in acciaio inossidabile con maglie di diametro: 5, 1, 0.5, 0.3 e 0.212 mm. Per l'operazione è stata utilizzata una setacciatrice a vibrazione. Il sedimento trattenuto in ogni setaccio è stato pesato e, scartando la frazione di dimensioni superiori a 5 mm, sono stati così ottenuti 5 sub-campioni per ogni campione di partenza.

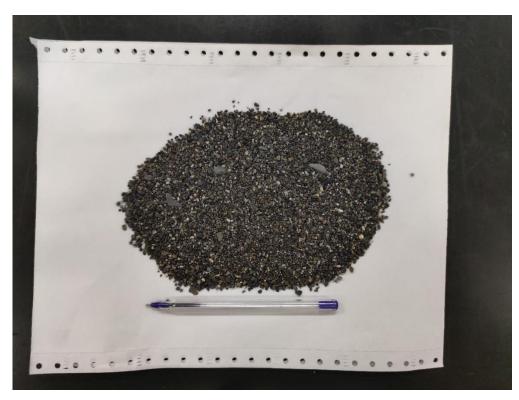


Figura 4.3 Campione sedimento naturale Spiaggia 1.

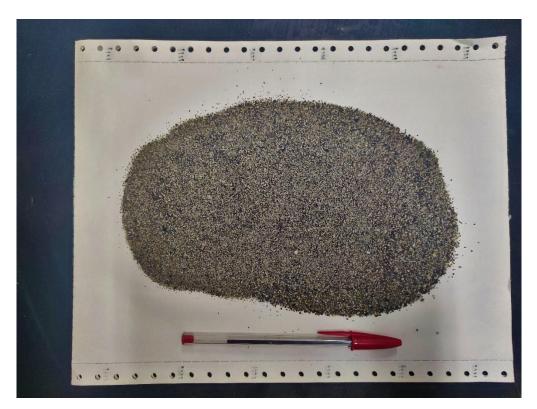


Figura 4.4 Campione sedimento naturale Spiaggia 3.

Separazione gravimetrica

Il metodo scelto per separare le microplastiche dai campioni di sabbia è quello della separazione gravimetrica con utilizzo di soluzioni saline. La separazione è stata svolta in due step: il primo impiegando una soluzione satura di NaCl, il secondo una soluzione satura di CaCl₂. I campioni ottenuti dalla classificazione granulometrica sono stati posti ognuno in un becher di vetro, che è stato poi riempito con la prima soluzione.

La soluzione satura di NaCl è stata preparata con 360 g di sale disciolto in 1 L di acqua distillata (densità misurata pari a 1.23 g/cm³) e poi versata nei singoli becher contenenti il sedimento. Si è proceduto mescolando ogni campione per 1 min con una bacchetta di vetro e lasciando sedimentare per un tempo pari circa a 12 h. Ogni becher è stato coperto con un foglio di alluminio pulito.

Trascorso questo tempo i campioni sono stati filtrati utilizzando un sistema a vuoto e filtri in fibra di vetro Whatman con diametro di 47 mm dimensione pori di 0.7 μm. La procedura è stata eseguita versando lentamente solo la fase liquida,

mantenendo il sedimento umido sul fondo per sottoporlo al secondo passaggio di separazione.

A questo punto, all'interno dei becher contenenti i campioni di sabbia umidi è stata versata una seconda soluzione satura, preparata diluendo 740 g di CaCl₂ in 1 L di acqua distillata (densità misurata pari a 1.35 g/cm³). I tempi di mescolamento e sedimentazione, così come la procedura di filtrazione, sono stati gli stessi del passaggio precedente.

Ogni filtro, posto su una capsula Petri pulita e coperto da un foglio di alluminio, è stato sottoposto ad asciugatura in forno a 40 °C. Il trattamento chimico dei residui di materiale organico viene di solito svolto prima della separazione gravimetrica, nella maggior parte dei casi con una soluzione di perossido di idrogeno al 15% o al 30%. In questo caso la procedura è stata effettuata come post-trattamento, direttamente sui filtri asciutti, come descritto da Balestra e Bellopede, 2021. Per eliminare i residui organici e mineralogici si è scelto di utilizzare su ogni filtro 0.4 ml di HCl 10% e 0.4 ml di H₂O₂ 30%. Su filtro asciutto si è distribuito equamente sulla superficie prima la soluzione di acido cloridrico, lasciando agire per 1h e poi facendo evaporare in forno a 40 °C per 1h. Si è ripetuto lo stesso passaggio con la soluzione di perossido di idrogeno.

4.2. Quantificazione microplastiche con microscopia ottica

L'identificazione e la quantificazione delle microplastiche presenti su ogni filtro è stata eseguita visivamente impiegando un microscopio ottico Leitz ORTHOLUX II POL-MK provvisto di una telecamera DeltaPix Invenio 12EIII da 12 Mpx (zoom 2.5x) e una torcia UV Alonefire SV10 (365 nm, 5 W). È stato costruito in laboratorio un piedistallo in grado di fissare la torcia UV con un'inclinazione di 45° rispetto al piano del portaoggetti del microscopio. L'osservazione e quindi il conteggio manuale sono stati svolti suddividendo la superficie filtrante di ogni filtro in 56 rettangoli, come descritto da Balestra e Bellopede, 2021 (Figura 4.1). Il conteggio del numero di microplastiche presenti su ogni filtro considera soltanto le particelle fluorescenti. Poiché anche altre tipologie di materiali, organici o inorganici, possono manifestare fluorescenza se irradiati con luce UV, sono stati

applicati dei criteri per limitare le sovrastime: sono escluse le particelle in cui sono visibili strutture cellulari e le fibre che non mantengono lo stesso diametro per tutta la loro lunghezza. L'accuratezza nell'identificazione visiva di microplastiche molte piccole è meno affidabile rispetto a quella di oggetti di dimensioni maggiora. Pertanto è stata scelta una dimensione di cut-off pari a 0.1 mm come suggerito dalla Commissione Europea (2013). Le particelle identificate sono state per la maggior parte in forma di fibre, motivo per cui i risultati sono riportati in numero di fibre assoluto per filtro e numero di fibre per grammo di sedimento.

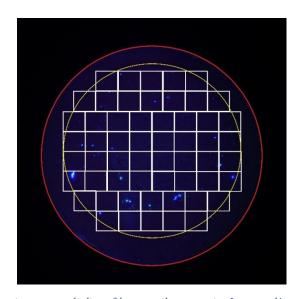


Figura 4.5 Suddivisione in rettangoli di un filtro per il conteggio. In rosso l'area del filtro, in giallo la superficie filtrante. Da Balestra e Bellopede 2021.

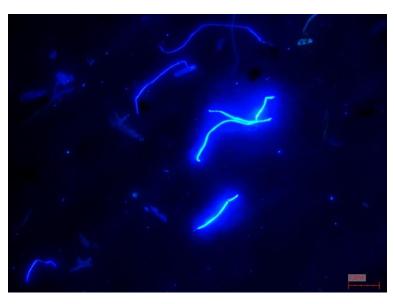


Figura 4.6 Microplastiche su filtro osservate al microscopio con luce UV.

4.3. La separazione elettrostatica su sedimenti naturale

Attualmente la procedura di separazione delle particelle di plastica è focalizzata sulla separazione gravimetrica, che utilizza diverse soluzioni sfruttando la differenza di densità fra il sedimento e le microplastiche. I limiti e gli svantaggi di questo metodo sono da individuarsi nella tipologia di materiali che si riescono a rilevare e nel costo e smaltimento dei prodotti chimici. Una soluzione che permette di ovviare a queste problematiche è stata individuata nell'impiego di una separazione basata sulle proprietà elettrostatiche delle particelle. Un separatore elettrostatico è un dispositivo in grado di sfruttare queste proprietà e separare i materiali meno conduttivi da quelli più conduttivi. Questa tipologia di apparecchio viene sfruttata maggiormente nel recupero di plastiche e minerali da miscele granulari di rifiuti elettrici ed elettronici (Samuila et al., 2006). L'impiego della separazione elettrostatica nel campo delle microplastiche interessa fino a questo momento esclusivamente campioni di laboratorio ricostituiti artificialmente addizionando quantità variabili di microplastiche a sedimenti naturali di tipo sabbioso (Felsing et al., 2018). Gli esperimenti condotti su campioni contenenti MP isolate hanno mostrato che i risultati della separazione, in termini di rimozione di sedimento conduttivo dal resto del campione, non dipendono dalla forma delle particelle né dalla possibile presenza di strati organici sulla loro superficie (Felsing et al., 2018).

Il dispositivo impiegato in questo studio è un separatore elettrostatico da laboratorio della Prodecologia illustrato in Figura 4.1. Si è scelto di operare prima su un campione di laboratorio costituito da sabbia quarzitica bianca e microplastiche di polipropilene. In seguito il processo è stato applicato anche a 4 campioni di sabbia naturale.

Il test su campione ricostituito è servito a verificare l'applicabilità del metodo ai sedimenti di tipo sabbioso e scegliere i parametri da settare per il macchinario. L'angolo ottimale del divisore principale, posto fra il vassoio della frazione conduttiva e quello della frazione mista, è pari a 19.5 ° e rappresenta il più ampio



Figura 4.1 Separatore elettrostatico Prodecologia

angolo con cui non vengono perse microplastiche di grandi dimensioni (2 - 4 mm) all'interno del vassoio della frazione conduttiva (Enders et al., 2020). Di seguito sono riportati i parametri scelti per il dispositivo, in accordo con Felsing et al., 2018 e Enders et al., 2020 che individuano intorno a 20 kV la tensione ottimale da applicare all'elettrodo. Sono sconsigliati significativi aumenti della tensione che causerebbero uno scattering caotico delle particelle di dimensioni più piccole. Gli altri due parametri, velocità di rotazione del tamburo e vibrazione del carrello, sono stati scelti in combinazione in modo da ottenere un singolo strato di sedimento, quindi una vibrazione che fosse relativamente alta e una velocità di rotazione che non innescasse un fenomeno di separazione dovuto alla forza centrifuga (Enders et al., 2020).

Sia per quanto riguarda il campione ricostituito che per i campioni naturali, sono state effettuate 2 separazioni: la prima sul campione totale e la seconda sul risultato della frazione conduttiva del primo step.

Tabella 4.1 Parametri impostati al separatore elettrostatico per i due step di separazione

	I separazione	II separazione
Tensione (kV)	20	25
Velocità tamburo (Hz)	30	35
Vibrazione (%)	25	25

Analisi su campione ricostituito

È stato realizzato un campione artificiale addizionando 151,2 g di sabbia quarzitica bianca di laboratorio e 25,3 g microplastiche di polipropilene (PP), per un totale di 176,5 g. Diversamente da quanto fatto in altre ricerche, in cui le MPs sono state quantificate in numero di particelle (sfere, perline, fibre) aggiunte al sedimento, qui si è deciso di aggiungere una quantità nota di plastica pari a circa il 15% in peso sul totale del campione. Le particelle di plastica sono state ottenute riciclando un contenitore trasparente in PP e triturandone dei macro frammenti in un mulino a coltelli della RETSCH dotato di griglia sul fondo. Al fine di evitare le possibili contaminazioni fra campioni, il dispositivo utilizzato è stato pulito prima di ogni separazione aspirando tutti i residui depositati sulla superficie delle sue componenti. Sono da escludersi contaminazioni significative provenienti dall'esterno.

Durante il secondo step della procedura di separazione si è osservato che una piccola quantità di sabbia fine e microplastiche visibili ad occhio nudo era soggetta a fenomeni di adesione sulle superfici del macchinario, in particolare sul carrello di alimentazione. Questo può essere causato da una eventuale carica superficiale acquisita dalle particelle: le microplastiche primarie, infatti, risultano avere una superficie elettrostaticamente neutra, mentre quelle derivate dalla frantumazione di materiali più grandi assumono una carica, generalmente negativa (Fotopoulou et al., 2012). Un'altra possibile causa del fenomeno è da attribuirsi alla componente finissima della sabbia quarzitica che, sotto forma di polvere, ricopre la superficie delle altre particelle, conferendo loro una carica (Enders et al., 2018). La tensione imposta all'elettrodo potrebbe essere troppo elevata per la dimensione delle particelle del campione, per cui si verifica un caricamento del carrello vibrante, sul quale le microplastiche aderiscono.



Figura 4.2 Adesione su carrello di alimentazione

Campione naturale: valutazione efficacia

Una volta effettuato il test del separatore elettrostatico sul campione ricostituito, si è proceduto analizzando i campioni naturali di sabbia marina: sono stati selezionati due campioni omologhi per posizione della spiaggia 1 e della spiaggia 3, rispettivamente 1A e 1D, 3A e 3D. I campioni di sedimento sono stati asciugati in forno a 50 °C durante le 12 ore precedenti alla procedura di separazione. Il dispositivo è stato pulito quanto possibile prima e dopo essere utilizzato per evitare contaminazioni con altri sedimenti o fra diversi campioni.

Una volta messo in funzione il dispositivo, il campione è stato versato lentamente nella tramoggia del carrello di alimentazione. Il primo step a 20 kV è stato eseguito sui campioni completi di peso compreso fra i 300 e i 400 g, mentre il secondo step a 25 kV ha interessato la sola frazione conduttiva dei campioni. Il completamento della proceduta, avendo impostato la velocità di rotazione del tamburo minima (35 giri/min), ha richiesto solo pochi minuti per campione.

Il risultato di ogni separazione, rappresentato dalle frazioni contenute nei tre vassoi di raccolta, è stato pesato ed osservato con una torcia UV (Alonefire SV10, 365 nm, 5 W). Ad una prima osservazione, le frazioni conduttive (cioè quelle costituite da una percentuale maggiore di sabbia) sembrano contenere meno particelle fluorescenti rispetto al campione complessivo.

Al fine di valutare l'efficacia del procedimento, si è successivamente eseguito uno step di separazione gravimetrica con le medesime modalità descritte nel paragrafo 4.1. Utilizzando il metodo del coning and quartering sono stati selezionati 3 subcampioni di 10 g appartenenti alle frazioni conduttive ricavate dalla seconda separazione. La frazione mista è stata esclusa da ulteriori analisi perché di peso inferiore ai 30 g. Una volta ottenuti 6 filtri per ogni campione, 3 dalla separazione gravimetrica con NaCl e 3 con CaCl₂, si è proceduto con l'identificazione visiva e il conteggio manuale con la stessa procedura e gli stessi criteri descritti nel paragrafo 4.2.

4.4. Spettroscopia a infrarosso a trasformata di Fourier

Una volta terminata la quantificazione delle microplastiche presenti nei campioni analizzati e fatto un confronto fra le diverse tecniche impiegate, si è proceduto ad identificare alcune fibre presenti sui filtri mediante spettroscopia a infrarosso.

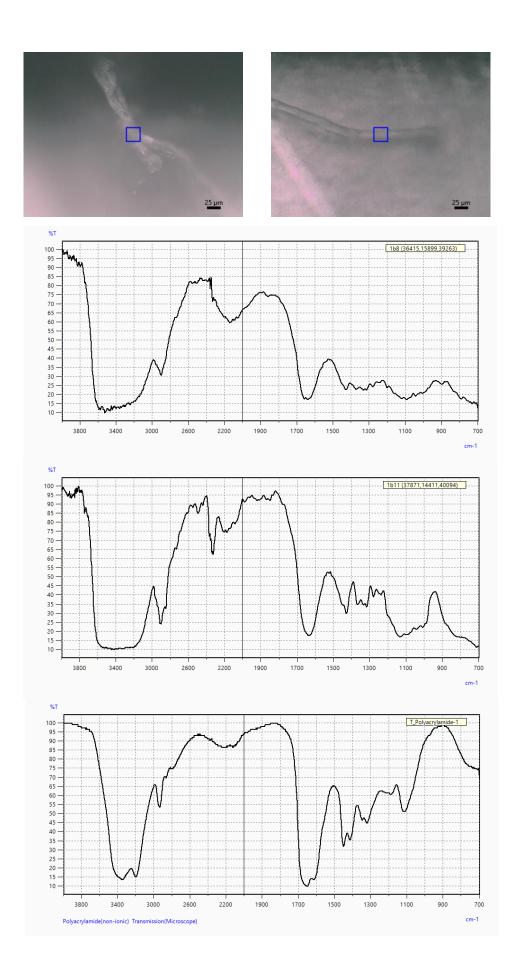
Il metodo scelto è stata la spettroscopia a infrarosso a trasformata di Fourier (FTIR) in modalità trasmissione. La tecnica permette di ricavare lo spettro di trasmissione infrarossa del materiale che compone le fibre analizzate e di paragonarlo con gli spettri presenti in database. Lo strumento utilizzato è uno spettrofotometro infrarosso a trasformata di Fourier IRTracer-100 della SHIMADZU, insieme con un microscopio infrarosso AIM-900 sempre della SHIMADZU.

Le fibre soggette ad analisi sono state prelevate una alla volta utilizzando una pinzetta dai filtri in fibra di vetro e posizionate su filtro di argento fissato sul supporto del microscopio. Questo passaggio è molto delicato e soggetto a numerose perdite e danneggiamenti delle particelle, ma i supporti in fibra di vetro, utilizzati nella fase di filtrazione, costituiscono un elemento di disturbo in background per l'analisi spettroscopica.

A titolo esemplificativo vengono riportati alcuni risultati ottenuti.

Il primo spettro risulta essere poliacrilammide (PAM), un polimero a catena lineare in grado di assorbire acqua e gelificare. Viene utilizzato negli impianti di trattamento acque, nell'industria mineraria, come additivo nel processo di produzione della carta e come materiale costituente lenti a contatto. Sono in discussione gli effetti che questo materiale avrebbe sull'ambiente e sulla salute, date le ingenti quantità annuali prodotte. Di per sé il PAM è a bassa tossicità, ma il suo precursore, l'acrilammide, è neurotossico e carcinogenico.

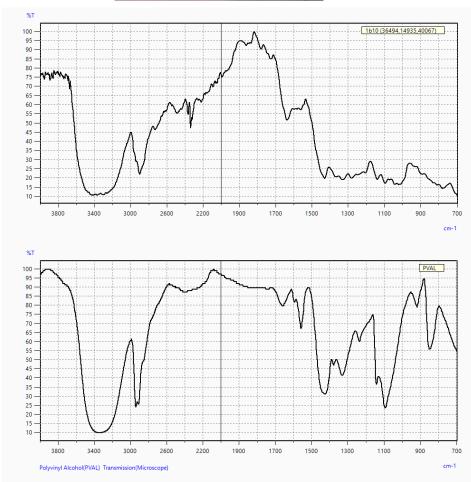
Score	Library	Name	Comment
740	T-Polymer2	T_Polyacrylamide-1	Polyacrylamide(non-ionic)
			Transmission(Microscope)



Il secondo materiale trovato è l'alcol polivinilico (PVA o PVAL), un polimero sintetico bianco e inodore, caratterizzato da diverse proprietà che ne determinano l'impiego in diversi settori. Il PVA è infatti sfruttato per la creazione di film plastici, adesivi, incluso nella produzione di diversi tipi di carta. Sotto forma di fibre, grazie ad elasticità, resistenza chimica e affinità con molti tipi di gomme, è presente come rinforzo in tubi, pneumatici, cementi e calcestruzzi.

Score	Library	Name	Comment
755	T-Polymer2	PVAL	Polyvinyl Alcohol(PVAL)
			Transmission(Microscope)





5. Risultati

5.1. Analisi granulometrica

Di seguito sono riportati i risultati della classificazione granulometrica dei campioni 1B e 3B. È del tutto casuale che il peso totale di entrambi i campioni corrisponda a 278 g.

La prima spiaggia risulta costituita da materiale più grossolano, pertanto si è deciso di unire i due sub-campioni di fine a quello di dimensioni comprese fra 0.3 e 0.5 mm perché entrambi di peso inferiore a 1 g. Nelle Figure 5.1 e 5.2 si riportano le distribuzioni granulometriche dei due campioni e in Tabella 5.1 si specificano le masse trattenute ai setacci usati per la classificazione granulometrica.

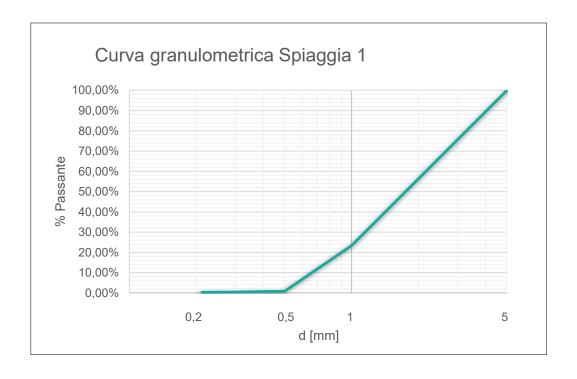


Figura 5.1 Curva granulometrica campione Spiaggia 1.

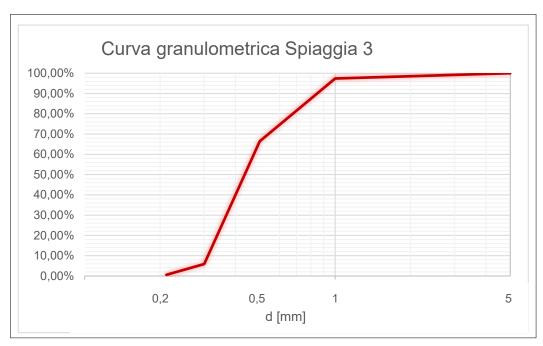


Figura 5.2 Curva granulometrica campione Spiaggia 3.

Tabella 5.1 Analisi granulometrica spiaggia 1 e 3

Campione	1	В	3	В
Classe granulometrica (mm)	Peso (g)	%	Peso (g)	%
1-5	213.2	76.65%	7.33	2.63%
0.5-1	62.6	22.51%	86.33	30.95%
0.3-0.5			168.76	60.50%
0.212-0.3	2.34	0.84%	14.93	5.35%
<0.212			1.58	0.57%
TOT	278.14		278.93	

5.2. Quantificazione microplastiche con microscopia ottica

La quantificazione delle microplastiche è stata ottenuta sottoponendo i campioni di entrambe le spiagge, suddivisi in classi granulometriche nel passaggio precedente, a separazione gravimetrica prima in soluzione satura di NaCl, poi in soluzione satura di CaCl₂.

In Tabella 5.2 e 5.3 sono riportate il numero di microplastiche contate per ogni classe granulometrica e la rispettiva quantità relativa rispetto al peso della classe. Poiché l'osservazione mediante microscopio ottico e torcia UV ha riconosciuto le microplastiche fluorescenti nella quasi totalità sotto forma di fibre, di è scelto di riportare i risultati in termini di Fibre o Fibre/g. La separazione gravimetrica con NaCl ha permesso di separare le particelle con densità inferiore a 1.23 g/cm³ (Tabella 5.2), mentre la separazione con CaCl₂ quelle con densità inferiore a 1.35 g/cm³ (Tabella 5.3).

Dai dati ottenuti non si può evincere alcuna correlazione fra il numero di MP e le dimensioni della classe granulometrica di appartenenza, come già è stato osservato da Alomar et al. 2016. Confrontando le due spiagge, l'ipotesi che la 1 fosse meno inquinata è parzialmente confermata solo dal numero di microplastiche leggere.

Tabella 5.2 Conteggio microplastiche spiaggia 1 e 3 dopo separazione gravimetrica con soluzione satura NaCl.

Campione	1	В	3	В
Classe granulometrica (mm)	Fibre (-)	Fibre/g	Fibre (-)	Fibre/g
1-5	76	0,36	45	6,14
0.5-1	17	0,27	121	0,66
0.3-0.5			48	0,73
0.212-0.3	36	15,38	10	0,67
<0.212			55	34,81
MEDIA PONDERATA		5,34		8,60

Tabella 5.3 Conteggio microplastiche spiaggia 1 e 3 dopo separazione gravimetrica con soluzione satura CaCl₂.

Campione	1	В	3]	В
Classe granulometrica (mm)	Fibre (-)	Fibre/g	Fibre (-)	Fibre/g
1-5	77	0,36	24	3,27
0.5-1	46	0,73	37	0,24
0.3-0.5			28	0,42
0.212-0.3	42	17,95	41	2,75
<0.212			24	15,19
MEDIA PONDERATA		6,35		4,38

5.3. Separazione elettrostatica su campione ricostituito

I risultati della separazione elettrostatica sul campione di laboratorio sono riportati in Tab. 5.4 in termini di peso in grammi dei subcampioni ottenuti e in percentuale sul totale del campione originario. Dai risultati del primo step (29.3 g frazione non conduttiva) si può ipotizzare un totale recupero delle particelle di polipropilene addizionate alla sabbia quarzitica (25.3 g). Una secondo step solo sulla frazione conduttiva è stato effettuato adoperando una tensione maggiore (25 kV).

Tabella 5.4 Risultati separazione elettrostatica su campione ricostituito

	I separazione		II sepa	razione
	Peso (g)	%	Peso (g)	%
Conduttiva	138.3	78.36%	117.7	85.10%
Mista	7.7	4.36%	2.5	1.81%
Non Conduttiva	29.3	16.60%	17.9	12.94%
TOTALE	175.3	99.32%	138.1	99.86%
persa	1.2	0.68%	0.2	0.14%

5.4. Separazione elettrostatica su campione naturale

Nelle Tabelle di seguito (5.5, 5.6) sono riportati i risultati in termini di peso in grammi e percentuale sul totale della separazione elettrostatica eseguita sui campioni di sabbia naturale. Il primo step è stato eseguito sul campione totale, il secondo step solo sulla frazione conduttiva. La frazione conduttiva è costituita da sedimento sabbioso eventualmente "pulito" dalle MP, la frazione non conduttiva, invece, costituisce un piccolo campione ad alta concentrazione di MP.

Tabella 5.5 Risultati separazione elettrostatica su campioni spiaggia 1.

Campione		1.4	1	
	I separa	azione	II separaz condi	zione fraz. uttiva
	Peso (g)	%	Peso (g)	%
Conduttiva	297,17	87,55%	279.23	93.96%
Mista	12.97	3.82%	15.36	5.17%
Non Conduttiva	1.35	0.40%	2.33	0.75%
TOTALE	311.49	91.77%	296.92	99.92%
persa	0.93	0.30%	0.25	0.08%

Campione	1D			
	I separ	azione	II separazione fraz conduttiva	
	Peso (g)	%	Peso (g)	%
Conduttiva	440.93	98.58%	432.05	97.99%
Mista	4.79	1.07%	7.33	1.66%
Non Conduttiva	1.1	0.25%	1.43	0.32%
TOTALE	446.82	99.90%	440.81	99.97%
persa	0.45	0.1%	0.12	0.03%

Tabella 5.6 Risultati separazione elettrostatica su campioni spiaggia 3.

Campione		3A		
	I separa	azione	-	zione fraz. uttiva
•	Peso (g)	%	Peso (g)	%
Conduttiva	306.06	96.14%	248.99	81.35%
Mista	8.06	2.53%	47.87	15.64%
Non Conduttiva	3.66	1.15%	8.5	2.78%
TOTALE	317.78	99.82%	305.36	99.77%
persa	0.56	0.56%	0.7	0.23%

Campione	3D			
	I separazione	•	zione fraz. uttiva	
	Peso (g)	%	Peso (g)	%
Conduttiva	413.95	94.70%	369.58	89.28%
Mista	16.2	3.71%	30.06	7.26%
Non Conduttiva	6.47	1.48%	13.56	3.28%
TOTALE	436.62	99.89%	305.36	99.82%
persa	0.48	0.11%	0.7	0.18%

In Tabella 5.7 viene evidenziato il peso totale della frazione non conduttiva dei campioni.

Tabella 5.7 Frazioni non conduttive totali della separazione elettrostatica su sedimenti naturali.

	Frazione non conduttiva			
Campione	Peso (g)	% sul campione totale		
1A	3,68	1,08%		
1D	2,53 0,57%			
3A	12,53	3,94%		
3D	21,04 4,81%			

5.5. Valutazione efficacia della separazione elettrostatica

I risultati di seguito riportati sono relativi alla quantificazione delle microplastiche con microscopia ottica e luce UV eseguita su campioni sottoposti sia a separazione elettrostatica, sia separazione gravimetrica. I campioni scelti, tutti da 10 g, appartengono alle frazioni conduttive ottenute dalla separazione elettrostatica. Non si è scelto di proseguire l'analisi sulle frazioni non conduttive perché tutte di peso inferiore a 30 g, quindi da queste non è stato possibile ricavare i 3 campioni da 10 g.

Nelle Tabelle 5.8 e 5.10 i numeri rappresentano le microplastiche leggere, di densità inferiore a 1.23 g/cm³, sia come numero di fibre per filtro, sia come fibre per grammo di sedimento. Allo stesso modo in Tabella 5.9 e 5.11 le microplastiche individuate hanno densità compresa fra 1.23-1.35 g/cm³.

Tabella 5.8 Conteggio microplastiche spiaggia 1 dopo separazione elettrostatica e separazione gravimetrica in soluzione satura NaCl.

Campione	1.	1A		1D		
	Fibre (-) Fibre/g		Fibre (-)	Fibre/g		
	35	3.5	20	2		
	19	1.9	21	2.1		
	33	3.3	29	2.9		
MEDIA		2.90		2.33		

Tabella 5.9 Conteggio microplastiche spiaggia 1 dopo separazione elettrostatica e separazione gravimetrica in soluzione satura CaCl₂.

Campione	1A		1D		
	Fibre (-)	Fibre/g	Fibre (-)	Fibre/g	
	28	2.8	8	0.8	
	15	1.5	13	1.3	
	21	2.1	14	1.4	
MEDIA		2.13		1.17	

Tabella 5.10 Conteggio microplastiche spiaggia 3 dopo separazione elettrostatica e separazione gravimetrica in soluzione satura di NaCl.

Campione	3A		3D		
	Fibre (-)	Fibre/g	Fibre (-)	Fibre/g	
	36	3.6	24	2.4	
	27	2.7	17	1.7	
	28	2.8	12	1.2	
MEDIA		3.03		1.77	

Tabella 5.11 Conteggio microplastiche spiaggia 3 dopo separazione elettrostatica e separazione gravimetrica in soluzione satura di CaCl₂.

Campione	3A		3D	
	Fibre (-)	Fibre/g	Fibre (-)	Fibre/g
	22	2.2	21	2.1
	23	2.3	17	1.7
	17	1.7	16	1.6
MEDIA		2.07		1.80

In Tabella 5.12 si possono confrontare tutti valori medi di fibre di microplastica fluorescente identificati per grammo di sedimento.

In primis, risulta non confermabile l'ipotesi che la spiaggia 1 sia meno inquinata della spiaggia 3, in quanto il conteggio delle microplastiche riporta dei risultati quasi uguali tra le due spiagge. Per quantificare l'efficacia della separazione elettrostatica applicata a questi sedimenti, si possono confrontare i risultati ottenuti sui campioni sottoposti soltanto a separazione gravimetrica con quelli dei campioni su cui sono state svolte separazione elettrostatica e separazione gravimetrica. La percentuale di riduzione è stata calcolata in rapporto al valore medio ponderato in figre/g della spiaggia corrispondente: vale a dire che i campioni 1A e 1D sono stati confrontati con il campione 1B e i campioni 3A e 3D con il 3B. Risulta che la separazione elettrostatica su campioni di sabbia naturale rimuove una quantità compresa fra 46-82 % di microplastiche, raggiungendo sul totale un decremento del 70% delle microplastiche contenute nel campione.

Tabella 5.12 Valori medi di Fibre/g identificate con microscopia ottica e percentuale di riduzione ottenuta con separazione elettrostatica.

		Riduzione	Riduzione			Riduzione
Campione	NaCl		CaCl ₂		TOT	
1B	5.34		6.35		11.69	
1A	2.90	-46%	2.13	-66%	5.03	-57%
1D	2.33	-56%	1.17	-82%	3.50	-70%
3B	8.60		4.38		12.98	
3A	3.03	-65%	2.07	-53%	5.10	-61%
3D	1.77	-79%	1.80	-59%	3.57	-73%

6. Discussione e conclusioni

Le microplastiche, cioè microperle, frammenti e fibre di plastica di dimensioni inferiori a 5 mm, sono ormai una tematica di interesse mondiale. Che siano essere di origine primaria o secondaria, la loro presenza ubiquitaria all'interno di diverse matrici ambientali è stata confermata da diversi studi. La scarsa degradabilità dei materiali plastici ne favorisce la persistenza negli ambienti naturali e il continuo trasporto fra questi. I frammenti di plastica accumulano materiale organico sulla loro superficie, creando un ambiente favorevole per diversi microrganismi e assorbendo inquinanti organici con cui hanno particolare affinità. Questo le rende vettori di organismi e sostanze per diversi habitat, che vengono senza dubbio alterati. Diverse specie, in particolare quelle viventi in ambiente marino, ingeriscono particelle di plastica che in molti casi non vengono espulse, ma si depositano negli organi dell'apparato digerente, o nei tessuti e traslano ad organismi di più alto livello trofico.

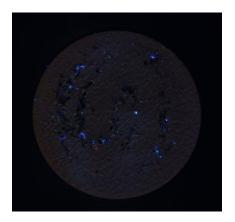
Sebbene siano chiari i fenomeni che interessano le MP, rimane ancora poco chiare quale sia l'effettiva distribuzione territoriale e come si possa eventualmente intervenire per contenere eventuali effetti avversi.

Lo scopo della prima parte di questo lavoro è stato quello di provare replicare alcune delle metodologie più impiegate nella quantificazione delle microplastiche in sedimenti naturali, comprendendone vantaggi e limiti.

La seconda parte, invece, è stata dedicata alla separazione elettrostatica, un metodo fino ad ora poco sperimentato, al fine di comprendere se possa avere applicazione in questo campo.

Il primo dato utile ricavato e la mancata correlazione tra granulometria del sedimento e numero di microplastiche presenti. Confermato da diversi studi, tra cui Alomar et al., 2016, questo risultato evidenzia che la sola setacciatura a secco non è efficace nella rimozione delle microplastiche dai sedimenti.

La separazione gravimetrica con l'impiego di soluzioni a densità nota, invece, è un metodo semplice e poco dispendioso, per questo il più usato. In particolare, l'aver scelto di operare due separazioni, la prima con una soluzione satura di NaCl e la seconda con una soluzione satura di CaCl₂, è risultato come un ottimo metodo per superare il limite di densità della prima soluzione (1,2 g/cm³). La soluzione di cloruro di calcio, poco usata in letteratura, ha infatti permesso di dimostrare che il 50 % di plastiche con densità tra 1.22 e 1.35 g/cm³ viene spesso trascurato nella quantificazione delle MPs nei sedimenti naturali. In Figura 6.1 e 6.2 si riportano le foto dei supporti in vetro dopo filtrazione delle soluzioni di NaCl e CaCl₂. L'unico svantaggio riscontrato nell'utilizzo di questo sale è la sua solubilità (740 g/L a 20°C), che costringe al consumo di una elevata quantità di prodotto nella preparazione di una soluzione satura.



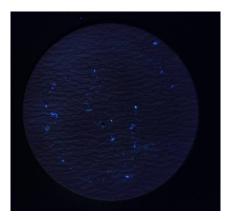


Figura 6.1 Spiaggia 1 - Microplastiche fluorescenti su filtro ottenute con separazione gravimetrica osservate con torcia UV. A sinistra con soluzione NaCl, a destra con soluzione CaCl₂.

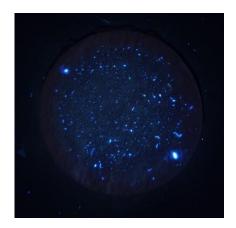




Figura 6.2 Spiaggia 3 - Microplastiche fluorescenti su filtro ottenute con separazione gravimetrica osservate con torcia UV. A sinistra con soluzione NaCl, a destra con soluzione CaCl₂.

L'identificazione visiva così come è stata svolta, con microscopio ottico e torcia UV, è senza alcun dubbio un metodo veloce ed economico se paragonato alla spettroscopia. Tuttavia esso rimane strettamente legato all'esperienza di chi esegue il conteggio, soprattutto dalla capacità di distinguere le diverse tipologie di fibre. Il particolare le fibre di cotone risultano fluorescenti se irradiate con luce ultravioletta, per questo causa di possibili sovrastime.

Il dato riportato nel 2020 dalla International Organization for Standardization per le spiagge è compreso fra 4 e 12 microplastiche per grammo di sedimento asciutto. In questo studio è emerso un quantitativo di circa 11 fibre per grammo di sedimento asciutto, senza evidenziare particolari differenze fra le due spiagge. A tal proposito, l'ipotesi iniziale che la Spiaggia 3 potesse risultare più inquinata della Spiaggia 1 non è confermata dal numero di microplastiche trovate. Pur non avendo dati turistici di carattere puntuale, sappiamo che i luoghi di particolare interesse, tra cui la Spiaggia 3, sono soggetti ad interventi di pulizia. Tali interventi volti all'eliminazione dei macro rifiuti, mitigano la potenziale frantumazione dei gli oggetti di plastica che porterebbe ad un elevato numero di MP negli strati più superficiali di sabbia. Inoltre, sappiamo che il litorale ligure è soggetto a opere di ripascimento annuale, eseguite prelevando sedimenti a meno di 100 m dalla costa. Questo fa pensare che il numero di microplastiche riscontrato non sia legato al turismo balneare, ma piuttosto dipendente, su scala più ampia, al livello di contaminazione dell'intera area ligure.

Infine, la separazione elettrostatica eseguita sui medesimi sedimenti di sabbia da litorale ha portato ad una riduzione compresa fra 46-82% delle microplastiche estratte mediante i due step di separazione gravimetrica. In Figura 6.3 si riportano due foto dei supporti in vetro dopo separazione elettrostatica, separazione gravimetrica e filtrazione dei campioni rispettivamente di Spiaggia 1 e Spiaggia 3. Il risultato non è ottimale, ma può essere giustificato dalla non specificità del dispositivo utilizzato. Il separatore della Prodecologia infatti, è specifico per una granulometria 0.5-6 mm, quindi adatta solo alla frazione relativamente più grossolana dei sedimenti analizzati. La componente finissima del campione segue infatti comportamenti diversi all'interno del separatore, tra cui adesione ad altre

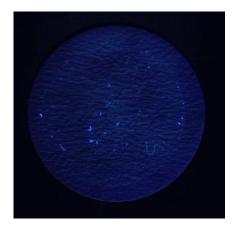




Figura 6.3 Microplastiche fluorescenti su filtro ottenute con separazione elettrostatica e separazione gravimetrica osservate con torcia UV. A sinistra Spiaggia 1, a destra Spiaggia 3.

particelle e a componenti del dispositivo. La separazione elettrostatica necessita quindi di ulteriori riscontri per essere considerata un metodo efficace per la rimozione delle microplastiche dai sedimenti naturali. Tuttavia, il peso delle frazioni non conduttive ottenute, cioè quelle caratterizzate a poco sedimento e un'alta concentrazione di MP, è compreso fra 0.57-4.82 % dei 300-400 g del campione di partenza. Pertanto, nell'ambito dello studio delle microplastiche, il separatore elettrostatico potrebbe essere uno strumento utile per ridurre significativamente il volume dei campioni di laboratorio da analizzare.

7. Bibliografia

- Adam, I., Walker, T.R., Bezerra, J.C., Clayton, A., 2020. Policies to reduce single-use plastic marine pollution in West Africa. Marine Policy 116, Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.marpol.2020.103928.
- Alvim, C.B., Bes-Pià, M.A., Mendoza-Roca, J.A. Assessment of microplastic in drinking water.
- Arias-Andres, M., Klumper, U., Rojes-Jimenez, K., Grossart, H., 2018.

 Microplastic pollution increases gene exchange in acquatic ecosystems.

 Environmental Pollution 237, Elsevier.

 https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.058.
- Balestra, V., Bellopede, R., 2021. Microplastic pollution in show cave sediments: First evidence and detection technique. Environmental Pollution 292, Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118261.
- Carson, H.S., Colbert, S.L., Kaylor, M.J., McDermid, K.J., 2011. Small plastic debris changes water movemnt and heat transfer through beach sediments. Marine Pollution Bulletin 62(8), Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.032.
- Claessens, M., De Meester, S., Van Landuyt, L., De Clerck, K., Janssen, C.R., 2011. Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. Marine Pollution Bulletin 62(10), Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.030.
- Claessens, M., Van Cauwenberghe, L., Vandegehuchte, M.B., Janssen, C.R., 2013. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organismis. Marine Pollution Bulletin 70(1-2), Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.009
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S., 2011. Microplasetics as contaminants in the marine environment: A review. Marine Pollution Bulletin 62, Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025.

- Corcoran, P.L., Biesinger, M.C., Grifi, M., 2009. Plastic and beaches: A degrading relationship. Marine Pollution Bulletin 58(1), Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.08.022
- Cox, K.D., Coverton, G.A., Davies, H.L., Dower, J.F., Juanes, F., Dudas, S.E., 2019. Human Consumption of Microplastics. Environmental Science & Technology 53, American Chemical Society. https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01517.
- Crawford, C.B., Quinn, B., 2017. Microplastic Pollutants. Elsevier
- Dauvergne, P., 2018. The power of environmental norms: marine plastic pollution and the politics of microbeads. Environmental Politics 27(4), Routledge. https://doi.org/10.1080/09644016.2018.1449090
- Dauvergne, P., 2018. Why is the global governance of plastic failing the oceans? Global Environmental Change 51, Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2018.05.002.
- Dekiff, J.H., Remy, D., Klasmeirer, J., Fries, E., 2014. Occurrence and spatial distribution on microplastics in sediments from Norderney. Environmental Pollution 186, Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.019.
- Diaz-Mendoza, C., Monthon-Bello, J., Pérez-Herrera, N., Escobar-Diaz, S., 2020. Plastic and microplastics, effects on marine coastal areas: a review. Environmental Science and Pollution Research 27, Springer. https://doi.org/10.1007/s11356-020-10394-y.
- Ehlers, S. M., Maxein, J., Koop, J.H.E., 2020. Low-cost microplastic visualization in feeding experiments using an ultraviolet light-emitting flashlight. Ecological Research 35. https://doi.org/10.1111/1440-1703.12080.
- Enders, K., Tagg, A.S., Labrenz, M., 2020. Evaluation of Electrostatic Separation ef Microplastics From Mineral-Rich Environmental Samples. Frontiers in Environmental Science. https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00112.
- Eriksen, M., Lebreton, L.C.M., Carson, H.S., Thiel, M., Moore, C.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(12). https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913.

- European Commission, 2013. Green Paper on a European strategy on plastic waste in the environment.
- European Commission, 2013. Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas.
- Felsing, S., Kochleus, C., Buchinger, S., Brennholt, N., Stock, F., Reifferscheid, G., 2018. A new approach in separating microplastics from environmental samples based on their electrostatic behavior. Environmental Pollution 234, Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.013.
- Filella, M., 2015. Question of size and numbers in environmental research on microplastics: methodological and conceptual aspects. Environmental Chemistry 12, CSIRO. https://doi.org/10.1071/EN15012.
- Fotopoulou, K.N., Karapanagioti, H.K., 2012. Surface properties of beached plastic pellets. Marine Environmental Research 81, Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2012.08.010.
- G20, 2017. Action Plan on Marine Litter, Group of Twenty (2017).
- Huerta Lwanga, E., Gertsen, H., Gooren, H., Peters, P., Salánki, T., Van der
 Ploeg, M., Besseling, E., Koelmans, A.A., Geissen, V., 2016. Microplastics in the Terrestrial Ecosystem: Implications for Lumbricus terrestris
 (Oligochaeta, Lumbricidae). Environmental Science & Technology 50(5),
 American Chemical Society. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05478.
- Imhof, H.K., Schmid, J., Niessner, R., Ivleva, N.P., Laforsch, C., 2012. A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments. Limnology and Oceanography: Methods 10(7), AmericanSociety of Limnology and Oceanography. https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.524.
- International Organization for Standardization, European Committee for Standardization, 2020., Plastics Environmental Aspects State of Knowledge and Methodologies. (CEN ISO/TR 21960:2020). 2020, B.S.L.
- Khan, A., Abir, N., Rakib, M., Bhuiyan, E., Howlader, M.R, 2017. A review paper on textile fiber identification. IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering 4. https://doi:10.9790/019x-04021420.

- Liebezeit, G., Dubaish, F., 2012. Microplastic in Beaches of the East Frisian Islands Spiekeroog and Kachelotplate. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 89, Springer. https://doi.org/10.1007/s00128-012-0642-7.
- Ng, K.L., Obbard, J.P., 2006. Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment. Marine Pollution Bulletin 52(7), Elsevier. https://doi/10.1126/science.aba5899.
- Nuelle, M.T., Dekiff, J.H., Remy, D., Fries, E., 2014. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. Environmental Pollution 184, Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.027.
- Prata, J., Costa, J., Duarte, A., Rocha-Santos, T., 2019. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. Trends in Analytical Chemistry 110, Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.029.
- Qiu, Q., Peng, J., Yu, X., Chen, F., Wang, J., Dong, F., 2015. Occurrence of microplastics in the coastal marine environment: First observation on sediment of China. Marine Pollution Bulletin 98, Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.028.
- Samuila, A., Iuga, A., Morar, R., Neamtu, V., Dascalescu, L., 2006. Electrostatic technologies for materials recovery in high-intensity electric fields.
- Schmaltz, E., Melvin, E.C., Diana, Z., Gunady, E.F., Rittschof, D., Somarelli, J.A., Virdin, J., Dunphy-Daly, M.M., 2020. Plastic pollution solutions: emerging technologies to prevent and collect marine plastic pollution. Environment International 144, Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106067.
- Schnurr, R., Alboiu, V., Chaudhary, M., Corbett, R.A., Quanz, M.E., Sankar, K., Srain, H.S., Thavarajah, V., Xanthos, D., Walker, T.R., 2018. Reducing marine pollution from single-use plastic (SUPs): A review. Marine Pollution Bulletin 137, Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.001.
- Sherrington, C., Darrah, C., Hann, S., Cole, G., Corbin, M., 2016. Study to support the development of measures to combat a range of marine litter sources. Report for the European Commission, DG Environment.

- Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., McGonigle, D., Russell, A.E., 2004. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? Science 304(5672). https://doi.org/10.1126/science.1094559.
- Vianello, A., Boldrin, A., Guerriero, P., Moschino, V., Rella, R., Sturato, A., Da Ros, L., 2013. Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence spatial patterns and identification. Estuarine, Coastal and Shelf Science 130, Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.03.022.
- Wang, J., Tan, Z., Peng, J., Qiu, Q., Li, M., 2016. The behaviors of microplastics in the marine environment. Marine Environmental Research 113, Elsevier. http://dx.doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.10.014.
- Xanthos, D., Walker, T.R., 2017. International policies to reduce plastic marine pollution from single-use plastic (plastic bags and microbeads): A review.
 Marine Pollution Bulletin 118, Elsevier.
 https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.048.
- Xu, J., Thomas, K., Luo, Z., Gowen, A., 2019. FTIR and Raman imaging for microplastics analysis: State of the art, challenges and prospects. Trends in Analytical Chemistry 119, Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115629.
- Zhao, S., Zhu, L., Li, D., 2015. Characterization od small plastic debris on tourism beaches around the South China Sea. Regional Studies in Marine Science 1, Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.rsma.2015.04.001.
- Zubris, K.A., Richards, B.K., 2005. Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge. Environmental Pollution 138(2), Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.04.013.