

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Civile, Ambientale e Territoriale

Corso di Laurea in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio



Un approccio modellistico allo studio
dell'interazione tra microplastiche e inquinanti in
ambiente marino

Relatore: Prof. Casagrandi Renato

Correlatori: Prof. Mari Lorenzo

Dott.ssa Guerrini Federica

Tesi di laurea di:

Giacomo Toffano

Matr. 883680

Anno accademico 2018/2019

Sommario

Abstract.....	6
Capitolo 1: Introduzione	7
Capitolo 2: Scopo della tesi	11
Capitolo 3: Stato dell'arte	12
3.1 I contaminanti associati ai frammenti plastici raccolti in mare	12
3.1.1 La plastica e i suoi ingredienti chimici.....	13
3.1.2 I composti accumulati sui frammenti plastici dall'acqua circostante	15
3.1.3 L'affinità dei contaminanti idrofobi per i vari mezzi presenti negli ambienti marini	16
3.1.4 Presenza e variabilità nell'ambiente acquatico di contaminanti chimici associati ai frammenti plastici	17
3.2 Il rischio per gli ecosistemi acquatici.....	20
3.2.1 Evidenze di trasferimento sul campo	22
3.2.2 Esperimenti in vivo	23
3.2.3 Esperimenti in vitro.....	24
3.2.4 Modelli di bioaccumulo	25
3.2.5 Diversi studi, diversi approcci, diverse considerazioni	26
Capitolo 4: Sviluppo del modello.....	30
4.1 Premessa	30
4.2 Scelta del polimero	31
4.3 Meccanismi che regolano il processo di trasferimento di contaminanti tra il polietilene e l'acqua	34
4.3.1 La ripartizione all'equilibrio dei contaminanti.....	34
4.3.2 I fattori che influiscono sulla partizione	35
4.3.3 Le cinetiche che regolano l'accumulo di contaminanti sulle microplastiche	39
4.3.3.1 Studi su cinetiche di trasferimento.....	40
4.3.3.2 Accumulo di contaminanti sulle microplastiche: cinetiche di diffusione.....	42
4.3.3.3 Accumulo di contaminanti sulle microplastiche: un modello descrittivo	44
4.3.3.4 Confronto tra modello e i dati sperimentali	46
4.4 Il trasferimento dei contaminanti dalle microplastiche agli organismi	49

4.5 Un modello per descrivere la dinamica dell'interazione tra microplastiche, acqua e contaminanti in un volume di controllo	51
4.6 Estensione del modello per tener conto dell'interazione con il biota marino	55
Capitolo 5: Risultati e discussioni.....	58
5.1 Accumulo dei contaminanti sulle microplastiche e le relative cinetiche	58
5.1.1 Partizione tra HOC e PE	58
5.1.2 Cinetiche di trasferimento	68
5.2 Simulazione di scenari di trasferimento di contaminanti in ambiente acquatico	74
5.2.1 Scenari abiotici.....	74
5.2.1.2 Oceano aperto	75
5.2.1.3 Impianto di trattamento delle acque reflue.....	82
5.2.2 Scenario biotico – Bioaccumulo in <i>Gadus morhua</i>	86
Capitolo 6: Conclusioni	92
Bibliografia.....	93
Sitografia	101
Appendice.....	101

Indice delle Figure

Figura 1: Illustrazione delle tappe storiche nello sviluppo, produzione e uso di plastica con preoccupazioni e misure legislative. Fonte: Thompson et al. (2009). Si noti che in figura la crescita nella produzione di plastica sia stata notevolmente sottostimata	8
Figura 2: Stima della massa di rifiuti di plastica mal gestiti (milioni di tonnellate) immessi nell'oceano da popolazioni che vivono entro 50 km dalla costa in 192 paesi, tracciati come somma cumulativa dal 2010 al 2025. Le stime riflettono diversi scenari per il tasso di conversione dei rifiuti di plastica mal gestiti in rifiuti marini (alto, 40%; metà, 25%; basso, 15%). Fonte: Jambeck et al. (2015)	8
Figura 3: Rappresentazione dei contaminanti chimici più comunemente associati ai frammenti plastici ritrovati in mare. Fonte: Rochman, 2015	12
Figura 4: Concentrazioni di inquinanti organici sui frammenti plastici marini. Fonte: Hirai et al. (2011).....	19

Figura 5: Concentrazioni di contaminanti organici su frammenti plastici. Diamanti pieni: North Pacific Central Gyre; cerchi vuoti: costa giapponese sull'Oceano Pacifico. Fonte: Teuten et al. (2009).....	19
Figura 6: Scenario in cui microplastiche trasportano fenantrene dalla superficie del mare ai sedimenti marini per via dell'affondamento. Fonte: Teuten et al., 2009	28
Figura 7: Frazione cumulata di contaminante desorbita dal PE (ordinate) in funzione del tempo (ascisse). Si noti che entrambi gli assi sono in scala logaritmica	47
Figura 8: Tassi di desorbimento di contaminante dalla microplastica ai fluidi intestinali degli organismi divisi per tipo di studio. Dati da Koelmans et al. (2016; 2019).....	50
Figura 9: Percentuale di contaminante biodisponibile per il rilascio bifasico di 3 tipi di PCB all'interno dei fluidi intestinali. Fonte: Koelmans et al. (2019).....	50
Figura 10: Rappresentazione grafica del modello.....	52
Figura 11: Relazione tra i logaritmi dei coefficienti di partizione PE-acqua e i coefficienti di ripartizione acqua ottanolo per diversi PAH. M: valori ottenuti da studi su membrane, F: da studi su frammenti, (C): valori riferiti in origine a condizioni di acqua salata e convertiti tramite l'Equazione 3, come illustrato nel Paragrafo 4.3.2.	59
Figura 12: Relazione tra i logaritmi dei coefficienti di partizione PE-acqua e i coefficienti di ripartizione acqua ottanolo per diversi PCB. M: valori ottenuti da studi su membrane, F: da studi su frammenti, (C): valori riferiti in origine a condizioni di acqua salata e convertiti tramite l'Equazione 3. come illustrato nel Paragrafo 4.3.2.	60
Figura 13: Relazione tra i logaritmi dei coefficienti di partizione PE-acqua e i coefficienti di ripartizione acqua ottanolo per diversi PBDE.....	61
Figura 14: Relazione tra i logaritmi dei coefficienti di partizione PE-acqua e i coefficienti di ripartizione acqua ottanolo per diversi OCP. M: valori ottenuti da studi su membrane, F: da studi su frammenti, (C): valori riferiti in origine a condizioni di acqua salata e convertiti tramite l'Equazione 3 come illustrato nel Paragrafo 4.3.2.	62
Figura 15: Relazione tra i logaritmi dei coefficienti di partizione PE-acqua e i coefficienti di ripartizione acqua ottanolo per diversi OCP, escludendo i dati provenienti da Hale et al. (2010). M: valori ottenuti da studi su membrane, F: da studi su frammenti, (C): valori riferiti in origine a condizioni di acqua salata e convertiti tramite l'Equazione 3 come illustrato nel Paragrafo 4.3.2.	63
Figura 16: Relazione tra i logaritmi dei coefficienti di partizione PE-acqua e i coefficienti di ripartizione acqua ottanolo per diversi PAH, PCB, PBDE e OCP	64
Figura 17: Relazione tra i logaritmi dei coefficienti di partizione PE-acqua e i coefficienti di ripartizione acqua ottanolo per diversi PAH, PCB, PBDE e OCP, escludendo i dati riportati da Hale et al. (2010).....	65
Figura 18: Relazione tra i logaritmi dei coefficienti di partizione PE-acqua e i coefficienti di ripartizione acqua ottanolo per diversi PAH, PCB e PBDE.....	67

Figura 19: Semivita di desorbimento di contaminante da una particella sferica di PE in condizioni di quiete (ABLD = 300 μm) al variare del raggio R e del log K _{pew}	69
Figura 20: Semivita di desorbimento di contaminante da una particella sferica di PE di raggio 125 μm al variare delle condizioni di agitazione dell'acqua (ABLD) e del log K _{pew}	70
Figura 21: Desorbimento di 10000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ di fenantrene da MP, con ABLD = 20 μm e R = 120 μm ...	71
Figura 22: Desorbimento di 10000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ di PCB 187 da MP, con ABLD = 20 μm e R = 120 μm	71
Figura 23: Desorbimento di 10000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ di PCB 187 da MP, con ABLD = 300 μm , R = 120 μm	72
Figura 24: Previsione del raggiungimento dell'equilibrio percentuale in funzione del peso molecolare (MW) e del tempo (giorni) per composti PAH in un campionatore in PE spesso 51 μm assumendo sia a) un flusso molto turbolento b) un flusso quiete. Fonte: Lohmann, 2011 ..	73
Figura 25: Variazione della quantità di plastica presente all'interno del volume di controllo, espressa in kg e PPM (in massa)	77
Figura 26: Concentrazione di contaminante sulle microplastiche (Caso A)	78
Figura 27: Concentrazione di contaminante nella fase liquida (Caso A)	78
Figura 28: Concentrazione di contaminante sulle microplastiche (Caso B)	79
Figura 29: Concentrazione di contaminante nella fase liquida (Caso B)	79
Figura 30: Massa di contaminante all'interno del sedimento (Caso A)	80
Figura 31: Massa di contaminante all'interno del sedimento (Caso B)	80
Figura 32: Massa di PE nel sedimento (Caso A e B). Per entrambi i casi analizzati, le curve coincidono poiché i tassi di ingresso e di affondamento della MP ipotizzati sono gli stessi per i due scenari	81
Figura 33: Plastica presente nel volume di controllo espressa in kg e PPM (in massa). Scenario di scarico da un impianto di trattamento acque reflue.....	83
Figura 34: Concentrazione di contaminante sul polietilene nello scenario di scarico da un impianto di trattamento acque reflue.....	84
Figura 35: Concentrazione di contaminante nella fase acquosa nello scenario di scarico da un impianto di trattamento acque reflue.....	84
Figura 36: Massa di PE nel sedimento nello scenario di scarico da un impianto di trattamento acque reflue	85
Figura 37: Massa di contaminante nel sedimento nello scenario di scarico da un impianto di trattamento acque reflue.....	85
Figura 38: Accumulo di contaminanti nei lipidi di G.morhua: linea continua: caso in cui non venga considerato l'accumulo per via dermica. Linea tratteggiata: caso in cui viene considerato il contributo dell'accumulo per via dermica.....	90
Figura 39: Accumulo di contaminanti quando viene considerato pure il contributo dovuto all'adsorbimento dermico. Si noti il lungo periodo analizzato dato dalla scala temporale maggiore rispetto a quella in Figura 38.....	90

Indice delle Tabelle

Tabella 1: studi analizzati riguardo alla partizione di HOC tra polietilene ed acqua.....	39
Tabella 2: studi sul trasferimento cinetico di HOC tra la plastica e acqua. Ads: adsorbimento, Des: desorbimento.....	41
Tabella 3: Parametri utilizzati nel modello descritto dalle Equazioni 9-11	54
Tabella 4: Parametri utilizzati nel modello descritto dalle Equazioni 14-17	56
Tabella 5: Parametri adottati per simulare lo scenario di oceano aperto.....	75
Tabella 6: Parametri adottati per simulare lo scenario di scambio tra MP, acqua e G. morhua.....	88

Abstract

Il ritrovamento ubiquitario di elevate concentrazioni di inquinanti associati ai frammenti plastici negli ambienti acquatici ha suggerito l'ipotesi che le microplastiche possano fungere da vettori di contaminazione in caso di ingestione da parte degli organismi marini. Ad oggi risulta poco chiaro alla comunità scientifica se tale interazione possa rappresentare un reale rischio per gli ecosistemi se confrontata alle convenzionali vie d'esposizione agli inquinanti in ambiente marino (i.e. acqua, sedimenti). In questo studio, tramite l'analisi della letteratura esistente, sono stati individuati i principali contaminanti e polimeri di interesse e le dinamiche che regolano la loro interazione in ambiente marino e nel biota, per il quale vi è evidenza di esposizione a contaminanti rilasciati dalla plastica ingerita. Su queste basi, è stato elaborato un modello per descrivere lo scambio di inquinanti tra microplastica e ambiente idrico, dimostratosi efficace nel catturare l'elevata affinità tra microplastiche e contaminanti in condizioni sia all'equilibrio di ripartizione che in presenza di input dinamici. Successivamente, il modello è stato esteso al comparto del biota marino considerando come specie target il merluzzo nordico *Gadus morhua*. L'approccio adottato ha portato a concludere, per esemplari esposti a plastica contaminata da fenantrene, come il rischio per tale organismo potrebbe essere sottostimato qualora si trascuri la dinamica del processo di trasferimento di contaminante tra le particelle di plastica e l'acqua circostante.

Capitolo 1: Introduzione

La presenza di plastica in ambiente marino è stata riportata per la prima volta oltre 50 anni fa (Carpenter and Smith, 1972), dopo circa due decenni dalla scoperta dei principali polimeri plastici (Figura 1; Law, 2017). Se allora la produzione ammontava a poco meno di 50 milioni di tonnellate all'anno, la quantità oggi prodotta arriva a circa 360 milioni di tonnellate (Plastic Europe, 2019) e continua tuttora a crescere con un tasso di incremento pari a circa il 3% annuo (Figura 1). Questo aumento di produzione e di utilizzo della plastica è stato, ed è tuttora, inevitabilmente accompagnato da un incremento nella generazione di rifiuti, la cui gestione rappresenta una delle sfide principali dell'ingegneria ambientale contemporanea. Diverse soluzioni come politiche di riciclo, recupero di energia tramite inceneritori e discariche, sono state adottate nel corso degli anni per far fronte a questo tipo di problema. Spesso, tuttavia, questi processi non intercettano la totalità dei rifiuti plastici e, soprattutto, sono molte le regioni a livello globale in cui un sistema di gestione dei rifiuti non esiste o è fortemente carente (Rochman, 2015). Ulteriori criticità sono date da fonti di rifiuti plastici non considerate convenzionalmente nelle strategie di gestione integrata dei rifiuti, come ad esempio gli impianti di trattamento delle acque reflue. Secondo un recente studio di Magni et al. (2019), l'impianto di Milano Nosedo, uno dei più grandi del Nord Italia, rilascia potenzialmente 160 milioni di particelle di microplastica al giorno nel recettore idrico.

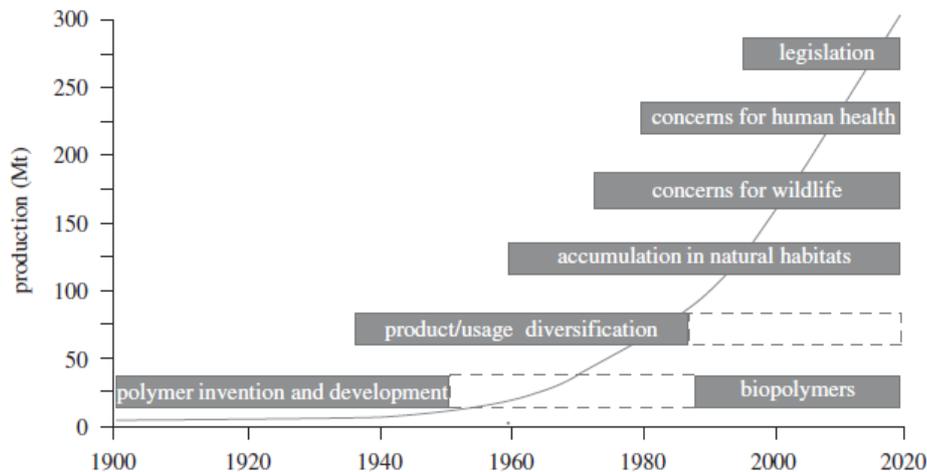


Figura 1: Illustrazione delle tappe storiche nello sviluppo, produzione e uso di plastica con preoccupazioni e misure legislative. Fonte: Thompson et al. (2009). Si noti che in figura la crescita nella produzione di plastica sia stata notevolmente sottostimata

Come conseguenza dell'inadeguata gestione a livello globale, l'ambiente marino, rappresenta spesso la destinazione ultima dei rifiuti plastici. Il rilascio annuale negli oceani è stato stimato da Jambeck et al. (2015) come variabile dai 4.8 ai 12.7 milioni di tonnellate con la previsione che, senza miglioramenti nelle infrastrutture di gestione dei rifiuti, la quantità cumulativa di rifiuti plastici prodotti dal 2010 potenzialmente ricevuti dagli oceani via terra sarà cresciuta di un ordine di grandezza entro il 2025 (Figura 2).

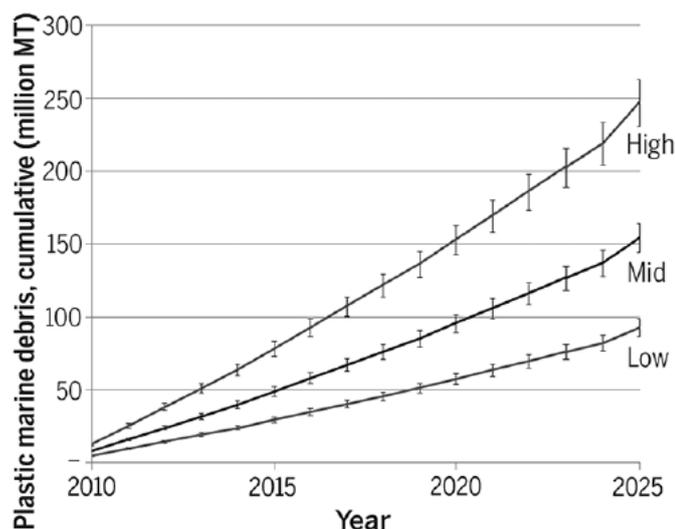


Figura 2: Stima della massa di rifiuti di plastica mal gestiti (milioni di tonnellate) immessi nell'oceano da popolazioni che vivono entro 50 km dalla costa in 192 paesi, tracciati come somma cumulativa dal 2010 al 2025. Le stime riflettono diversi scenari per il tasso di conversione dei rifiuti di plastica mal gestiti in rifiuti marini (alto, 40%; metà, 25%; basso, 15%). Fonte: Jambeck et al. (2015)

Come conseguenza di questo rilascio, sono stati individuati frammenti plastici negli habitat marini di tutto il mondo, con dimensioni che vanno dai micron ai metri (Law, 2017). Oggi la contaminazione da plastica in mare è diventata ubiquitaria: dalla superficie dell'oceano (Thompson et al., 2004; Goldstein et al., 2012; Desforges et al., 2014; Eriksen et al., 2014; Law, 2017) fino alle profondità marine (Galgani et al., 2000). Le tendenze globali suggeriscono infatti come l'accumulo negli ambienti acquatici stia aumentando (Thompson et al., 2004; Goldstein et al., 2012) in maniera consistente con i trend di produzione di plastica.

Negli ultimi decenni, i rischi per la fauna provocati da questo tipo di contaminazione (Laist, 1987), hanno ricevuto molta attenzione dagli scienziati e dai media (Ziccardi et al., 2016). Tra questi rischi, si ha l'incastramento di frammenti plastici, l'intrappolamento e altri tipi di interazione, come il ferimento (Pauly et al. 1998; von Moos et al. 2012; Rochman et al., 2013a).

In tempi recenti, è stata posta particolare attenzione sulle microplastiche: frammenti polimerici che a causa delle loro ridotte dimensioni (minori di 5 mm), sono noti per essere ingeriti da centinaia di specie marine (Rochman, 2015). Solo recentemente però la comunità scientifica ha cominciato a interrogarsi su un ulteriore rischio, di tipo chimico, causato dalla copresenza di frammenti plastici e di inquinanti di vario tipo all'interno degli ambienti marini (Rochman, 2015). La plastica ritrovata in mare viene infatti spesso associata a un complesso "mix" di sostanze chimiche che includono non solo diversi tipi di additivi utilizzati nella produzione di plastica come il Bisfenolo A (BPA) e il nonilfenolo (NP), ma anche inquinanti adsorbiti dall'acqua circostante sui frammenti, tipicamente sostanze idrofobiche organiche (HOC) e metalli (Ogata et al., 2009; Lithner et al. 2011; Rochman et al., 2013a, 2015; Ziccardi et al., 2016; Hermabessiere et al., 2017; Koelmans et al., 2019). Il ritrovamento ubiquitario di elevate concentrazioni di inquinanti associate ai frammenti plastici (Teuten et al., 2009; Hirai et al., 2011) ha suggerito l'ipotesi che le microplastiche possano fungere da vettori di inquinanti in caso vengano ingerite dagli organismi marini, aumentando così il rischio per gli ecosistemi associato a questo tipo di contaminazione (Ryan et al., 1988; Mato et al., 2001; Teuten et al., 2009; Yamashita

et al., 2011; Tanaka et al., 2013; Koelmans et al., 2016). Tale tema è oggi una delle maggiori preoccupazioni nel campo dell'inquinamento da plastica ed è arduamente dibattuto dalla comunità scientifica (Koelmans et al., 2019). L'importanza delle microplastiche come via di esposizione ai contaminanti adsorbiti su di esse (Rochman et al., 2013a) è stata investigata con esperimenti in vivo (Ryan et al., 1988; Teuten et al., 2009; Besseling et al., 2013; Rochman et al., 2013a; Browne et al., 2013; Devriese et al., 2017), esperimenti in vitro (Teuten et al., 2007; Bakir et al., 2014; Beckingham and Gosh 2017) e studi modellistici che tenessero conto di una varietà di vie convenzionali di esposizione agli inquinanti (Gouin et al., 2011; Koelmans et al., 2013; 2014; 2015; Bakir et al., 2016). Ad oggi, risulta poco chiaro per la comunità scientifica come quantificare il rischio per gli ecosistemi associato all'interazione tra inquinanti e microplastiche in ambiente marino (Rochman et al., 2013a; 2015; Koelmans et al., 2019).

Capitolo 2: Scopo della tesi

Questa tesi si propone in primo luogo di approfondire, tramite l'esplorazione della letteratura esistente, la relazione tra gli inquinanti e le microplastiche che si trovano negli ambienti marini e di identificare i principali contaminanti e polimeri di interesse e l'interazione tra questi, sia in termini di livelli di affinità che di cinetiche di trasferimento, all'interno degli ambienti acquatici. In secondo luogo, sono stati analizzati diversi studi che hanno quantificato il rischio per gli ecosistemi acquatici esposti a questo complesso mix di plastiche e sostanze chimiche, con l'obiettivo di ricercare gli scenari e le situazioni che in natura potrebbero rappresentare un maggior pericolo per il biota marino.

Una volta identificate le dinamiche che regolano il processo di interazione tra le microplastiche e l'ambiente acquatico circostante, è stato elaborato un modello di base per poter simulare il fenomeno oggetto di studio. L'implementazione di questo, sulla base delle informazioni e dei parametri ottenuti dalla letteratura, ha l'obiettivo di analizzare l'interazione tra la microplastica e l'acqua circostante per quantificare come il processo di trasferimento degli inquinanti potrebbe avvenire in scenari ambientali diversi. In seguito, tramite un'opportuna estensione del modello, questo viene utilizzato al fine di comprendere meglio il contributo dell'interazione tra microplastiche e inquinanti al bioaccumulo di contaminanti nel biota, in particolare nel caso del merluzzo nordico *Gadus morhua*.

Capitolo 3: Stato dell'arte

3.1 I contaminanti associati ai frammenti plastici raccolti in mare

Come risultato della diffusa contaminazione di sostanze chimiche e di frammenti plastici a livello globale (Thompson et al., 2004; Barnes et al., 2009; Ogata et al., 2009; Ross and Birnbaum 2010; Browne et al., 2011) le plastiche che vengono ritrovate in mare sono frequentemente associate a un complesso mix di prodotti chimici. Questi includono le sostanze che compongono gli ingredienti di base del materiale plastico (i.e. monomeri costituenti e additivi), i sottoprodotti della produzione dei polimeri (i.e. sostanze chimiche organiche prodotte durante la combustione del materiale grezzo, come il petrolio; Rochman, 2015) e le sostanze chimiche che vengono adsorbite sulla plastica dall'ambiente circostante (i.e. PBT e metalli; Teuten et al., 2009; Hirai et al., 2011; Lithner et al., 2011; Rochman et al., 2013a).

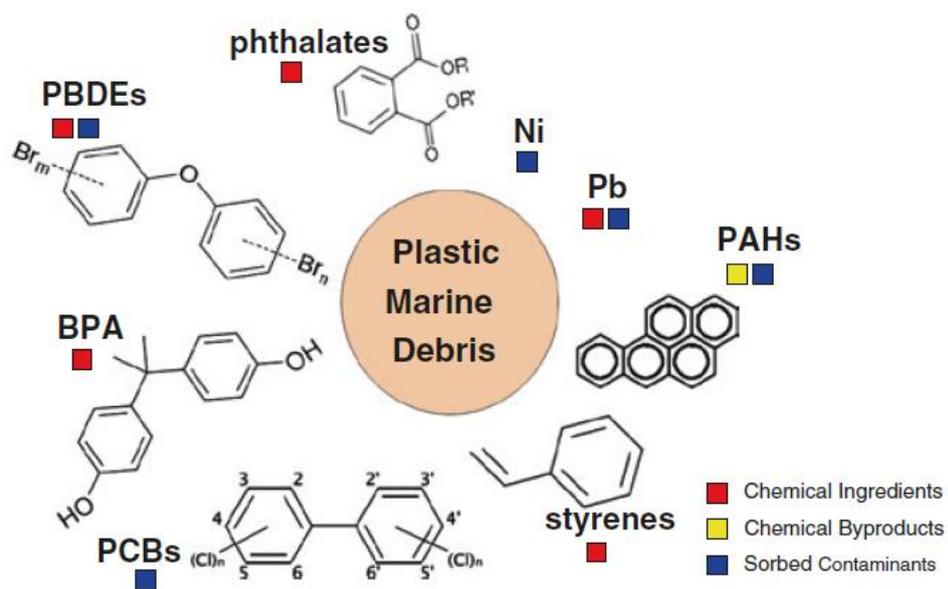


Figura 3: Rappresentazione dei contaminanti chimici più comunemente associati ai frammenti plastici ritrovati in mare. Fonte: Rochman, 2015

Diversi tra i contaminanti ritrovati sulle microplastiche, sia tra quelli che vengono accumulati sulla plastica dall'acqua circostante (es. idrocarburi poliaromatici, policlorobifenili, pesticidi), sia quelli associati alla produzione del materiale stesso (es.

polibromodifenileteri e nonilfenolo) sono classificati come sostanze persistenti bioaccumulative e tossiche (PBT; Rochman, 2015; Chen et al., 2018). Queste sostanze sono infatti in grado di biomagnificarsi, risalendo le catene trofiche, potenzialmente fino all'uomo. I loro effetti tossici negli esseri umani e in altre specie includono neurotossicità, tossicità riproduttiva e dello sviluppo, e cancerogenicità. Infine, questi prodotti chimici hanno la capacità di resistere alla degradazione e ai ripetuti cicli attraverso terra, acqua e mare (Murray et al., 2014). Questi composti rappresentano il 78% tra quelli indicati come prioritari dalla Environmental Protection Agency degli Stati Uniti (US EPA, 2014) e dall'Unione Europea (European Commission 2014). Il frequente ritrovamento di questi contaminanti in associazione con la plastica in mare è per questo una ragione di preoccupazione (Rochman et al., 2013a).

3.1.1 La plastica e i suoi ingredienti chimici

Esistono diversi tipi di plastica, ognuno dei quali viene prodotto polimerizzando monomeri individuali con l'utilizzo di solventi e altri prodotti chimici, come iniziatori e catalizzatori di processo. In seguito, diversi additivi (i.e. ritardatori di fiamma, stabilizzatori, pigmenti e prodotti di riempimento) sono inclusi con l'obiettivo di dare alla plastica determinate caratteristiche come flessibilità, colore e resistenza (OECD, 2004; Lithner et al., 2011). Tali composti, assieme ai sottoprodotti, potrebbero essere rilasciati durante la produzione, l'uso e lo smaltimento del prodotto, e diversi tra questi sono di nota pericolosità (Oehlmann et al., 2009; Teuten et al., 2009; Halden et al., 2010; Lithner et al., 2011; Papaleo et al., 2011; Rochman, 2015). Più del 50% delle plastiche prodotte sono pericolose per quanto riguarda i loro monomeri costituenti, gli additivi e i sottoprodotti (Lithner et al., 2011).

- *Monomeri costituenti*

I polimeri sono considerati materiali biochimicamente inerti dal momento che non interagiscono con il sistema endocrino a causa delle loro grandi dimensioni molecolari che ne prevengono la penetrazione attraverso la membrana cellulare (Teuten et al., 2009; Lithner et al., 2011). In ogni caso, molti composti utilizzati per

dare struttura ai polimeri sono stati identificati come dannosi (Xu et al., 2004; Halden et al., 2010; Lithner et al., 2011). Il bisfenolo A (BPA), utilizzato sia come monomero del policarbonato sia come additivo, può avere effetti endocrino distruttori (Crain et al., 2007; Oehlmann et al., 2009; Halden et al., 2010). Lo stirene e il monomero polivinile, invece, usati rispettivamente nella produzione di polistirene (PS) e polivinilcloruro (PVC), possono risultare cancerogeni e/o mutagenici (Xu et al., 2004; Lithner et al., 2011; Papaleo et al., 2011). Per questi motivi, queste sostanze sono elencate come tossiche da USEPA, ATSDR e OSPAR (Rochman, 2015).

- *Additivi plastici*

Gli additivi plastici sono sostanze chimiche che forniscono le proprietà richieste in un polimero o sono incorporate per facilitare il processo di produzione. Vengono principalmente usati come plasticizzanti, ritardatori di fiamma, stabilizzatori, antiossidanti e pigmenti. Ftalati, BPA, nonilfenolo (NP) e ritardatori di fiamma bromurati (BFR) sono gli additivi più comunemente ritrovati nell'ambiente (Hermabessiere et al., 2017). In alcuni casi, questi ingredienti compongono una grande frazione del prodotto plastico. Gli ftalati ad esempio possono costituire fino al 50% del peso totale del PVC (Bauer and Herrmann 1997). Molti additivi sono stati riconosciuti o indicati come sostanze pericolose, inclusi i ritardanti di fiamma poli bromurati (PBDE), i plasticizzanti ftalati e gli stabilizzatori del calore al piombo (Oehlmann et al., 2009; Halden et al., 2010; Lithner et al., 2011). Di seguito vengono elencati i principali additivi plastici, come indicati nello studio di Hermabessiere et al. (2017):

- Ritardatori di fiamma bromurati (BFR): sono utilizzati nei prodotti plastici per ridurre l'inflammabilità. I polibromodifenileteri (PBDE), che rappresentano quelli più comunemente utilizzati, sono sostanze idrofobe ormai ubiquitarie nell'ambiente. Sono tossici persistenti e bioaccumulativi (PBT), quindi comportano un grande rischio per la salute umana.
- Ftalati (phthalic acid esters – PAE): vengono utilizzati come plasticizzanti, principalmente nella produzione di PVC, e possono costituire dal 10 al 60% in

peso del polimero. Dal momento che questi composti non sono legati alla matrice polimerica, possono facilmente percolare nell'ambiente, sia durante la produzione delle materie plastiche, che durante l'uso e lo smaltimento. La loro mobilità e i numerosi ritrovamenti nell'ambiente sono fonte di preoccupazione dal momento che hanno effetti endocrino distruttori, anche a basse concentrazioni (Oehlmann et al., 2009)

- Bisfenolo A (BPA): è una delle sostanze chimiche maggiormente prodotte nel mondo. Oltre a essere utilizzato principalmente come monomero costituente del policarbonato (PC; 65% in volume) viene anche utilizzato come antiossidante o plasticizzante in altri polimeri (polipropilene; PP, PE e PVC). La lisciviazione del BPA è stata osservata in natura e questo contaminante è stato identificato come endocrino distruttore (Hermabessiere et al., 2017).
- Nonilfenolo (NP): Oltre a essere utilizzata come antiossidante e plasticizzante, questa sostanza organica trova impiego in diversi prodotti come vernici, pesticidi, detersivi e prodotti per la cura personale (US EPA, 2014). Ha la capacità di desorbire dalla plastica quando si trova a contatto con l'acqua. Avendo noti effetti endocrino distruttori, il suo utilizzo è stato proibito nell'UE (Hermabessiere et al., 2017).

3.1.2 I composti accumulati sui frammenti plastici dall'acqua circostante

Diversi tra i contaminanti associati ai frammenti plastici ritrovati in mare, come ad esempio PCB, PAH e i pesticidi organoclorurati OCP (in particolare il gruppo dei paradiclorodifeniltricloroetano, DDT), oltre a essere definiti come PBT sono classificati anche come composti chimici organici idrofobi (HOC). Tali composti sono non polari, relativamente insolubili in acqua e hanno alti coefficienti di ripartizione acqua ottanolo ($K_{ow} > 2$). Per via della loro repulsività all'acqua queste sostanze tendono ad avere elevati coefficienti di ripartizione sui sedimenti sospesi, sul fondale dei sistemi acquatici (Elzerman and Coates, 1987) e su altri materiali che possono fungere da supporto negli ambienti acquatici. Per questo, quando gli HOC incontrano dei

frammenti plastici in acqua tendono a aderirvi (Engler, 2012). Di seguito vengono elencate le famiglie di composti più comunemente ritrovate sui frammenti per via dell'accumulo dall'acqua circostante:

- Policlorobifenili (PCB): sono una famiglia di 209 congeneri, dei quali 113 sono noti per essere presenti nell'ambiente. Almeno la metà dei congeneri di PCB prodotti sono ancora utilizzati, specialmente in vecchi apparecchi elettronici. Quindi, esiste ancora una grande riserva di PCB che hanno il potenziale di essere rilasciati nell'ambiente (Rios et al., 2007).
- Pesticidi organoclorurati (OCP) sono composti sintetici idrofobi e chimicamente stabili. Includono i DDT, un noto pesticida usato in agricoltura come insetticida (Rios et al., 2007).
- Idrocarburi policiclici aromatici (PAH): sono un gruppo di oltre 100 differenti composti chimici prodotti da diverse attività umane, in particolare durante l'incompleta combustione di carbone, petrolio, gas, rifiuti o altre sostanze organiche. Diversi PAH sono tossici e tendono a bioaccumularsi negli organismi acquatici. Tra questi, 16 composti PAH vengono classificati dall'US EPA come contaminanti prioritari in base alla loro tossicità per gli esseri umani (Rios et al., 2007). Poiché i loro residui sono difficili da rimuovere, questi prodotti sono spesso trasportati dai frammenti plastici marini. (Rochman, 2015).

Questi composti PBT implicano un rischio per gli ambienti acquatici poiché tutti sono caratterizzati da effetti cronici, capacità endocrino distruttrici, di mutagenesi e cancerogenicità (Rios et al., 2007).

3.1.3 L'affinità dei contaminanti idrofobi per i vari mezzi presenti negli ambienti marini

L'alta affinità che gli HOC hanno per i frammenti plastici è una caratteristica di fondamentale importanza, soprattutto quando comparata con quella che sussiste tra queste sostanze chimiche e le altre matrici presenti negli ambienti marini (i.e. acqua,

sedimenti, materiale particolato; Rochman, 2015). I contaminanti organici persistenti possono accumularsi sui frammenti plastici con concentrazioni fino a sei ordini di grandezza superiori rispetto all'acqua circostante (Ogata et al., 2009). Diversi studi sperimentali hanno dimostrato questa grande capacità, tanto che il polietilene è utilizzato come materiale per le membrane semipermeabili (SPDM) per il campionamento delle concentrazioni di contaminanti idrofobi in acqua (Lohmann, 2011). Mato et al. (2001), ad esempio, tramite esperimenti in mare hanno provato un consistente e significativo accumulo di PCB su frammenti di PP incontaminato con concentrazioni che raggiungevano valori $10^5 \div 10^6$ volte maggiori rispetto a quelli ritrovati nell'acqua circostante. In quello stesso studio, si è constatato un accumulo di nonilfenolo su frammenti di polipropilene rilasciati nella baia di Tokyo, con concentrazioni variabili dai 18 ai 17000 [ng/g]. I frammenti plastici vengono indicati come più affini all'accumulo di contaminanti rispetto ai sedimenti marini e al particolato sospeso, con concentrazioni spesso fino a due ordini di grandezza superiori (Mato et al., 2001; Teuten et al., 2007). Teuten et al. (2007), ad esempio, studiando i coefficienti di partizione all'equilibrio per l'assorbimento di fenantrene (un PAH) dall'acqua di mare su vari tipi di plastica (i.e. PE, PP, PVC), indicano come l'adsorbimento sui polimeri superi largamente quello sui due diversi tipi di sedimenti naturali analizzati.

3.1.4 Presenza e variabilità nell'ambiente acquatico di contaminanti chimici associati ai frammenti plastici

Gli additivi plastici e i contaminanti idrofobi organici sono rilasciati nell'ambiente marino tramite numerose vie, tra cui sono incluse lo scarico delle acque di rifiuto industriali e municipali, la deposizione atmosferica, il deflusso dei fiumi e la lisciviazione dalle macro e microplastiche. Queste sostanze vengono ritrovate non solo nelle acque marine ma anche sui frammenti plastici (Rochman, 2015; Hermabessiere et al., 2017). Già uno studio del 1972 riporta il ritrovamento di PCB sui frammenti plastici marini (Carpenter and Smith, 1972). Oggi, l'accumulo di questi

prodotti sui frammenti plastici è inequivocabile, e numerosi studi (Teuten et al., 2007; Zarfl and Matthies 2010; Hirai et al., 2011; Engler et al., 2012) hanno descritto la presenza ubiquitaria negli ambienti marini di frammenti plastici con notevoli concentrazioni di contaminanti. Microplastiche contaminate da PBT sono state raccolte su spiagge di tutto il mondo (Van et al., 2011; Fries et al., 2012; Heskett et al., 2012; Antunes et al., 2013; Fisner et al., 2013) e nell'oceano aperto (Rios et al., 2007; 2010; Hirai et al., 2011). Rios et al. (2007) indicano intervalli delle concentrazioni dei contaminanti ritrovati sulle plastiche in mare che variano da 27 a 980 [ng/g] per i PCB (con i congeneri 25, 101, 118 e 170 tra i più ritrovati), da 39 a 1200 [ng/g] per i PAH (con il fluorantene più spesso ritrovato) e da 22 a 7100 [ng/g] nel caso dei DDT. In un altro studio, Hirai et al. (2011) hanno misurato alte concentrazioni di PBDE, PBA e NP in frammenti di polietilene e di polipropilene raccolti in spiagge remote, spiagge urbane e nell'oceano aperto, indicando concentrazioni significative di PBA (5-284 [ng/g]) in campioni di plastica raccolti sulla costa giapponese e nel Central Gyre del Pacifico, e concentrazioni significative di PBDE in entrambe le regioni, con un range di valori di 0.9 – 2.1 [ng/g] nella regione costiera e di 0.4 – 57 [ng/g] in oceano aperto. Gli autori dello studio indicano come, dal momento che i PBDE sono presenti nelle acque di costa e sono idrofobici, questi potrebbero essere stati adsorbiti dall'acqua circostante sui frammenti plastici o, alternativamente, potrebbero essere stati aggiunti alla plastica come additivi (Teuten et al., 2009). In maniera simile ai prodotti chimici organici, anche diversi metalli sono stati ritrovati sui frammenti plastici. Questi vengono infatti usati come additivi plastici (i.e. piombo aggiunto a PVC; Lithner et al., 2011; Nakashima et al., 2011;2012), ma esiste anche evidenza che essi si accumulino sulle microplastiche dall'acqua degli oceani (Ashton et al., 2010; Holmes et al., 2012; Rochman et al., 2014). In Figura 4 e in Figura 5 vengono illustrati gli intervalli di concentrazioni di contaminanti ritrovati su frammenti plastici in diverse parti del mondo da Hirai et al. (2011) e Teuten et al. (2009). Gli autori di questi studi indicano una variabilità di concentrazioni che va dagli 0.1 ai 10000 [ng/g] per i vari contaminanti.

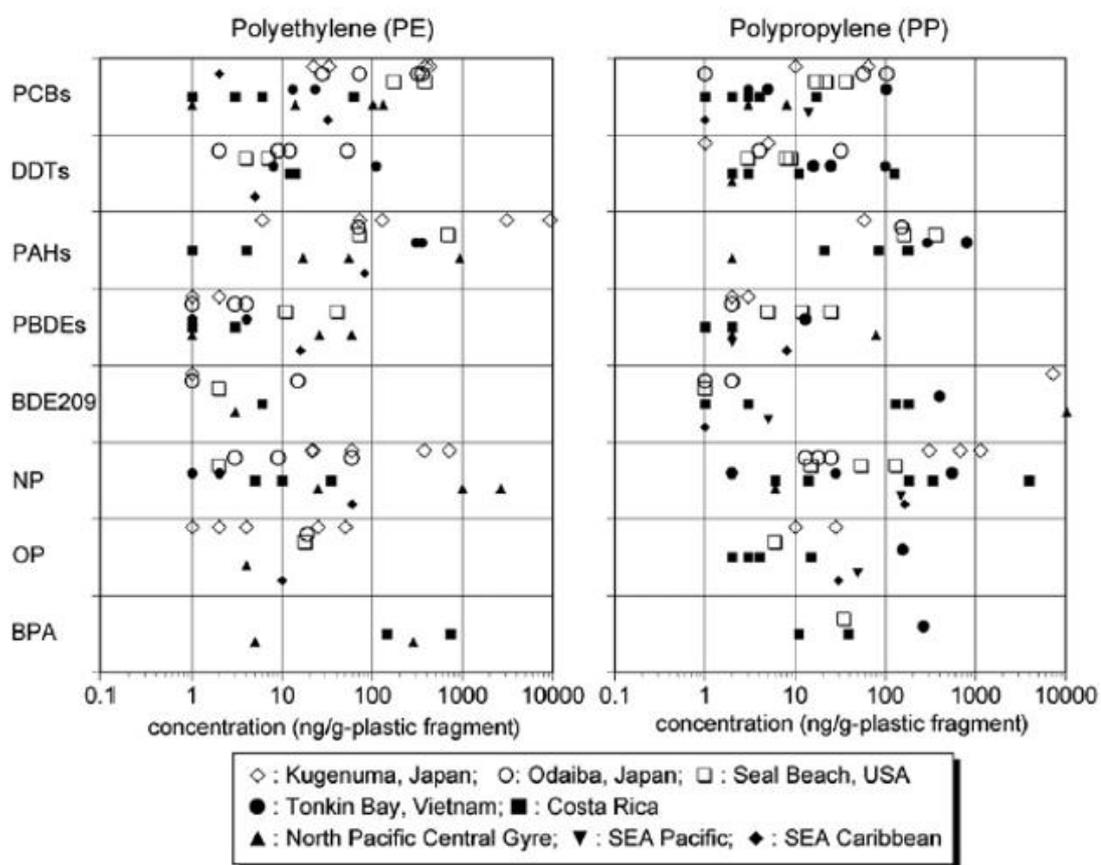


Figura 4: Concentrazioni di inquinanti organici sui frammenti plastici marini. Fonte: Hirai et al. (2011)

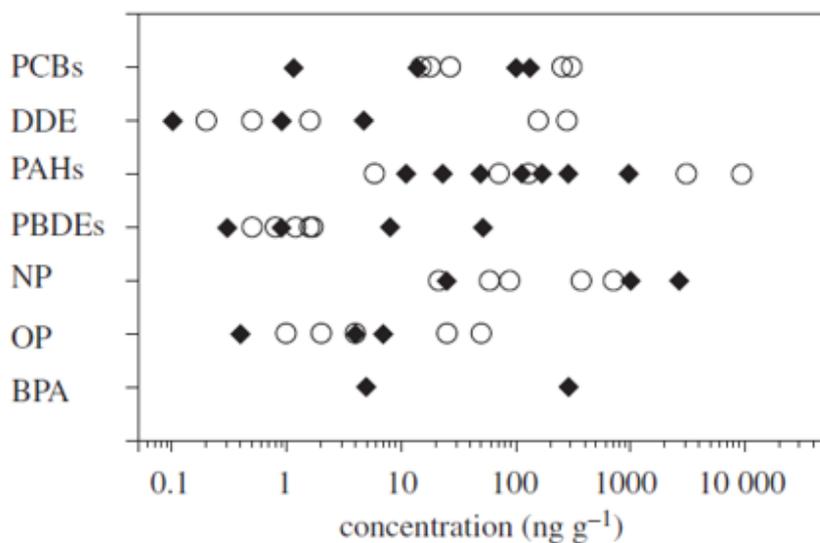


Figura 5: Concentrazioni di contaminanti organici su frammenti plastici. Diamanti pieni: North Pacific Central Gyre; cerchi vuoti: costa giapponese sull'Oceano Pacifico. Fonte: Teuten et al. (2009)

3.2 Il rischio per gli ecosistemi acquatici

Non ci sono dubbi riguardo alla capacità che i frammenti di plastica hanno nell'accumulare contaminanti chimici dall'ambiente marino (Rochman, 2015), come discusso nel precedente paragrafo. Quello che meno si comprende è il rischio che questo fenomeno implica. Per questo motivo si è diffusa tra gli scienziati una crescente preoccupazione collegata al rischio che gli ecosistemi marini corrono quando sono esposti al complesso mix di materiali plastici e di composti chimici ad essi associati. Uno degli obiettivi principali dei vari studi è infatti capire come queste sostanze si accumulino negli organismi come conseguenza dell'ingestione (Rochman et al., 2013a).

Come illustrato in precedenza, sostanze pericolose possono essere emesse durante tutte le fasi del ciclo di vita dei prodotti di plastica, inoltre, in ambiente marino, i rifiuti plastici possono trasportare un mix di contaminanti che include, oltre agli additivi già presenti nel materiale, inquinanti accumulati dall'acqua circostante (Rochman, 2015). Tra questi, i PBT ritrovati sui frammenti plastici sono noti per la loro capacità di bioaccumulo nelle reti alimentari (Teuten et al., 2009). Se questi contaminanti diventano biodisponibili, possono penetrare le cellule e causare effetti negativi che includono disfunzionalità del sistema endocrino (Guillette et al., 1994; Teuten et al., 2009; Rochman et al., 2014), diminuzione della popolazione ittica (McKinley et al., 2010), riduzione della biodiversità (Johnston et al., 2009), effetti tossici per il fegato (Rochman et al., 2013a) e modifiche del comportamento (Browne et al., 2013). È inoltre ben noto che diversi organismi acquatici ingeriscono microplastiche: tra questi sono inclusi invertebrati marini e di acqua dolce, zooplancton, coralli, echinodermi, balani, bivalvi, crostacei, pesci, uccelli marini e mammiferi marini. Inoltre, a dimostrazione del fatto che le microplastiche siano in grado di biomagnificarsi lungo la catena trofica, il trasferimento di microsferine in polistirene di 10 *mm* è stato osservato da mesozooplancton e macrozooplankton fino a livelli trofici più alti della catena alimentare, così come è stato riportato il trasferimento di microplastiche da molluschi a granchi (Ziccardi et al., 2016).

Come accennato in precedenza, i rischi associati con il complesso mix di plastica e contaminanti su di essa accumulati sono però tuttora poco chiari (Rochman et al., 2013a). Infatti, nonostante siano note la capacità della plastica di accumulare contaminanti dall'acqua circostante, la tossicità collegata a questi contaminanti e la capacità di ingestione e trasferimento di microplastiche nei diversi organismi che compongono la rete trofica marina, la letteratura esistente è spesso contrastante e risulta decisamente divisa sullo stabilire se il rischio connesso all'interazione tra contaminanti e microplastica sia rilevante da un punto di vista ecologico.

Per comprendere il ruolo dei frammenti di plastica come fonte di contaminanti chimici nelle reti alimentari diversi autori si sono posti le seguenti domande: i contaminanti si trasferiscono dalle plastiche agli animali durante l'ingestione? Quanto è importante questo contributo rispetto alle altre fonti di contaminazione nelle reti alimentari? I contaminanti associati a frammenti plastici subiscono biomagnificazione fino a concentrarsi nei predatori dei livelli trofici più alti? (Rochman et al., 2015)

Queste domande sono state esplorate dai diversi autori usando diversi tipi di approccio: studi sul campo per stabilire eventuali evidenze di bioaccumulo di contaminanti tramite ingestione di microplastiche (Ryan et al., 1988; Cole et al., 2011; Fossi et al., 2012; Gaylor et al., 2012; Besseling et al., 2013; Gassel et al., 2013; Tanaka et al., 2013; Fossi et al., 2014; US EPA; 2014), esperimenti di laboratorio su organismi viventi (esperimenti in vivo, Teuten et al., 2007; 2009; Gaylor et al., 2012; Besseling et al., 2013; Browne et al., 2013; Rochman et al., 2013a), simulazioni di trasferimento di contaminanti in condizioni intestinali simulate (in vitro, Teuten et al., 2007; Bakir et al., 2014; Beckingham and Gosh; 2017; Koelmans et al., 2019) e modelli di bioaccumulo (Gouin et al., 2011; Koelmans et al., 2013, 2014; Koelmans, 2015).

Questi studi si differenziano tra loro per ipotesi e metodi adottati. Di seguito vengono esposte le principali caratteristiche e conclusioni dei diversi tipi di approccio analizzati.

3.2.1 Evidenze di trasferimento sul campo

Diversi studi sul campo sono stati effettuati per identificare le relazioni tra l'ingestione di microplastica e il conseguente bioaccumulo di contaminanti all'interno dei tessuti di diversi organismi. Molti di questi studi supportano l'evidenza che il trasferimento di sostanze chimiche avvenga dalla plastica agli organismi marini (Gaylor et al., 2011; Besseling et al., 2013). Tanaka et al. (2013) hanno evidenziato come diversi uccelli che mostravano plastica contenuta all'interno dei loro stomaci riportassero maggiori concentrazioni di PCB poco clorurati all'interno dei loro tessuti rispetto a uccelli privi di plastica. Fossi et al. (2012; 2014) sono riusciti a collegare le concentrazioni di ftalati e pesticidi organoclorurati ritrovati nei tessuti di balene e di squali elefanti con i contaminanti misurati sulle microplastiche nella stessa regione. Gassell et al. (2013) hanno identificato la causa dell'alta concentrazione di nonilfenolo misurata nei tessuti di *Seriola lalandi* (un grande pesce dell'Oceano Antartico) nell'accumulo e trasporto di tale contaminante sulla microplastica, indicando come fosse inverosimile che senza il supporto fornito dalle microplastiche il nonilfenolo potesse percorrere distanze in mare così grandi come quello considerate nello studio. Ryan et al. (1988) suggeriscono una correlazione positiva tra la massa di plastica ingerita da *Puffinus gravis* (un uccello marino) e la concentrazione di PCB nelle sue uova. La US EPA (2014) ha esaminato il potenziale delle plastiche di contribuire all'accumulo di PCB e altri HOC trovati in ambienti sensibili e biota marini in una riserva alle Hawaii. Nel loro studio, nonostante non fossero stati rilevati PCB nei campioni di microplastiche, vengono sollevate preoccupazioni sul fatto che il carico di contaminazione nell'ambiente acquatico locale venisse dalle MP a causa della loro nota capacità di concentrare HOC.

3.2.2 Esperimenti in vivo

Gli esperimenti in vivo sono essenziali dal momento che rappresentano al meglio la realtà ultima della natura e sono fondamentali per effettuare un'analisi di rischio (Koelmans et al., 2019).

Il potenziale che hanno gli HOC di trasferirsi dalle microplastiche agli organismi nell'ambiente acquatico è difficile da quantificare, ma gli studi di laboratorio indicano come questi possano essere effettivamente trasferiti ai tessuti di vari organismi. Gaylor et al. (2012) nel loro studio indicano un accumulo di PBDE nei tessuti di un verme marino tramite ingestione di schiume in poliuretano. Besseling et al. (2013) riportano un aumento della concentrazione di PCB nei tessuti di *Arenicola marina* (un verme dei sedimenti marini) a seguito dell'esposizione a microplastiche in polistirene miste ad un sedimento contenente PCB e indicano un minor accumulo nel caso di esposizione a un sedimento contaminato ma senza microplastiche. Browne et al. (2013) nel loro studio hanno esposto dei vermi marini a una sabbia con un contenuto del 5% in massa di microplastiche in PVC. Queste plastiche erano state precedentemente arricchite con alte concentrazioni di nonilfenolo, fenantrene e altri additivi. Gli autori dimostrano un trasferimento di tali contaminanti dalla plastica ai tessuti degli organismi studiati. Teuten et al. (2007) in un esperimento indicano come l'aggiunta di 1 ppm di PE contaminato in un sedimento marino provochi un incremento nei tessuti di *A. marina* dell'80%. Inoltre, indicano come il trasferimento, da loro dimostrato, di contaminanti dalle microplastiche agli organismi dei livelli trofici più bassi, implichi una possibile biomagnificazione fino ai livelli più alti della catena trofica dal momento che la concentrazione dei PCB, essendo questi persistenti, viene amplificata nella rete alimentare. Gli stessi autori (Teuten et al., 2009) hanno dimostrato il trasferimento di contaminanti dalla plastica a uccelli nutriti con una dieta a base di pesce e pellet plastici ottenuti dalla baia di Tokyo e carichi di PCB. I rischi chimici e fisici sopra sottolineati, combinati con l'ingestione di plastica da una grande quantità di organismi acquatici tra i molteplici livelli trofici (Cole et al., 2011) e l'evidenza che supporta il trasferimento chimico dalla plastica agli organismi

(Gaylor et al., 2012; Besseling et al., 2013) hanno portato Rochman et al. (2013a) a misurare il bioaccumulo di prodotti chimici e gli effetti avversi derivanti dall'ingestione di plastica sulla salute nella specie ittica *Medaka Giapponese* e *Oryzias latipes*. Questi hanno dimostrato come i pesci, esposti a un misto di plastiche con contaminanti accumulati dall'acqua circostante, bioaccumulino questi inquinanti chimici e soffrano di tossicità ai reni e di altre patologie, mentre i pesci nutriti con polietilene non contaminato mostrano pure segni di stress, ma inferiori rispetto ai pesci nutriti con i frammenti di plastica marini.

3.2.3 Esperimenti in vitro

Mentre i dati degli esperimenti in vivo rappresentano meglio la realtà ultima della natura e sono essenziali per l'analisi di rischio, gli esperimenti in vitro, che simulano in laboratorio condizioni biologiche, forniscono vantaggi significativi quando bisogna determinare i tassi di scambio dei contaminanti tra le microplastiche e il biota. La conoscenza dei tassi delle cinetiche e le scale temporali del trasferimento chimico dalla/alla plastica, in particolare contenuta nel tratto intestinale della specie oggetto di studio, permette analisi di rischio più precise per i modelli di bioaccumulo (Koelmans et al., 2013, 2019).

Alcuni pionieristici studi in vitro hanno dimostrato come il desorbimento dei prodotti chimici associati alla plastica sia più rapido e impulsivo in condizioni intestinali rispetto che in acqua di mare (Teuten et al., 2007; Bakir et al., 2014; Beckingham & Gosh; 2017). Teuten et al. (2007) nel loro studio in vitro trovano un desorbimento del fenantrene da diversi tipi di frammenti plastici che aumenta fino a 20 volte quando si passa da condizioni di acqua di mare a condizioni di tensioattivi (intestino simulato). Bakir et al. (2014) hanno valutato i tassi di desorbimento degli HOC dalle microplastiche e hanno indicato come questi possano essere fino a 30 volte superiori nelle condizioni intestinali simulate rispetto a quello che avviene in acqua. Nel loro studio gli autori considerano due tipi di plastica (PE e PVC) e due tipi di contaminante (fenantrene e DDT). Simulando diverse condizioni intestinali (i.e. variando pH e

temperatura per simulare animali a sangue freddo e a sangue caldo) hanno riportato tassi di desorbimento più rapidi in condizioni intestinali, con un sostanziale aumento in condizioni che simulano organismi a sangue caldo. Koelmans et al. (2019) confermano il rilascio rapido di contaminante dalla microplastica quando vengono simulate condizioni intestinali. Inoltre, sottolineano il fatto che questo tipo di rilascio sia bifasico, cioè caratterizzato da una fase di rilascio rapido quasi istantaneo seguita da una fase di rilascio lento. Secondo gli autori, questa caratteristica implica che gli studi in vitro precedenti (Teuten et al., 2007; Bakir et al., 2014; Beckingham and Gosh; 2017), considerando un rilascio monofasico, sottostimino il reale rilascio di contaminante all'interno degli intestini. Tutti questi studi, con i loro risultati riguardo a un rilascio facilitato di contaminanti in condizioni intestinali, evidenziano un aspetto fondamentale per quantificare il rischio collegato con il trasferimento di sostanze chimiche dalla microplastica ai tessuti degli organismi.

3.2.4 Modelli di bioaccumulo

Gli approcci modellistici sono utili per interpretare i dati sperimentali e osservati, così come per stabilire il rischio causato dall'ingestione di plastica dagli animali (Rochman, 2015). Questo tipo di approccio è stato adottato da diversi autori per descrivere come il fenomeno studiato avviene a diverse scale spaziali e temporali e per capire l'importanza che assume il trasferimento dei contaminanti tramite microplastica rispetto al trasferimento tramite altre vie di esposizione. I diversi studi infatti sottolineano che per stabilire la rilevanza delle microplastiche come vettore per HOC occorra stabilire in primo luogo se queste vengono ingerite dagli organismi acquatici, successivamente se gli HOC vengono desorbiti dalla plastica e assorbiti dai tessuti e, infine, se l'accumulo tramite ingestione di microplastiche sia sostanziale rispetto ad altre vie d'esposizione, come l'acqua e il cibo (Ziccardi et al., 2016). È proprio su questo ultimo punto che molti studi di modello si focalizzano. Nonostante i rischi indicati dalle evidenze sul campo e dagli studi in laboratorio descritti in precedenza, gli studi di modello analizzati (Gouin et al., 2011; Koelmans et al., 2013; 2014; Bakir

et al., 2016; Hertzke et al., 2017) indicano come l'assimilazione di contaminanti provocata dall'ingestione di microplastiche sia trascurabile rispetto alle altre vie di esposizione (i.e. acqua, sedimenti, plankton, sostanza organica disciolta; Zarfl & Matthies, 2010; Gouin et al., 2011; Gosh et al., 2014). Diversi studi infatti indicano come la potenziale massa di HOC associati con le microplastiche sia di diversi ordini di grandezza inferiore rispetto a quella associata al carbonio organico naturale presente in acqua. Gouin et al. (2011) ad esempio stimano una quantità di carbonio organico naturale negli ambienti costieri 12 milioni di volte maggiore in volume rispetto alla plastica. Per questo, secondo gli autori, si ritiene che la maggior parte della massa di sostanze chimiche organiche sia associata con il carbonio organico presente naturalmente e che quindi il ruolo della microplastica come vettore di HOC sia relativamente piccolo rispetto alle altre vie d'esposizione. Alcuni tra questi studi addirittura indicano come in determinati scenari le microplastiche pulite possano ridurre la concentrazione di contaminanti all'interno degli organismi. Questa situazione viene ipotizzata quando la plastica ingerita contiene livelli di HOC relativamente piccoli rispetto a quelli presenti all'interno dell'organismo. Il crearsi di tale gradiente, secondo diversi autori, potrebbe portare alla riduzione dei livelli di HOC negli organismi per via del partizionamento tra i tessuti dell'organismo e le microplastiche, e la loro conseguente espulsione (Gouin et al., 2011; Koelmans et al., 2013). Koelmans et al. (2013) ad esempio indicano una grande riduzione (>80%) nel bioaccumulo di PCB per vermi di sedimento marini esposti a concentrazioni di microplastiche in PE in concentrazioni da 1 a 10% del sedimento. Altri modelli suggeriscono anche come l'equilibrio di ripartizione tra plastica e HOC sequestri frazione disciolta in acqua, riducendo quindi l'esposizione e il potenziale di bioaccumulo dall'acqua di mare (Teuten et al., 2007; Gouin et al., 2011)

3.2.5 Diversi studi, diversi approcci, diverse considerazioni

Dai diversi studi analizzati si comprende che in letteratura non esiste un punto di vista comune su quello che è il rischio associato ai contaminanti accumulati sulle

microplastiche in ambiente marino. Esiste infatti una forte evidenza, confermata dagli esperimenti in laboratorio, di come diversi contaminanti possano bioaccumularsi negli organismi marini tramite l'ingestione di microplastiche. Quello che rimane meno chiaro è quanto sia importante il bioaccumulo dalla plastica rispetto ad altre fonti di contaminazione chimica presenti nell'ambiente (Rochman, 2015).

Nonostante le osservazioni sul campo e gli studi di laboratorio offrano evidente sostegno dell'esistenza di un rischio per gli ecosistemi acquatici causato dall'interazione tra microplastiche e contaminanti, questi studi vengono spesso accusati di inconsistenza. Gli studi di modello criticano spesso l'approccio adottato dagli studi di bioaccumulo in laboratorio, sottolineando come questi siano spesso disegnati con gradienti troppo elevati al fine di favorirne l'attività chimica. Secondo alcuni autori, questi tipi di esperimenti mostrano un prevedibile trasferimento di contaminanti tra diversi compartimenti, ma potrebbero non essere significativi nel descrivere la realtà degli ambienti marini, in cui gli HOC presenti in animali e in altri compartimenti sono soggetti a gradienti di trasferimento inferiori (Ziccardi et al., 2016) o a concentrazioni inferiori di microplastica (Koelmans et al., 2014). Per quanto riguarda gli studi in vitro, Koelmans et al. (2019) criticano il fatto che diversi tra gli studi sperimentali (Teuten et al., 2007; Bakir et al., 2014; Beckingham & Gosh, 2017) considerino il processo di trasferimento come un processo unidirezionale. Essi sostengono invece che, la reversibilità dell'assorbimento chimico vada presa in considerazione, dal momento che questa potrebbe portare a scenari in cui l'ingestione di microplastiche pulite diminuisca i livelli di contaminanti all'interno degli organismi. Le osservazioni sul campo vengono invece spesso accusate di non distinguere le possibili vie alternative di esposizione/trasporto di contaminanti che non implicino l'esposizione alla microplastica (Ziccardi et al., 2016).

Dall'altra parte gli studi che negano l'importanza delle microplastiche come vie di esposizione per il biota a HOC (Gouin et al., 2011; Koelmans et al., 2013; 2014; Bakir et al., 2016; Hertzke et al., 2017) fanno riferimento a condizioni stazionarie in cui il contaminante si trova all'equilibrio di partizione tra la fase acquosa e quella

polimerica. Non considerano invece possibili situazioni “dinamiche”, ovvero in cui vengano ad instaurarsi dei gradienti tra la concentrazione sulla plastica e quella nell’acqua circostante. Queste situazioni possono venire a crearsi quando ad esempio della plastica con un’alta concentrazione di contaminante viene trasportata in una zona in cui non è presente contaminazione (Teuten et al., 2009; Gassel et al., 2013; Chen et al., 2018). Sono proprio queste situazioni di disequilibrio, in cui vengono a crearsi forti gradienti che favoriscono il trasferimento di sostanze chimiche dalle microplastiche agli organismi, a essere indicate come le più pericolose da un punto di vista dell’analisi di rischio (Rochman et al., 2013a; Koelmans et al., 2019). Diversi studi supportano questo tipo di scenario: alcuni confermano che le microplastiche cariche di alte concentrazioni di contaminanti possano essere trasportate in zone remote e non contaminate (Gassel et al., 2013; Chen et al., 2018), mentre altri indicano come anche il semplice affondamento di particelle che galleggiano sulla superficie dell’acqua dovuto al biofouling e all’inglobamento nella biomassa algale possa portare un trasferimento di contaminazione nei sedimenti marini non contaminati (Teuten et al., 2009 – Figura 6).

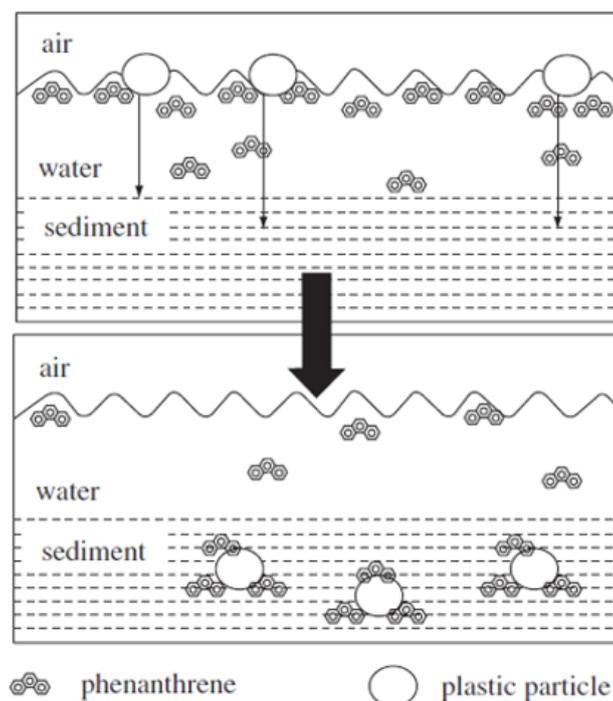


Figura 6: Scenario in cui microplastiche trasportano fenantrene dalla superficie del mare ai sedimenti marini per via dell'affondamento. Fonte: Teuten et al., 2009

Altri autori indicano invece come la densità delle microplastiche e l'attività chimica degli HOC assorbiti superi, in determinate situazioni, quella del carbonio organico naturale in comparti con bassi livelli di carbonio (Ziccardi et al., 2016). Chen et al. (2018) ad esempio indicano come nella zona di accumulo del Pacifico del Nord (NPAC) la presenza di plastica implichi un rischio poiché viene ritrovata in quantità che superano di 180 volte in media le concentrazioni di biomassa, suggerendo che gli organismi che si nutrono in quella zona possano avere la plastica come uno dei principali componenti della loro dieta. Questo va potenzialmente contro la conclusione, spesso ottenuta con approcci modellistici come descritto in precedenza, secondo cui la plastica sia trascurabile come via di esposizione a contaminanti organici per gli organismi marini.

Capitolo 4: Sviluppo del modello

4.1 Premessa

Il nostro obiettivo è quello di implementare un modello di base che imiti le dinamiche che regolano l'interscambio di contaminanti organici idrofobici tra la superficie delle microplastiche e l'ambiente acquatico circostante. Il fenomeno che vogliamo descrivere non è affatto semplice. Sono infatti molte le variabili che potrebbero influenzare il processo, basti pensare alla molteplicità di polimeri che possono caratterizzare le microplastiche e alle loro differenze per quanto riguarda tipologia, densità, struttura, dimensione, livello di degradazione e alla grandissima diversità che caratterizza i contaminanti che possiamo trovare all'interno degli ambienti acquatici. Inoltre, dato che il processo avviene in un sistema naturale, avremo a che fare con svariate variabili ambientali. È normale aspettarsi che al variare delle caratteristiche dell'acqua (i.e. salinità, turbolenza, temperatura, contenuto di materia organica, pH) il fenomeno si manifesti in scenari tra loro differenti. Pertanto, pretendere di descrivere accuratamente un fenomeno così complesso e di riuscire a tener conto di tutte le possibili interazioni sarebbe irrealistico e al di là della portata di questo studio. Sarebbe invece utile ottenere un modello con un grado di complessità abbastanza semplice da poterlo adattare in maniera elastica all'analisi di diversi scenari, ma abbastanza realistico da descrivere i principali processi legati all'interscambio dei contaminanti.

Lo scopo di questa sezione è quindi quello di identificare e caratterizzare le componenti che andranno a formare il modello. Sulla base della letteratura esistente, si è deciso di focalizzarsi su quelli che vengono descritti come i parametri e gli elementi che intervengono in maniera più significativa nel processo oggetto di studio. In primis, è stata studiata la variabilità dei polimeri che vengono prodotti nel mondo e ritrovati negli ambienti acquatici, con l'obiettivo di identificare quali tra questi sono più rilevanti per l'analisi. In seguito, sono stati analizzati i meccanismi e le dinamiche che regolano e influenzano il processo di interscambio di HOC tra le microplastiche e

l'acqua circostante. Successivamente sono stati analizzati quelli che vengono indicati come i tassi di trasferimento dei contaminanti dalle microplastiche ai fluidi intestinali degli organismi a seguito dell'ingestione di frammenti plastici. Come ultimo step, sono state investigate le dinamiche che regolano il trasferimento di inquinanti organici dalla plastica contaminata al biota marino. L'identificazione degli attori che intervengono nel processo ha permesso di ottenere gli strumenti sufficienti per implementare un modello finalizzato ad una descrizione semplificata del fenomeno di interscambio dei contaminanti tra microplastiche e acqua in ambiente marino.

4.2 Scelta del polimero

Tra i molteplici polimeri di cui le microplastiche possono essere composti esistono notevoli differenze soprattutto per quanto riguarda le caratteristiche strutturali (i.e. densità, superficie specifica). Per questo motivo, polimeri diversi possono interagire in maniera differente con gli inquinanti organici (Tourinho et al., 2019). Occorre quindi identificare, tra i polimeri presenti sul mercato, quali comportano il maggior rischio per l'ambiente acquatico. Questo permette di restringere il campo di studio e di ottenere un modello più semplice e quindi di più facile applicabilità. Per svolgere questa ricerca si è cercato di dare una risposta alle seguenti domande: Quale polimero viene maggiormente prodotto? Quale viene più comunemente ritrovato in mare? Quali sono le diverse capacità di accumulo di contaminanti da parte delle diverse plastiche?

Per la scelta dei polimeri da considerare sono stati analizzati diversi tra gli studi presenti in letteratura. Molti di questi indicano come, in ambiente acquatico, i polimeri maggiormente ritrovati nei campionamenti siano il polietilene (PE) a bassa densità (LDPE) e il polietilene ad alta densità (HDPE), seguiti dal polipropilene (PP) (Endo et al., 2005; Law et al., 2010, Andrady et al., 2011; Hidalgo-Ruz et al., 2012 Rochman et al., 2013b; Song et al., 2015). Questi risultati sono in linea con i dati di produzione globale di plastica forniti da Andrady et al. (2011), dove viene indicato come nel 2007 i polimeri sopra citati componessero il 62% della produzione, seguiti

da cloruro di polivinile (PVC, 19%) e polietilene tereftalato (PET, 7%). Il maggior ritrovamento di PE e PP in mare è giustificato, oltre che dai dati di produzione, dal fatto che questi polimeri abbiano densità minore di quella dell'acqua e tendano quindi a galleggiare sulla superficie del mare (Ziccardi et al., 2013). Polimeri come il polistirene (PS), PVC e PET hanno invece peso specifico maggiore di quello dell'acqua e questo li porta ad affondare una volta che si trovano in un corpo idrico (Ziccardi et al., 2016). Il galleggiamento dei polimeri più leggeri implica un'importante criticità dovuta al fatto che lo strato superficiale dei mari può essere caratterizzato da concentrazioni elevate di contaminanti idrofobici. Wurl et al. (2004) indicano come su questo strato di interfaccia tra l'aria e l'acqua i contaminanti idrofobici si possano concentrare fino a 500 volte in più rispetto che nella colonna d'acqua sottostante. Il fatto che il PE e PP galleggino in questa zona li porta ad accumulare una maggior quantità di composti rispetto ai polimeri che invece tendono ad affondare e questo implica un maggior rischio di contaminazione connesso a questi tipi di plastiche. Inoltre, le plastiche galleggianti possono essere trasportate dalle correnti superficiali degli oceani per lunghe distanze (Derraik et al., 2002) e possono quindi avere un ruolo di vettori di contaminanti maggiore rispetto ai polimeri più densi.

Molti studi analizzano le diverse capacità di assorbimento di contaminanti organici di vari tipi di polimero (Teuten et al., 2007; Rochman et al., 2013b; Ziccardi et al., 2016; Wang & Wang, 2018; Tourinho et al., 2019). Teuten et al. (2007), analizzando l'accumulo di fenantrene su microplastiche di diverso tipo, evidenziano come il PE sia in grado di concentrare il contaminante sulla sua superficie in maggior misura rispetto al PP e al PVC. Rochman et al. (2013b), in un esperimento di campo in cui studiano l'accumulo di contaminanti sulla superficie di frammenti plastici in mare, osservano concentrazioni di PAH e di PCB molto più alte su HDPE, LDPE e PP rispetto che su PET e PVC, e indicano come per questo motivo le plastiche in PE e PP comportino un maggior rischio per gli ecosistemi acquatici. Altri studi (Wang & Wang, 2018; Tourinho et al., 2019) confermano come il polietilene, tra i diversi polimeri che possono comporre le microplastiche, sia quello che presenta la maggiore affinità per i contaminanti organici.

Il maggior assorbimento di contaminanti da parte di PE rispetto a PS e PVC è ricollegabile al fatto che il primo sia un polimero semi-cristallino, mentre PS e PVC sono polimeri vetrosi con grandi regioni cristalline (Wang & Wang 2018, Tourinho et al., 2019). La cristallinità dei polimeri è infatti una caratteristica fondamentale che influenza l'assorbimento. Un alto livello di cristallinità indica una catena polimerica più ordinata, mentre catene più disordinate risultano in una maggior proporzione di regioni amorfe (Callister, 2001). In condizioni ambientali di temperatura sotto la *transition glass temperature* (T_g), la regione amorfa si trova in stato gommoso, mentre sopra T_g in condizione vetrosa. Questa transizione è importante, poiché nello stato gommoso la catena carboniosa può muoversi e mettere a disposizione un maggior numero di siti di assorbimento, mentre nello stato vetroso il movimento è ristretto e così l'accumulo di contaminanti è limitato (Endo & Koelmans, 2016). Per questa ragione, i più alti livelli di assorbimento di prodotti chimici vengono osservati sui polimeri gommosi (i.e. PE, PP; Guo et al., 2012; Rochman et al., 2013b; Wu et al., 2016).

Il polietilene, per quanto detto sopra, risulta essere, al contempo, il polimero maggiormente presente in ambiente acquatico e quello con la maggior capacità di assorbimento di contaminanti chimici organici dall'ambiente circostante. Nonostante questo, non si può dire che gli altri polimeri non presentino un rischio ambientale importante. Il PVC ad esempio, nonostante assorba relativamente piccole quantità di PCB e PAH, ha come monomero il cloruro di vinile, classificato come cancerogeno e tossico (Lithner et al., 2011), e contiene inoltre più additivi pericolosi rispetto a HDPE, LDPE, PP e PET, mentre polietilene e polipropilene sono composti da monomeri meno pericolosi (Lithner et al., 2011).

Per formalizzare un modello che non debba tenere conto di una variabilità nel tipo di materiale di cui le microplastiche possono essere composte, si è dunque scelto di utilizzare il polietilene come polimero di riferimento. Questa scelta, nonostante possa portare a trascurare possibili implicazioni ambientali provocate da altri tipi di materiale è ampiamente supportata dal fatto che il PE sia il polimero più significativo per il nostro tipo di studio.

4.3 Meccanismi che regolano il processo di trasferimento di contaminanti tra il polietilene e l'acqua

4.3.1 La ripartizione all'equilibrio dei contaminanti

Al fine di poter descrivere modellisticamente il ruolo svolto dalle microplastiche nel trasferimento di contaminanti tra PE e acqua, è necessario comprendere come i diversi contaminanti si distribuiscano tra la fase acquosa e quella polimerica. In questa sezione viene dunque analizzata la concentrazione all'equilibrio dei contaminanti chimici organici sulle microplastiche e nell'acqua circostante. Questo aspetto è di fondamentale importanza perché permette di capire come i diversi contaminanti si accumulano sulle microplastiche in ambiente acquatico e fornisce quindi un importante contributo nell'analisi del rischio che tali particelle possono comportare quando, ad esempio, entrano in una regione non contaminata o vengono ingerite da organismi acquatici.

Il coefficiente di ripartizione all'equilibrio è un parametro ben noto e utilizzato in chimica. In questo studio viene applicato al caso della ripartizione di contaminanti tra la plastica e l'acqua di mare. Spesso questo parametro viene infatti indicato in letteratura come una delle grandezze fondamentali che governano il destino degli HOC nell'ambiente marino. La sua importanza è data dal fatto che riesca a descrivere la capacità della microplastica di accumulare contaminanti idrofobici sulla sua superficie (Lee et al., 2013).

Il coefficiente di ripartizione tra acqua e polietilene K_{PEW} assume la seguente forma (Lohmann, 2011; Ziccardi et al., 2016):

$$K_{PEW} = \frac{C_{PE}}{C_w} \quad (1)$$

dove C_{PE} indica la concentrazione di contaminante accumulato sulla fase polimerica [$\mu g/kg$], mentre C_w è la concentrazione di contaminante rimanente in acqua [$\mu g/Litro$]. I due termini sono riferiti al momento in cui viene raggiunto l'equilibrio, cioè

quando non si nota più una variazione nelle concentrazioni di contaminante ritrovate nelle due fasi. Il K_{PEW} risulta quindi un termine riferito all'equilibrio termodinamico e si esprime in $[L/kg]$.

Diversi studi indicano come, per via della natura della plastica, l'idrofobicità dei contaminanti chimici organici (che sono solitamente poco polari) può aiutare a descriverne l'accumulo sulla superficie delle microplastiche. L'idrofobicità infatti giustifica l'interazione di molecole apolari con la superficie non polare della plastica. Un utile indicatore che quantifica l'idrofobicità dei composti è il così detto coefficiente di ripartizione acqua ottanolo (K_{ow}) (Tourinho et al., 2019). Questo parametro viene spesso utilizzato per predire come un contaminante si concentri negli organismi marini: a un incremento del K_{ow} corrisponde infatti un aumento nel potenziale di bioconcentrazione negli organismi (Hermabessiere et al., 2017)

Il K_{ow} viene quindi spesso indicato in letteratura come un parametro ben correlabile con il coefficiente di partizione degli HOC sulle microplastiche in mare (K_{PEW}) (Booij et al., 2003; Adams et al., 2007; Smedes et al., 2009; Lee et al. 2014; Ziccardi et al., 2016). Il K_{ow} è un parametro specifico di ogni contaminante organico ed è facilmente reperibile in letteratura. La relazione tra i due coefficienti è dovuta al fatto che entrambi siano influenzati dalla repulsività che i contaminanti, a causa della loro idrofobicità, hanno per l'acqua (Sangster, 1997; Tourinho et al., 2019). Identificare una relazione univoca tra questi due coefficienti sarebbe di estrema utilità perché ci consentirebbe di passare da un coefficiente noto K_{ow} a uno che non sempre è facilmente reperibile (K_{PEW}).

4.3.2 I fattori che influiscono sulla partizione

Diversi studi indicano come siano molteplici i fattori che possono influire sulla capacità di accumulo di contaminanti da parte delle microplastiche. Questi fattori possono quindi influire sul valore di K_{PEW} . Oltre alle sopracitate differenze tra diversi polimeri, esistono fattori ambientali (i.e. pH, temperatura e salinità dell'acqua), fattori chimici (i.e. pesi molecolari, caratteristiche dei contaminanti) e diverse

caratteristiche delle microplastiche dello stesso materiale (i.e. diversi gradi di invecchiamento, diverse dimensioni e diverse densità; Teuten et al., 2009; Lohmann 2011; Ziccardi et al., 2016; Tourinho et al., 2019).

Nella letteratura non esistono indicazioni chiare e univoche su come questi fattori possano influire sulla capacità di assorbimento delle microplastiche. Ad esempio, per quanto riguarda il grado di invecchiamento dei frammenti plastici, Teuten et al. (2007) indicano un significativo aumento della ripartizione all'equilibrio di inquinanti idrofobici sulle microplastiche all'aumentare dell'invecchiamento delle particelle tramite foto ossidazione, tuttavia Tourinho et al. (2019) indicano come sia inverosimile che un diverso grado di degradazione delle microplastiche possa influire sulle capacità di accumulo. Tra i vari fattori, quelli che vengono più frequentemente indicati come influenti nel processo di ripartizione sono la salinità (Karapangioti & Klontza 2007; Lohmann, 2011) e la temperatura dell'acqua (Adams et al., 2007; Lohmann 2011):

- *Salinità*

I risultati degli studi di Karapanagioti & Klontza (2008), lo studio di revisione di Lohmann (2011) e gli studi di Velzeboer et al. (2014) concordano nell'indicare come a un aumento della salinità nella fase acquosa corrisponda un aumento della quantità di contaminanti idrofobici che all'equilibrio possono accumularsi sulle microplastiche. Sia Karapanagioti & Klontza (2007) che Lohmann (2011) utilizzano l'equazione di Setschenow, proposta da Schwarzenbach et al. (2003) per descrivere come il coefficiente di ripartizione vari al variare della concentrazione totale molare in soluzione:

$$K_{PEsw} = K_{PEfw} 10^{K_S[salt]} \quad (2)$$

Nell'equazione 2, K_{PEsw} esprime la partizione di contaminante tra la fase polimerica e quella di acqua salata, K_{PEfw} è lo stesso coefficiente ma riferito a condizioni di acqua dolce, K_S è la costante di Setchenow e $[salt]$ è la concentrazione totale molare nella soluzione ($[salt] = 0.5$ M nel caso di acqua

di mare; Karapanagioti & Klontza, 2008). Lohmann et al. (2011) indicano un valore di K_S pari a 0.27 per gli HOC in generale, in linea con quello trovato da Karapanagioti & Klontza (2008) per il fenantrene ($K_S = 0.272$).

- *Temperatura*

L'influenza della temperatura dell'acqua sul comportamento dell'equilibrio di partizione viene descritto da Lohmann (2011) tramite una versione modificata dell'equazione di Van't Hoff:

$$K_{PEW}(T) = K_{PEW}(298)e^{\left(\frac{\Delta H_{PEW}}{R}\right)\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)} \quad (3)$$

Dove $K_{PEW}(T)$ e $K_{PEW}(298)$ sono i coefficienti di ripartizione PE – acqua alla temperatura effettiva $T(K)$ e alla temperatura standard di $298 K$. ΔH_{PEW} è l'entalpia del partizionamento tra polietilene e acqua [kJ/mol] e R è la costante universale dei gas ($8.3143 J/mol/K$). Dal momento che i dati sperimentali sono limitati, gli autori suggeriscono di utilizzare un valore di default per il ΔH_{PEW} pari a $-25 [kJ/mol]$ per quanto riguarda gli HOC (Lohmann 2011).

Riassumendo, le Equazioni 2 e 3 descrivono il legame tra variazioni di temperatura e salinità e la ripartizione all'equilibrio tra la microplastica e l'acqua circostante.

È stata poi condotta un'analisi di letteratura al fine di ottenere una relazione tra i coefficienti di ripartizione tra acqua e polietilene e il coefficiente di ripartizione ottanolo acqua dei composti chimici di riferimento. Con lo scopo di verificare la consistenza delle relazioni sopra identificate, attraverso gli studi trovati in letteratura, è stata analizzata in maniera qualitativa la relazione tra i K_{PEsw} e i K_{ow} di diverse classi di contaminanti idrofobici, uniformando laddove possibile l'influenza della salinità dell'acqua tramite l'utilizzo dell'Equazione 2. In Tabella 1 vengono elencati i 16 studi che sono stati analizzati a tal scopo e si evidenziano le numerose diverse condizioni sperimentali che i diversi autori hanno descritto. In primo luogo, otto tra questi studi (Booij et al., 2003; Adams et al., 2007; Cornelissen et al., 2008; Fernandez et al., 2009; Perron et al., 2009; Smedes et al., 2009; Sacks et al., 2010; Bao et al.,

2011) sono basati sulla quantificazione dell'accumulo di contaminanti organici idrofobici sulle SPMD (Semi Permeable Membrane Devices), cioè dei campionatori in polietilene che spesso, a causa della grande capacità di questo materiale di accumulare HOC, vengono indicati come possibili misuratori della concentrazione di contaminanti in acqua (Gouin et al., 2011). Altri sei studi invece si basano sullo studio di microplastiche ritrovate negli ambienti marini o create appositamente con lo scopo di studiarne le capacità di assorbimento (Teuten et al., 2007; Karapanagioti & Klontza, 2008; Hale et al., 2010; Lee et al., 2013; Bakir et al., 2014; Velzeboer et al., 2014). Due studi sono invece di tipo compilativo (Lohmann, 2011; Ziccardi et al., 2016). Quasi tutti gli studi fanno riferimento a condizioni sperimentali diverse (acqua salata/non salata, studio di laboratorio/sul campo, diversi spessori/diverse densità del PE).

Autore	Materiale	Dimensioni	Contaminanti	Condizioni acqua
Booij et al., 2003	Membrane di campionamento in LDPE	70 μm	PAH, PCB	acqua salata
Adams et al., 2007	Membrane di campionamento in LDPE	51 -70 μm	PAH, PCB	acqua dolce
Karapanagioti & Klontza, 2008	PE, PP, PEP	2- 3 mm	fenantrene	sia acqua di mare che acqua dolce
Teuten et al., 2007	UHMW PE, PVC, PP	200 - 250 μm	fenantrene	acqua di mare, agitazione continua, in laboratorio
Cornelissen et al., 2008	Membrane di campionamento in LDPE	100 μm	PAH	acqua salata
Fernandez et al., 2009	Membrane di campionamento in LDPE	25 μm	PAH, PCB	acqua dolce
Perron et al., 2009	Membrane di campionamento in LDPE	100 μm	PAH, PCB, OCP	acqua salata
Smedes et al., 2009	Membrane di campionamento in LDPE	70 μm	PAH, PCB, OCP	acqua dolce
Hale et al., 2010	PE	52 μm , 26 μm	OCP, PAH	acqua distillata, mix rapido, laboratorio
Sacks et al., 2010	Membrane di campionamento in LDPE	Non fornito	PBDE	acqua dolce
Bao et al., 2011	Membrane di campionamento in LDPE	Non fornito	BPDE	acqua dolce
Bakir et al., 2014	PE, PVC	200 - 250 μm	fenantrene, DDT	acqua di mare, agitazione continua

Lee et al., 2014	HDPE, PP, PS	240 μm	PAH, HCH, PCB	acqua di mare, esperimento in laboratorio
Velzeboer et al., 2014	PE, PS	70 μm	PCB	acqua di mare e acqua dolce, laboratorio, agitazione continua

Tabella 1: studi analizzati riguardo alla partizione di HOC tra polietilene ed acqua

I risultati del confronto tra i diversi studi indicati in Tabella 1 vengono mostrati nel capitolo successivo, in particolare per analizzare come l'accumulo di contaminanti si comporta rispetto al coefficiente di partizione acqua ottanolo e per verificare se sussiste effettivamente una relazione tra questi due parametri.

4.3.3 Le cinetiche che regolano l'accumulo di contaminanti sulle microplastiche

Il potenziale di trasferimento di contaminanti da frammenti plastici agli organismi acquatici è stato discusso da numerosi autori sulla base di modelli all'equilibrio termodinamico (Zarfl & Matthies, 2010; Gouin et al., 2011). Le stime basate su assunzioni all'equilibrio possono fornire utili indicazioni sulle distribuzioni multifase dei contaminanti nell'ambiente, purché i tempi necessari a raggiungere l'equilibrio di assorbimento/desorbimento siano relativamente brevi rispetto alla scala temporale del modello (Endo et al., 2013). Molti studi modellistici negano l'importanza delle microplastiche come vettori di contaminazione, facendo riferimento a condizioni stazionarie in cui il contaminante si trova all'equilibrio di ripartizione tra la fase acquosa e quella polimerica (Gouin et al., 2011; Koelmans et al., 2013; 2014; Bakir et al., 2016; Hertzke et al., 2017). Questi studi non considerano possibili situazioni in cui vengano a instaurarsi dei gradienti tra la concentrazione sulla plastica e quella nell'acqua circostante, per esempio quando plastica con un'alta concentrazione di contaminante viene trasportata in una zona non contaminata. Diversi studi supportano però questo tipo di scenario (Teuten et al., 2009; Gassel et al., 2013; Chen et al., 2018). È quindi il crearsi di queste situazioni di disequilibrio che viene indicato

come uno dei maggiori rischi legati all'accumulo di contaminanti sulle MP (Teuten et al., 2009; Koelmans et al., 2013). Ad esempio, Chen et al. (2018) indicano che nella zona di accumulo del Pacifico del Nord la maggior parte dei contaminanti sulle microplastiche non si trovano all'equilibrio con l'ambiente circostante, mentre Teuten et al. (2009) descrivono il trasferimento di contaminante adsorbito su MP che affondano dalla superficie del mare nei sedimenti marini non contaminati. In particolare, in un loro esperimento mostrano come l'aggiunta di 1 ppm di PE contaminato in un sedimento marino in seguito all'affondamento provochi un incremento di contaminazione dell'80% nei tessuti del verme marino *A. marina*.

L'analisi delle dinamiche di trasferimento dei contaminanti tra microplastiche e acqua è fondamentale per il nostro studio. Cinetiche lente rispetto ai tempi di trasporto delle microplastiche potrebbero infatti implicare che la semplificazione di considerare solo situazioni stazionarie possa risultare limitante nell'analisi di rischio legato alla contaminazione da microplastica per la fauna marina e darebbe quindi un'importante indicazione per la costruzione del modello.

Per questo motivo, nella prossima sezione, vengono studiate le cinetiche dei processi di accumulo/desorbimento di contaminanti chimici sulla base della letteratura esistente. Mentre nel caso del partizionamento all'equilibrio dei contaminanti sulle microplastiche esiste una letteratura ben consolidata (es. Endo et al., 2013; Gouin et al., 2011; Ziccardi et al., 2016), come descritto sopra, tutt'altro discorso vale per le cinetiche che regolano il processo di accumulo/desorbimento. Infatti, le condizioni sperimentali e le diverse ipotesi considerate nei vari studi presenti in letteratura portano a risultati spesso difficilmente comparabili.

4.3.3.1 Studi su cinetiche di trasferimento

Sono stati identificati e analizzati diversi studi che studiano il comportamento delle cinetiche di interazione tra microplastica e contaminanti all'interno di soluzioni acquose (Mato et al., 2001; Teuten et al., 2007; Karapanagioti & Klontza 2008; Teuten et al., 2009; Hale et al., 2010; Bakir et al., 2013; Endo et al., 2013; Rochman et al., 2013b; Zhan et al., 2016; Wang & Wang, 2018). Come per il caso degli studi sul

partizionamento all'equilibrio, quelli che analizzano le cinetiche utilizzano condizioni sperimentali tra loro molto diverse. In Tabella 2 vengono riportate le principali caratteristiche degli studi presi in considerazione.

Autore	Materiale	condizioni sperimentali	processo	contaminanti	tempi equilibrio
Mato et al., 2001	pellet in PP (0.1 - 0.5 mm)	6 giorni di misure sul campo	Ads	PCB, DDE, NP	dopo 6 giorni, l'equilibrio è molto distante
Tueten et al., 2007	particelle plastica (200-250 μ m)	72 ore, agitazione continua rotatoria; acqua di mare filtrata e sterilizzata	Des	fenantrene	dopo 24 ore
Karapanagioti & Klontza, 2008	PE pellet (2-3 mm), PP pellet (<2mm)	164 giorni di misurazioni con agitazione settimanale; acqua sintetica salata e non; esperimenti in batch	Ads	fenantrene	dopo 20-40 giorni per PE < 2mm; più di 80 giorni per gli altri casi
Teuten et al., 2009	pellet/frammenti HDPE, PVC	Non riportate	Des	toluene, o-xylene, tetracloroetilene	Non riportato
Hale et al., 2010	PE 26,51 μ m	agitazione costante a 225 rpm; esperimenti in fiale di acqua distillata	Des	OCP e PAH	Non riportato
Bakir et al., 2013	particelle PVC, PE (200-250 μ m)	agitazione continua rotatoria; acqua di mare in batch; 360 ore di misurazioni	Des	fenantrene, DDT	entro 24 ore; (entro 48 per il DDT)
Endo et al., 2013	plastic pellet PE raccolti sul campo (3-5 mm)	agitazione a 25 rpm; esperimenti in batch con acqua non salata	Des	PCB	variabili da 1.5 giorni a 4.6 mesi all'aumentare del Kow
Rochman et al., 2013b	sfere HDPE, LDPE, PP; diametri di 3 mm	12 mesi di misurazioni sul campo presso Shelter Island	Des	PCB	dopo 12 mesi per HDPE e LDPE; entro 12 mesi per PP
Zhan et al., 2016	frammenti PP (0.425 - 0.85 mm)	24 ore di misurazioni in batch oscillante; acqua di mare sintetica	Ads	PCB77	8 giorni
Wang & Wang 2018	PS, PVC, sedimenti (100 - 150 μ m)	esperimenti in batch; acqua non salata	Ads/Des	fenantrene	36 e 48 ore per PS e PVC

Tabella 2: studi sul trasferimento cinetico di HOC tra la plastica e acqua. Ads: adsorbimento, Des: desorbimento

In Tabella 2 si nota come la maggior parte degli studi sia stata condotta in laboratorio. Solo due tra gli studi indentificati nella letteratura esistente considerano esperimenti

svolti direttamente in mare (Mato et al., 2001; Rochman et al., 2013b). Tra gli studi di laboratorio e quelli sul campo la differenza tra i tempi di raggiungimento dell'equilibrio è evidente. In generale, gli equilibri vengono raggiunti molto più rapidamente nelle condizioni di laboratorio rispetto a quelle sul campo (Tourinho et al., 2019). Importanti differenze esistono infatti tra le condizioni che si vengono a creare in esperimenti controllati rispetto ad ambienti in cui controllare tutti i parametri in gioco risulta ovviamente più complicato. Una delle cause principali nelle differenze tra i tempi di raggiungimento dell'equilibrio ritrovati in laboratorio e sul campo sono le condizioni di agitazione del sistema. In Lohmann (2011) ed Endo et al. (2013), ad esempio, viene discusso come l'agitazione meccanica porti a raggiungere l'equilibrio cinetico molto più rapidamente rispetto che in condizioni di quiete. Questo suggerisce che effettuare esperimenti a elevati livelli di miscelazione possa essere limitativo per comprendere il fenomeno di accumulo di contaminanti sulle microplastiche, in particolare in ambiente marino. Altri fattori, come il contenuto di materia organica dell'acqua, la presenza di contaminanti diversi e le conseguenti dinamiche competitive per siti di adsorbimento, la presenza di microorganismi e lo sviluppo del biofilm, vengono indicati come possibili fattori utili a spiegare le sostanziali differenze riscontrate (Endo et al., 2013; Tourinho et al., 2019)

4.3.3.2 Accumulo di contaminanti sulle microplastiche: cinetiche di diffusione

Per descrivere le cinetiche che regolano l'accumulo di contaminanti sulle microplastiche vengono principalmente adottati due tipi di modello: il modello di diffusione intra particellare (Karapanagioti & Klontza, 2008; Teuten et al., 2009) e il modello di diffusione attraverso lo strato limite acquoso (Lohmann, 2011; Endo et al., 2013).

- Modello di diffusione intra particellare (IPD model)

In questo tipo di modello, il processo di assorbimento e desorbimento di HOC dalla plastica viene descritto come un fenomeno di diffusione intra polimerica. Il modello assume che il tasso di adsorbimento/desorbimento sia limitato dalla diffusione all'interno di una singola fase polimerica e che ogni particella sia approssimabile ad

una sfera omogenea. La seconda legge di Fick della diffusione può essere utilizzata per esprimere la diffusione degli HOC nelle/dalle particelle di microplastica. In coordinate radiali, la diffusione Fickiana può essere descritta con la seguente equazione (Teuten et al., 2009)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_a}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (4)$$

dove C è la concentrazione di contaminante all'interno del polimero, D_a il coefficiente di diffusione apparente [m^2/s] e r la distanza dal centro della particella (Karapanagioti & Klontza; 2008; Teuten et al., 2009).

- Cinetica regolata dallo strato limite acquoso (ABLD model)

L'altro tipo di modello considera una cinetica regolata dallo strato limite acquoso (Acqueous Boundary Layer Diffusion): questo fenomeno viene indicato come il processo limitante quando la diffusione intra polimerica è relativamente veloce (Lohmann, 2011; Endo et al., 2013). In questo caso la cinetica di desorbimento dei contaminanti idrofobici è funzione dello spessore di resistenza che si viene a formare tra la superficie della particella di microplastica e il bulk liquido circostante. La diffusione attraverso lo strato limite acquoso può essere descritta secondo Endo et al. (2013) dalla prima legge di Fick in una dimensione:

$$f_{desorbita}(t) = 1 - \frac{M_t}{M_0} = 1 - \exp\left(-\frac{D_w S A_{PE} t}{\delta V_{PE} K_{PEW}}\right) \quad (5)$$

in cui M_t è la massa di contaminante residuo sul polietilene al tempo t (in caso di desorbimento), D_w è il coefficiente di diffusione dei contaminanti in acqua [m^2/s]. $S A_{PE}$ e V_{PE} sono rispettivamente la superficie e il volume della particella di contaminante, K_{PEW} è il coefficiente di ripartizione tra polietilene e acqua indicato nell'Equazione 1, e δ è lo spessore dello strato limite acquoso espresso in micrometri [μm] che varia al variare delle condizioni di agitazione dell'acqua tra 10-30 micrometri per acqua con agitazione costante (Endo et al., 2013) a 300 – 500 in condizioni di quiete (es. oceano aperto, laghi; Lohmann, 2011).

I due modelli sopra esposti mettono in evidenza due processi tra loro differenti. Il modello di diffusione fa riferimento a un fenomeno intra particellare (i.e. assorbimento) e considera condizioni di agitazione dell'acqua tali da implicare uno spessore molto sottile dello strato di interfaccia e quindi un effetto trascurabile dell'ABLD. Il secondo considera invece l'accumulo di contaminanti sulla superficie polimerica come un fenomeno superficiale (i.e. adsorbimento). Diversi studi hanno comparato l'utilizzo di questi due diversi modelli (Lohmann, 2011; Endo et al., 2013); concludendo che in condizioni ambientali realistiche l'adsorbimento regolato dallo strato acquoso limite (i.e. modello ABLD) sia il processo limitante per l'accumulo della maggior parte dei contaminanti idrofobici di interesse. Lohmann (2001) nel suo studio indica come il modello ABLD spieghi il comportamento di tutti i composti idrofobici con un $K_{PEW} > 3.8$. Endo et al. (2013) nei loro esperimenti confermano ciò arrivando a concludere che seppur entrambi i processi partecipino all'accumulo di contaminanti sulle microplastiche, l'influenza del modello IPD diventa non trascurabile solo per composti con un valore di $K_{PEW} < 5$. Il successo di diversi studi nel descrivere il fenomeno di desorbimento tramite un modello IPD (Karapanagioti & Klontza, 2007; 2008; Teuten et al., 2009) viene giustificato da Endo et al. (2013) dal fatto che i composti utilizzati negli esperimenti fossero molto al di sotto del valore di $K_{PEW} = 5$ da egli indicato come soglia.

4.3.3.3 Accumulo di contaminanti sulle microplastiche: un modello descrittivo

Dato che si intende proporre un modello per ecosistemi acquatici, cioè per ambienti verosimilmente più simili a condizioni di acqua in quiete rispetto ad alti livelli di agitazione meccanica, si ritiene più opportuno utilizzare un modello che consideri una cinetica limitata dallo spessore dello strato limite acquoso (ABLD). Questa scelta si basa soprattutto sulle considerazioni dei diversi studi che indicano come, in condizioni di agitazione relativamente bassa (i.e. oceano aperto, laghi) e per il range di K_{ow} degli HOC considerati, la cinetica ABLD sia sempre quella limitante (Vrana e Shuurmann, 2002; Lohmann, 2011; Endo et al., 2013).

Di seguito viene descritto il sistema di equazioni proposto per descrivere la dinamica dei contaminanti tra microplastiche e acqua:

$$\begin{cases} \frac{dC_p(t)}{dt} = k \left(K_{pew} C_w(t) - C_p(t) \right) & (6) \\ \frac{dC_w(t)}{dt} = -\rho_{PE} \frac{V_{PE}}{V_w} \frac{dC_p(t)}{dt} & (7) \end{cases}$$

Nel sistema sopra rappresentato, l'Equazione 6 descrive la dinamica temporale della concentrazione C_p [$\mu g/kg$] di un determinato contaminante su una singola particella di polietilene. Il termine $K_{pew} C_w(t)$ è definibile come la concentrazione di contaminante all'equilibrio sulla fase polimerica per una data concentrazione in acqua. K_{pew} è il coefficiente di ripartizione tra polietilene e acqua definito nell'Equazione 1. Il termine $K_{pew} C_w(t) - C_p(t)$ ci indica quindi se la plastica sta rilasciando contaminante (quando $C_p(t) > K_{pew} C_w(t)$) o se lo sta accumulando dall'acqua circostante (quando $C_p(t) < K_{pew} C_w(t)$). Il parametro k [$1/tempo$] esprime il tasso di trasferimento del contaminante tra le microplastiche presenti nel sistema e il volume d'acqua considerato. Endo et al. (2013) definiscono il parametro k come

$$k = \frac{D_w A_{PE}}{ABLD \cdot V_{pe} K_{PEw}} \quad (8)$$

Dove D_w [m^2/s] è il coefficiente di diffusione del contaminante in acqua, assumibile uguale a $4 \cdot 10^{-10}$ per il range di contaminanti che consideriamo in questo studio (Lohmann, 2011); A_{PE} [m^2] e V_{PE} [m^3] sono rispettivamente la superficie e il volume delle particelle considerate, mentre $ABLD$ [μm] è lo spessore dello strato limite tra la superficie delle particelle e l'acqua circostante, funzione dell'agitazione del sistema. Nel modello si assume che i processi di adsorbimento e desorbimento siano perfettamente reversibili e che quindi abbiano gli stessi tassi cinetici secondo quanto indicato da Endo et al. (2013). La seconda equazione del sistema (Equazione 7) descrive invece la variazione di concentrazione in acqua C_w [$\mu g/L$], assunta essere uguale ma di segno opposto alla variazione che avviene sulle particelle di microplastica, a meno di un fattore di conversione che tiene conto delle diverse

densità tra acqua e polietilene ($\rho_{PE} \frac{V_{PE}}{V_w}$; dove ρ_{PE} è la densità del polietilene espressa in kg/L).

4.3.3.4 Confronto tra modello e i dati sperimentali

I valori ottenuti con il sistema di Equazioni 6 e 7 sono stati comparati con diversi risultati sperimentali presenti in letteratura al fine di validare le equazioni del modello. Di seguito viene mostrato il confronto con i dati sperimentali indicati da Endo et al. (2013), che nel loro esperimento di laboratorio hanno calcolato le frazioni cumulate desorbite di diversi tipi di policlorobifenili (PCBs) da particelle di polietilene e di PVC. Le condizioni al contorno del modello sono state inserite in modo da essere il più possibile simili agli esperimenti condotti dagli autori sopra citati: In particolare, è stato fissato un $ABLD$ di $30 \mu m$ (corrispondente ai circa 35 giri al minuto indicati da Endo et al., 2013) per una particella sferica di polietilene con diametro di $3 mm$. Gli altri parametri sono stati fissati nel seguente modo: la densità della particella è stata assunta pari a $0.875 [kg/L]$ (Lohmann, 2011); il coefficiente di diffusione dei contaminanti in acqua D_w pari a $4 \cdot 10^{-10}$ per coprire tutti i PAH, PCB e PBDE considerati in questo studio (Endo et al., 2013); Il volume di controllo è stato fissato a 1000 Litri, in modo da considerare variazioni piccole della concentrazione di contaminante in acqua (Endo et al. la mantengono costante nel loro esperimento rimuovendo ripetutamente contaminante dall'acqua).

Sono state così calcolate le frazioni cumulate di 7 tipi diversi di PCB desorbite dalle particelle di polietilene nel tempo e sono state sovrapposte ai risultati sperimentali indicati da Endo et al. (2013) per lo stesso processo. Nella Figura 7 vengono rappresentazione i risultati del confronto tra il modello e i dati di laboratorio.

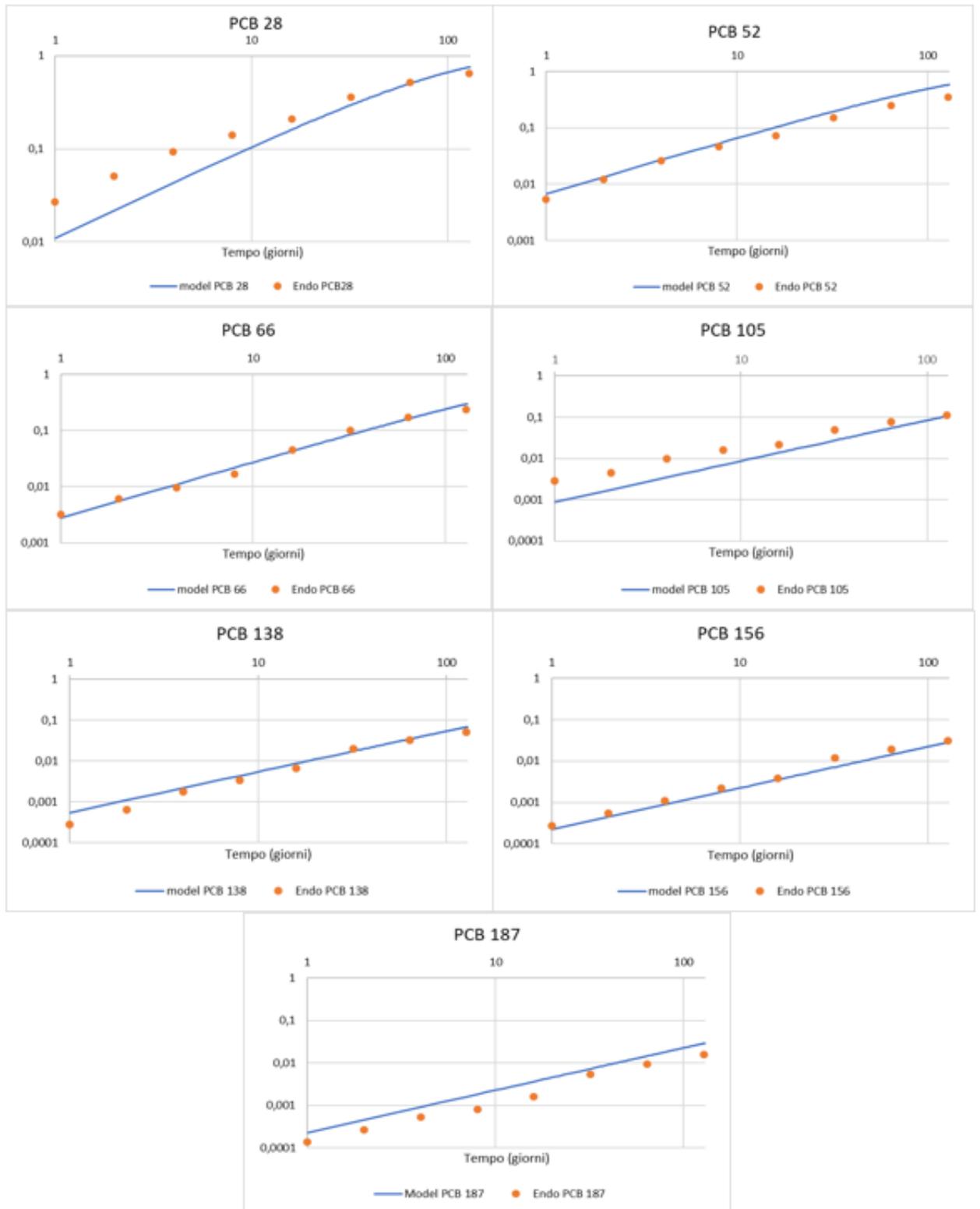


Figura 7: Frazione cumulata di contaminante desorbita dal PE (ordinate) in funzione del tempo (ascisse). Si noti che entrambi gli assi sono in scala logaritmica

Come ci si potrebbe aspettare, data la somiglianza tra il modello specificato dalle Equazioni 6 e 7 e quello descritto da Endo et al. (2013), che però considerano come costante la concentrazione di contaminante in acqua all'interno del sistema, nei grafici di Figura 7 si nota come i risultati del modello si adattino piuttosto bene ai dati sperimentali. Questa prima osservazione suggerisce che, nonostante le assunzioni semplificative introdotte nel modello, le equazioni adottate per descrivere le cinetiche di accumulo di contaminanti siano in grado di riprodurre adeguatamente il fenomeno di trasferimento tra inquinanti e microplastiche, e conferma come il modello ABLD sia efficace per descrivere il processo di trasferimento. Riscontri positivi sono stati ritrovati pure confrontando i risultati del modello dato delle Equazioni 6 e 7 con i risultati ottenuti da Teuten et al. (2007) per l'adsorbimento di fenantrene ($\log K_{PEW}$ pari a circa 4.4). Simulando condizioni di agitazione con un ABLD piuttosto sottile (i.e. 50 μm) si ottiene un tempo di desorbimento della metà del contaminante (t_{50}) di 1.11 giorni che si discosta pochissimo dal valore di 1.13 giorni indicato nello studio confrontato.

È doveroso però considerare che i dati finora utilizzati per il confronto con il modello descritto dalle Equazioni 6 e 7 provengono tutti da esperimenti in laboratorio, dunque condotti in condizioni controllate, in cui sono note la maggior parte delle variabili in gioco. Per verificare l'adeguatezza del modello in condizioni più realistiche sono state condotte simulazioni mirate a ricostruire gli esperimenti condotti sul campo da Rochman et al. (2013b), in particolare per simulare la dinamica con cui frammenti sferici con diametro di 3 mm accumulano sulla loro superficie il PCB 153. L'autore dello studio confrontato descrive le condizioni del mare come molto tranquille durante i mesi degli esperimenti, il che porterebbe a usare dei valori di ABLD piuttosto alti. Lo studio di Rochman et al. indica valori dei tempi di accumulo della metà della concentrazione raggiunta all'equilibrio (t_{50}) pari a 3.5 mesi, e 7 mesi per l'accumulo di PCB 153 su microplastiche di LDPE e HDPE con diametro di 3 mm . Per lo stesso tipo di contaminante, impostando un ABLD di 60 micrometri, il modello calcola un t_{50} di 109 mesi. Nonostante l'utilizzo di un valore di ABLD molto basso (dunque relativo a una condizione più agitata rispetto alle normali condizioni di

quiete) il risultato ottenuto con il modello è molto più alto rispetto ai valori trovati sul campo da Rochman et al. (2013b). Malgrado questa discordanza, le considerazioni fatte sono molto utili per trarre alcune conclusioni che verranno esposte nel prossimo Capitolo 5

4.4 Il trasferimento dei contaminanti dalle microplastiche agli organismi

Il principale parametro per quantificare il trasferimento di contaminanti tra microplastiche e organismi a seguito dell'ingestione è rappresentato dal tasso di rilascio all'interno degli intestini indicato da Koelmans et al. (2013; 2014; 2015) e riportato in diversi studi in vitro (Teuten et al., 2007; Bakir et al., 2014). Questo parametro esprime la cinetica con cui i contaminanti, una volta che si trovano all'interno degli intestini degli organismi, desorbono gli HOC che avevano precedentemente accumulato in acqua. L'importanza dei valori assunti da questo parametro dal punto di vista del rischio è già stata sottolineata da Teuten et al. (2007) e da Bakir et al. (2014) che, come già discusso nel Capitolo 3, indicavano cinetiche di desorbimento molto più rapide all'interno dei fluidi intestinali rispetto che in acqua. Stimare il valore di questo parametro è importante, dal momento che permette di far interagire il modello delle Equazioni 6 e 7 con il biota, e di studiare come le microplastiche contribuiscano al bioaccumulo di contaminanti all'interno degli organismi acquatici. Lo studio di Koelmans et al. (2016) ha confrontato i tassi di desorbimento da vari studi di diversa natura (i.e. studi di bioaccumulo in laboratorio, in vitro, basati su un approccio modellistico), trasformandoli nella stessa "moneta comune" per renderli comparabili. Come indicano gli autori, nonostante i diversi studi e le rielaborazioni, esiste un'impressionante consistenza tra i dati ottenuti per MP di diverse dimensioni e diversi materiali. In Figura 8 vengono rappresentati tramite box plot i diversi valori indicati dallo studio di Koelmans et al. (2016), integrati con i risultati dello studio di Koelmans et al. (2019). (in Tabella A5 dell'appendice di questo studio vengono mostrate le caratteristiche e i valori forniti nei vari studi).

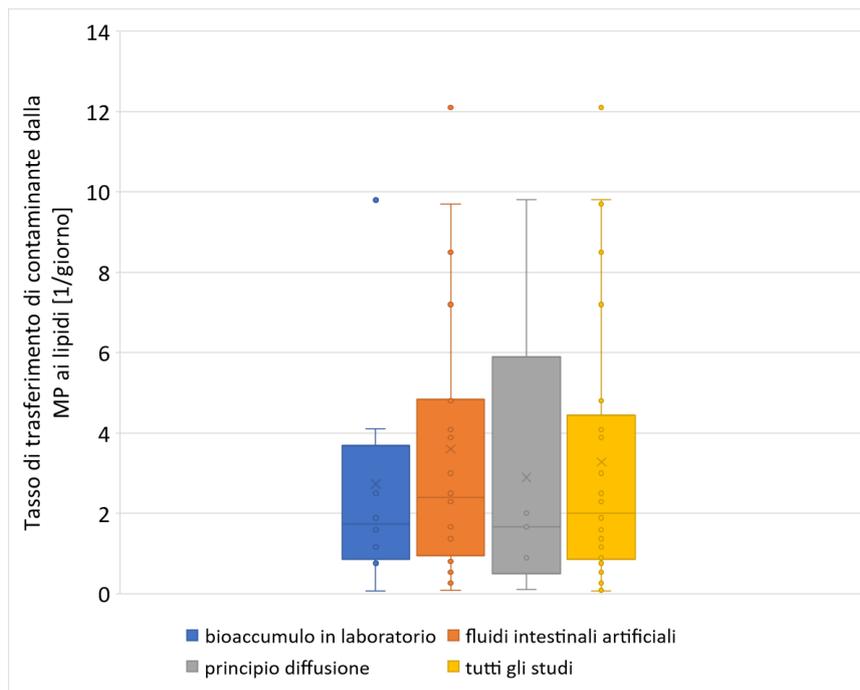


Figura 8: Tassi di desorbimento di contaminante dalla microplastica ai fluidi intestinali degli organismi divisi per tipo di studio. Dati da Koelmans et al. (2016; 2019)

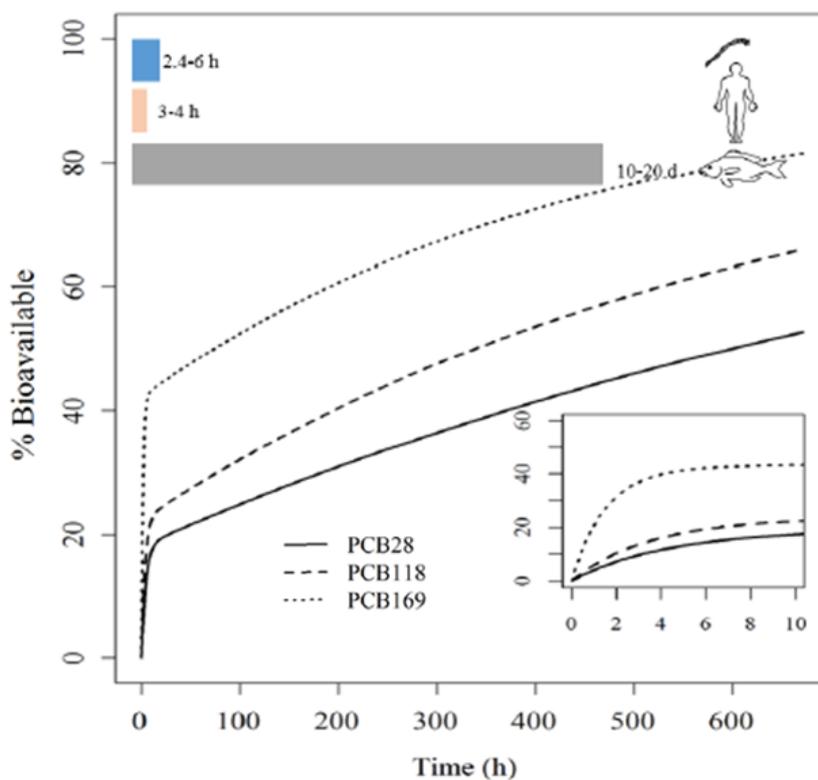


Figura 9: Percentuale di contaminante biodisponibile per il rilascio bifasico di 3 tipi di PCB all'interno dei fluidi intestinali. Fonte: Koelmans et al. (2019)

Come si nota dalla Figura 8, i risultati tendono a concentrarsi in un range di 0.5 - 6 [1/giorno]. Uno studio recente di Koelmans et al. (2019) inoltre fornisce un'altra utile informazione sul processo di trasferimento di contaminanti dalle microplastiche ai fluidi intestinali. Come indicato infatti in Figura 9 gli autori dello studio confermano come il rilascio avvenga in maniera bifasica con un trasferimento quasi istantaneo di una grande frazione di contaminante, seguito da un successivo rilascio più lento. Sulla base di tali indicazioni e del modello esposto in precedenza, è stato proposto un nuovo modello di bioaccumulo. I risultati relativi al modello saranno esposti nell'ultimo Capitolo 5.

4.5 Un modello per descrivere la dinamica dell'interazione tra microplastiche, acqua e contaminanti in un volume di controllo

In questo capitolo sono stati identificati diversi parametri chiave per la descrizione del fenomeno di trasferimento di contaminanti idrofobici organici tra la microplastica e l'ambiente acquatico circostante. Sono stati identificati il polietilene come polimero plastico di riferimento e il coefficiente di ripartizione K_{PEW} come parametro fondamentale, mentre le cinetiche descritte dalle Equazioni 6, 7, 8 si sono rivelate efficaci al fine di descrivere il fenomeno.

Tramite l'utilizzo di questi strumenti viene quindi proposto un primo modello che, oltre alle dinamiche precedentemente esposte, tiene conto della variabilità della quantità di microplastica all'interno di un determinato volume di controllo d'acqua.

Una rappresentazione schematica del modello è mostrata in Figura 9.

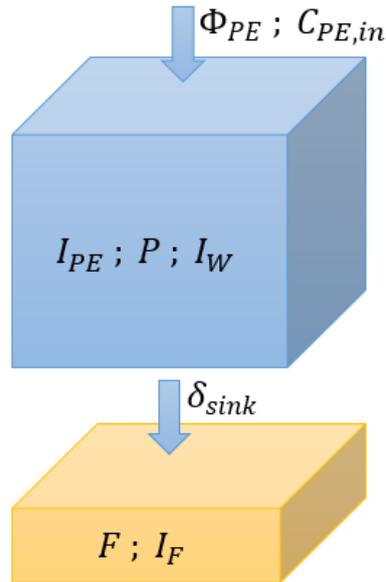


Figura 10: Rappresentazione grafica del modello

L'immagine in Figura 10 rappresenta in modo schematico un sistema con due compartimenti: il volume d'acqua considerato (in azzurro) e una sezione di sedimento marino (in giallo), situato al di sotto del volume di controllo. Φ_{PE} esprime il flusso di microplastica che entra all'interno del sistema [kg/giorno], $C_{PE,in}$ è la concentrazione di contaminante sulla microplastica in ingresso [$\mu\text{g}/\text{kg}$], mentre δ_{sink} è il tasso con cui la plastica presente nel volume di controllo viene rimossa per affondamento e si accumula nel sedimento. Il modello considera le variazioni della massa di plastica presente nei due comparti e le masse di contaminante associate rispettivamente alle microplastiche e all'acqua.

Di seguito viene rappresentato il sistema di equazioni che governa il modello, facendo riferimento ai comparti ambientali sopra descritti:

$$\begin{cases} \frac{dP(t)}{dt} = \Phi_{PE}(t) - \delta_{sink}P(t) & (9) \\ \frac{dI_{PE}(t)}{dt} = \Phi_{PE}(t)C_{PE,in} + k \left(K_{PEW} \frac{I_W(t)}{V_w} - \frac{I_{PE}(t)}{P(t)} \right) P(t) - \delta_{sink}I_{PE}(t) & (10) \\ \frac{dI_W(t)}{dt} = -k \left(K_{PEW} \frac{I_W(t)}{V_w} - \frac{I_{PE}(t)}{P(t)} \right) P(t) & (11) \end{cases}$$

La prima equazione (Equazione 9) descrive la variazione nel tempo della massa di polietilene P presente all'interno del sistema. Questa è funzione del flusso di plastica in ingresso al sistema Φ_{PE} e dell'affondamento delle microplastiche, che determina un flusso in uscita $\delta_{sink}P$. La seconda equazione del sistema (Equazione 10) fa riferimento alla variazione di massa di contaminante I_{PE} che si trova accumulata sulle particelle di polietilene: il primo termine di tale equazione indica il flusso di contaminante in ingresso al sistema per via dell'introduzione di nuove particelle di MP cariche di una determinata concentrazione di contaminante $C_{PE,in}$. Il secondo termine $k \left(K_{PEW} \frac{I_W}{V_W} - \frac{I_{PE}}{P} \right) P$ descrive l'interscambio di contaminante che avviene tra la fase polimerica e quella acquosa. Questo secondo termine è regolato dal coefficiente di ripartizione K_{PEW} e dal tasso di desorbimento k (precedentemente descritto nell'Equazione 8) e, in base al gradiente di concentrazione tra la MP e l'acqua, può assumere valore positivo (la plastica adsorbe contaminante) o valore negativo (la plastica rilascia contaminante). Il terzo termine $\delta_{sink}I_{PE}$ fa invece riferimento al contaminante accumulato sul PE che, a causa dell'affondamento delle particelle, esce dal volume di controllo e finisce nel sedimento. Infine, la terza ed ultima equazione (Equazione 11) del sistema esprime la dinamica della massa di contaminante in fase acquosa. Questa variazione deve bilanciare il rilascio/accumulo di contaminante sulla fase polimerica e assumerà quindi valore opposto a quello del secondo termine della seconda equazione (Equazione 10). Si noti che sono state trascurate variazioni di I_W dovute a diffusione o trasporto verticale tra il volume di controllo e lo strato più profondo.

Di seguito viene riportato il sistema di equazioni che governano il comparto relativo al sedimento marino, che nel nostro studio rappresenta il ricettore ultimo delle particelle che escono dal comparto "acqua" per via dell'affondamento

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dF(t)}{dt} = \delta_{sink}P(t) \\ \frac{dI_F(t)}{dt} = \delta_{sink}I_{PE}(t) \end{array} \right. \quad (12)$$

$$(13)$$

L'Equazione 12 esprime la dinamica della massa di polietilene F all'interno del sedimento. Questa sarà data dal flusso di particelle in ingresso dal volume di controllo superficiale (secondo termine dell'Equazione 9). La seconda equazione (Equazione 13) indica invece la massa di contaminante che troviamo all'interno del sedimento. Analogamente all'Equazione 12, questa sarà data dall'uscita di contaminante associato al polietilene del primo sistema (ultimo termine dell'Equazione 10).

Nella Tabella 3 di seguito vengono mostrati i significati e le unità di misura dei parametri e delle variabili utilizzate nel modello.

Parametro	Significato	Unità di misura
P	Massa di polietilene (PE) in acqua	[kg]
I_{PE}	Massa di inquinante adsorbito sul PE in acqua	[μg]
I_W	Massa di inquinante in acqua	[μg]
F	Massa di PE nel fondale marino	[kg]
I_F	Massa di inquinante nel fondale marino	[μg]
Φ_{PE}	Flusso di plastica in ingresso al volume di controllo	[kg/giorno]
δ_{sink}	Tasso di affondamento della MP	[1/giorno]
$C_{PE,in}$	Concentrazione sul PE in ingresso	[$\mu g/kg$]
k	Tasso di scambio di inquinante tra acqua e PE	[1/giorno]
K_{PEW}	Coefficiente di ripartizione acqua-PE	[Litro/kg]
D_w	Coefficiente di diffusione dell'inquinante in acqua	[$m^2/secondo$]
A_{PE}	Superficie complessiva del PE in acqua	[μm^2]
$ABLD$	Spessore limite dello strato acquoso	[μm]
V_{PE}	Volume complessivo del PE in acqua	[μm^3]
R	Raggio delle microplastiche	[μm]
V_w	Volume d'acqua considerato	[litri]
np	Numero particelle MP in acqua	[-]

Tabella 3: Parametri utilizzati nel modello descritto dalle Equazioni 9-11

Il modello descritto permette quindi di simulare diversi scenari di partizione di inquinanti idrofobi tra microplastica, acqua e sedimento. Possiamo fare ciò intervenendo sui seguenti parametri di controllo:

- Tipo di contaminante: identificato dal coefficiente di ripartizione K_{PEW}

- Volume di controllo: scegliendo il valore di V_w più opportuno
- I flussi entranti e uscenti dal sistema: Φ_{PE} può essere definito come costante oppure come variabile nel tempo. Il livello di contaminazione della plastica in ingresso intervenendo sul parametro $C_{PE,in}$.
- Tipo e numero di particelle: intervenendo sui valori di R , A_{PE} , V_{PE} possiamo stabilire il numero di particelle e la loro dimensione sfruttando la seguente relazione $np = V_{MP}/V_{PE}$, in cui np rappresenta il numero di particelle MP, $V_{MP} = \frac{4}{3}\pi R^3$ il volume della singola particella di polietilene e V_{PE} il volume complessivo di polietilene dato dalla somma dei volumi di tutte le singole microplastiche.
- Livello di agitazione del sistema: variando lo spessore dello strato ABLD possiamo simulare condizioni di acqua in quiete (i.e. laghi, oceano aperto) o condizioni di agitazione.
- Condizioni iniziali del sistema: massa iniziale di MP nel sistema, concentrazione iniziale di contaminante in acqua e sulla fase polimerica.

Tramite l'utilizzo di questo modello verranno quindi simulati diversi scenari sulla base di valori opportunamente selezionati dalla letteratura esistente.

4.6 Estensione del modello per tener conto dell'interazione con il biota marino

Un ulteriore esercizio è stato svolto ampliando il modello appena esposto con l'obiettivo di poter di simulare uno scenario in cui in un dato volume di controllo d'acqua si crei un'interazione tra contaminanti idrofobici organici, frammenti plastici e un organismo marino.

Come nel caso precedente, vengono considerati due compartimenti: il volume d'acqua e il sedimento marino. Le Equazioni che regolano il funzionamento del compartimento acqua sono

$$\frac{dP}{dt} = \Phi_{PE} - \delta_{sink}P - epPB \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{dI_{PE}}{dt} = & C_{PE,in}\Phi_{PE} + k\left(K_{PEW}\frac{I_w}{V_w} - \frac{I_{PE}}{P}\right)P - \delta_{sink}I_{PE} - pI_{PE}B \\ & + (1 - \chi)(1 - \varepsilon)pI_{PE}B \end{aligned} \quad (15)$$

$$\frac{dI_B}{dt} = k_{derm}I_wB - \delta_{derm}I_B + \chi pI_{PE}B \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{dI_w}{dt} = & -k\left(K_{PEW}\frac{I_w}{V_w} - \frac{I_{PE}}{P}\right)P - k_{derm}I_wB + \delta_{derm}I_B \\ & + (1 - \chi)\varepsilon pI_{PE}B \end{aligned} \quad (17)$$

mentre le Equazioni 18 e 19 che regolano il funzionamento del compartimento rappresentato dal fondale marino sono

$$\frac{dF}{dt} = \delta_{sink}P + epPB \quad (18)$$

$$\frac{dI_F}{dt} = \delta_{sink}I_{PE} \quad (19)$$

Il significato e le unità di misura di ciascuno dei nuovi parametri utilizzati nel modello sono riportati in Tabella 4

Parametro	Significato	Unità di misura
e	Efficienza di trattenimento della plastica nel biota	[-]
p	Tasso consumo MP plastica da parte del biota	[1/(giorno x g biota)]
k_{derm}	Assorbimento dermico	[1/(giorno x g biota)]
δ_{derm}	Espulsione dermica	[1/giorno]
χ	Frazione inquinante trattenuto dal biota	[-]
ε	Frazione inquinante espulso dal biota in acqua	[-]
B	Biomassa del biota	[g biota]
I_B	Massa di inquinante nel biota	[μ g]

Tabella 4: Parametri utilizzati nel modello descritto dalle Equazioni 14-17

In Equazione 16 viene espressa la dinamica della massa di contaminate all'interno del biota. I flussi $k_{derm}I_wB$ e $\delta_{derm}I_B$ quantificano rispettivamente l'assimilazione e il rilascio di contaminante da parte del biota per via del contatto dermico con l'acqua circostante. Il terzo termine $\chi p I_{PE}B$ rappresenta invece il flusso di contaminante che viene assimilato dall'organismo (e che quindi si concentra nei suoi lipidi) a seguito dell'ingestione di microplastica. Questo termine è dipendente dal tasso di predazione di plastica p da parte dell'organismo e dalla frazione di contaminante χ trasferito dalla MP ai lipidi dell'animale per via dell'ingestione. La frazione di contaminante che invece non viene trattenuta dall'organismo $(1 - \chi)$ viene espulsa: in parte direttamente in acqua secondo la frazione data dal parametro ε e in parte associata alla microplastica uscente dal biota secondo la frazione rimanente $(1 - \varepsilon)$. Ritroviamo infatti a seguito di questa espulsione partizionata i termini $(1 - \chi)\varepsilon p I_{PE}B$ e $(1 - \chi)(1 - \varepsilon)p I_{PE}B$ rispettivamente in ingresso all'Equazione 17 e all'Equazione 15 (che regolano rispettivamente la quantità di contaminante in acqua e quella associata alla microplastica). Sulla base del modello esposto nel successivo Capitolo verrà simulato uno scenario di interazione tra microplastica, acqua e biota marino.

Capitolo 5: Risultati e discussioni

5.1 Accumulo dei contaminanti sulle microplastiche e le relative cinetiche

5.1.1 Partizione tra HOC e PE

Come anticipato nel Paragrafo 4.3, in questa sezione viene analizzata quantitativamente la relazione che lega i coefficienti di partizione K_{PEW} di diverse famiglie di contaminanti idrofobici organici con i rispettivi coefficienti di ripartizione acqua ottanolo K_{ow} . Questo esercizio permette di capire come l'idrofobicità regola il processo di partizione di tali contaminanti sui frammenti plastici di PE che vengono ritrovati in mare, e fornisce utili informazioni riguardo al grado di affinità per la plastica di questi contaminanti. Il confronto viene fatto tra i valori di $\log K_{PEW}$ indicati dai diversi studi di Tabella 1 e dai valori di $\log K_{ow}$ forniti dallo studio di Hawker & Connell (1998) e dal portale PubChem. I valori che provengono da esperimenti eseguiti in condizioni di acqua salata ($\log K_{PEsw}$) sono stati trasformati in coefficienti riferiti all'acqua non salata tramite l'Equazione 2. Non è stato possibile intervenire sulla temperatura tramite l'Equazione 3 dal momento che la maggior parte degli studi considerati non riportavano questo valore. La bontà della relazione tra i $\log K_{PEW}$ e il $\log K_{ow}$ ottenuti è stata stimata tramite lo strumento di regressione lineare fornito dal foglio di calcolo Excel. Le famiglie di composti analizzati comprendono i PAH, i PCB, i PBDE e gli OCP. Nell'Appendice di questo lavoro sono riportati i diversi congeneri appartenenti alle diverse famiglie e i valori dei rispettivi coefficienti di ripartizione indicati dai diversi autori (Tabelle A1, A2, A3, A4). I primi confronti sono stati effettuati tra composti appartenenti ad ognuna delle quattro classi considerate. Successivamente è stato effettuato un confronto tra tutti i diversi composti analizzati.

- Idrocarburi policiclici aromatici – PAH

In Figura 11 viene rappresentata graficamente la relazione tra $\log K_{ow}$ e $\log K_{PEW}$ per i PAH. A questo scopo sono stati considerati i coefficienti di 21 diversi congeneri provenienti da 12 diversi studi

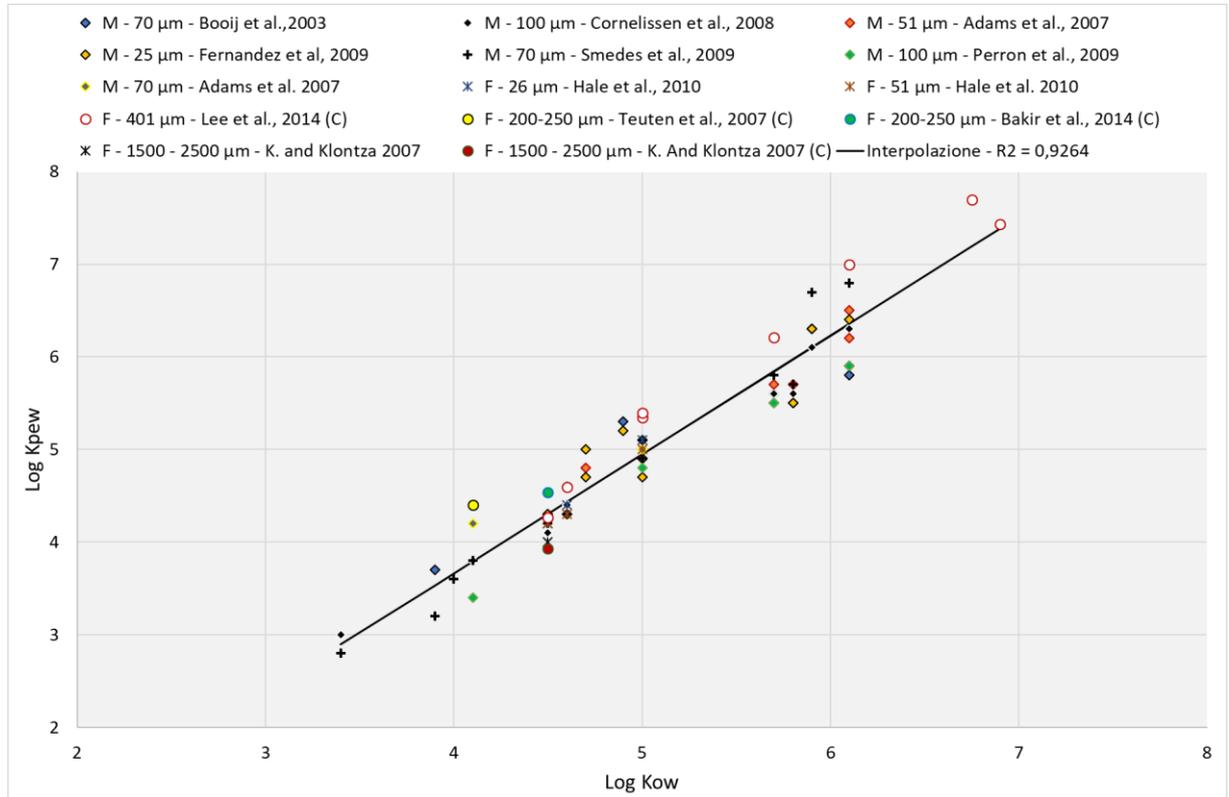


Figura 11: Relazione tra i logaritmi dei coefficienti di partizione PE-acqua e i coefficienti di ripartizione acqua ottanolo per diversi PAH. M: valori ottenuti da studi su membrane, F: da studi su frammenti, (C): valori riferiti in origine a condizioni di acqua salata e convertiti tramite l'Equazione 3, come illustrato nel Paragrafo 4.3.2.

L'equazione della retta interpolante assume la seguente forma: $\log K_{PEW} = 1.2821 \log K_{ow} - 1.4636$, con un R^2 pari a 0.9264. La bontà di questa interpolazione fornisce una prima indicazione sul fatto che i valori ottenuti, nonostante provengano da diversi studi che adottano condizioni sperimentali tra loro diverse, siano tra loro ben comparabili. L'affinità dei PAH per la plastica rispetto all'acqua varia di diversi ordini di grandezza: da 3 a quasi 8 secondo il range di valori assunti dal $\log K_{PEW}$.

- Policlorobifenili – PCB

La relazione tra i coefficienti assunti da 48 diversi congeneri appartenenti alla famiglia dei PCB, per come riportato da 7 diversi studi, è mostrato in Figura 11.

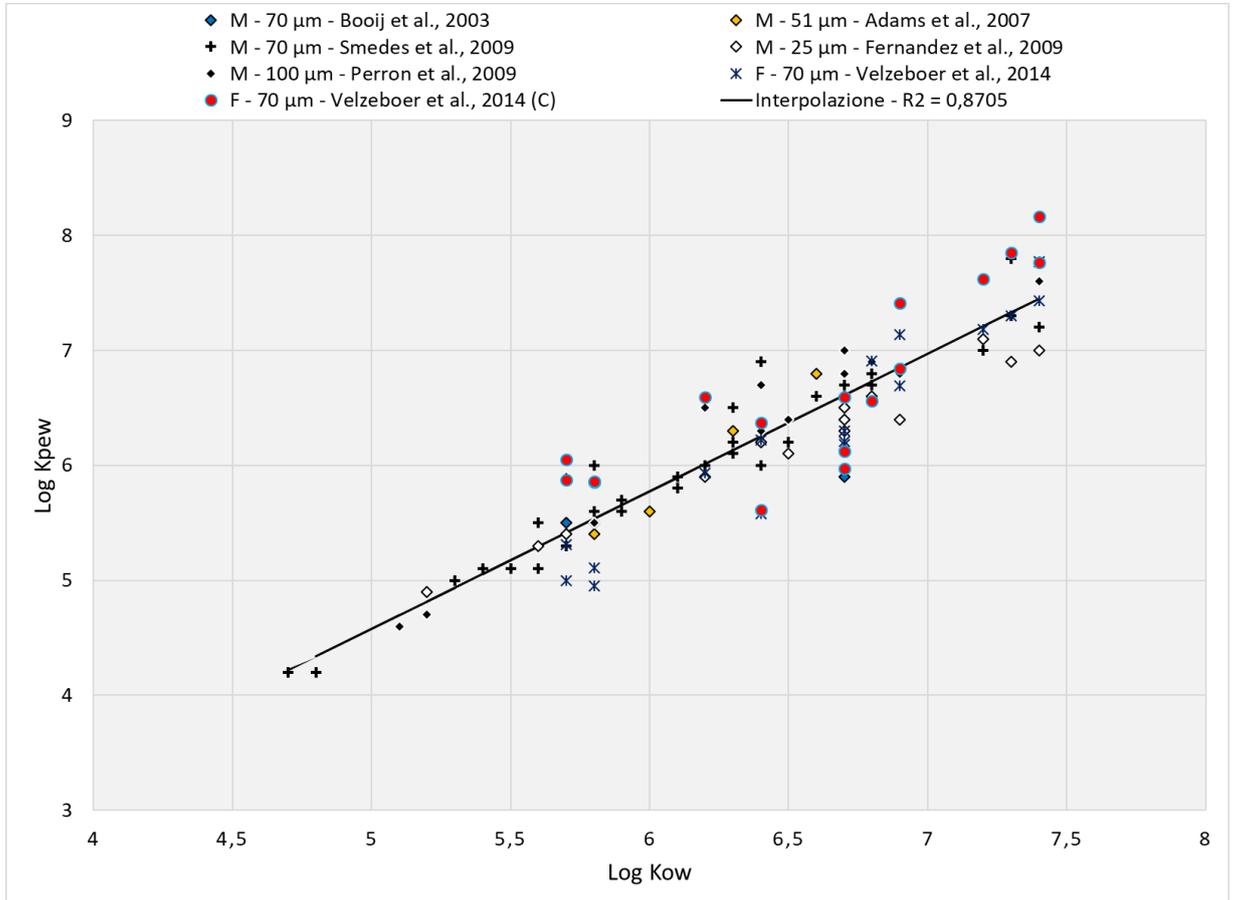


Figura 12: Relazione tra i logaritmi dei coefficienti di partizione PE-acqua e i coefficienti di ripartizione acqua ottanolo per diversi PCB. M: valori ottenuti da studi su membrane, F: da studi su frammenti, (C): valori riferiti in origine a condizioni di acqua salata e convertiti tramite l'Equazione 3. come illustrato nel Paragrafo 4.3.2.

L'equazione interpolante in questo caso assume la seguente forma: $\log K_{PEW} = 1.1964 \log K_{ow} - 1.4046$. Come nel caso precedente si ottiene un'interpolazione abbastanza buona, con un valore di R^2 pari a 0.8705. Si nota che sia l'intercetta che la pendenza della retta interpolante si discostano di poco da quelle ottenute nel caso dei PAH. Questa è un'indicazione del fatto che, nonostante i composti appartengano a famiglie di contaminanti tra loro diverse, abbiano un comportamento simile quando interagiscono con i frammenti plastici presenti in mare. Il range di $\log K_{PEW}$ assunto dai PCB considerati assume valori minimi superiori a 4 e valori massimi superiori a 8.

- Polibromodifenileteri – PBDE

In Figura 13 è rappresentata la relazione tra i coefficienti assunti da 15 congeneri di PBDE provenienti dagli studi di Sacks et al. (2010) e di Bao et al. (2011)

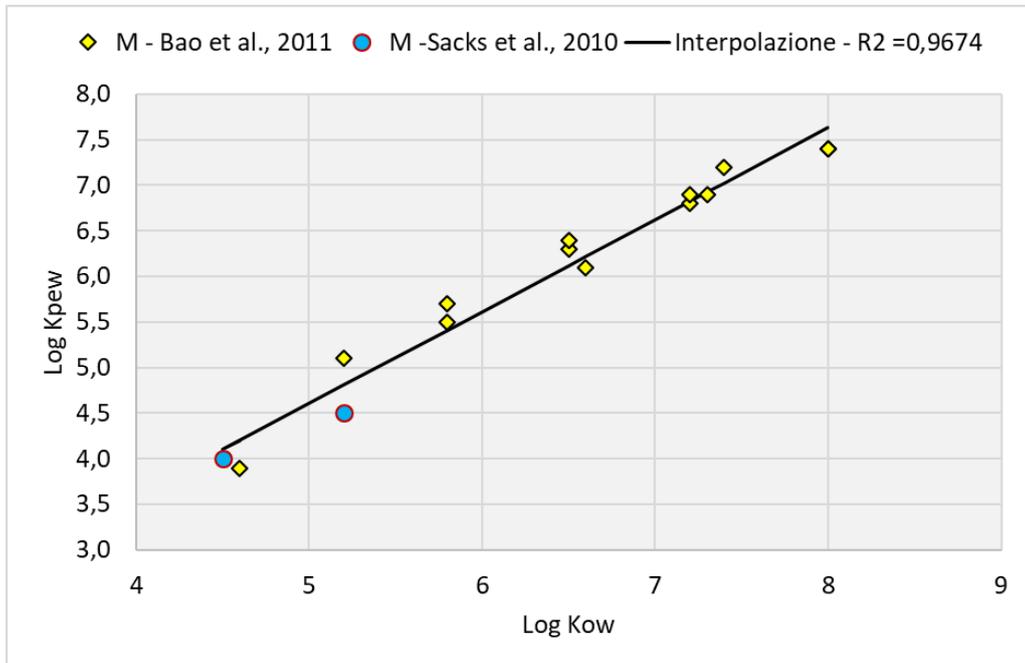


Figura 13: Relazione tra i logaritmi dei coefficienti di partizione PE-acqua e i coefficienti di ripartizione acqua ottanolo per diversi PBDE.

In questo caso si ottiene l'interpolazione migliore tra quelle finora analizzate, con un valore di R^2 pari a 0.9674 per un'equazione interpolante che assume la seguente forma: $\log K_{PEW} = 1.0088 \log K_{OW} - 0.436$. I valori assunti dal $\log K_{PEW}$ variano da poco meno di 4 fino a valori vicini a 7.5

- Pesticidi organoclorurati – OCP

L'ultima famiglia di PAH analizzata è quella degli OCP, che in questo studio comprende un totale di 30 congeneri con valori di $\log K_{PEW}$ provenienti da 8 diversi studi. In Figura 14 viene rappresentata la relazione di tali valori con i $\log K_{OW}$ dei rispettivi composti.

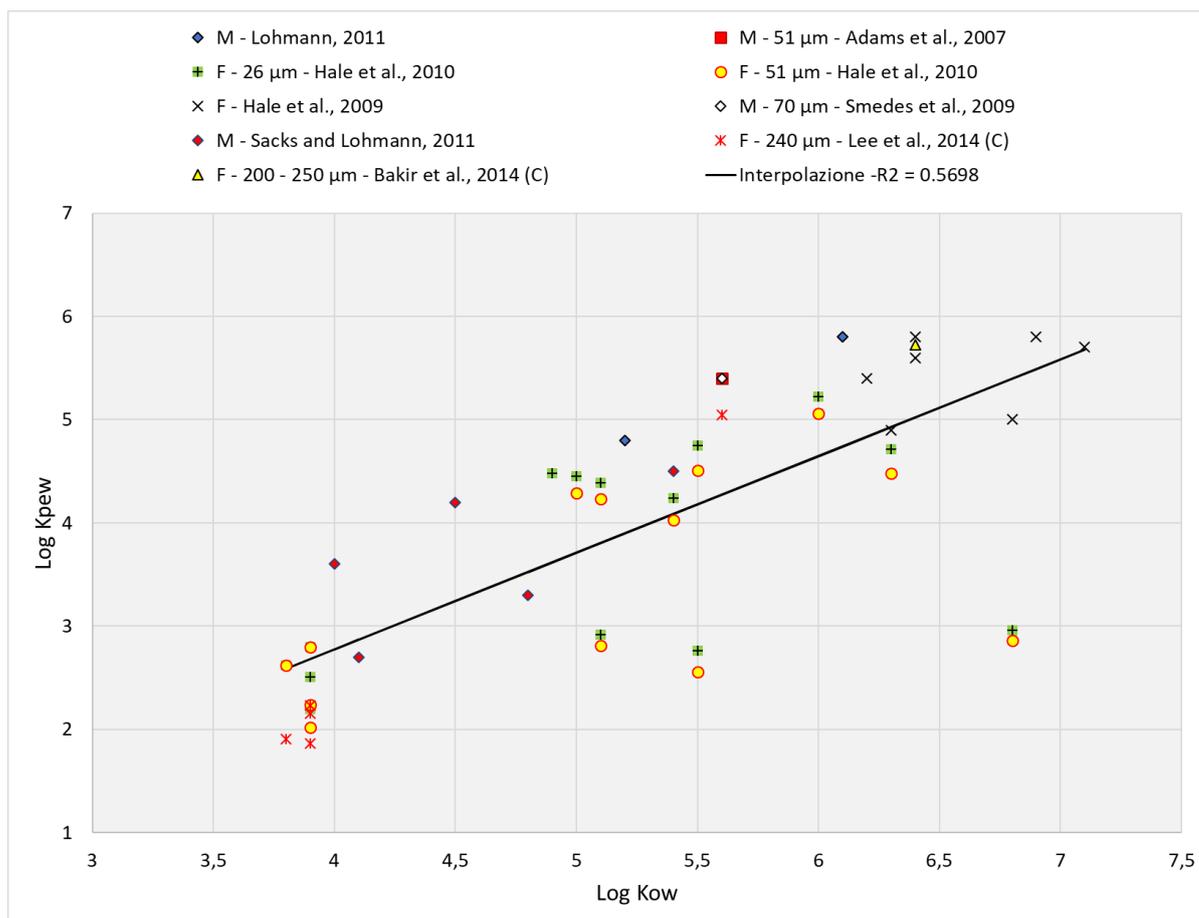


Figura 14: Relazione tra i logaritmi dei coefficienti di partizione PE-acqua e i coefficienti di ripartizione acqua ottanolo per diversi OCP. M: valori ottenuti da studi su membrane, F: da studi su frammenti, (C): valori riferiti in origine a condizioni di acqua salata e convertiti tramite l'Equazione 3 come illustrato nel Paragrafo 4.3.2.

A differenza dei tre casi precedenti, nel caso degli OCP otteniamo una regressione con un valore di R^2 pari a 0.5698 piuttosto basso. Si nota però in Figura 14 che i valori provenienti dallo studio di Hale et al. (2010) si discostano considerevolmente da quelli riportati dagli altri studi considerati. È stata dunque effettuata una nuova interpolazione (visibile in Figura 15) rimuovendo i sei valori provenienti da Hale et al. (2010).

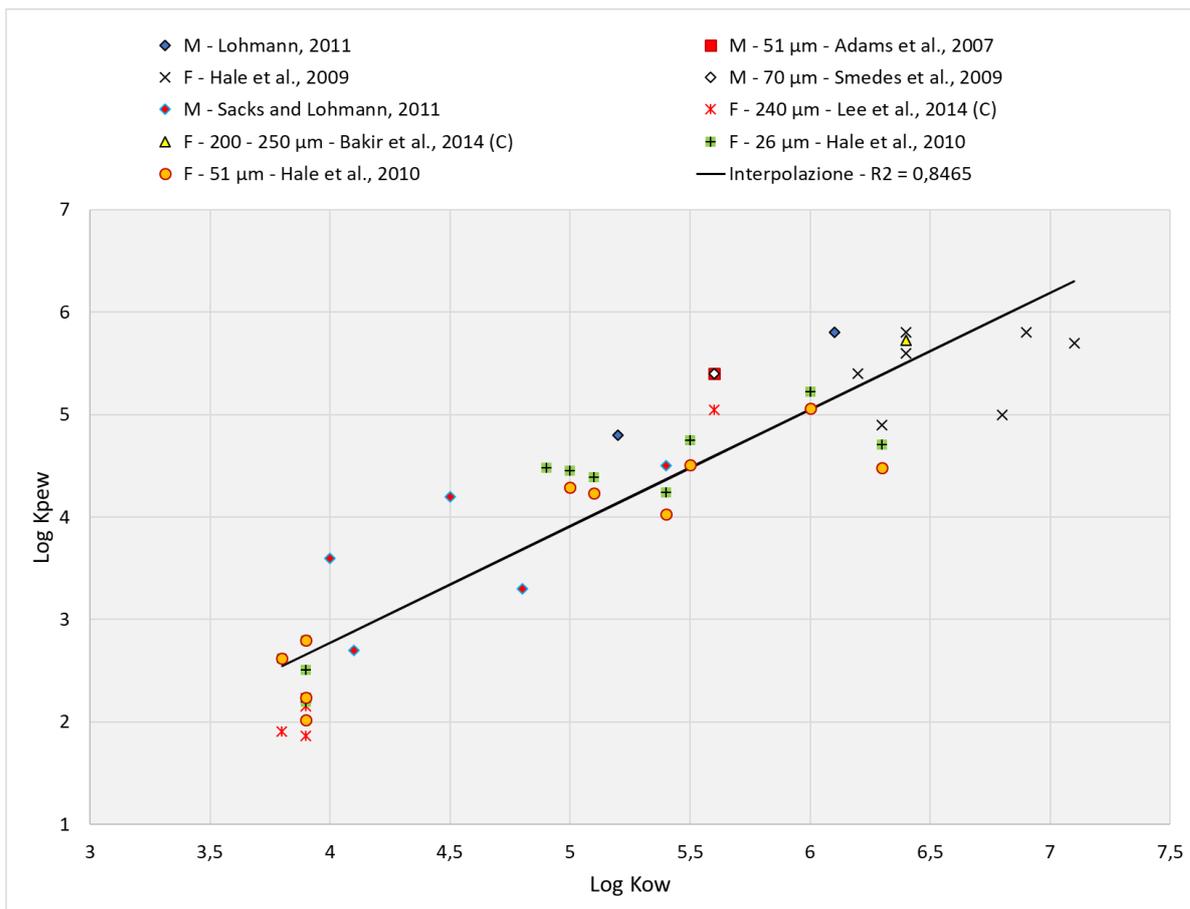


Figura 15: Relazione tra i logaritmi dei coefficienti di partizione PE-acqua e i coefficienti di ripartizione acqua ottanolo per diversi OCP, escludendo i dati provenienti da Hale et al. (2010). M: valori ottenuti da studi su membrane, F: da studi su frammenti, (C): valori riferiti in origine a condizioni di acqua salata e convertiti tramite l'Equazione 3 come illustrato nel Paragrafo 4.3.2.

In questo caso l'equazione della retta interpolante è la seguente: $\log K_{PEW} = 1.1391 \log K_{ow} - 1.7843$ e il $\log K_{PEW}$ varia da valori poco inferiori a 2 fino a valori vicini a 6. Si nota un miglioramento nel valore di R^2 , ora pari a 0.8465. Questo valore rappresenta comunque il più basso tra quelli ottenuti per le quattro famiglie di composti analizzati. Questo significa che, nel caso degli OCP, la ripartizione dei contaminanti tra il PE e l'acqua sia spiegata meno bene dalla relazione con il K_{ow} rispetto che non nel caso dei composti precedentemente analizzati.

- Confronto tra le diverse famiglie

Infine, si è verificata la relazione tra $\log K_{ow}$ e $\log K_{PEW}$ per tutte e quattro le famiglie di contaminanti considerate. In Figura 16 viene fornita una prima rappresentazione:

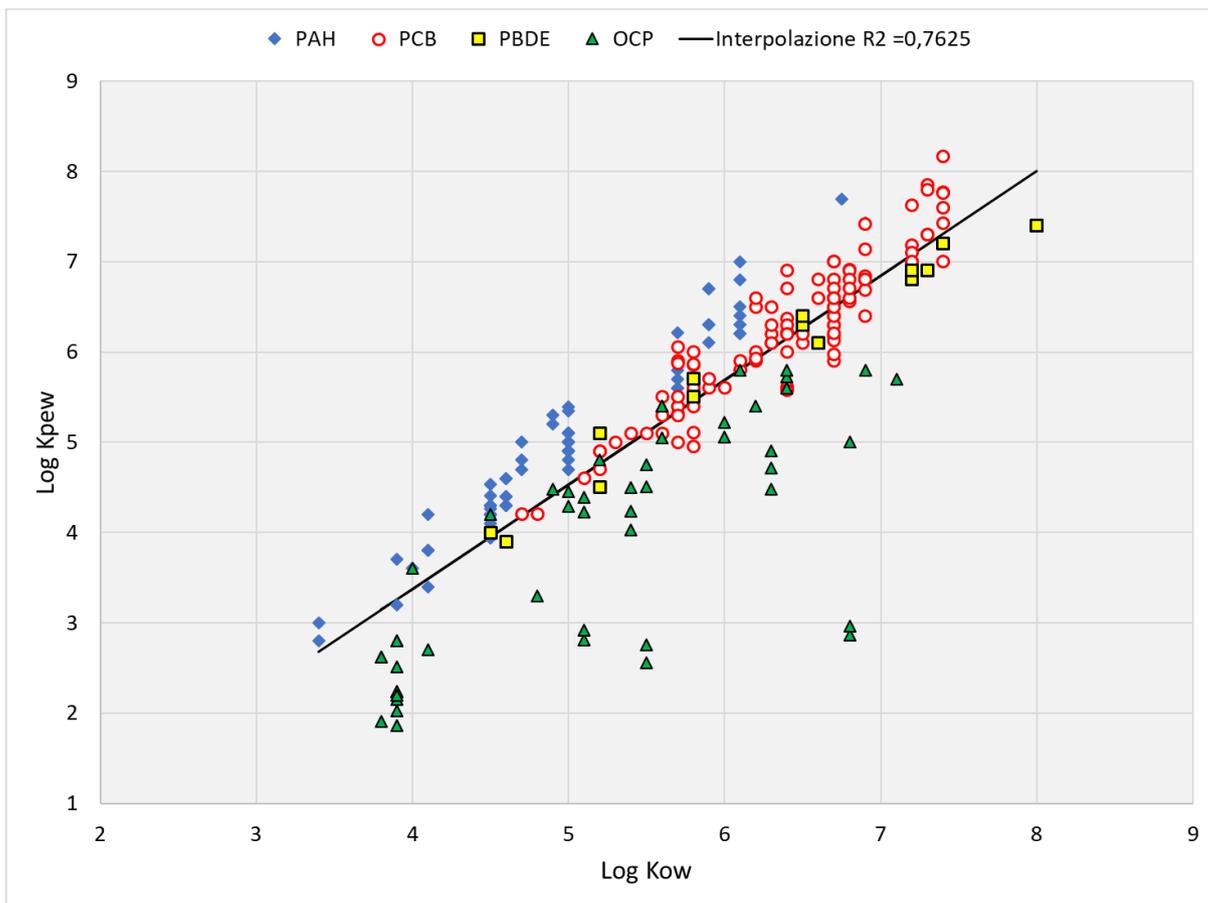


Figura 16: Relazione tra i logaritmi dei coefficienti di partizione PE-acqua e i coefficienti di ripartizione acqua ottanolo per diversi PAH, PCB, PBDE e OCP

La retta interpolante ha la seguente equazione: $\log K_{PEW} = 1.15651 \log K_{OW} - 1.25$ per valori di $\log K_{PEW}$ che variano da poco meno di 2 fino a superare il valore 8. L'interpolazione presenta un valore di R^2 pari a 0.7625. Come nel caso degli OCP (Figura 14), sono evidenti diversi valori che si discostano molto dalla retta interpolante. Rimuovendo come nel caso precedente (Figura 15) i valori provenienti dallo studio di Hale et al. (2010) si ottiene il risultato mostrato in Figura 17:

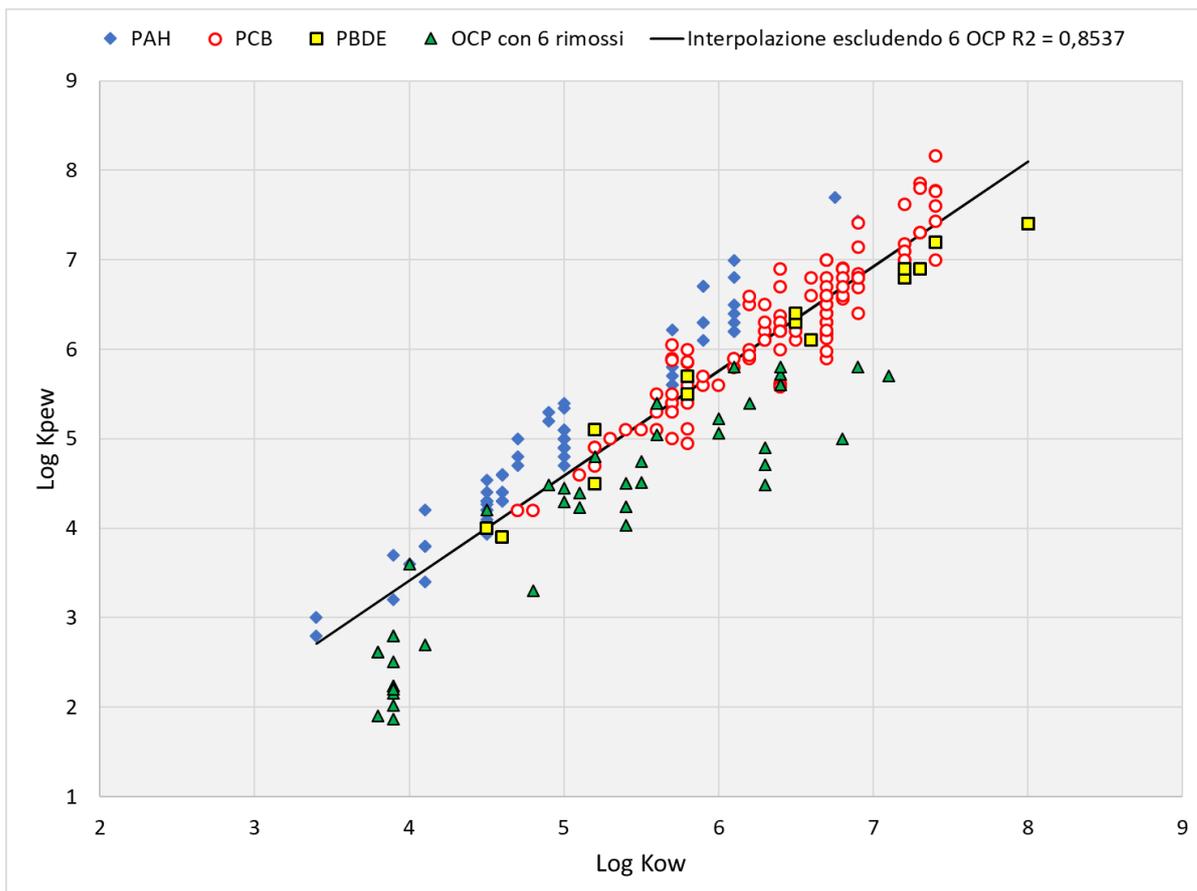


Figura 17: Relazione tra i logaritmi dei coefficienti di partizione PE-acqua e i coefficienti di ripartizione acqua ottanolo per diversi PAH, PCB, PBDE e OCP, escludendo i dati riportati da Hale et al. (2010)

In Figura 17 si nota un maggior livello di correlazione rispetto al caso precedentemente considerato, con un valore di R^2 pari a 0.8537 e una retta interpolante data dall'equazione $\log K_{PEW} = 1.1724 \log K_{ow} - 1.278$.

Si può anche notare in Figura 17 che, nonostante il coefficiente di determinazione R^2 sia migliorato rispetto al caso rappresentato in Figura 16, gli OCP assumono un comportamento che sembra discostarsi da quello assunto delle altre famiglie. PAH, PCB e PBDE infatti, oltre a presentare un legame lineare piuttosto marcato tra $\log K_{PEW}$ e $\log K_{ow}$, con valori di R^2 più elevati rispetto alla famiglia degli OCP, sembrano anche assumere un comportamento tra loro simile. Il discostamento del comportamento della famiglia degli OCP può essere giustificato secondo quanto indicato da Hale et al. (2010). Gli autori di questo studio sottolineano come, per le membrane di campionamento (che essendo composte da PE, interagiscono con gli HOC in maniera simile alle microplastiche dello stesso materiale), la correlazione tra

i coefficienti di ripartizione tra acqua e PE e tra acqua e ottanolo assuma buoni valori per i PAH e per i PCB. Gli stessi autori indicano tuttavia come per gli OCP non valga lo stesso discorso dal momento che l'ottanolo interagisce in maniera polare e con meccanismi specifici con gli OCP, mentre il PE interagisce solo con interazioni apolari (forze di van der Waals e formazioni di cavità). Per i PAH e i PCB è quindi verosimile che i legami a idrogeno siano meno importanti nel processo di partizionamento, in cui dominano le forze di van der Waals e l'elevata superficie specifica dovuta alla presenza di cavità. Per questo motivo, la correlazione tra i coefficienti di ripartizione dei PAH sul polietilene e i valori assunti da K_{ow} risulta più forte, come testimoniato dai valori di R^2 . Questa spiegazione ci indica quindi come il coefficiente di ripartizione acqua ottanolo possa sovrastimare il grado di accumulo di OCP sui frammenti plastici, come confermato dall'andamento che i coefficienti di questi composti assumono in Figura 17 rispetto alla retta di interpolazione.

Dato questo comportamento della famiglia degli OCP, è stata effettuata un'ultima interpolazione tra i valori di $\log K_{PEW}$ e di $\log K_{ow}$ per le sole famiglie di PAH, PCB e PBDE. Essendo caratterizzate da legami prevalentemente apolari, ci si aspetta una migliore correlazione. Il risultato di tale interpolazione viene mostrato in Figura 18.

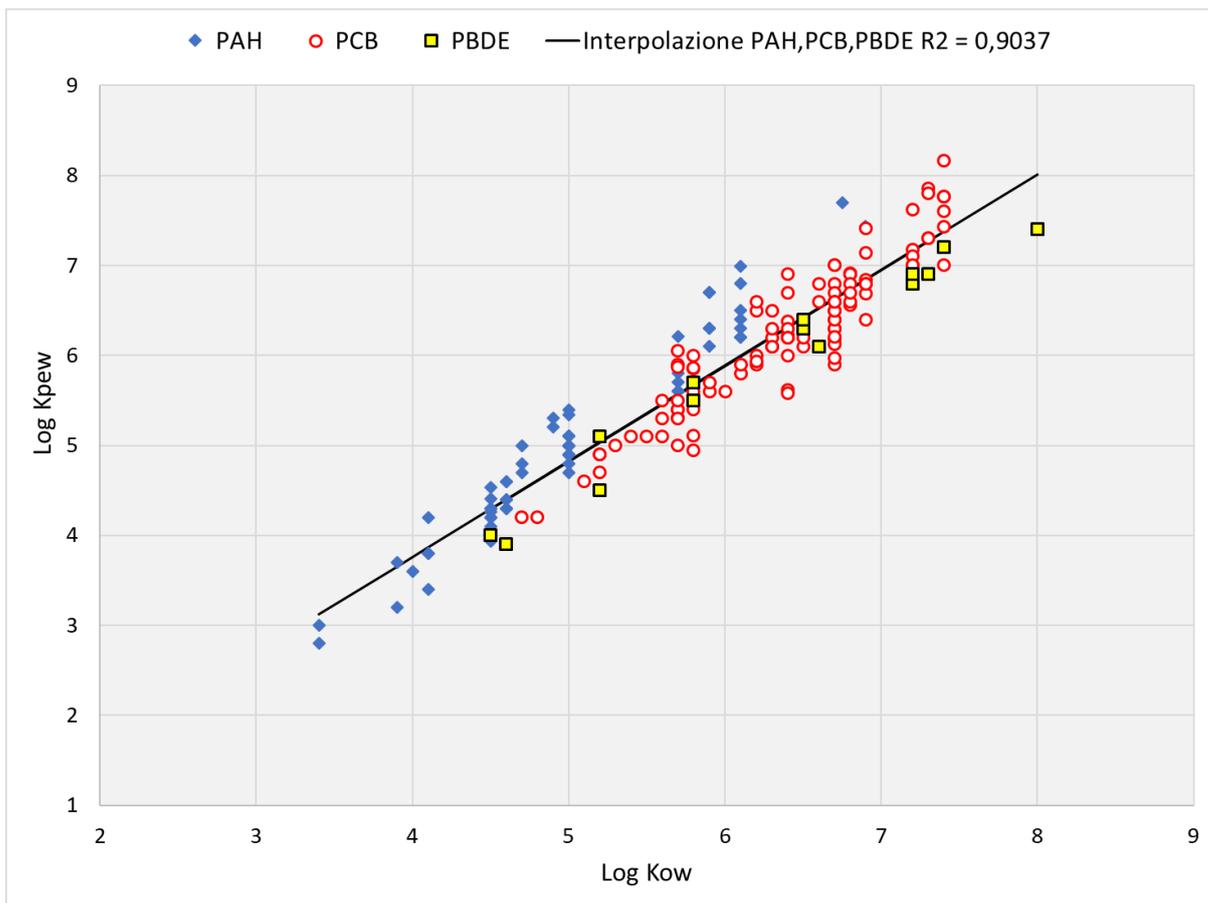


Figura 18: Relazione tra i logaritmi dei coefficienti di partizione PE-acqua e i coefficienti di ripartizione acqua ottanolo per diversi PAH, PCB e PBDE

In questa ultima rappresentazione notiamo un ottimo grado di correlazione con un valore di R^2 pari a 0.9037 per la seguente retta interpolante: $\log K_{PEW} = 1.0645 \log K_{ow} - 0.5007$.

I risultati ottenuti dalle correlazioni analizzate forniscono importanti informazioni riguardo al problema oggetto di studio. In primo luogo, confermano quanto suggerito da diversi studi riguardo al fatto che negli ambienti acquatici l'idrofobicità, e in particolare il coefficiente di ripartizione acqua ottanolo, rappresentino un buon indicatore per quantificare la partizione di diversi contaminanti sulla superficie idrofoba del polietilene, con un livello di affinità che aumenta all'aumentare dell'idrofobicità del composto. Infatti, nonostante i valori forniti da diversi studi facciano riferimento a diversi tipi di materiale (i.e. membrane di campionamento e frammenti plastici) e a differenti condizioni sperimentali (i.e. diversi spessori di materiale, caratteristiche differenti della composizione dell'acqua utilizzata e diverse

temperature) questi sembrano assumere un comportamento simile quando vengono comparati con il coefficiente di ripartizione acqua ottanolo. L'informazione più importante che si riceve da questo studio è però data dal range di valori che i coefficienti di ripartizione tra polietilene e acqua assumono. Questi passano infatti da valori minimi di 2-3 a valori massimi maggiori di 8. Questo significa che, considerando il peso specifico dell'acqua pari a 1 [kg/L] e la definizione del K_{PEW} data in Equazione 1 come rapporto tra la concentrazione di contaminante adsorbito sulla superficie e quello presente in fase liquida, a parità di massa, il polietilene ha potenzialmente la capacità di accumulare una concentrazione di contaminanti idrofobici che supera dai 2 agli 8 ordini di grandezza quella che si può ritrovare nell'acqua circostante.

5.1.2 Cinetiche di trasferimento

In questo paragrafo vengono mostrati gli andamenti che regolano le cinetiche di trasferimento di contaminanti idrofobici tra le particelle di microplastica e l'acqua circostante. A questo scopo si utilizzano le Equazioni 6, 7 e 8 ottenute precedentemente nel Paragrafo 4.3.3. Questa analisi è di fondamentale importanza dal momento che, come discusso nel Paragrafo 3.2.5, i tempi del processo di trasferimento danno informazioni sul se e sul quanto sia limitativo utilizzare l'equilibrio di ripartizione nella simulazione modellistica degli scenari di bioaccumulo.

Nelle Figure 19 e 20, vengono illustrati i tempi di dimezzamento della quantità di contaminante sulla superficie di una singola particella sferica di polietilene quando questa si trova in acqua pulita, al variare del livello di agitazione dell'acqua (che influenza lo spessore dello strato di trasferimento tra la particella di plastica e l'acqua come discusso nel Paragrafo 4.3.3.1), delle dimensioni delle microplastiche e del coefficiente di ripartizione $\log K_{PEW}$. Dal momento che ipotizziamo che il processo di trasferimento sia perfettamente reversibile (Paragrafo 4.3.3.1), i tempi di desorbimento corrispondono a quelli che si avrebbero nel processo inverso, ovvero quando la particella di PE inizialmente pulita si trova ad adsorbire contaminante dall'acqua sporca circostante. Per semplicità di calcolo viene assunta l'ipotesi

utilizzata da diversi studi (Lohmann et al., 2011; Endo et al., 2013) di considerare costante e pari a zero la concentrazione di contaminante presente in acqua. Questa ipotesi è rappresentativa di regioni in cui la dimensione del volume d'acqua considerato renda trascurabile la variazione di contaminazione provocata da una singola particella di ridotte dimensioni (i.e. oceano aperto, laghi). Assumendo $C_w(0) = 0$ nel modello descritto dalle Equazioni 6-7, la semivita di desorbimento, definita come il tempo necessario a desorbire la metà del contaminante presente sulla particella, è stata valutata come $\ln 2/k$, dove il denominatore, descritto dall'Equazione 8, rappresenta il tasso di trasferimento di contaminante dal PE all'acqua.

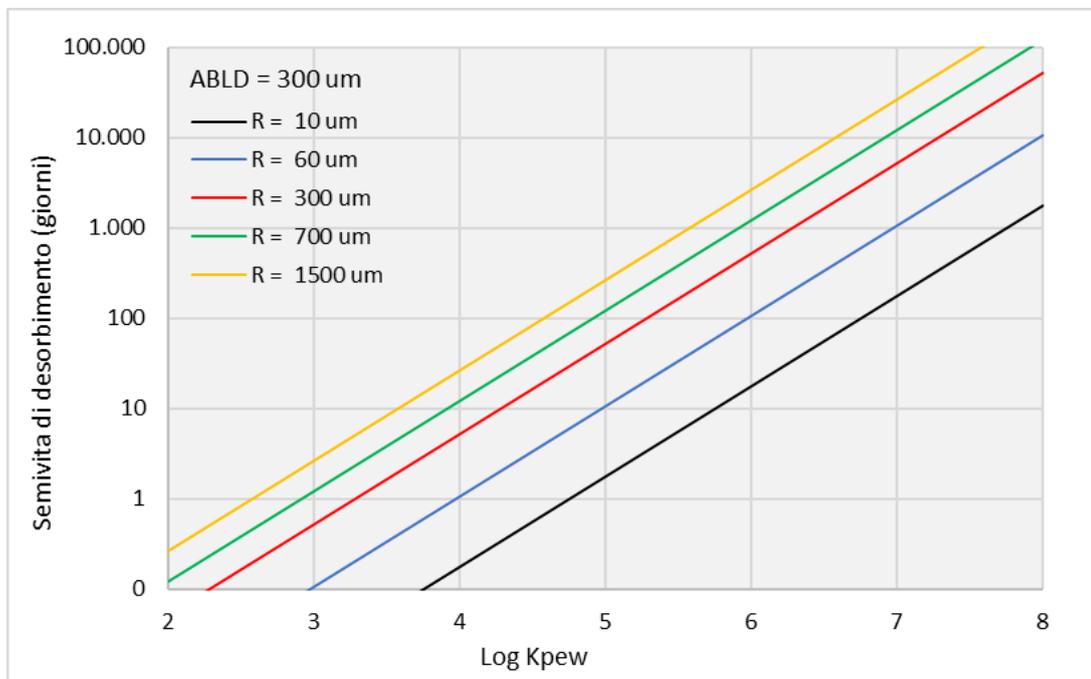


Figura 19: Semivita di desorbimento di contaminante da una particella sferica di PE in condizioni di quiete ($ABLD = 300 \mu m$) al variare del raggio R e del $\log K_{pew}$

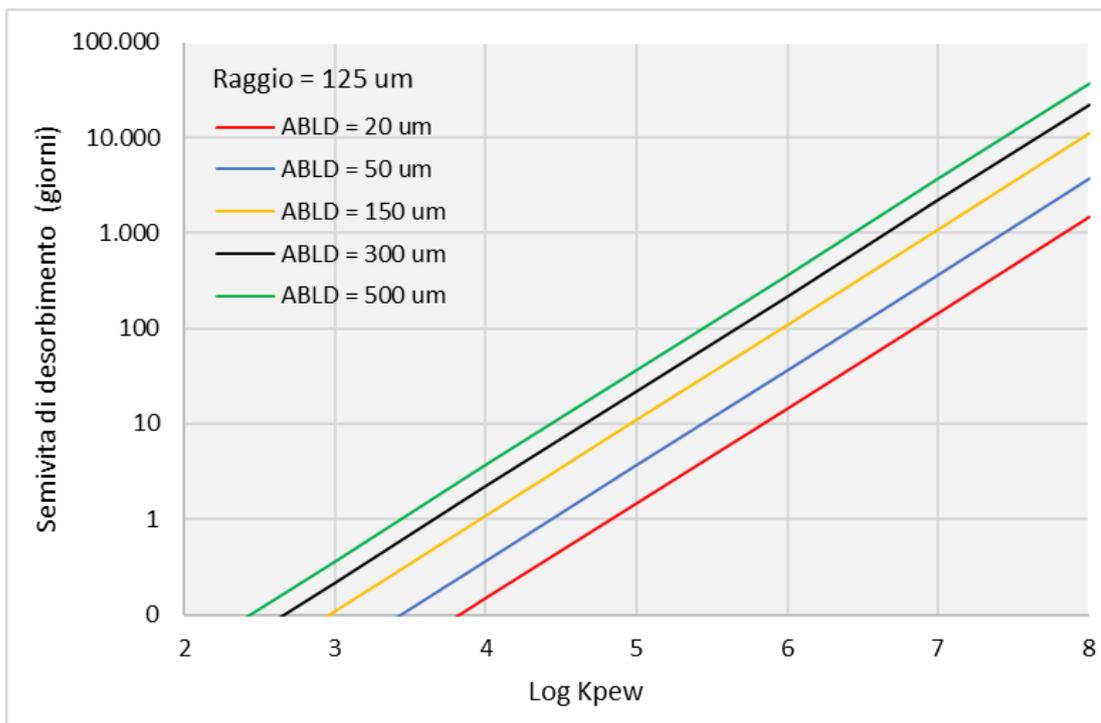


Figura 20: Semivita di desorbimento di contaminante da una particella sferica di PE di raggio 125 μm al variare delle condizioni di agitazione dell'acqua (ABLD) e del log K_{pew}

Nelle Figure 19 e 20 si nota che i tempi impiegati per desorbire la metà della frazione di contaminante accumulata sulla particella di microplastica sono fortemente dipendenti dal log K_{PEW} , dal livello di agitazione che consideriamo (espresso dall'ABLD) e dal raggio delle particelle. I tempi di dimezzamento infatti possono variare tra poche ore, quando consideriamo composti con relativa bassa idrofobicità (minimi valori di log K_{PEW}), piccoli raggi e alti livelli di turbolenza, fino a raggiungere valori nell'ordine dei secoli (e addirittura dei millenni) nel caso di condizioni di acqua in quiete, massima affinità del contaminante per il PE e particelle di grandi dimensioni. Se consideriamo ad esempio il desorbimento in condizioni di turbolenza (ABLD = 20 μm) da una particella sferica di raggio 120 μm di due composti come il fenantrene (un PAH) e il PCB 187, che hanno valori di log K_{PEW} rispettivamente assumibili pari a 4.5 e 7 (secondo il valore indicato da Teuten et al., 2007 corretto per tener conto della salinità tramite l'Equazione 2, e il valore dato da Smedes et al., 2009), il tempo di semi-desorbimento sarà di circa mezza giornata per il primo composto e pari a circa 5 mesi per il secondo (Figure 21 e 22). Secondo il metodo adottato, inoltre, in condizioni di acqua in quiete (ABLD = 300 μm) il tempo di

desorbimento del 50% di PCB 187 aumenterebbe ulteriormente fino a un valore di circa 70 mesi (Figura 23).

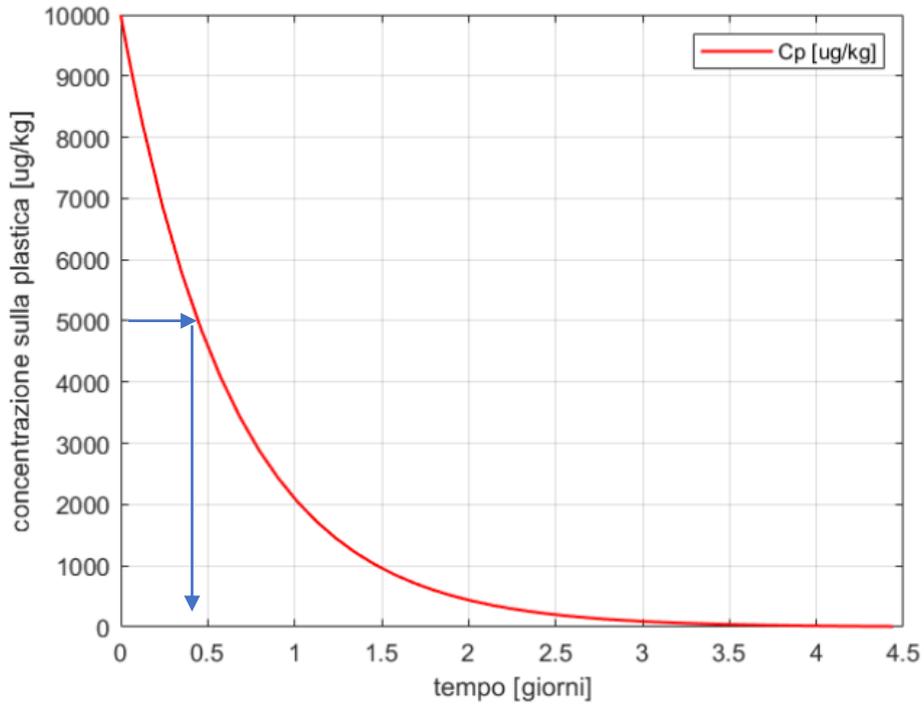


Figura 21: Desorbimento di 10000 µg/kg di fenantrene da MP, con ABLD = 20 µm e R = 120 µm

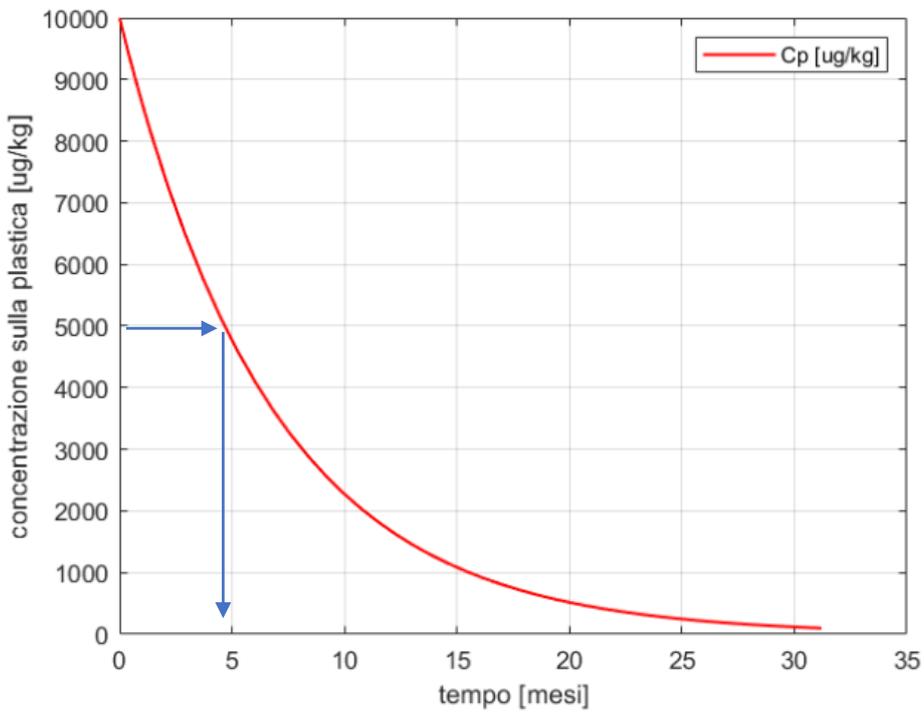


Figura 22: Desorbimento di 10000 µg/kg di PCB 187 da MP, con ABLD = 20 µm e R = 120 µm

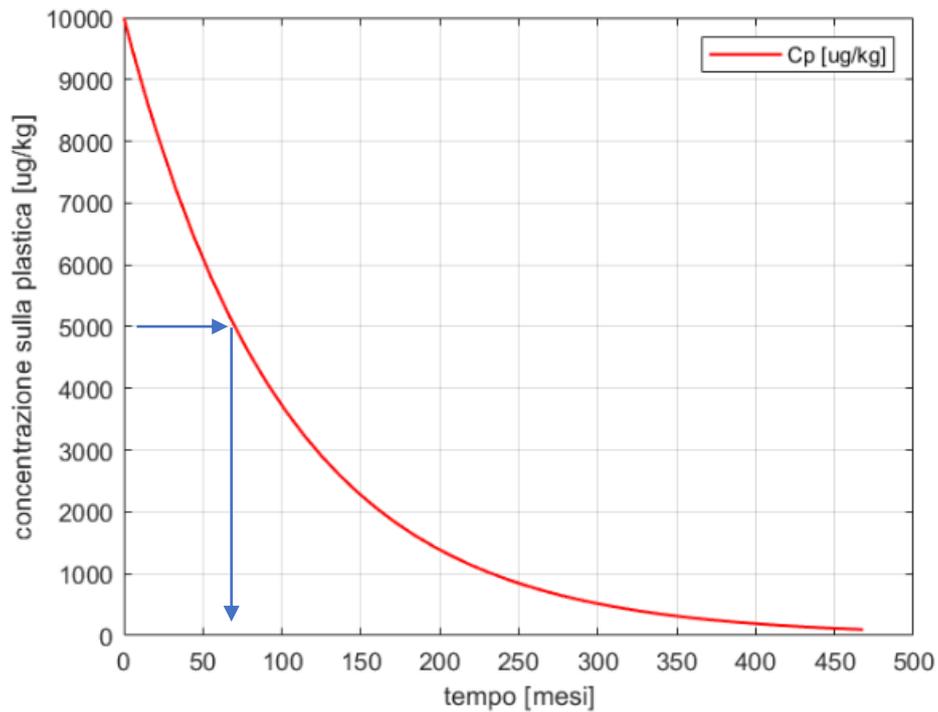


Figura 23: Desorbimento di 10000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ di PCB 187 da MP, con $ABLD = 300 \mu\text{m}$, $R = 120 \mu\text{m}$

I tempi di dimezzamento sono dunque fortemente dipendenti non solo dall'affinità del contaminante per il polietilene, ma anche dalla dimensione della particella e dalle condizioni di turbolenza o meno dell'acqua circostante. Gli ordini di grandezza dei risultati ottenuti sono comparabili con quelli pubblicati da Lohmann (2011), riportati in Figura 24, che nel suo studio sulle membrane per il campionamento di HOC spiega il fenomeno utilizzando un approccio che tiene in conto sia della diffusione intra polimerica sia di quella che avviene attraverso lo strato limite acquoso (ABLD).

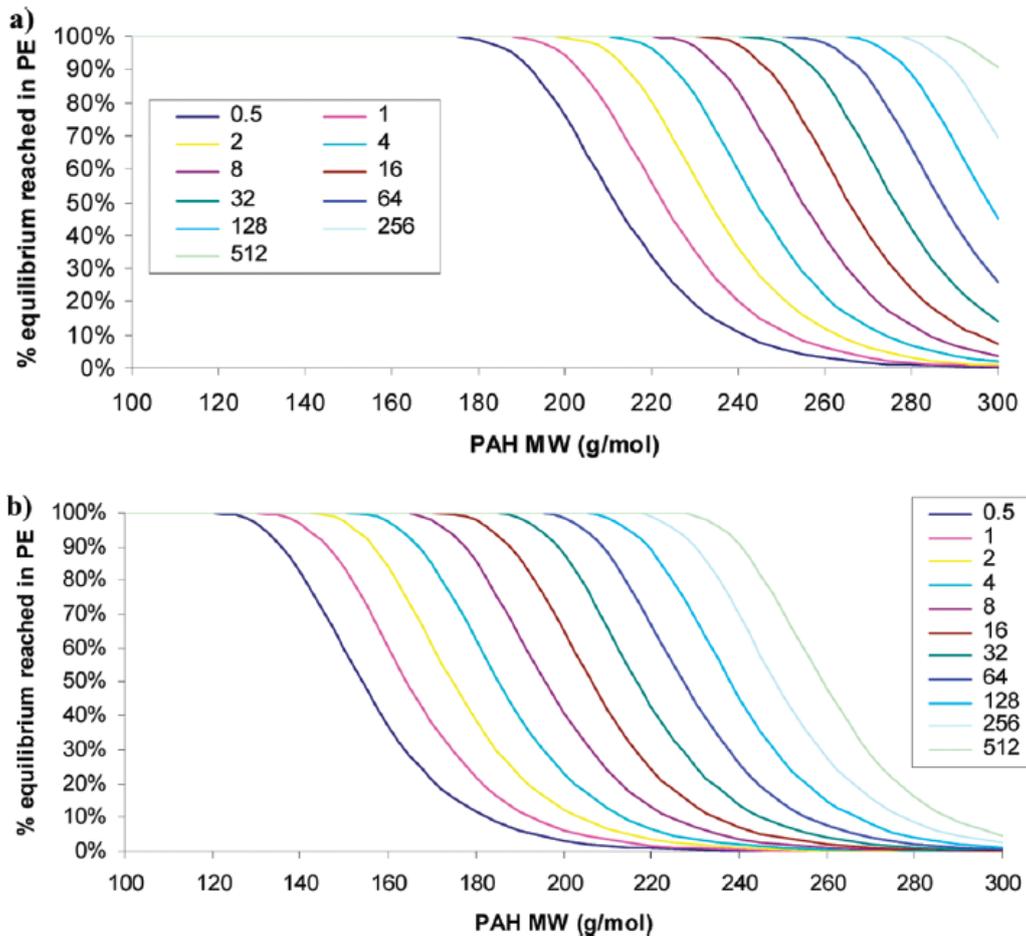


Figura 24: Previsione del raggiungimento dell'equilibrio percentuale in funzione del peso molecolare (MW) e del tempo (giorni) per composti PAH in un campionatore in PE spesso $51 \mu\text{m}$ assumendo sia a) un flusso molto turbolento b) un flusso quiete. Fonte: Lohmann, 2011

Come mostrato in Figura 24, per composti PAH si passa da tempi di trasferimento sotto la mezza giornata per i congeneri più leggeri, fino ad arrivare al caso degli elementi più pesanti che dopo quasi due anni non hanno ancora raggiunto il 10% della concentrazione di equilibrio. Endo et al. (2013) confermano i lunghi tempi di trasferimento di contaminanti che, nel caso di condizioni stagnanti ($ABLD = 500 \mu\text{m}$) e dimensioni piuttosto grandi delle particelle ($3000 \mu\text{m}$), sono stimati tra i 2.8 e i 15000 anni.

I lunghi tempi di trasferimento dei contaminanti tra la superficie dei frammenti plastici e l'acqua circostante, dovuti all'influenza dell'idrofobicità nei composti, della dimensione delle particelle e della turbolenza, indicano come l'ipotesi di considerare situazioni all'equilibrio possa risultare limitativa, soprattutto data l'importanza del trasporto delle particelle a opera delle correnti, come discusso nel Paragrafo 3.1.4.

Questo porta quindi a immaginare scenari molto diversi tra loro che potrebbero occorrere in natura, come ad esempio il trasferimento di microplastiche da ambienti molto turbolenti e contaminati, come fiumi/scarichi industriali, oppure a condizioni di relativa quiete, rappresentate ad esempio dall'oceano aperto. In queste situazioni, il trasporto e i diversi tempi di trasferimento assumerebbero un'importanza fondamentale nel processo di trasferimento di contaminanti, che non potrebbe pertanto essere descritto efficacemente tramite modelli che considerano la ripartizione dei contaminanti all'equilibrio tra i frammenti plastici e l'acqua circostante. È quindi opportuno utilizzare modelli dinamici, come quelli proposti nei Paragrafi 5.2 e 5.3, che vengono di seguito analizzati numericamente.

5.2 Simulazione di scenari di trasferimento di contaminanti in ambiente acquatico

In questa sezione, tramite i modelli esposti nei Paragrafi 4.5 e 4.6, e sulla base di assunzioni tratte dalla letteratura esistente, vengono simulati diversi scenari che potrebbero essere rappresentativi di contesti ambientali realistici. In primo luogo, vengono descritte situazioni in cui l'interazione avviene solamente tra le microplastiche, il volume d'acqua in cui queste si trovano e il sedimento a esso sottostante (Paragrafo 5.2.1). Nel secondo Paragrafo (5.2.2) invece, sulla base dell'esperimento di bioaccumulo di Koelmans et al. (2014), viene simulata l'interazione tra frammenti plastici, il volume d'acqua in cui questi si trovano e un organismo marino, il merluzzo nordico, *Gadus morhua*.

5.2.1 Scenari abiotici

Entrambe le tipologie di scenario considerate (oceano aperto vs impianto di trattamento) hanno delle ipotesi comuni: tra queste quella di considerare sempre lo stesso tipo di contaminante, cioè il fenantrene (un PAH), per il quale viene assunto un verosimile valore di $\log K_{PEW}$ pari a 4.5 (valore indicato da Teuten et al., 2007, e corretto per tener conto della salinità tramite l'Equazione 2). L'altra ipotesi riguarda

le particelle di microplastica che entrano nel volume d'acqua di controllo (pari a 1000 L per poter meglio far riferimento ai valori in letteratura spesso riferiti al metro cubo): viene ipotizzato che siano perfettamente sferiche e con una densità pari a 0.875 [$kg/litro$], valore indicato da Lohmann et al. (2011) per il polietilene a bassa densità (LDPE). Vengono sempre considerati livelli di turbolenza piuttosto bassi, permettendoci di fissare un $ABLD$ pari a 300 [μm]; secondo quanto indicato da Endo et al. (2013), e un D_w pari a 4×10^{-10} [$m^2/secondo$], che secondo Lohmann (2011) è rappresentativo dei composti HOC. Inoltre, il sedimento viene sempre considerato privo di plastica e di contaminazione all'inizio della simulazione.

5.2.1.2 Oceano aperto

I primi due casi che vengono simulati fanno riferimento a uno scenario di oceano aperto. In Tabella 5 vengono mostrati i parametri impostati per l'Equazione 8 del Paragrafo 4.3.3.3 e per le Equazioni 9, 10, 11, 12, 13 del modello esposto nel Paragrafo 4.5.

Parametro	Valore	Unità di misura	Autore
np	9.6	[-]	Everaert et al., 2018; Jambeck et al., 2015
R	125	[μm]	Everaert et al., 2018
Φ_{PE}	1.1534 e-08	[$kg/giorno$]	Everaert et al., 2018; Jambeck et al., 2015
δ_{sink}	0.65/(100*365)	[1/ $giorno$]	Everaert et al., 2018
$ABLD$	300	[μm]	Endo et al., 2013
$P(0)$	68 e-09	[kg]	
$F(0)$	0	[kg]	
I_F	0	[μg]	
K_{PEW}	4.5	[$Litro/kg$]	
D_w	4 e-10	[$m^2/secondo$]	Lohmann, 2011
V_w	1000	[$litri$]	

Tabella 5: Parametri adottati per simulare lo scenario di oceano aperto

Come si vede in Tabella 5, il numero iniziale di particelle di microplastica è stato impostato pari a $9.6 \text{ [microplastiche/m}^3\text{]}$, secondo quanto indicato dallo studio di Everaert et al. (2018) e in linea coi valori descritti da Jambeck et al. (2015). Le particelle di MP vengono considerate come sfere con un raggio di $125 \text{ }\mu\text{m}$. Questo raggio è rappresentativo, sempre secondo quanto indicato da Everaert et al. (2018), del 75% delle microplastiche ritrovate in mare. Con una densità pari a 0.875 [kg/litro] , il numero di particelle considerate rappresenta una massa iniziale $P(0)$ pari a $68 \text{ [}\mu\text{g]}$.

Jambeck et al. (2015) nel loro studio indicano un ingresso di plastica in oceano variabile da 4.8 a 12.7 milioni di tonnellate di plastica calcolato per l'anno 2010. Andrady et al. (2011) invece determinano come il 62% circa della plastica ritrovata in mare sia rappresentata da PE e PP, mentre Everaert et al. (2018) calcolano un volume di oceano considerabile come zona in cui si trovano tali polimeri galleggianti pari a $1.81 \times 10^{15} \text{ [m}^3\text{]}$. Sulla base di queste informazioni, considerando il valore massimo di 12.7 milioni di tonnellate all'anno fornito da Jambeck et al. (2015) e assumendo una frazione di PE pari al 60% (supponiamo che il PP si comporti in maniera simile al PE – verosimile dal momento che pure il PP per quanto detto nel Paragrafo 4.2 ha un'ottima capacità di accumulare HOC), viene calcolato un ingresso annuale medio di plastica Φ_{PE} al nostro volume di controllo pari a $0.6 \times 12.7 \times 10^9 / (365 \times 1.81 \times 10^{15}) = 1.1534 \times 10^{-8} \text{ [kg/giorno]}$. Il report di Plastic Europe (2016) indica inoltre un aumento del 4.5% annuo nella produzione di plastica a livello globale. Nell'ipotesi che questo incremento si rifletta sulla quantità di MP ritrovata in mare, si può modificare l'equazione che regola la dinamica della massa di plastica presente nel volume di controllo che diventa $\frac{dP(t)}{dt} = \Phi_{PE}(1 + 0.045t/365) - \delta_{sink}P(t)$, la soluzione di tale equazione, ottenuta integrando numericamente tramite il software Matlab, è mostrata in Figura 25. Per quanto riguarda δ_{sink} , il tasso di affondamento delle microplastiche dal volume d'acqua al sedimento, si è scelto di utilizzare il valore minimo indicato da Everaert et al., pari allo 0.65% annuo, così da

considerare lo scenario in cui si accumuli la maggior quantità di MP possibile all'interno del volume di controllo.

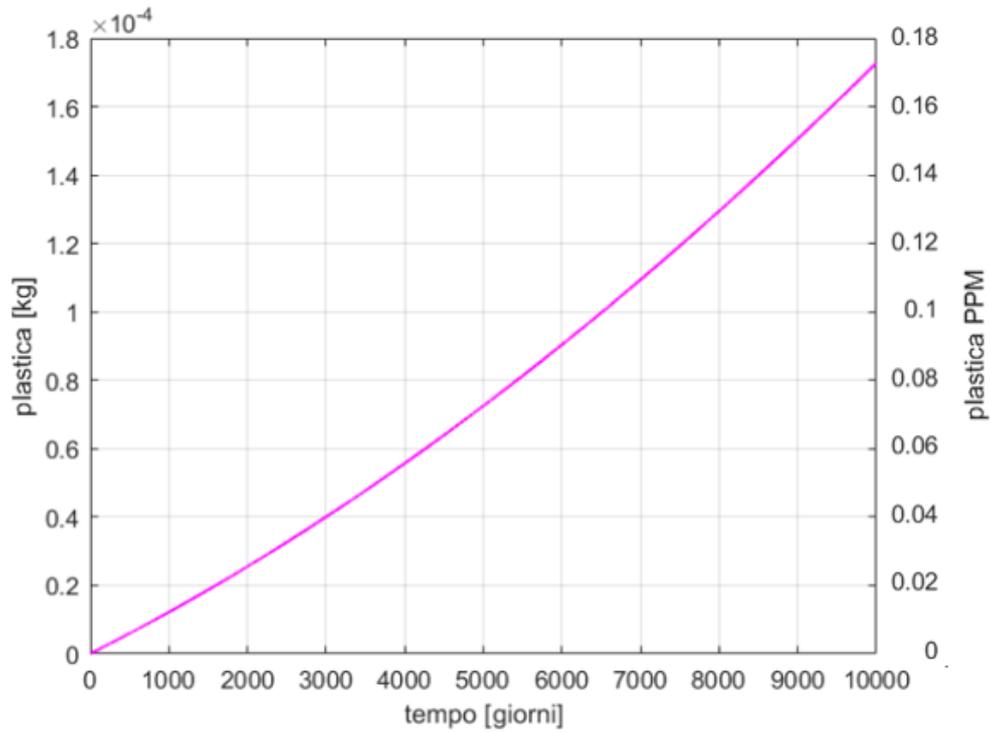


Figura 25: Variazione della quantità di plastica presente all'interno del volume di controllo, espressa in kg e PPM (in massa)

Di seguito vengono mostrati gli andamenti per due diversi Casi: nel primo (Caso A) si considera un ingresso di plastica priva di fenantrene in un volume d'acqua contaminato, con una concentrazione pari a $6.1 [\mu g/litro]$, come indicata da Teuten et al. (2007). Nel secondo Caso (Caso B) viene invece considerata la situazione opposta, cioè in cui plastica contaminata da una concentrazione $C_{PE,in}$ pari a $10^4 [\mu g/kg]$, in linea con i range di valori ritrovati sulle plastiche in mare da Hirai et al. (2011), entra in un volume di controllo inizialmente pulito. Le figure in seguito rappresentano gli andamenti nel tempo delle concentrazioni e delle masse nel comparto della microplastica, dell'acqua e del sedimento: in particolare, le Figure 26, 27, 30 fanno riferimento al Caso A, mentre le Figure 28, 29, 31 al Caso B.

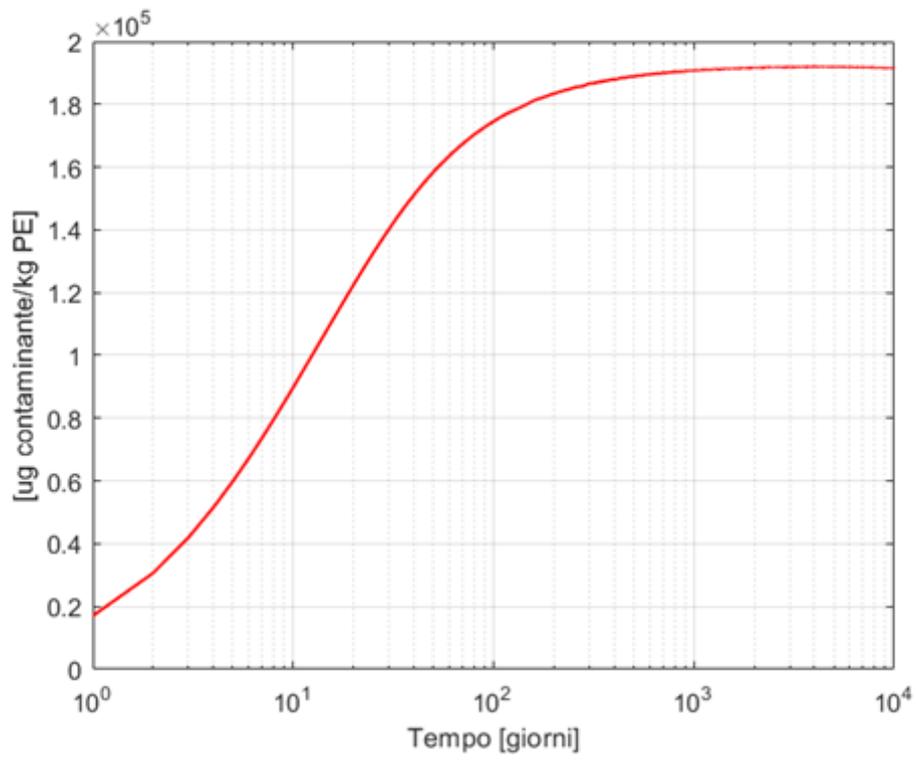


Figura 26: Concentrazione di contaminante sulle microplastiche (Caso A)

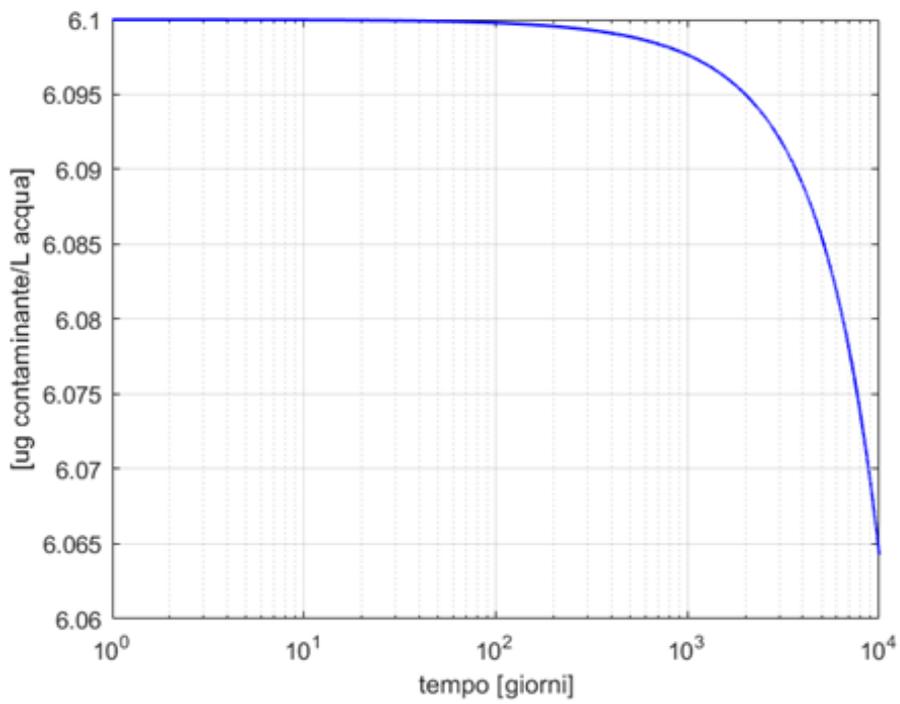


Figura 27: Concentrazione di contaminante nella fase liquida (Caso A)

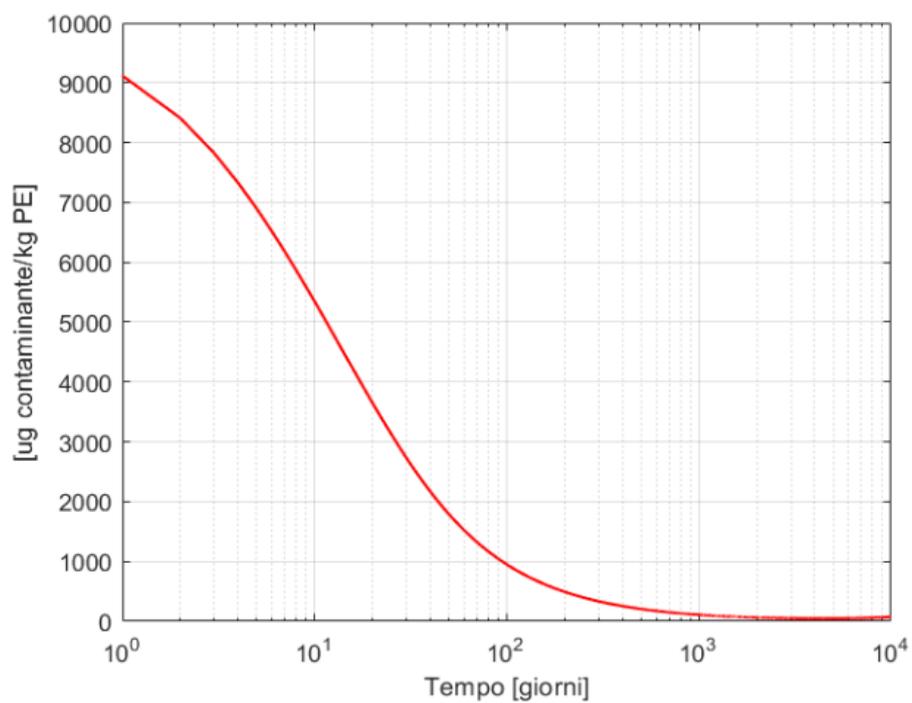


Figura 28: Concentrazione di contaminante sulle microplastiche (Caso B)

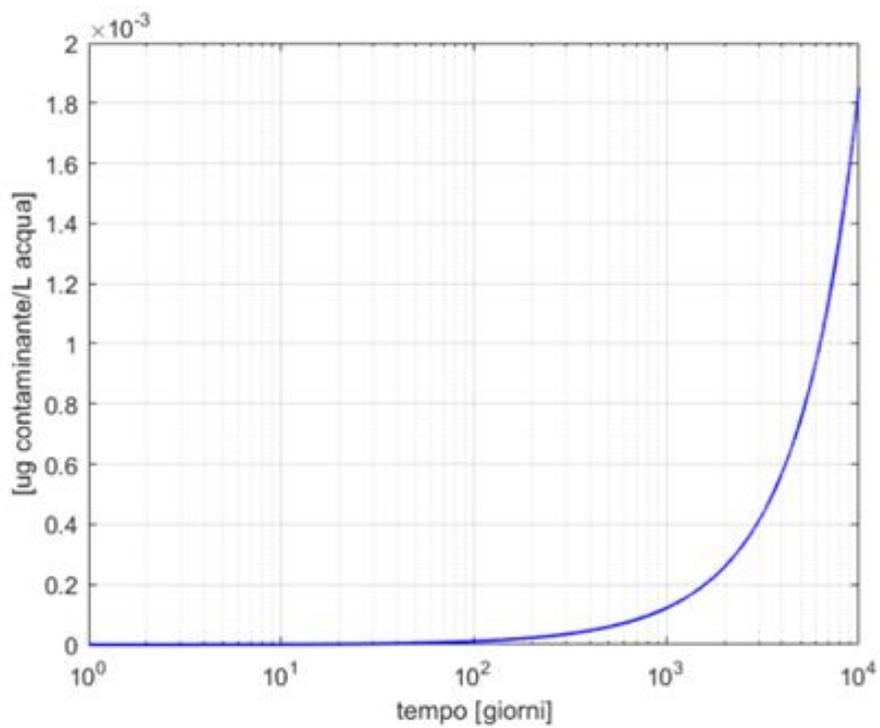


Figura 29: Concentrazione di contaminante nella fase liquida (Caso B)

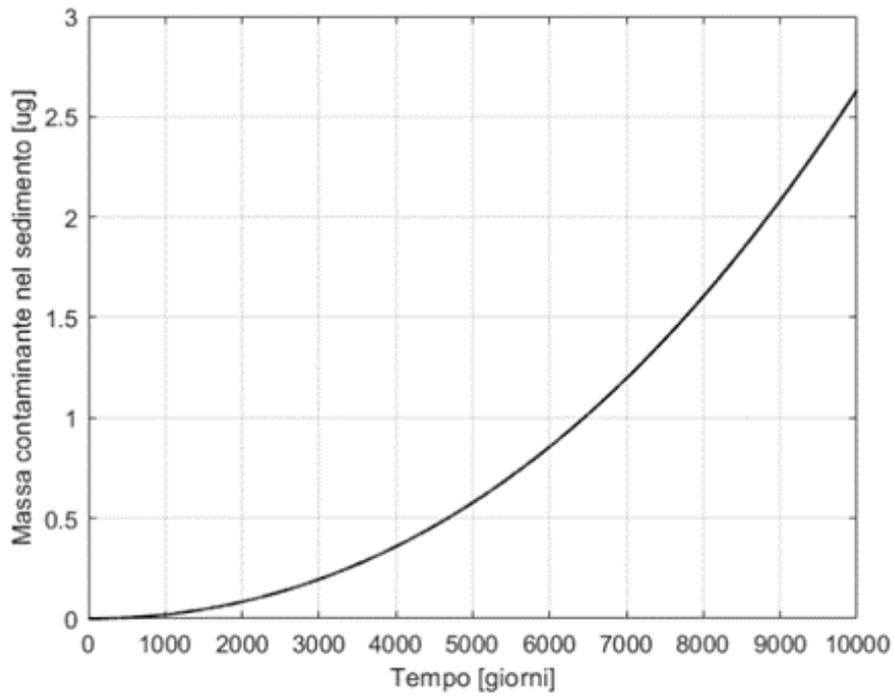


Figura 30: Massa di contaminante all'interno del sedimento (Caso A)

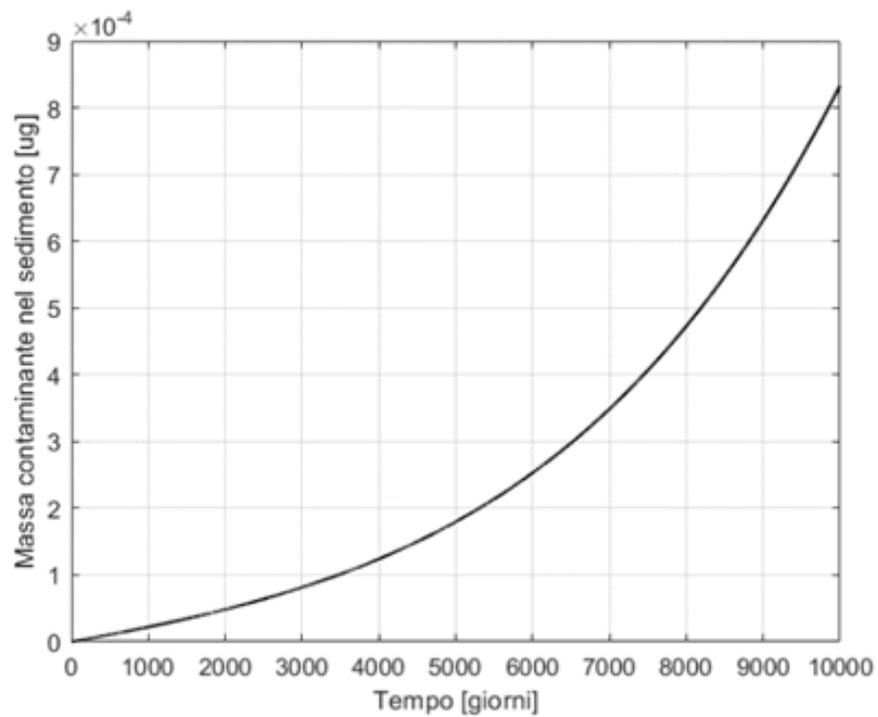


Figura 31: Massa di contaminante all'interno del sedimento (Caso B)

Nella Figura 26, che fa riferimento al Caso A, si osserva un importante aumento della concentrazione sulla fase polimerica, che raggiunge un valore di circa 10^5 [$\mu g/kg$]

dopo appena 10 giorni di simulazione, per raggiungere un valore quasi doppio dopo 100 giorni. Molto meno marcata è invece la variazione di concentrazione nella fase liquida (Figura 27), che solo dopo un periodo di quasi 28 anni passa da una concentrazione di $6.1 [\mu g/litro]$ ad una di circa $6.065 [\mu g/litro]$. Questo è un risultato atteso dal momento che la plastica nel sistema è scarsa se comparata al volume d'acqua, come si può notare nella Figura 25. Analogamente, anche nel Caso B la variazione della concentrazione di fenantrene in acqua risulta essere dell'ordine di $10^{-3} [\mu g/litro]$, come si può osservare in Figura 29. Questo incremento apparentemente lieve corrisponde però a un importante rilascio di contaminante dalle microplastiche in PE, che passano dalla concentrazione iniziale $C_{PE,in}$ pari a $10^4 [\mu g/kg]$ ai circa $10^3 [\mu g/kg]$ dopo 100 giorni (Figura 28). Come è normale aspettarsi per via dell'affondamento e accumulo delle microplastiche sul fondale marino, rappresentato in Figura 32, e del fenantrene associato, in entrambi i Casi analizzati si osserva un aumento di massa di contaminante all'interno del sedimento (Figure 30 e 31).

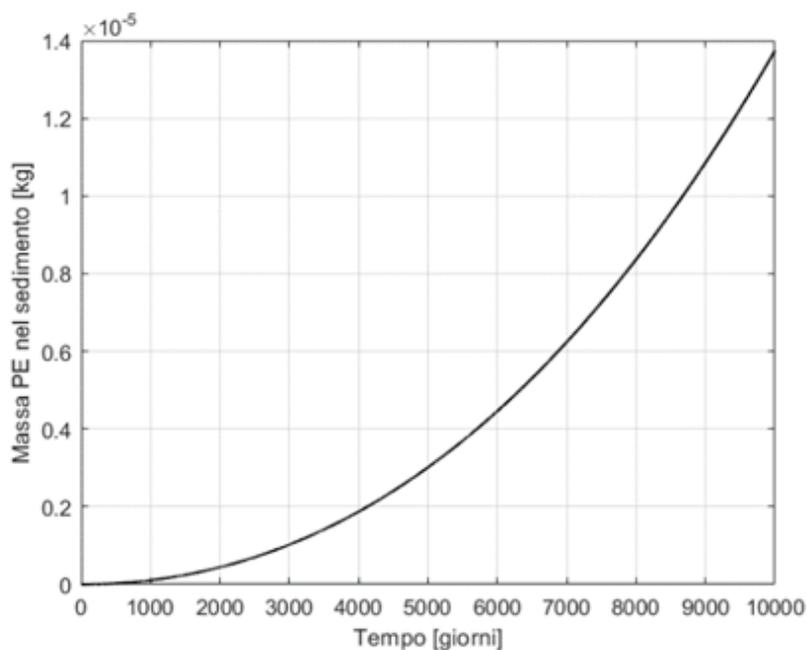


Figura 32: Massa di PE nel sedimento (Caso A e B). Per entrambi i casi analizzati, le curve coincidono poiché i tassi di ingresso e di affondamento della MP ipotizzati sono gli stessi per i due scenari

5.2.1.3 Impianto di trattamento delle acque reflue

Se in oceano aperto si ritrovano concentrazioni relativamente basse di microplastica, situazioni particolarmente critiche si hanno invece in corrispondenza delle foci fluviali e degli scarichi di acqua trattata dagli impianti di trattamento delle acque reflue (come ad esempio nel caso discusso nel Capitolo 1 riguardo allo studio di Magni et al., 2019). In questo paragrafo viene preso in considerazione il rilascio di microplastiche con le acque trattate da un depuratore, facendo riferimento ai parametri ricavati dallo studio di Magni et al. (2018). Il rilascio potenziale giornaliero da un impianto che tratta 400 milioni di litri di acque reflue al giorno viene quantificato in circa 160 milioni di microplastiche (corrispondenti a circa 30,9 kg di plastica al giorno). Gli autori dello studio stimano che la larghezza delle particelle rilasciate vari da 0.5 a 1 *mm*: ai fini della parametrizzazione del modello, viene selezionato un diametro intermedio pari a 750 μm . Viene inoltre riportato che il 10% delle microplastiche rilasciate è PE (la frazione maggiore di plastica è rappresentata dalle microfibre sintetiche). Queste informazioni indicano che la massa di PE attesa nel flusso trattato dall'impianto sia pari a $0.1 \times 30.9 / (400 \times 10^6)$ [*kg / (litro x giorno)*] che normalizzata rispetto al volume di controllo di 1000 litri, fornisce un Φ_{PE} pari a 7.725 [$\mu g / giorno$]. Al fine di rendere questo scenario più conservativo, il tasso di affondamento δ_{sink} viene fissato pari al 0.05 [*1/giorno*], cioè il valore massimo indicato nello studio di Everaert et al. (2018). Inoltre, la stagionalità può influenzare la quantità di plastica in uscita da un impianto trattamento di acque reflue, come indicato da Magni et al. (2018): per tenere conto di ciò, viene impostato un flusso entrante di MP di tipo sinusoidale con periodo annuale. L'equazione, che regola la dinamica della plastica assume dunque la seguente forma: $\frac{dP(t)}{dt} = \Phi_{PE}(1 + \sin(2\pi t/365)) - \delta_{sink}P(t)$. Una soluzione numerica di questa equazione differenziale è mostrata in Figura 33.

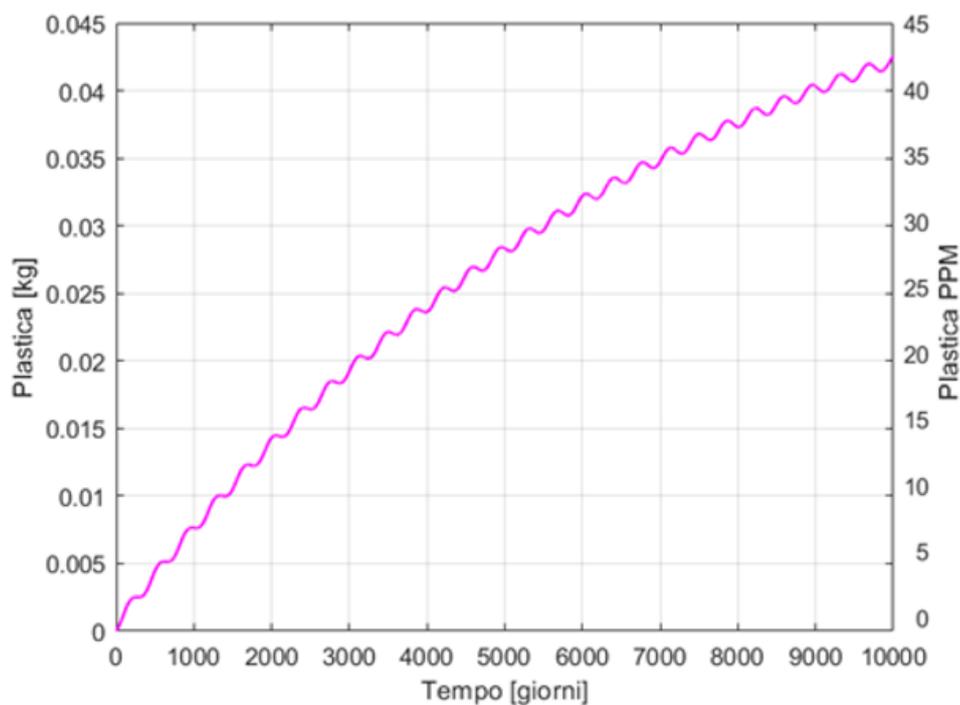


Figura 33: Plastica presente nel volume di controllo espressa in kg e PPM (in massa). Scenario di scarico da un impianto di trattamento acque reflue

Il livello iniziale di contaminazione da fenantrene nell'acqua viene fissato pari a $6.1 \mu\text{g/litro}$ mentre la plastica che entra nel sistema viene considerata come priva di inquinante (concentrazioni analoghe a quelle del Caso A). Di seguito, nelle Figure 34, 35, 36, 37 vengono rappresentati gli andamenti delle masse e delle concentrazioni per i diversi comparti considerati come per il caso degli scenari di oceano aperto presentati in precedenza.

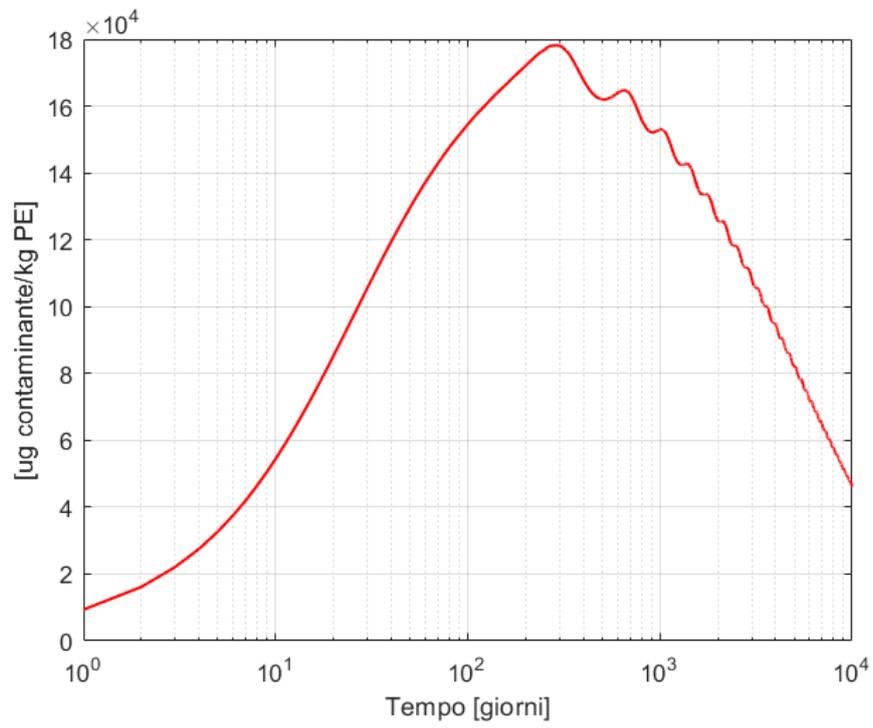


Figura 34: Concentrazione di contaminante sul polietilene nello scenario di scarico da un impianto di trattamento acque reflue

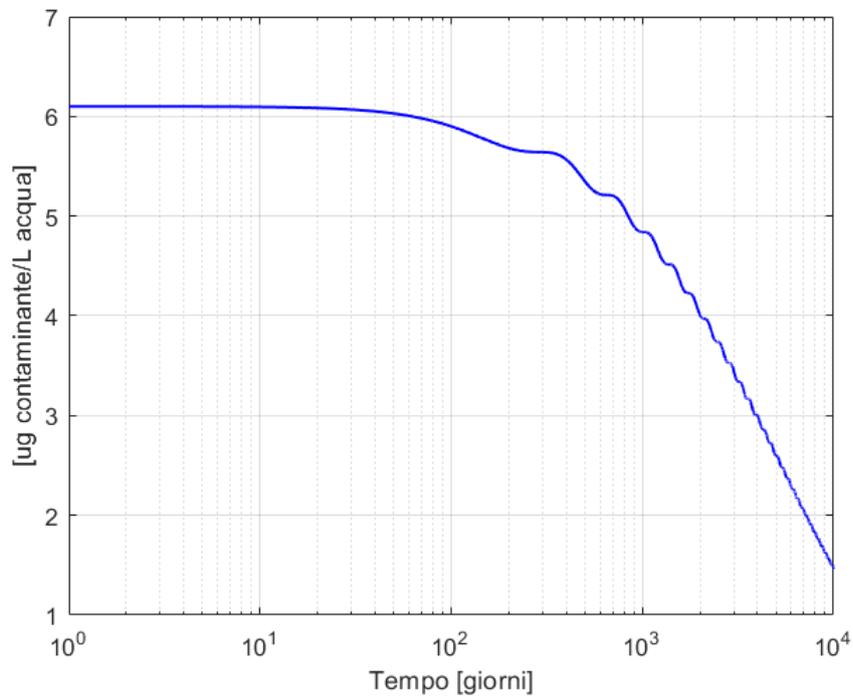


Figura 35: Concentrazione di contaminante nella fase acquosa nello scenario di scarico da un impianto di trattamento acque reflue

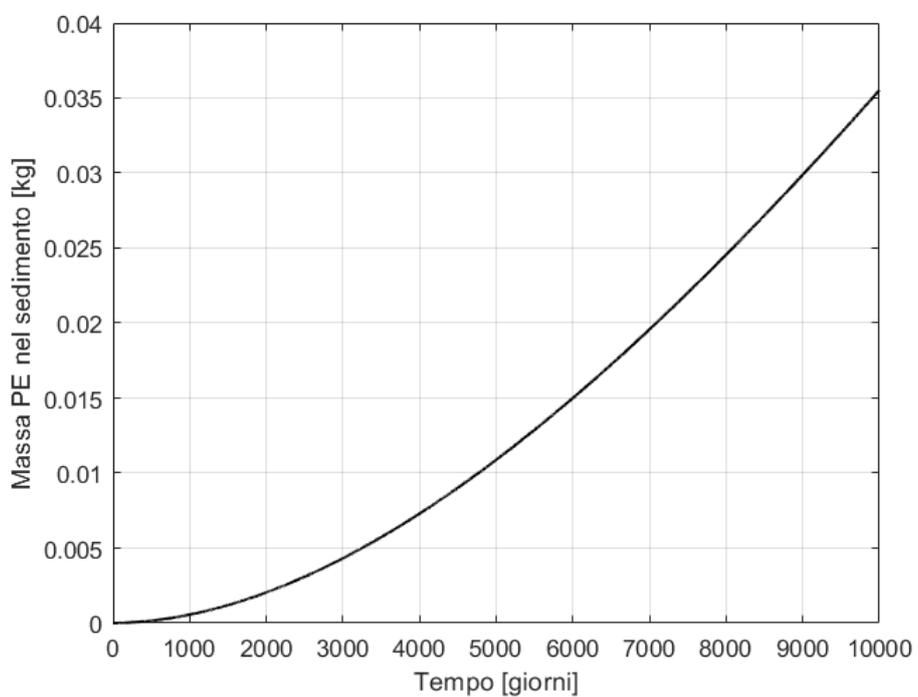


Figura 36: Massa di PE nel sedimento nello scenario di scarico da un impianto di trattamento acque reflue

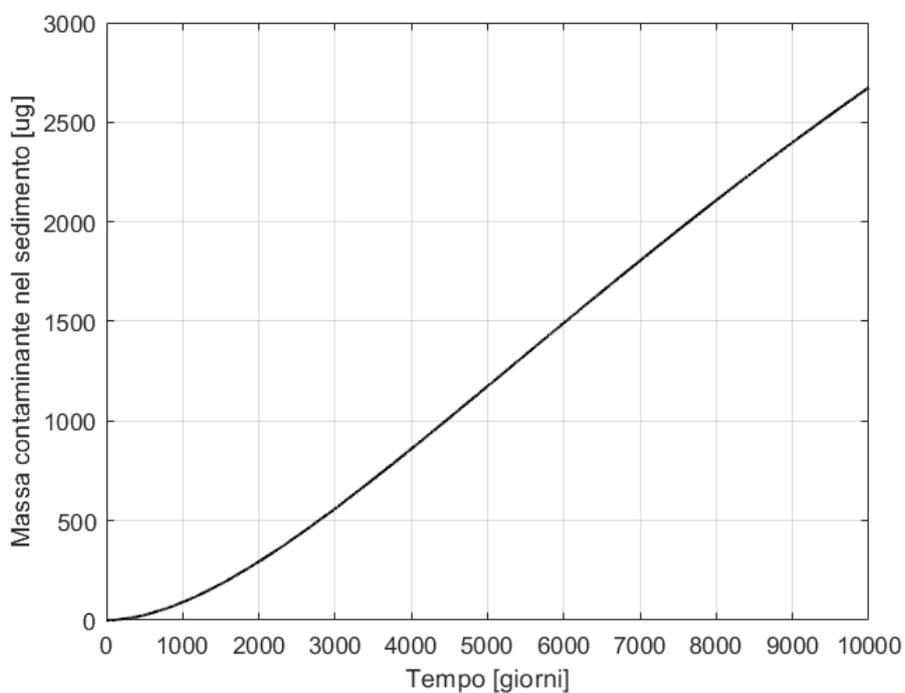


Figura 37: Massa di contaminante nel sedimento nello scenario di scarico da un impianto di trattamento acque reflue

In questo caso si osservano andamenti più marcati rispetto agli scenari oceanici, come conseguenza del fatto che vengano considerati volumi di plastica che sono di

circa due ordini di grandezza maggiori. Si nota per questo una variazione di concentrazione in acqua che decresce in maniera importante (Figura 35) a fronte di una concentrazione sulla plastica che dopo circa un anno ha raggiunto l'equilibrio di ripartizione con la fase liquida circostante e comincia a decrescere (Figura 34). Si osserva quindi un effetto di dilavamento causato dalla sedimentazione delle particelle di plastica, che trascinano il contaminante adsorbito verso il sedimento. Quest'ultimo compartimento vede infatti un importante aumento della massa di plastica e di contaminante al suo interno (Figure 36 e 37).

Nel caso dello scenario relativo all'impianto di trattamento di acque reflue si ha il raggiungimento dell'equilibrio di ripartizione del fenantrene tra plastica e acqua (punto di massimo della curva in Figura 34). Questo influisce poi notevolmente sulla concentrazione di contaminante presente in ciascuno dei compartimenti considerati. Negli scenari di oceano aperto invece, a causa della quantità di plastica decisamente inferiore, non notiamo l'effetto di dilavamento. A livello generale, negli scenari in cui plastica priva di contaminante entra in un volume d'acqua inquinato si creano dei gradienti che portano i frammenti di PE ad accumulare importanti quantità di contaminante, raggiungendo in tempi relativamente rapidi concentrazioni dell'ordine di $10^4 - 10^5$ [$\mu g/kg$], in linea con i livelli di accumulo indicati da Mato et al. (2001) e dei valori riportati da Hirai et al. (2001).

La rapidità di accumulo di fenantrene sulla plastica da acqua contaminata e, viceversa l'importante rilascio che si verifica quando una particella contaminata entra in un sistema pulito, sono di particolare interesse qualora nel sistema considerato vi siano degli organismi viventi, esposti non solo alla microplastica ma anche al contaminante da essa trasportato, come viene trattato nel paragrafo seguente.

5.2.2 Scenario biotico – Bioaccumulo in *Gadus morhua*

In questo paragrafo, viene simulato l'accumulo di fenantrene all'interno di un organismo basandosi sulle equazioni del modello descritto nel Paragrafo 4.6.

L'obiettivo è quello di replicare lo scenario considerato da Koelmans et al. (2014), che analizza il rilascio di nonilfenolo (NP; un additivo della plastica) all'interno dei lipidi del merluzzo nordico *G.morhua* come conseguenza dell'ingestione di microplastica. Nello studio citato, gli autori affermano che il contributo dato dall'ingestione di microplastica sia trascurabile rispetto alle altre vie di esposizione presenti nell'ambiente acquatico (i.e. carbone organico, acqua circostante, sedimento marino). Tuttavia, essi arrivano a questa conclusione considerando una situazione di ripartizione all'equilibrio tra la concentrazione di contaminante sulla microplastica e nell'ambiente circostante. Per considerare il solo bioaccumulo dovuto alle microplastiche, Koelmans et al. assumono una concentrazione in acqua costante e pari a zero, in particolare tralasciando il rilascio di contaminante da parte dei frammenti plastici. Tuttavia, come verificato nell'analisi dei precedenti scenari, tale rilascio può contribuire in maniera sostanziale alle dinamiche di scambio e al conseguente assorbimento di inquinante da parte di *G.morhua* per via dermica. L'obiettivo dello scenario analizzato in questo capitolo è quello di verificare il ruolo della microplastica come vettore dei contaminanti organici all'interno degli organismi acquatici, e questo passa anche dal comprendere quanto il non considerare gli aspetti di natura dinamica del processo influenzi l'accumulo di contaminante all'interno dei lipidi di un organismo test, come *G.morhua*.

In questo scenario, si considera una situazione simile a quella di oceano aperto (Paragrafo 5.2.1.2) in cui microplastica contaminata entra in un volume di controllo d'acqua di 1000 L inizialmente privo di contaminante ($C_w(0) = 0$) in cui si trova *G. morhua*. L'input di plastica viene posto pari a quello degli scenari oceanici (Caso A e Caso B) ma senza considerare l'incremento del 4.5% annuo. $C_{PE,in}$ è fissata pari a 1000 [$\mu g/kg$], corrispondente al valore utilizzato da Koelmans et al. (2014) per il NP e comunque in linea con i valori indicati da Hirai et al. (2011). Seppur il composto qui considerato (fenantrene) sia diverso da quello considerato da Koelmans et. al (2014), i valori di $\log K_{PEW}$ dei due inquinanti sono molto simili tra loro (4.5 per il fenantrene, 4.48 per NP), e questo consente di ipotizzare che la loro affinità per il PE sia simile. I

valori dei parametri delle Equazioni 14, 15, 16 e 17 selezionati per questo scenario sono mostrati in Tabella 2.

Parametro	Significato	Valore	Unità di misura	Fonte
e	Efficienza di trattenimento della plastica nel biota	0	—	Koelmans et al., 2014
p	Predazione di plastica da parte del biota	0.043 e-03	$[1 / (\text{giorno} \times g \text{ biota})]$	Koelmans et al., 2014
k_{derm}	Assorbimento dermico	0.02 e-03	$[1 / (\text{giorno} \times g \text{ biota})]$	Hendriks et al., 2001
δ_{derm}	Espulsione dermica	0.2	$[1/\text{giorno}]$	Hendriks et al., 2001
χ	Frazione inquinante trasferito dalla MP al biota per ingestione	0.4	—	Koelmans et al., 2019
ε	Frazione inquinante espulso dal biota direttamente in acqua	0	—	
B	Biota in acqua	3312	—	Greenstre et, 1995
I_B	Massa dell'inquinante nel biota	0	—	

Tabella 6: Parametri adottati per simulare lo scenario di scambio tra MP, acqua e *G. morhua*

Dal momento che Koelmans et al. (2014) considerano che la microplastica ingerita venga espulsa completamente in seguito alla digestione, poniamo il parametro di efficienza di trattenimento della plastica nel biota (e) pari a 0. Gli autori dello studio confrontato indicano un tasso di ingestione pari a $2.94 \times 10^{-9} [g PE / (\text{giorno} \times g \text{ biota})]$. Questo, rispetto alla quantità di plastica che è inizialmente presente nel nostro sistema (68 $[\mu g]$) come negli scenari di oceano aperto) corrisponde a un tasso di ingestione pari a $0.043 \times 10^{-3} [1 / (\text{giorno} \times g \text{ biota})]$ che, viene dunque scelto come valore di p . Nello studio di Hendriks et al. (2001) viene definito un tasso di assorbimento dermico pari a $0.02 [litri / (\text{giorno} \times g \text{ biota})]$, che normalizzato rispetto al volume di controllo fornisce un k_{derm} di $0.02 \times 10^{-3} [1 / (\text{giorno} \times g \text{ biota})]$. Lo studio considerato indica inoltre un tasso complessivo di

espulsione di contaminante (che considera pure quella per via dermica) pari a 0.2 $[g/(giorno \times g \text{ biota})]$ che viene utilizzato per quantificare δ_{derm} . Osservando che gli autori dello studio ritengono trascurabile il trattenimento di parte della microplastica nell'organismo e ipotizzando che il tasso di espulsione del contaminante direttamente in acqua comprenda sia la via dermica che altre (il valore definito per δ_{derm} viene descritto dallo studio confrontato come la perdita complessiva per eliminazione ed egestione), sembra lecito porre la frazione di inquinante espulsa dal biota con la MP $(1 - \varepsilon)$ pari a 1. Questa assunzione implica che δ_{derm} includa tutta la frazione di contaminante rilasciata direttamente in acqua (sia per via dermica che per egestione). La porzione di inquinante trasferita dalla MP al biota per via dell'ingestione (χ) viene posta pari a 0.4 secondo quanto indicato da uno studio recente di Koelmans et al. (2019): nel tempo di residenza medio per la plastica nel merluzzo nordico è stato osservato il rilascio di circa il 40% del contaminante presente su di essa.

Utilizzando i parametri sopra descritti, viene simulata l'esposizione a microplastica inquinata e acqua pulita per un singolo esemplare di *G.morhua*, che secondo quanto indicato da Greenstreet (1995) pesa mediamente 3312 grammi ed è costituito da una frazione di lipidi pari a 0.0084 in peso. Nelle Figure 38 e 39 viene rappresentata la concentrazione di contaminante che si accumula nei lipidi dell'organismo in due casi diversi: quando viene considerato l'assorbimento dermico (linea tratteggiata) e quando questo viene trascurato per simulare la situazione descritta da Koelmans et al. (2014), in cui la concentrazione di contaminante in acqua e quindi il relativo contributo al bioaccumulo per via dermica sono pari a zero.

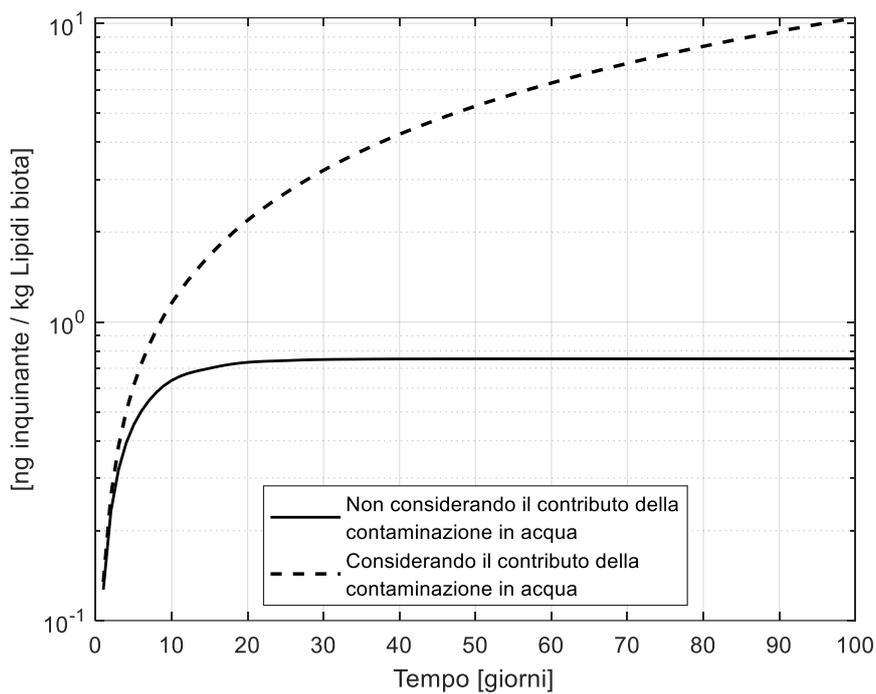


Figura 38: Accumulo di contaminanti nei lipidi di *G.morhua*: linea continua: caso in cui non venga considerato l'accumulo per via dermica. Linea tratteggiata: caso in cui viene considerato il contributo dell'accumulo per via dermica

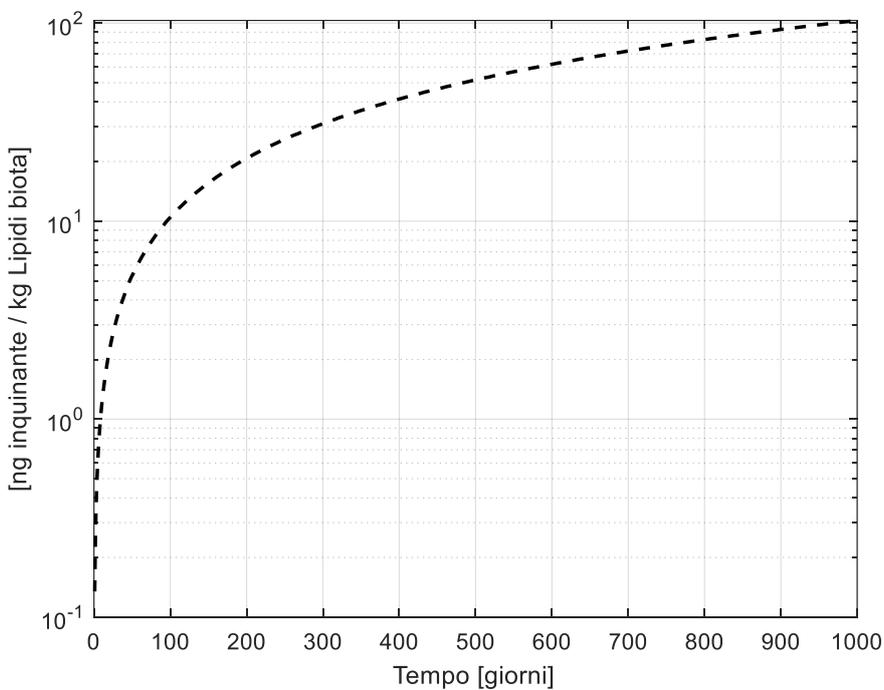


Figura 39: Accumulo di contaminanti quando viene considerato pure il contributo dovuto all'adsorbimento dermico. Si noti il lungo periodo analizzato dato dalla scala temporale maggiore rispetto a quella in Figura 38

Come si nota dalla Figura 38, se non si considera il contributo della contaminazione dell'acqua (linea continua) si otterrebbero valori simili a quelli riportati da Koelmans et al. (2014); che indicano come dopo 15 giorni la concentrazione di NP arrivi a 1.7 [*ng/kg lipidi*]. In questo caso, trascorsi circa 30 giorni, con il modello descritto nel Paragrafo 4.6 si raggiunge una concentrazione pari a 0.75 [*ng/kg lipidi*]. Se si considerasse però anche il contributo dovuto al contaminante presente in acqua come conseguenza del rilascio da parte delle particelle di MP presenti nel sistema si otterrebbero concentrazioni che nel lungo periodo (1000 giorni; Figura 39) arriverebbero a superare di 2 ordini di grandezza quelle ritrovate nel caso in cui questo contributo non venisse considerato.

Questo confronto suggerisce che trascurare possibili dinamiche dovute ai gradienti di concentrazione che si vengono a creare negli ambienti marini (ad esempio per via del trasporto della microplastica, operato dalle correnti marine, da aree più contaminate ad aree meno contaminate e viceversa) potrebbe portare a sottostimare il contributo delle microplastiche come vettori di contaminanti e il relativo ruolo nel bioaccumulo di inquinanti organici all'interno dei tessuti degli organismi marini.

Capitolo 6: Conclusioni

Tramite l'analisi della letteratura si è evidenziato come esista una grande diversità di composti chimici associati alle microplastiche ritrovate in mare. Tra questi, una particolare attenzione è stata data ai composti idrofobici organici (HOC), dal momento che molto spesso presentano caratteristiche di persistenza, tossicità e di bioaccumulo (PBT) negli organismi che vi entrano in contatto. Tramite un'analisi comparativa tra diversi studi di letteratura, si è visto come i composti di diverse famiglie di HOC (PAH, PCB, PBDE) si accumulino sui frammenti plastici con concentrazioni che aumentano all'aumentare del loro livello di idrofobicità, con ordini di grandezza che superano dalle 2 alle 8 volte le concentrazioni che possono essere ritrovate nell'acqua circostante. Il rischio che questa capacità di accumulo implica negli ambienti acquatici, seppur venga indicata da diversi studi come trascurabile rispetto ad altre vie di esposizione (i.e. acqua e sedimenti marini), assume particolare rilevanza quando vengono considerate situazioni di tipo dinamico che potrebbero favorire un grande rilascio di sostanze da parte delle microplastiche. La letteratura esistente mostra che queste situazioni possono occorrere realmente in natura, per esempio nel caso dei fenomeni di trasporto negli oceani, che fanno sì che sia possibile ritrovare in regioni remote frammenti con alti livelli di inquinanti adsorbiti. Sulla base di questo, la quantificazione delle cinetiche ha portato a definire dei tempi di trasferimento dei contaminanti dalle microplastiche all'acqua circostante dell'ordine di poche ore fino a secoli, in base alle tipologie di inquinante considerate. Tali tempistiche consentono anche di sottolineare come il considerare esclusivamente condizioni all'equilibrio di ripartizione possa essere limitativo nell'analisi del fenomeno in oggetto. Pertanto, è stato implementato un modello di trasferimento di contaminanti tra microplastiche e l'ambiente circostante che tenesse conto delle dinamiche evidenziate. Gli scenari realistici in cui sono stati simulati l'ingresso e l'interazione tra microplastiche e un volume d'acqua hanno mostrato come il crearsi di gradienti di concentrazione possa, almeno in linea teorica, implicare importanti trasferimenti di inquinanti tra le diverse fasi.

L'evidenza della grande capacità di accumulo di contaminanti idrofobi da parte delle microplastiche e l'importanza che le caratteristiche dinamiche hanno nel fenomeno di scambio degli inquinanti, assieme con le evidenze di un rapido rilascio di contaminanti all'interno dei fluidi intestinali del biota, ci hanno portato a concludere come il rischio per gli ecosistemi dovuto alla contemporanea presenza di plastica e inquinanti in ambiente marino potrebbe essere sottovalutato se analizzato esclusivamente con approcci modellistici che ipotizzino che il sistema si trovi all'equilibrio. Tramite il modello di bioaccumulo di fenantrene nei lipidi di *G. morhua* è stato infatti evidenziato come non considerare l'aspetto di natura dinamica del trasferimento di inquinante tra le microplastiche e l'acqua potrebbe portare a sottostimare la concentrazione di inquinante che è accumulabile all'interno dei lipidi dell'organismo.

Bibliografia

- Adams, R., Lohmann, R., Fernandez, O., Macfarlane, J. K., Gschwend, P.M. (2007). Polyethylene devices: passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in aquatic environments. *Environmental Science Technology*, 41:1317–23.
- Andrady, A. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 1596–1605.
- Antunes, J. C., Frias, J. G. L., Micaelo, A. C., & Sobral, P. (2013). Resin pellets from beaches of the Portuguese coast and adsorbed persistent organic pollutants. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 130: 62–69.
- Ashton, K., Holmes, L., & Turner, A. (2010). Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 60: 2050–2055.
- Bakir, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C. (2014). Transport of persistent organic pollutants by microplastics in estuarine conditions. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 140: 14–21.
- Bakir, A., O'Connor, I. A., Rowland, S. J., Hendriks, A. J., Thompson, R. C. (2016). Relative importance of microplastics as a pathway for the transfer of hydrophobic organic chemicals to marine life. *Environmental Pollution*, 219: 56–65.
- Bao, L. J., You, J., Zeng, E. Y. (2011). Sorption of PBDE in low-density polyethylene film: implications for bioavailability of bde-209. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30 (8): 1731–1738.
- Barnes, D. K., Galgani, F., Thompson, R. C., Barlaz, M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 364(1526): 1985–1998.

- Bauer, M. J., Herrmann, R. (1997). Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes. *Science of the Total Environment*, 208: 49–57.
- Beckingham, B., Ghosh, U. (2017). Differential bioavailability of polychlorinated biphenyls associated with environmental particles: microplastic in comparison to wood, coal and biochar. *Environmental Pollution*, 220: 150–158.
- Besseling, E., Wegner, A., Foekema, E., Van Den Heuvel-Greve, M., Koelmans, A. A. (2013). Effects of microplastic on fitness and PCB bioaccumulation by the lugworm *Arenicola marina* (L.). *Environmental Science and Technology*, 47: 593–600.
- Booij, K., Hofmans, H. E., Fischer, C. V., Weerlee, E. M. V. (2003). Temperature-dependent uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density polyethylene membranes. *Environmental Science and Technology*; 37:361–6.
- Browne, M. A., Crump, P., Niven, S. J., Teuten, E. L., Tonkin, A., Galloway, T., et al. (2011). Accumulations of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks. *Environmental Science and Technology*, 45: 9175–9179.
- Browne, M. A., Niven, S. J., Galloway, T. S., Rowland, S. J., Thompson, R. C. (2013). Microplastic moves pollutants and additives to worms, reducing functions linked to health and biodiversity. *Current Biology*, 23: 2388–2392
- Callister, W.D., (2001). *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An interactive e. text*. John Wiley & Sons.
- Carpenter, E., Smith, K. (1972), Plastics on the Sargasso sea surface. *Science*, 175: 1240-41.
- Chen, Q., Reisser, J., Cunsolo, S., Kwadijk, C. (2018). Pollutants in plastics within the North Pacific Subtropical Gyre. *Environmental Science and Technology*, 53: 446-456.
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C. & Galloway, T. S. (2011). Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 62: 2588–2597.
- Cornelissen, G., Pettersen, A., Broman, D., Mayer, P., Breedveld, G. D. (2008). Field testing of equilibrium passive samplers to determine freely dissolved native polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27 (3): 499–508.
- Crain, D. A., Eriksen, M., Iguchi, T., Jobling, S., Laufer, H., LeBlanc, G. A., et al. (2007). An ecological assessment of bisphenol-A: Evidence from comparative biology. *Reproductive Toxicology*, 24(2): 225–239.
- Derraik, J. G. B. (2002). The pollution of the marine environment by plastic debris: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 842-852.
- Desforges, J. P. W., Galbraith, M., Dangerfield, N., Ross, P. S. (2014). Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 79(1): 94–99.
- Devriese, L. I., De Witte, B., Vethaak, A. D., Hostens, K., Leslie, H. A. (2017). Bioaccumulation of PCBs from microplastics in Norway lobster (*Nephrops norvegicus*): an experimental study. *Chemosphere*, 186: 10–16.
- Elzerman, W. A., Coates T. J., (1987). Hydrophobic organic compounds on sediments: equilibria and kinetics of sorption, sources and fates of aquatic pollutants. *Advances in Chemistry*, 216(10): 263-317.

- Endo S, T. R., Okuda, K., Takada, H., Chiba, K., Kanehiro, H., Ogi, H., Yamashita, R., (2016). Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences. *Marine Pollution Bulletin*, 50:1103–1114.
- Endo, S., Yuyama, M., Takada, H. (2013). Desorption kinetics of hydrophobic organic contaminants from marine plastic pellets. *Marine Pollution Bulletin*, 74: 125–131.
- Endo, S., Koelmans, A.A., (2016). Sorption of hydrophobic organic compounds to plastics in the marine environment: Equilibrium. *The Handbook of Environmental Chemistry*, 78: 185-204.
- Engler, R. E. (2012). The complex interaction between marine debris and toxic chemicals in the ocean. *Environmental Science and Technology*, 46: 12302–12315.
- Eriksen, M., Lebreton, L. C. M., Carson, H. S., Thiel, M., Moore, C. J., Borerro, J. C., Galgani, F., Ryan, P. G., Reisser, J. (2014). Plastic pollution in the world's oceans: More than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea. *PLoS One* 9: e111913.
- European Commission (2014). Priority substances and certain other pollutants according to Annex II of directive 2008/105/EC. Disponible online http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/priority_substances.htm.
- Everaert, G., van Cauwenberghe, L., De Rijcke, M., Koelmans, A.A., Mees, J., Vandegehuchte, M., Janssen, C. R., (2018). Risk assesment of microplastics in the ocean: Modelling approach and first conclusions. *Environmental Pollution*, 242 B: 1930-1938.
- Fernandez, L. A., Macfarlane, J. K., Tcaciuc, A.P., Gschwend, P.M. (2009). Measurement of freely dissolved PAH concentrations in sediment beds using passive sampling with low-density polyethylene strips. *Environmental Science and Technology*, 43:1430–6.
- Fisner, M., Taniguchi, S., Moreira, F., Bicego, M. C., Turra, A. (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in plastic pellets: Variability in the concentration and composition at different sediment depths in a sandy beach. *Marine Pollution Bulletin*, 70: 219–226.
- Fossi, M.C., Panti, C., Guerranti, C., Coppola, D., Giannetti, M., Marsili, L., Minutoli, R. (2012). Are baleen whales exposed to the threat of microplastics? A case study of the Mediterranean fin whale (*Balaenoptera physalus*). *Marine Pollution Bulletin*, 64:2374–2379
- Fossi, M.C., Coppola, D., Baini, M., Giannetti, M., Guerranti, C., Marsili, L., Panti, C., de Sabata, E., Clo, S. (2014). Large filter feeding marine organisms as indicators of microplastic in the pelagic environment: The case studies of the Mediterranean basking shark (*Cetorhinus maximus*) and fin whale (*Balaenoptera physalus*). *Marine Environmental Research*, 100:17–24
- Fries, E., & Zarfl, C. (2012). Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to low and high density polyethylene (PE). *Environmental Science and Pollution Research*, 19(4): 1296–1304.
- Galgani, F., Leaute, J. P., Moguedet, P., Souplet, A., Verin, Y., Carpentier, A. et al. (2000). Litter on the sea floor along European coasts. *Marine Pollution Bulletin*, 40(6): 516–527.
- Gassell, M., Harwani, S., Park, J.S., Jahn, A. (2013). Detection of nonylphenol and persistent organic pollutants in fish from the North Pacific Central Gyre. *Marine Pollution Bulletin*, 73:231–242.
- Gaylor, M. O., Harvey, E., & Hale, R. C. (2012). House crickets can accumulate polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) directly from polyurethane foam common in consumer products. *Chemosphere*, 86(5): 500–505

- Goldstein, M. C., Rosenberg, M. & Cheng, L. (2012). Increased oceanic microplastic debris enhances oviposition in an endemic pelagic insect. *Biology Letters*, 8: 817–820.
- Ghosh, U., Kane, D. S., Burgess, R. M., Jonker, M. T., Reible, D., Gobas, F., Choi, Y., Apitz, S. E., Maruya, K. A., Gala, W. R., Mortimer, M., Beegan, C. (2014). Passive sampling methods for contaminated sediments: Practical guidance for selection, calibration, and implementation. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 10(2)
- Gouin, T., Roche, N., Lohmann, R., Hodges, G. (2011). A thermodynamic approach for assessing the environmental exposure of chemicals absorbed to microplastic. *Environmental Science and Technology*, 45: 1466–1472.
- Grathwohl, P. (1998). *Diffusion in natural porous media*. Kluwer Academic Publishers, Boston
- Greenstreet, S.P.R. (1995). Estimation of the daily consumption of food by fish in the north sea in each quarter of the year. *Scottish Fisheries report*, number 55.
- Guillette, J. L., Masson, G., Gross, T. S., Matter, J. M. (1994). Development abnormalities of the gonad and abnormal sex hormone concentrations in juvenile alligators from contaminated and control lakes in Florida. *Environmental Health Perspective*, 102: 680–688.
- Guo, X., Wang, X., Zhou, X., Kong, X., Tao, S., Xing, B. (2012). Sorption of four hydrophobic organic compounds by three chemically distinct polymers: role of chemical and physical composition. *Environmental Science and Technology* 46: 7252-7259.
- Halden, R. U. (2010). Plastics and health risks. *Annual Review of Public Health*, 31: 179–194.
- Hale, S. E., Martin, T. J., Goss, K. U., Arp, H. P. H., Werner, D. (2010). Partitioning of organochlorine pesticides from water to polyethylene passive samplers. *Environmental Pollution*, 158: 2511–7.
- Hawker, D. W., Connell, D. W. (1988). Octanol water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environmental Science and Technology*, 22: 382–387.
- Hendriks, A.J., Van der Linde, A., Cornelissen, G., Sijm, D. T. H. M. (2001). The power of size: rate constants and equilibrium ratios for accumulation of organic substances related to octanol-water partition ratio and species weight. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20: 1399-1420.
- Hermabessiere, L., Dehaut, A., Paul-Pont, I., Lacroix, C., Jezequel, R., Soudant, P., Duflos, G. (2017). Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review. *Chemosphere* 182: 781-793
- Herzke, D., Anker-Nilssen, T., Nøst, T.H., Geotsch, A., Christensen-Dalsgaard, S., Langset, M., Fangel, K., Koelmans, A.A. (2015). Negligible impact of ingested microplastics on tissue concentrations of persistent organic pollutants in Northern Fulmars off Coastal Norway. *Environmental Science and Technology*, 50(4): 1924-1933.
- Heskett, M., Takada, H., Yamashita, R., Yuyama, M., Ito, M., et al. (2012). Measurement of persistent organic pollutants (POPs) in plastic resin pellets from remote islands: Toward establishment of background concentrations for International Pellet Watch. *Marine Pollution Bulletin*, 64: 445–448.
- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. C., Thiel, M. (2012). Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. *Environmental Science and Technology*, 46: 3060–3075.

- Hirai, H., Takada, H., Ogata, Y., Yamashita, R., Mizukawa, K., Saha, M., Kwan, C., Moore, C., Gray, H., Laursen, D., Zettler, E. R., Farrington, J. W., Reddy, C. M., Peacock, E. E., Ward, M. W. (2011). Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches. *Marine Pollution Bulletin*, 62: 1683–1692.
- Holmes, L. A., Turner, A., Thompson, R. C. (2012). Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environmental Pollution*, 160: 42-48.
- Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., Law, K. L. (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347: 768–771.
- Johnston, E. L., Roberts, D. A. (2009). Contaminants reduce the richness and evenness of marine communities: A review and meta-analysis. *Environmental Pollution*, 157: 1745–1752.
- Karapanagioti, H.K., Klontza, I., (2007). Investigating the properties of plastic resin pellets found in the coastal areas of Lesbos island. *Global Nest Journal*, 9: 71–76.
- Karapanagioti, H. K., Klontza, I. (2008). Testing phenanthrene distribution properties of virgin plastic pellets and plastic eroded pellets found on Lesbos island beaches (Greece). *Marine Environmental Research*, 65: 283–290.
- Koelmans, A.A., Nor, N. H. M. (2019). Transfer of PCBs from Microplastics under Simulated Gut Fluid Conditions Is Biphasic and Reversible. *Environmental Science and Technology*, 53: 1974-1883.
- Koelmans, A. A., Besseling E., Wegner, A., Foekema, E. M. (2013). Plastic as a carrier of POPs to aquatic organisms: A model analysis. *Environ Science and Technology*, 47: 7812–7820.
- Koelmans, A. A., Besseling, E., Foekema, E. M. (2014). Leaching of plastic additives to marine organisms. *Environmental Pollution*, 187: 49–54.
- Koelmans, A. A. (2015). Modeling the Role of Microplastics in Bioaccumulation of Organic Chemicals to Marine Aquatic Organisms. A Critical Review. *Marine Anthropogenic Litter*, 309–324.
- Koelmans, A.A., Bakir, A., Burton, G.A., Janssen, C.R. (2016). Microplastic as a vector for chemicals in the aquatic environment: critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies. *Environmental Science and Technology*, 50: 3315-3326.
- Laist, D. W. (1987). Overview of the biological effects of lost and discarded plastic debris in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 18(6): 319–326.
- Law, K. L., Morét-Ferguson, S., Maximenko, N. A., Proskurowski, G., Peacock, E. E., et al. (2010). Plastic accumulation in the North Atlantic subtropical gyre. *Science*, 329(5996): 1185–1188.
- Law, K. L. (2017). Plastic in the Marine Environment. *Annual Review of Marine Science*, 9: 205-229
- Lee, K. W., Shim, W. J., Kwon, O. Y., Kang, J. H. (2013). Size-dependent effects of micro polystyrene particles in the marine copepod *Tigriopus japonicus*. *Environmental Science and Technology*, 47: 11278–83.
- Lee, H., Shim, W. J., Kwon, J. H. (2014). Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals. *Science of the Total Environment*, 470– 471: 1545–1552.
- Lithner, D., Larsson, A., Dave, G. (2011). Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Science of the Total Environment*, 409: 3309–3324.

- Lohmann, R. (2011). Critical review of low-density polyethylene's partitioning and diffusion coefficients for trace organic contaminants and implications for its use as a passive sampler. *Environmental Science and Technology*, 46: 606–618.
- Magni, S., Binelli, A., Pittura, A., Avio, C. G., Della Torre, C., Parenti, C. C., Gorbi, S., Regoli, F. (2019). The fate of microplastic in an Italian Wastewater Treatment Plant. *Science of Total Environment* 652: 602-610.
- Mato, Y., Isobe, T., Takada, H., Kanehiro, H., Ohtake, C., Kaminuma, T. (2001). Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment. *Environmental Science and Technology*, 35, 318–324.
- McKinley, A., Johnston, E. L. (2010). Impacts of contaminant sources on marine fish abundance and species richness: a review and meta-analysis of evidence from the field. *Marine Ecology Progress Series*, 420: 175–191.
- Murray, T.M. (2014). PBT (Persistent, Bioaccumulative, and Toxic) Chemicals. *Encyclopedia of Toxicology*. doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00641-2.
- Nakashima, E., Isobe, A., Magome, S., Kako, S. I., Deki, N. (2011). Using aerial photography and in situ measurements to estimate the quantity of macro-litter on beaches. *Marine Pollution Bulletin*, 62(4): 762–769.
- Nakashima, E., Isobe, A., Kako, S. I., Itai, T., Takahashi, S. (2012). Quantification of toxic metals derived from macroplastic litter on Ookushi Beach, Japan. *Environmental Science and Technology*, 46(18): 10099–10105.
- OECD. (2004). Emission scenario document on plastic additives. Series on emission scenario documents, no. 3. Paris: Environmental Directorate, OECD Environmental Health and Safety Publications.
- Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Kloas, W., Jagnytsch, O., Lutz, I., Kusk, K.O., Wollenberger, L., Santos, E.M., Paull, G.C., Van Look, K.J.W., Tyler, C.R. (2009). A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society B, Biology Science*, 364: 2047-2062.
- Ogata, Y., Takada, H., Mizukawa, K., Hirai, H., Iwasa, S., Endo, S., Takada, S. (2009). International pellet watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Marine Pollution Bulletin*, 58: 1437–1446
- Papaleo, B., Caporossi, L., Bernardini, F., Cristadoro, L., Bastianini, L., De Rosa, M. (2011). Exposure to styrene in fiberglass-reinforced plastic manufacture: Still a problem. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 53(11): 1273–1278.
- Pauly, J. L., Stegmeier, S. J., Allaart, H.A., Cheney, R. T., Zhang, P. J., Mayer, A. G., Streck, R. J. (1998). Inhaled Cellulosic and Plastic Fibers Found in Human Lung Tissue. *Cancer Epidemiology Biomarkers Previsions*, 7: 419–428.
- Perron, M. M., Burgess, R. M., Ho, K. T., Pelletier, M. C., Friedman, C. L., Cantwell, M. G., Shine, J. P. (2009). Development and evaluation of polyethylene reverse samplers for marine phase II whole sediment toxicity identification evaluations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28: 749–758.
- Rios, L. M., Moore, C., Jones, P. R. (2007). Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment. *Marine Pollution Bulletin*, 54: 1230–7.

- Rochman, C. M., Hoh, E., Kurobe, T., Teh, S. J. (2013a). Ingested Plastic Transfers Hazardous Chemicals to Fish and Induces Hepatic Stress. *Nature - Scientific Reports*, 3 (3263).
- Rochman, C. M., Hoh, E., Hentschel, B. T., Kaye, S. (2013b). Long-term field measurement of sorption of organic contaminants to five types of plastic pellets: Implications for plastic marine debris. *Environmental Science and Technology*, 47:1646–1654.
- Rochman, C. M., Hentschel, B. T., Teh, S. J. (2014). Long-term sorption of metals is similar among plastic types: Implications for plastic debris in aquatic environments. *PLOS One*, 9, e85433.
- Rochman, C. M. (2015). The Complex Mixture, Fate and Toxicity of Chemicals Associated with Plastic Debris in the Marine Environment. *Marine Anthropogenic Litter*, 5: 117–140.
- Ross, P. S., Birnbaum, L. S. (2010). Integrated human and ecological risk assessment: A case study of persistent organic pollutants (POPs) in humans and wildlife. *Human and Ecological Risk Assessment*, 9: 303–324.
- Ryan, P. G.; Connell, A. D.; Gardner, B. D. (1988). Plastic Ingestion and PCBs in Seabirds: Is There a Relationship? *Marine Pollution Bulletin*, 19(4): 174–176.
- Sacks, V. P. (2010). Validation of polyethylene passive samplers for the detection of emerging contaminants. M.Sc., University of Rhode Island, Narragansett, 2010.
- Sangster, J. (1997). Octanol–Water Partition Coefficients: Fundamentals and Physical Chemistry. Wiley Series in Solution Chemistry. 2. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. p. 178.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M. (2003). *Environmental Organic Chemistry*, second ed. Wiley Interscience.
- Smedes, F., Geertsma, R. W., Derzande, T. V., Booij, K. (2009) Polymer–water partition coefficients of hydrophobic compounds for passive sampling: application of cosolvent models for validation. *Environmental Science and Technology*, 43: 7047–54.
- Song, Y. K., Hong, S. H., Jang, M., Han, G. M., Rani, M., Lee, J., Shim, W. J. (2015). A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples. *Marine Pollution Bulletin*, 93: 202–209.
- Tanaka, K., Takada, H., Yamashita, R., Mizukawa, K., Fukuwaka, M. A., Watanuki, Y. (2013). Accumulation of plastic-derived chemicals in tissues of seabirds ingesting marine plastics. *Marine Pollution Bulletin*, 69: 219–222.
- Teuten, E.L., Rowland, S.J., Galloway, T.S., Thompson, R.C., (2007). Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants. *Environmental Science and Technology*, 41: 7759–7764.
- Teuten, E. L., Saquing, J. M., Knappe, D. R., Barlaz, M. A., Jonsson, S., Björn, A., Rowland, S. J., Thompson, R. C., Galloway, T. S., Yamashita, R., Ochi, D., Watanuki, Y., Moore, C., Viet, P. H., Tana, T. S., Prudente, M., Boonyatumanond, R., Zakaria, M. P., Akkhang, K., Ogata, Y., Hirai, H., Iwasa, S., Mizukawa, K., Hagino, Y., Imamura, A., Saha, M., Takada, H. (2009). Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philosophical Transaction of the Royal Society B. Biology Science* 364: 2027–2045.
- Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W. G. (2004). Lost at sea: where is all the plastic? *Science*, 304: 838.

- Thompson, R. C., Moore, C. J., Saal, F. S., Swan, S. H. (2009). Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 364: 2153–66.
- Tourinho, P. S., Koci, V., Loureiro, S., van Gestel, C. A. M. (2019). Partitioning of chemicals contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation. *Environmental Pollution*, 252: 1246-1256.
- US Environmental Protection Agency. (2014). Preliminary assessment report, FWS—Hawaiian Islands National Wildlife Refuge: Tern Island, French Frigate Shoals, Hawai'i. Weston Solutions, West Chester, PA.
- Van, A., Rochman, C. M., Flores, E. M., Hill, K. L., Vargas, E., Vargas, S. A., et al. (2011). Persistent organic pollutants in plastic marine debris found on beaches in San Diego, California. *Chemosphere*, 86, 258–263.
- Velzeboer, I., Kwadijk, C. J. A. F., Koelmans, A. A. (2014). Strong sorption of PCBs to nanoplastics, microplastics, carbon nanotubes, and fullerenes. *Environmental Science and Technology*, 48(9): 4869–4876.
- von Moos, N., Burkhardt-Holm, P., Kohler, A. (2012). Uptake and effects of microplastics on cells and tissue of the blue mussel *Mytilus edulis* L. after an experimental exposure. *Environmental Science and Technology*, 46: 11327–11335.
- Vrana, B., Schuurmann, G. (2002). Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices in water: Impact of hydrodynamics. *Environmental Science and Technology*, 36: 290-296.
- Wang, W., Wang, J., (2018). Comparative evaluation of sorption kinetics and isotherms of pyrene onto microplastics. *Chemosphere*, 193: 567-573.
- Wu, C., Zhang, K., Huang, X., Liu, J., (2016). Sorption of pharmaceuticals and personal care products to polyethylene debris. *Environmental Science Pollution Control*, 23: 8819-8826.
- Wurl, O.; Obbard, J. P. (2004). A review of pollutants in the sea-surface microlayer (SML): A unique habitat for marine microorganisms. *Marine Pollution Bulletin*, 48: 1016-1030.
- Xu, H., Vanhooren, H. M., Verbeken, E., Yu, L., Lin, Y., Nemery, B. (2004). Pulmonary toxicity of polyvinyl chloride particles after repeated intratracheal instillations in rats. Elevated CD4/CD8 lymphocyte ratio in bronchoalveolar lavage. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 194(2): 122–131.
- Yamashita, R., Takada, H., Fukuwaka, M. A., & Watanuki, Y. (2011). Physical and chemical effects of ingested plastic debris on short-tailed shearwaters, *Puffinus tenuirostris*, in the North Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 62(12): 2845–2849.
- Zarfl, C., Matthies, M. (2010). Are marine plastic particles transport vectors for organic pollutants to the Arctic? *Marine Pollution Bulletin*, 60(10): 1810–1814.
- Zhan, Z., Wang, J., Peng, J., Xie, Q., Huang, Y., Gao, Y. (2016). Sorption of 3, 3', 4, 4'-tetrachlorobiphenyl by microplastics: a case study of polypropylene. *Marine Pollution Bulletin*, 110: 559-563.
- Ziccardi, L. M., Edgington, A., Hentz, K., Kulacki, K. J., Kane Driscoll, S. (2016). Microplastics as Vectors for Bioaccumulation of Hydrophobic Organic Chemicals in the Marine Environment: A State-of-the-Science Review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35 (7): 1667–1676.

Sitografia

- https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Appendice

Valori logK _{ow} per i diversi PBDE [L/kg]			
PBDE congenere	log K _{ow}	Bao et al., 2011	Sacks 2010
BDE-1	4,6	3,9	
BDE-2	4,5		4,0
BDE-15	5,2	5,1	4,5
BDE-17	5,8	5,5	
BDE-28	5,8	5,7	
BDE-47	6,5	6,3	
BDE-66	6,5	6,4	
BDE-71	6,6	6,1	
BDE-85	7,2	6,8	
BDE-99	7,2	6,9	
BDE-100	7,3	6,9	
BDE-126	7,4	7,2	
BDE-153	8	7,4	
BDE-154	8	7,4	

Tabella A1: Valori di Log K_{ow} per diversi PBDE

Valori Log Kpew per i congeneri dei PCB								
congenere PCB	Hawker and Connell (1998)	Booij et al., 2003	Adams et al., 2007	Smedes et al., 2009	Fernandez et al., 2009	Perronet et al., 2009	Velzeboer et al. 2014 (C)	Velzeboer et al. 2014
4	4,7			4,2				
8	5,1					4,6		
10	4,8			4,2				
14	5,3			5				
18	5,2			4,9	4,9	4,7		
21	5,5			5,1				
28	5,7	5,5		5,4	5,4	5,9	6,05	6,23
29	5,6			5,1	5,3			
30	5,4			5,1				
31	5,7			5,3			5,87	6,05
44	5,8			5,5	5,5	5,5	5,85	6,03
47	5,9			5,6				
49	5,9			5,7				
50	5,6			5,5				
52	5,8	5,5	5,4	5,6	5,5	5,5	5,86	6,04
55	6,1			5,8				
56	6,1			5,9				
66	6,2			6	5,9	6,5		
69	6		5,6					
74	6,2						6,59	6,77
77	6,4						5,61	5,79
78	6,4			6				
85	6,3			6,1				
87	6,3			6,2				
97	6,3		6,3	6,1				
99	6,4					6,7		
101	6,4			6,2	6,2	6,3	6,37	6,55
104	5,8			6				
105	6,7			6,4	6,3	6,8	6,59	6,77
110	6,5			6,2	6,1	6,4		
118	6,7	5,9		6,5	6,4	7	6,12	6,3
126	6,9						6,84	7,02
128	6,7			6,7	6,5	7		
129	6,7				6,6			
137	6,8			6,9				
138	6,8			6,8	6,6	6,9	6,56	6,74
141	6,8			6,7				
143	6,6		6,8					
145	6,3			6,5				
149	6,7			6,6			5,97	6,15
151	6,6			6,6				
153	6,9			6,8	6,4	6,8	7,41	7,59
155	6,4			6,9				
156	7,2			7			7,62	7,8
169	7,4						8,16	8,34
170	7,3			7,3	6,9		7,85	8,03
180	7,4			7,2	7	7,6	7,76	7,94
187	7,2			7	7,1			
204	7,3			7,8				

Tabella A2: Valori dei Log Kpew per diversi PCB

Valori Log Kpew per composti OCP										
	log Kow	Lohman n, 2011	Adams et al., 2007	Hale et al., 2010 26 um	Hale et al., 2010 51 um	Hale et al., 2009	Smedes et al., 2009	Sacks and Lohman n, 2011	Lee et al., 2014	Bakir et al., 2014
2-MonoCDD	5,2	4,8								
2,7/8-DiCDD	5,6		5,4							
2,3,7-TriCDD	6,1	5,8								
p,p'-DDT	6,4					5,6				5,9
o,p'-DDT	6,4					5,8				
p,p'-DDD	6,3					4,9				
o,p'-DDD	6,8					5				
p,p'-DDE	6,9					5,8				
o,p'-DDE	7,1					5,7				
p,p'-DDMU	6,2					5,4				
HCBC	5,6						5,4		5,22	
α-HCH	3,9			2,8	2,8				2,41	
β-HCH	3,9			2,51	2,24				2,04	
γ-HCH	3,8			2,62	2,62				2,08	
δ-HCH	3,9			2,2	2,02				2,33	
aldrin	6,3			4,71	4,48					
dieldrin	5,5			4,75	4,51					
α-endosulfan	4,9			4,48						
endosulfan sulphate	5,1			2,92	2,81					
endrin	5			4,45	4,29					
endrin aldehyde	5,5			2,76	2,56					
endrin ketone	6,8			2,96	2,86					
heptachlor	6			5,22	5,06					
heptachlor epoxide	5,4			4,24	4,03					
methoxychlor	5,1			4,39	4,23					
triclosan	4,8							3,3		
me-triclosan	5,4							4,5		
n-nonylphenol	4,5							4,2		
n-octylphenol	4							3,6		
t-octylphenol	4,1							2,7		

Tabella A3: Valori Log Kpew per composti OCP

Valori dei log K _{pw} riferiti ai composti PAH [L/kg]														
Spessore (µm)		70	51	100	25	70	100	26	51	70		1500 - 2500 (raggio)		
Composto	Aberg et al., 2009; Shenker et al., 2005	Boojet al., 2003	Adams et al., 2007	Cornelissen et al., 2008	Fernandez et al., 2009	Smedes et al., 2009	Perron et al., 2009	Hale et al., 2010	Hale et al., 2010	Adamn et al., 2007	Lee et al., 2014 (C)	Teuten et al., 2007 (C)	Bakir et al., 2015 (C)	Karapanagioti and Klontza 2007
naphthalene	3,4			3		2,8								
acenaphthylene	3,9	3,7				3,2								
acenaphthene	4					3,6								
fluorene	4,1					3,8	3,4			4,2				
phenanthrene	4,5	4,3	4,3	4,1	4,3	4,2		4,2	4,2		4,26	4,5	4,54	4,11
anthracene	4,6			4,4	4,3	4,3	4,6	4,4	4,3		4,59			
fluoranthene	5	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,8			5	5,34			
pyrene	5	5,1	5	5	4,7	5,1		5,1	5		5,39			
chrysene	5,7	5,6	5,7	5,6	5,5	5,8	5,5				6,21			
benz(a)anthracene	5,8	5,5	5,7	5,6	5,5	5,7								
benzo(a)pyrene	6,1	5,9		6,2	6,4	6,8					6,99			
benzo(b)fluoranthene	5,9			6,1	6,3	6,7								
benzo(k)fluoranthene	5,9			6,1	6,3	6,7								
benzo(e)pyrene	6,1	5,8	6,2	6,3										
perylene	6,1		6,5				5,9							
2-methylphenanthrene	4,7		4,8		4,7									
3,6-dimethylphenanthrene	4,9				5,2									
2-methylanthracene	4,7				5									
9,10-dimethylanthracene	4,9	5,3												
Dibenz(a,h)anthracene	6,75												7,69	
Benzo[ghi]perylene	6,9												7,43	

Tabella A4: Valori dei Log K_{pw} per diversi composti PAH

Valori dei tassi di desorbimento di contaminante dalla microplastica ai fluidi intestinali [1/giorno] per diversi tipi di studio					
Valore [1/giorno]	chemical	plastica	organismo o condizione	Autore	tipologia studio
4,1	nonylphenol	PVC 230 um	Lungworm A. marina	Browne et al., 2013: extracted by Koelmans 2016 (MIN VALUE)	studio di bioaccumulo in laboratorio
9,8	nonylphenol	PVC 230 um	Lungworm A. marina	Browne et al., 2013: extracted by Koelmans 2016 (MAX VALUE)	studio di bioaccumulo in laboratorio
0,76	Phenanthrene	PVC 230 um	Lungworm A. marina	Browne et al., 2013: extracted by Koelmans 2016 (MIN VALUE)	studio di bioaccumulo in laboratorio
1,6	Phenanthrene	PVC 230 um	Lungworm A. marina	Browne et al., 2013: extracted by Koelmans 2016 (MAX VALUE)	studio di bioaccumulo in laboratorio
2,5	PBDE-47	PVC 230 um	Lungworm A. marina	Browne et al., 2013: extracted by Koelmans 2016	studio di bioaccumulo in laboratorio
0,073	PBDE-28,47,100,99	PE 11-700 um	Amphipod, Allorchestes compressa	Chua et al., 2014: extracted by Koelmans 2016	studio di bioaccumulo in laboratorio
1,89	PCBs	PE < 500 um	Japanese Medaka, Oryzias latipes	Rochman et al., 2013: extracted by Koelmans 2016	studio di bioaccumulo in laboratorio
1,16	PAH	PE < 500 um	Japanese Medaka, Oryzias latipes	Rochman et al., 2013: extracted by Koelmans 2016	studio di bioaccumulo in laboratorio
4,09	Phenanthrene	PE 200-250 um	15.5 mM STC 18°C	Teuten et al., 2007	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
9,7	Phenanthrene	PP 200-250 um	15.5 mM STC 18°C	Teuten et al., 2007	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
2,29	Phenanthrene	PVC 200-250 um	15.5 mM STC 18°C	Teuten et al., 2007	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
2,3	Phenanthrene	PVC 130 um	15.5 mM STC 18°C	Bakir et al., 2014	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
3	Phenanthrene	PE	15.5 mM STC 18°C, pH =7.5-8.4	Bakir et al., 2014	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
1,68	DDT	PE	15.5 mM STC 18°C, pH =7.5-8.4	Bakir et al., 2014	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
0,27	DEHP	PE	15.5 mM STC 18°C, pH =7.5-8.4	Bakir et al., 2014	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
12,1	Phenanthrene	PE	15.5 mM STC 38°C, pH =4	Bakir et al., 2014	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
7,2	DDT	PE	15.5 mM STC 38°C, pH =4	Bakir et al., 2014	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
3,89	DEHP	PE	15.5 mM STC 38°C, pH =4	Bakir et al., 2014	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
1,67	Phenanthrene	PVC	15.5 mM STC 18°C, pH =7.5-8.4	Bakir et al., 2014	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
0,31	DDT	PVC	15.5 mM STC 18°C, pH =7.5-8.4	Bakir et al., 2014	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
1,37	DEHP	PVC	15.5 mM STC 18°C, pH =7.5-8.4	Bakir et al., 2014	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
4,8	Phenanthrene	PVC	15.5 mM STC 38°C, pH =4	Bakir et al., 2014	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
0,54	DDT	PVC	15.5 mM STC 38°C, pH = 4	Bakir et al., 2014	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
4,86	DEHP	PVC	15.5 mM STC 38°C, pH = 4	Bakir et al., 2014	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
0,81	BDE209	HDPE	Fish oil, 38°C	Koelmans et al., 2016	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
0,085	NDE209	HDPE	Stomach oil, 38°C	Koelmans et al., 2016	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
2,5	PCBs	LDPE	simulated gut	Koelmans et al., 2019 (MIN AVERAGE VALUE)	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
8,5	PCBs	LDPE	simulated gut	Koelmans et al., 2019 (MAX AVERAGE VALUE)	studio di desorbimento usando fluidi intestinali artificiali
0,1	PCB	1.3 mm PS	polymer diffusion	Koelmans et al., 2013	calcolati con il principio di diffusione
2	PCB	0.4 mm PS	polymer diffusion	Koelmans et al., 2013	calcolati con il principio di diffusione
0,9	PCB (28,52,101,153,180)	PE 0.5 mm	polymer diffusion	Koelmans et al., 2016 (MIN VALUE)	calcolati con il principio di diffusione
9,8	PCB (28,52,101,153,180)	PE 0.5 mm	polymer diffusion	Koelmans et al., 2016 (MAX VALUE)	calcolati con il principio di diffusione
1,67	PAH (BAA, VHRYS, PHEN, ANT, FLU)	PE 0.5 mm	polymer diffusion	Koelmans et al., 2016 (MIN VALUE)	calcolati con il principio di diffusione
53	PAH (BAA, VHRYS, PHEN, ANT, FLU)	PE 0.5 mm	polymer diffusion	Koelmans et al., 2016 (MAX VALUE)	calcolati con il principio di diffusione

Tabella A5: Valori dei tassi di desorbimento di inquinanti all'interno dei fluidi intestinali [1/giorno]