

Le microplastiche: microfoni...di macroinquinanti!

Cause e conseguenze della dispersione delle microplastiche in mare e del bioaccumulo di sostanze inquinanti derivanti dalla loro ingestione

a cura della Blue Factory di Marevivo

in collaborazione con il Prof. Giandomenico Ardizzone e i suoi ricercatori dell'Università la Sapienza di Roma

La plastica: da utile risorsa a pericoloso rifiuto.

Negli ultimi decenni la plastica è stata prodotta ed utilizzata dall'uomo con sempre maggior frequenza, tanto che, ad oggi, questo materiale è diventato il maggior detrito antropogenico inquinante presente negli oceani (Law *et al.*, 2010). Dagli anni '50 alla prima decade degli anni 2000, la richiesta mondiale di plastica è passata da 1 milione e mezzo di tonnellate a oltre 280 milioni di tonnellate. A questo impressionante dato va aggiunto il notevole incremento demografico della popolazione umana: negli ultimi 50 anni la densità di popolazione mondiale è aumentata del 250% (Browne *et al.*, 2011). La conseguenza è ovvia: più plastica utilizzata e gettata via che, direttamente o indirettamente, arriva in mare. Essa può esser rinvenuta in ambiente marino in moltissime forme e dimensioni: sacchetti, sferule, materiale da imballaggio, rivestimenti da costruzione, recipienti, polistirolo, nastri e attrezzi da pesca. I rifiuti plastici provenienti da terra costituiscono a circa l'80% di tutti i detriti plastici che si trovano nell'ambiente marino (Andrady, 2011). Con circa la metà della popolazione mondiale residente entro un raggio di 80 km dalla costa, i rifiuti plastici prodotti in queste aree hanno un alta probabilità di essere immessi direttamente in ambiente marino tramite fiumi e sistemi di acque reflue (Moore, 2008). Gli impianti di trattamento delle acque sono in grado di intrappolare macroplastiche e frammenti di varie dimensioni mediante vasche di ossidazione o fanghi di depurazione, tuttavia una larga porzione di microplastiche riesce a bypassare questo sistema di filtraggio, giungendo in mare (Gregory, 1996; Browne *et al.*, 2007; Fendall and Sewell, 2009). Come mostrato da numerosi studi, i rifiuti presi in carico dai fiumi, visto il loro elevato flusso unidirezionale, sono trascinati direttamente negli oceani (Moore *et al.*, 2002; Browne *et al.*, 2010).

Anche le navi hanno rappresentato e rappresentano tutt'oggi una rilevante fonte di rifiuti marini; uno studio condotto da Pruter (1987) stima indicativamente che durante gli anni '70 la flotta peschereccia globale abbia scaricato oltre 23.000 tonnellate di materiale di imballaggio in plastica. Nel 1988, un accordo internazionale (MARPOL 73/78, Annex V) ha fatto divieto alle imbarcazioni marine di abbandonare scarti plastici in mare; tuttavia, come troppo spesso accade, il rispetto di questo accordo è stato essenzialmente arbitrario, facendo sì che la navigazione restasse anche nei decenni successivi un'importante fonte di inquinamento marino: si stima che già nei primi anni '90 siano state immesse in mare 6,5 milioni di tonnellate di plastica (Derraik, 2002).

Un altro significativo apporto all'inquinamento marino deriva dalla manifattura di prodotti plastici che usano granuli e piccole palline di resina (pellets), conosciute con il nome di "nibs", come materia prima (Pruter, 1987; Mato *et al.*, 2001; Ivar do Sul *et al.*, 2009). Attraverso fuoriuscite accidentali durante il trasporto, sia a terra che in mare, un uso inappropriato dei materiali di imballaggio e il deflusso diretto da impianti di trasformazione, questi materiali possono entrare negli ecosistemi acquatici. Solamente negli Stati Uniti, la produzione è salita da 2,9 milioni di

pellets nel 1960 a 21,7 milioni nel 1987 (Pruter, 1987), tant'è che essi possono essere identificati nei mari di tutto il mondo, anche su isole medio-oceaniche senza impianti di produzione locali (Pruter, 1987; Ivar do Sul *et al.*, 2009). Numeri impressionanti che, purtroppo, tendono a crescere esponenzialmente di anno in anno (Fig. 1).

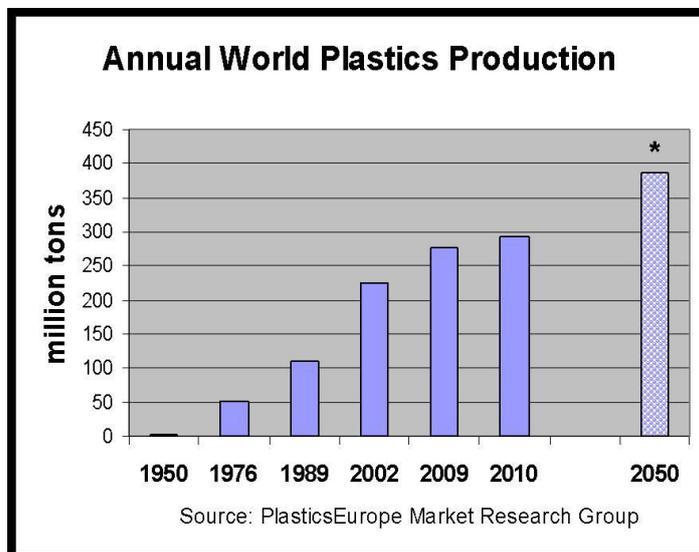


Fig. 1. Produzione annuale mondiale di plastica: i 288 milioni di tonnellate del 2010 si stima che diventeranno 400 milioni di tonnellate entro il 2050 (<http://www.plasticsnews.com/article/20120830>)

In generale, la plastica presenta una densità inferiore a quella dell'acqua di mare, ed è per questo motivo che galleggia in superficie. Solo in seguito alle interazioni con gli organismi, come la creazione di microfilm intorno ai singoli frammenti o l'insediamento di organismi bentonici sui rifiuti più grandi, questi materiali possono affondare.

Convenzionalmente, i rifiuti plastici sono stati suddivisi in quattro classi dimensionali (Eriksen *et al.*, 2014):

- le macroplastiche (>200 mm);
- le mesoplastiche (4,76-200 mm);
- le microplastiche di medie dimensioni (1,01-4,75 mm);
- le microplastiche più piccole (0,33-1,00 mm).

A queste classi categorie è necessario aggiungere le nanoplastiche, le cui ridottissime dimensioni rendono tuttavia impossibile il loro campionamento tramite metodi tradizionali: secondo alcuni autori viene definito nanoplastica un frammento plastico di dimensioni inferiori a 20 μm (microns, cioè un millesimo di millimetro; quindi: $1 \mu\text{m} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}$), secondo altri addirittura al di sotto dei 100 nm (nanometri, ovvero un millesimo di micron; $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$) (Koelmans *et al.*, 2015).

Per quanto concerne la problematica delle microplastiche va sottolineato che tale realtà risulta la più allarmante in quanto la loro immissione nell'ambiente marino è pressoché quotidiana, derivante infatti da molteplici fonti come la disgregazione e deterioramento delle macroplastiche, perdita di fibre tessili nei lavaggi dei capi di abbigliamento, impiego degli strumenti da pesca e utilizzo di prodotti per la cosmesi. A tali aspetti si aggiunge, come vedremo più avanti, anche il

rischio derivante dalla concentrazione di pericolose sostanze chimiche tossiche, gli ftalati, che favoriti dalle piccolissime dimensioni delle microplastiche possono facilmente passare dai bassi livelli trofici della catena alimentare come il plancton, ai pesci e quindi fino all'uomo.

La plastica negli Oceani.

La plastica viene trasportata attraverso tutti gli oceani del mondo dal vento e dalle correnti marine. Le correnti oceaniche, dovute all'azione combinata dei venti e della forza di Coriolis, connessa alla rotazione terrestre, hanno l'effetto di spostare enormi volumi d'acqua superficiale a formare grandi sistemi circolari di correnti (Gyres), che si muovono in senso orario nell'emisfero nord e antiorario in quello sud. Infatti, alte concentrazioni di detriti plastici galleggianti sono stati segnalati nelle zone centrali del Nord Atlantico e del Pacifico, ma diversi modelli di circolazione oceanica hanno suggerito possibili regioni di accumulo in tutti e cinque i Gyres subtropicali (Nord Atlantico, Sud Atlantico, Nord Pacifico, Sud Pacifico, Oceano indiano) (Maximenko *et al.*, 2012) (Fig. 2). La densità delle microplastiche è in media di circa 25.000 pezzi per km² per l'emisfero meridionale dell'Oceano Pacifico, mentre nella porzione settentrionale del medesimo Oceano arriva a circa 300.000 pezzi per km² (Maximenko *et al.*, 2012). Anche in Atlantico si raggiungono concentrazioni di centinaia di migliaia di frammenti per km², come dimostrato dagli studi di Law *et al.* (2010) e Lusher *et al.* (2014). Tali studi hanno infatti evidenziato l'importanza della Corrente del Golfo nell'accumulare rifiuti soprattutto nel Mar dei Sargassi e lungo le coste Occidentali dell'Europa, dove alte concentrazioni vengono rinvenute a largo delle isole del Regno unito e delle coste francesi.

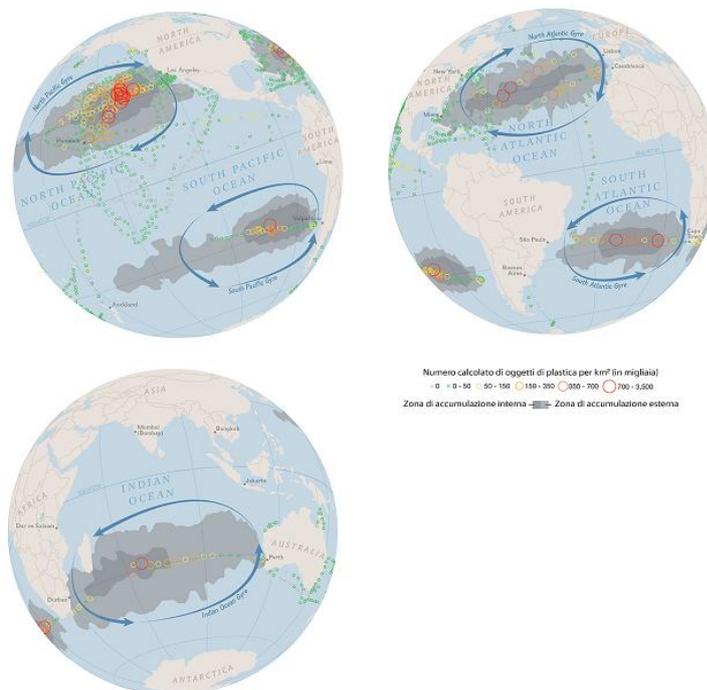


Fig. 2. Rappresentazione delle "isole di plastica" corrispondenti ai cinque Gyres oceanici; i cerchi colorati rappresentano le concentrazioni di detriti plastici

Le microplastiche: origine e diffusione.

Anche se a destare più clamore sono i rifiuti di maggiori dimensioni, ultimamente si sta acquisendo la consapevolezza di come i frammenti plastici più piccoli e apparentemente insignificanti siano ancor più nocivi e pericolosi.

Le microplastiche costituiscono un problema enorme per gli ecosistemi acquatici, sia marini che continentali, questo è ormai un assunto (Eriksen *et al.*, 2013; Castañeda, 2014; Ivar do Sul & Costa, 2014). Ed è altrettanto indubbio che siamo giunti a un livello di inquinamento da plastiche tale da rendere quasi impossibile, almeno nel breve termine, una soluzione reale al problema, sebbene ci si possa adoperare quantomeno per contrastarlo.

In maniera molto lungimirante, Carpenter e Smith avevano già provato a metterci in guardia oltre 40 anni fa (1972): in un loro lavoro, affermavano che *“l’incremento nella produzione di plastiche, unito alle attuali metodologie di smaltimento dei rifiuti, porteranno probabilmente a una notevole concentrazione sulla superficie del mare. Attualmente, l’unico effetto biologico conosciuto di queste particelle è che fungono da superficie su cui si accrescono idroidi, diatomee e, probabilmente batteri”*.

Oggi sappiamo che le conseguenze di questa grave forma di inquinamento pressoché invisibile a occhio nudo, sono decisamente più pesanti. Ma per combattere un nemico è necessario conoscerlo bene.

Cosa sono le microplastiche? Si tratta di particelle di origine antropica di dimensioni comprese tra 5 mm e 330 μm . Bisogna specificare che la misura di 5 mm è un limite convenzionale che le separa dalle mesoplastiche, mentre il limite inferiore delle microplastiche è strettamente relazionato alla metodologia di campionamento: difatti vengono utilizzati dei retini “Manta” a bocca rettangolare e con maglia di 330 μm utilizzati usualmente per prelievi di neuston (micro-organismi che vivono nell’interfaccia aria-acqua) in quanto la maggior parte di queste particelle tende a galleggiare nei primi cm della colonna d’acqua. Ovviamente le particelle con alta densità specifica tendono a decantare nei sedimenti, quindi sfuggono ai campionamenti di plancton e neuston.

Oltre che su base dimensionale, le microplastiche sono ovviamente suddivise su base compositiva. I composti che più comunemente vanno a costituire le plastiche sono il polietilene, il polipropilene, il polistirene, il polietilene tereftalato ed il polivinilcloride, le cui fonti originarie sono principalmente bottiglie di plastica, contenitori per il cibo, reti da pesca, posate, pellicole, bicchieri di plastica (Valavanidis & Vlachogianni, 2014).

La categorizzazione delle microplastiche può avvenire anche su base morfologica, sovente determinata dalla fonte che li origina: possono essere campionati pellets e microbeads (“perline” plastiche utilizzate in molti prodotti per l’igiene quotidiana), frammenti derivanti dalla disgregazione di rifiuti di maggiori dimensioni e fibre. Tendenzialmente i microbeads si presentano in forme appiattite, cilindriche, sferoidali o discoidali e sono considerate microplastiche primarie, in quanto si tratta di frammenti di materie plastiche che sono volutamente realizzati per essere di dimensioni microscopiche. Viceversa le microplastiche secondarie, derivanti da disgregazione di rifiuti di maggiori dimensioni, sono sia i frammenti erosi, dalla morfologia molto più irregolari,

presentando forme da angolari ad arrotondate a seconda del grado di usura, sia le fibre, le quali si presentano sotto forma di filamenti sottili ed allungati (Fig. 3). Quest'ultima morfologia è la sovente la più numerosa, raggiungendo percentuali superiori al 70-80% in valori espressi convenzionalmente con numero di particelle per m³ di acqua (Ivar do Sul & Costa, 2014).



Fig. 3. Microplastiche rinvenute in seguito a un campionamento.

Ma perché i filamenti plastici sono così comuni? Essenzialmente perché tutti noi, senza rendercene conto, le produciamo giornalmente in grandissimi quantitativi in quanto derivano direttamente dai nostri abiti contenenti percentuali di poliestere o di altre fibre sintetiche. Per dare un'idea del quantitativo di microfibre rilasciate in mare, basti pensare che in media un normale lavaggio in lavatrice genera oltre 1900 microplastiche per capo d'abbigliamento (il che corrisponde ad oltre 100 fibre per Litro d'acqua per un lavaggio di tutti capi), circa il 180% in più delle fibre rilasciate da abbigliamento in lana. A questi sconcertanti dati bisogna aggiungere che utilizzando in inverno un maggior quantitativo di indumenti, il rilascio di microplastiche fibrose aumenta di circa il 700% durante questa stagione (Browne *et al.* 2011).

Così come avviene per le fibre, l'essere umano rilascia indirettamente microplastiche anche tramite altre comuni attività apparentemente banali ed innocue: lo scrub facciale, l'uso di alcuni shampoo e saponi, il dentifricio, l'eyeliner, la crema solare, i detergenti esfolianti. Si tratta principalmente di microbeads e frammenti spigolosi di polietilene che in taluni casi possono costituire oltre il 10% in peso del prodotto anche di marche rinomate (Neutrogena e Johnson & Johnson); tali frammenti artificiali negli ultimi anni hanno sostituito gli ingredienti naturali utilizzati tradizionalmente, tra cui le mandorle tritate, la farina d'avena e la pomice. Questo significa che mediamente una persona produce 2,4 mg di microplastiche al giorno (Fendall & Sewell, 2009; Marine Conservation Society, 2012) (Fig. 4). Fortunatamente negli ultimi tempi c'è stata una timida inversione di tendenza, preferendo prodotti cosmetici più ecologicamente sostenibili.

Come già specificato, oltre all'immissione diretta, le microplastiche derivano comunemente da fenomeni di erosione e degradazione di rifiuti plastici di maggiori dimensioni. Tra i processi degradativi che portano alla formazione delle microplastiche abbiamo la biodegradazione operata

da organismi viventi, spesso microbi, la fotodegradazione, causata dalla radiazione solare e frequente in mare aperto, la degradazione termossidativa, con temperature moderate, la degradazione termica, relativa alle alte temperature, e l'idrolisi, tipica reazione con l'acqua.

Negli ultimi anni l'allarme legato alle microplastiche è aumentato notevolmente anche grazie agli studi che si stanno svolgendo a livello comunitario in seguito al recepimento della Marine Strategy Framework Directive (MSFD, 2011).



Fig. 4. Microbeads rinvenuti in un flacone di prodotto cosmetico per lo scrub facciale.

Microplastiche "a casa nostra": presenza ed effetti in Mar Mediterraneo.

Il Mar Mediterraneo non può essere considerato immune da questo tipo di inquinamento; al contrario, date le sue caratteristiche di bacino semichiuso, la grandissima densità abitativa che caratterizza le sue coste e la presenza di numerosi corsi d'acqua dolce che in esso sfociano, possiede tutte le caratteristiche per essere uno dei mari più colpiti. Si stima siano almeno 250 miliardi i frammenti di plastica sparsi per tutto il Mediterraneo. La centralità dell'argomento ha spinto gruppi di ricerca di numerosi paesi che si affacciano sul *mare nostrum* ad intraprendere delle campagne di monitoraggio, al fine di comprendere la reale entità dell'impatto delle microplastiche sull'ambiente marino. Infatti, come si evince dalla figura sottostante (Fig. 5) che riassume tutti i 79 studi condotti sulle microplastiche e l'interazione con le principali componenti del biota in mar Mediterraneo, i materiali di plastica in mare sono equamente diffusi in tutto il bacino, seppur con abbondanze percentuali maggiori nel Mediterraneo occidentale, dove più elevato è il numero di studi condotti negli ultimi anni (Deudero & Almar, 2015).

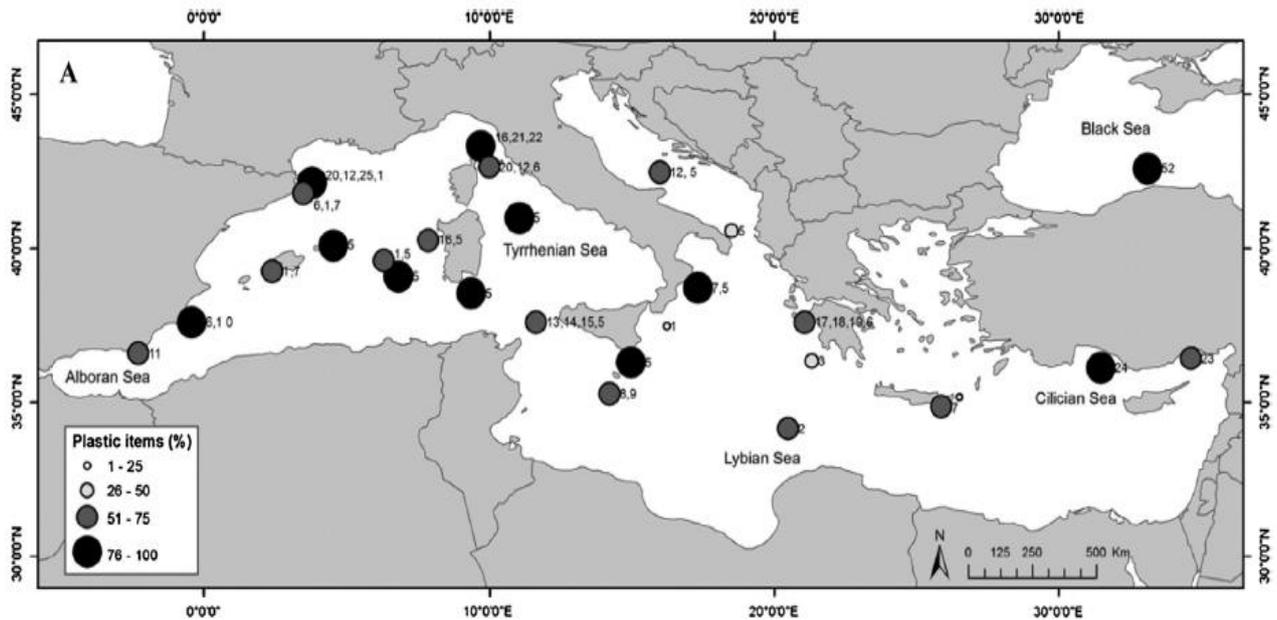


Fig. 5. Percentuali di frammenti di microplastica rinvenuti durante i campionamenti dei principali studi condotti in mar Mediterraneo e mar Nero.

Collignon *et al.* (2012) hanno condotto un esteso campionamento in tutto il Mediterraneo nord-occidentale durante i mesi estivi del 2010, concentrandosi principalmente lungo le coste italiane e francesi. E' stata riscontrata una concentrazione media di 0.116 frammenti/m² di superficie, fino ad un massimo di oltre 0.36 frammenti/m² a largo dell'Isola d'Elba. Tuttavia, oltre all'importanza dei numeri forniti da tale studio, è stato messo in relazione un fortissimo legame tra distribuzione delle particelle di microplastiche ed il vento. Infatti il campionamento ha subito un'interruzione a causa del maltempo, precisamente tra il 22 ed il 25 luglio 2010, ed una volta ristabilitesi le condizioni meteo-marine adatte per la raccolta dati, si è osservato come la concentrazione media dei frammenti fosse diminuita nelle stazioni a "sopravento". L'area è infatti molto esposta a venti provenienti da W e NW (come il Maestrale); il vento agisce quindi come forzante per tale materiale che si distribuisce nell'interfaccia acqua-aria, ed insieme alle correnti superficiali è in grado di ridistribuire ed indirizzare i frammenti lungo quelle rotte su cui agiscono maggiormente tali forze.

Risultati simili sono stati riscontrati in analisi condotte in Corsica e lungo le coste occidentali della Sardegna, in particolare nel golfo di Oristano (Collignon *et al.*, 2014; de Lucia *et al.*, 2014). Qui le concentrazioni sono confrontabili con quanto osservato nel Mediterraneo nord-occidentale, in media 0.15 frammenti/m²; la maggior parte del materiale è composto dal di-2-etililftalato (o diottilftalato, DEHP), plastificante noto per il suo basso costo, che compone il PVC, e noto per essere velocemente metabolizzato da vertebrati ed invertebrati.

In Mar Mediterraneo è difficile parlare di "isole di plastica" così come ci si riferisce ai casi sopra citati dei bacini Oceanici; infatti non esiste un sistema di circolazione ciclonico e anticiclonico su così larga scala. Bisogna tuttavia sottolineare che l'esistenza di accumuli di rifiuti è stata segnalata nel Tirreno centrale e nel Mar Egeo.

In conclusione, è necessario ampliare il numero di studi in Mediterraneo al fine di comprendere al meglio la reale densità delle microplastiche, le maggiori sorgenti e soprattutto come esse si distribuiscano in relazione alla circolazione superficiale che caratterizza il bacino.

L'impatto delle microplastiche sugli ecosistemi marini.

I dati numerici finora sciorinati dovrebbero bastare a far comprendere la portata dell'inquinamento da microplastiche. Ma per comprendere pienamente questa tematica è necessario considerarne gli effetti sugli ecosistemi acquatici. In molti animali tali particelle creano danni fisici, come il soffocamento (tipicamente osservabile in molti invertebrati filtratori). Ma è solo l'inizio: è infatti di portata decisamente maggiore la tossicità che scaturisce dall'inquinamento da microplastiche, esponenzialmente incrementata da adsorbimento e bioaccumulo di sostanze inquinanti. Gli inquinanti organici persistenti che più frequentemente vengono adsorbiti sono ad esempio gli ftalati, i PCB, le organoclorine e i metalli pesanti (Ashton *et al.*, 2010; Seltenrich, 2015). Questo processo fa sì che una piccola superficie quale quella di una microparticella possa concentrare grandi quantitativi di inquinanti, favorendone la dispersione in mare e diventano una vera e propria "bomba a orologeria".

"Noi siamo quello che mangiamo", diceva il tedesco Ludwig Andreas Feuerbach. Questo aforisma è pienamente contestualizzabile anche in ambiente marino: *"i pesci sono quello che mangiano"*...e dato che sovente ingeriscono microplastiche, per sillogismo *"i pesci sono plastica tossica"*. Considerando che si consumano, infatti, circa 23 chili di pesce per persona all'anno, che salgono a 25 chili in Italia, un valore pari a meno della metà del Portogallo che con 56 chili a testa è leader in Europa, gli effetti sulla salute umana sono facilmente intuibili (Coldiretti - Impresa Pesca, 2015). Per comprendere più adeguatamente come le microplastiche entrino nella catena trofica, bisogna parlare del bioaccumulo o biomagnificazione, ovvero quel processo che porta negli organismi che direttamente o indirettamente ingeriscono le micro particelle ad un aumento in maniera esponenziale dei livelli tossici man mano che si sale di livello (Fig. 6). Sono tantissime le specie affette da questa forma di inquinamento, dai filtratori, come i molluschi bivalvi (le classiche cozze e vongole che frequentemente arricchiscono i nostri pasti) e i crostacei cirripedi (balani), agli invertebrati detritivori, come oloturie, isopodi, anfipodi e policheti (in particolar modo *Arenicola marina*) (Ward *et al.*, 2009; Ivar do Sul & Costa, 2014; Rochman, 2015). E' quindi frequente che gli animali a vita bentonica accumulino direttamente microplastiche anche di cospicue dimensioni, mentre le particelle più piccole possono essere ingerite anche da organismi planctonici, come i copepodi e gli eufasiacei, ma ovviamente l'accumulo diretto è riscontrabile anche ai livelli più alti della catena trofica, come nella balenottera comune (*Balaenoptera physalus*), che accumula notevoli quantitativi di ftalati (in media circa 45 ng/g di grasso), o nello squalo elefante (*Cetorhinus maximus*) (Fossi *et al.*, 2012, 2014; Fossi, 2013). E' implicito che il processo di biomagnificazione riguardi anche il trasferimento trofico in predatori attivi quali uccelli, rettili, mammiferi marini, pesci e cefalopodi.

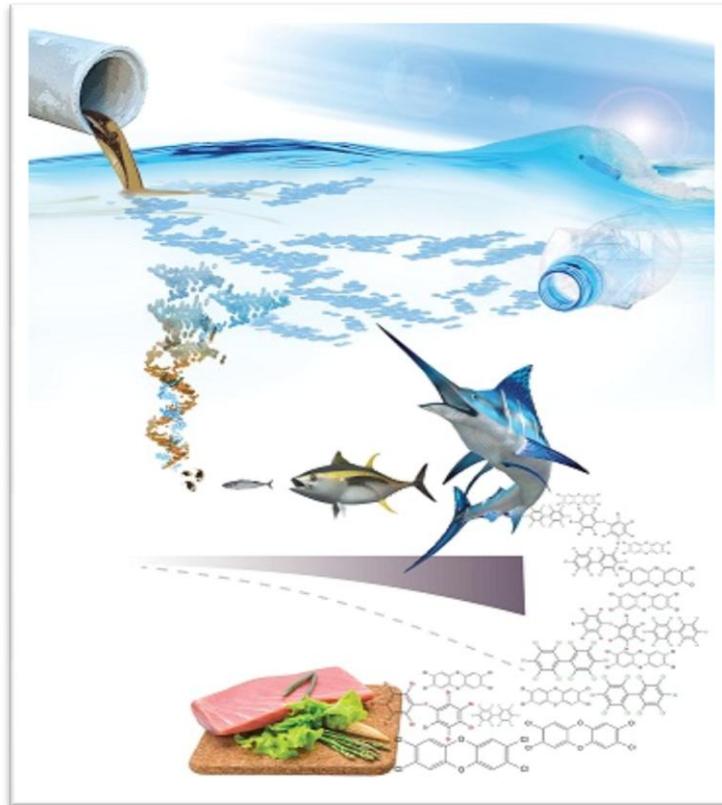


Fig. 6. Trasferimento trofico degli inquinanti contenuti all'interno delle microplastiche (© Michael Northrop, Joseph Caspermeyer, and Rolf Halden/Biodesign Institute at Arizona State University).

Il pericolo ftalati.

Gli ftalati sono tra le sostanze più tossiche che vengono trasferite dalle microplastiche. Si tratta di una famiglia di sostanze chimiche organiche sintetizzate per doppia esterificazione dell'acido 1,2 benzendicarbossilico (acido ftalico) con alcoli lineari o ramificati, a partire da metanolo o etanolo (C1/C2), fino all'isotridecanolo (C13) e utilizzate per diverse applicazioni industriali (Phthalates Information Center Europe, 2005).

Gli ftalati sono sovente aggiunti alle materie plastiche in PVC per migliorarne alcune proprietà, come modellabilità e flessibilità. Tuttavia molteplici sono gli impieghi degli ftalati, infatti essi consentono ad esempio la persistenza dello smalto sulle unghie, persistenza del profumo in deodoranti e la pigmentazione delle vernici.

Si tratta di sostanze così tossiche, che, a livello europeo, la loro concentrazione è tollerata al massimo a livelli dello 0,1% in giocattoli e articoli di puericultura, che spesso vengono maneggiati o masticati dai bambini (Dir. 2005/84/CE).

Si tratta di sostanze tossiche, tanto che il loro utilizzo, a livello europeo, è tollerato al massimo a livelli dello 0,1% in giocattoli e articoli di puericultura, spesso maneggiati o masticati dai bambini (Dir. 2005/84/CE).

Dal 2005 ad oggi, la presenza di ftalati nei giocattoli viene sistematicamente segnalata e frequentemente sono rimossi dal mercato (Fig. 7); la quasi totalità di questi prodotti illegali proviene dal mercato cinese, poi diffondendosi in quello europeo.

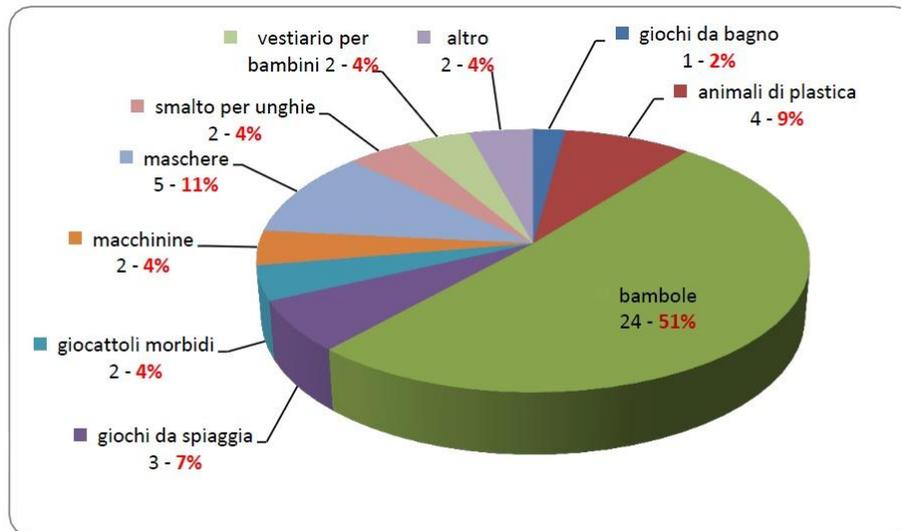


Fig. 7. Presenza di ftalati nelle principali tipologie di articoli. Dati RAPEX (sistema comunitario di informazione rapida sui prodotti non alimentari) del 2012

Sono stati segnalati giocattoli di plastica morbida, come gonfiabili da spiaggia, con quantitativi di ftalati superiori al 15%, o gomme da cancellare con DEHP addirittura maggiori del 37%!

In Italia, ai sensi dell'art. 16 del Decreto legislativo 14 settembre 2009 n. 133, il fabbricante e l'importatore, che immettano sul mercato giocattoli con concentrazione di ftalati superiori allo 0,1%, incorrono in una sanzione penale, che prevede l'arresto fino a tre mesi o l'ammenda da 40.000 a 150.000 euro (dati forniti dal Ministero della Salute).

Ma sono davvero così pericolosi? A tal proposito il Comitato Scientifico della Tossicità, dell'Ecotossicità e dell'Ambiente (CSTEA) ha espresso pareri sui rischi sanitari che tali sostanze comportano: sono stati indicati come particolarmente pericolosi per la riproduzione, essendo interferenti endocrini (Tabella 1), lo ftalato di bis (2-etilesile) (DEHP) (che possono idrolizzare in mono-(2-etilesil) ftalato o MEHP), lo ftalato di dibutile (DBP) e lo ftalato di butilbenzile (BBP), mentre sono attualmente scarse e incomplete le informazioni scientifiche circa lo ftalato di diisononile (DINP), lo ftalato di diisodecile (DIDP) e lo ftalato di diottile (DNOP), ma non si esclude che anch'essi siano tossici per la salute umana e, in particolare, dei bambini. Il DEHP è particolarmente utilizzato dall'uomo: è un inquinante ubiquitario che viene utilizzato per aumentare la flessibilità del PVC e solitamente lo si rinviene in bottiglie, pellicole, vassoi, confezioni blister, packaging, ma è caratteristico anche dell'industria automobilistica, dell'edilizia (lo si può rinvenire in pavimenti e rivestimenti murari), negli oggetti di cancelleria e nelle forniture da ufficio. Il suo utilizzo è regolamentato dalla Direttiva 2005/84/CE, dal Regolamento (CE) 552/2009, dal Regolamento (UE) 143/2011, dal Regolamento CE 1935/2004 e dal Regolamento (UE) 10/2011.

Gli ftalati, essendo IE, possono alterare le funzioni del sistema endocrino e quindi l'equilibrio ormonale degli organismi viventi, uomo compreso; ciò può avere gravi ripercussioni anche sul feto, in caso di donne in gravidanza. Gli effetti sono inoltre differenti a seconda dell'età e del

sesto, interferendo sia sugli estrogeni che sul testosterone (entrambi fondamentali per il corretto sviluppo sessuale). Gli IE sono considerati fattori di rischio per molte patologie multifattoriali legate al sistema endocrino, quali le patologie riproduttive (infertilità, criptorchidismo, endometriosi, poliabortività, etc.), le alterazioni dello sviluppo neurocomportamentale, la predisposizione alla sindrome metabolica, il diabete, alterando il metabolismo dei grassi nel fegato, e i tumori ormono-mediati, come ai testicoli o alla mammella (Colón, 2000; Mantovani, 2013). Il cosiddetto “effetto cocktail” che può derivare dal bioaccumulo, causa una maggiore concentrazione che comporta tossicità ancor più marcata. Alterazione riproduttiva e dello sviluppo e diminuzione della sopravvivenza sono riscontrabili abitualmente anche negli stessi organismi marini (MATTM, 2012).

| Ftalati | Effetti tossici | Divieto UE |
|-----------------------------|-----------------------------------|--|
| Bis(2-Etilsil Ftalato) DEHP | Riproduzione, Fertilità, sviluppo | VIETATO in tutti i giocattoli e prodotti cosmetici |
| Butilbenzil Ftalato (BBP) | Riproduzione, sviluppo | VIETATO in tutti i giocattoli e prodotti cosmetici |
| Di-N- Butil Ftalato (DBP) | Riproduzione, sviluppo | VIETATO in tutti i giocattoli e prodotti cosmetici |
| Di-N-Octil Ftalato (DNOP) | Fegato, tiroide | / |
| Diisobutil Ftalato (DIBP) | Riproduzione, sviluppo | / |

Tabella 1: I principale ftalati presenti nei composti plastici e cosmetici.

Un pericolo concreto: gli Ftalati in balene e pesci.

La presenza di ftalati nella balenottera comune (*B. physalus*) è oggetto di studio da diversi anni in Mediterraneo grazie al lavoro condotto dall'equipe della Prof.ssa Maria Cristina Fossi, docente in Ecologia ed Ecotossicologia presso l'Università di Siena. L'iniziale campagna di campionamento è stata svolta nel corso del biennio 2012-2013 (Fossi *et al.*, 2012; Fossi, 2013).

I primi campionamenti sono stati effettuati su vari esemplari del crostaceo eufasiaceo *Meganyctiphanes norvegica*, occasionalmente rinvenuti spiaggiati lungo le coste del Santuario Pelagos (Mar Ligure). Attraverso tecniche di microscopia elettronica sono stati analizzati per valutare i livelli di ftalati (MEHP e DEHP), che sono risultati rispettivamente di 9,56 e 15, 33 ng/g peso secco. Successivamente sono stati effettuate biopsie cutanee in vari esemplari di *B. physalus*, cetaceo che solitamente si nutre di grandi quantitativi di *M. norvegica*.

Nella porzione del blubber (il grasso sottocutaneo) delle biopsie di balenottera sono state valutate le concentrazioni dello ftalato MEHP, principale metabolita del DEHP. I valori più elevati di MEHP sono stati riscontrati negli esemplari di sesso maschile, in cui il valore medio è risultato essere

54,35 ng/g, mentre nelle femmine il valore medio riscontrato è 38,12 ng/g. E' stata oltretutto rilevata una variazione stagionale di MEHP nei cetacei campionati sia nel Mar di Sardegna che nel Mar Ligure, soprattutto per quanti riguarda gli individui di sesso maschile. I livelli di questo ftalato sembrano infatti aumentare da Luglio a Settembre. Bisogna specificare che tali ftalati possono agire come distruttori endocrini, essendo in grado di mimare, competere per o inibire la sintesi di ormoni endogeni; gli effetti negativi sono stati rilevati anche in invertebrati acquatici e pesci.

I successivi campioni di plancton e neuston sono stati sottoposti ad analisi tossicologica del contenuto di ftalati e hanno evidenziato sia la presenza del principale additivo della plastica DEHP che del suo metabolita MEHP.

Alla luce di questi risultati, si ritiene plausibile che gli ftalati possano essere utilizzati come traccianti per l'assunzione delle microplastiche da parte della balenottera sia direttamente, attraverso la filtrazione del mezzo acquatico, con le relative particelle plastiche, sia attraverso l'ingestione di plancton già contaminato dagli stessi additivi della plastica.

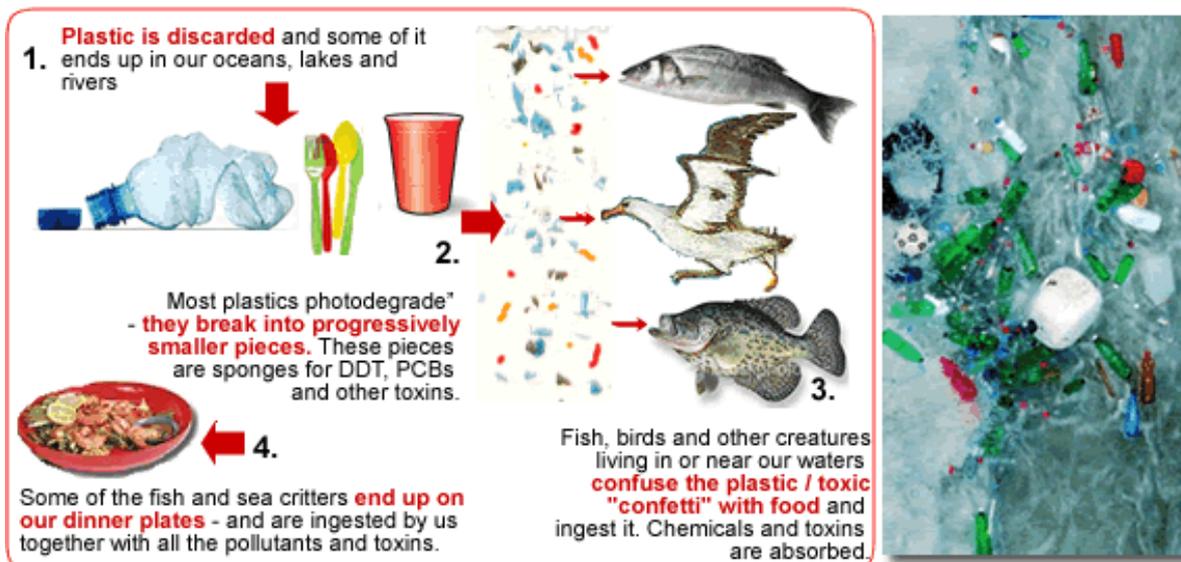
Questi risultati rafforzano inoltre l'uso potenziale di queste specie per l'implementazione del Descrittore 10 (Marine Litter) della Direttiva Quadro della Strategia Marina Europea come indicatori della presenza e dell'impatto di microplastiche nell'ambiente pelagico (MSFD, 2011).

Sono molteplici anche le specie ittiche indagate nell'ambito dell'inquinamento da microplastiche. Studi pionieristici (Carpenter *et al.*, 1972) hanno rilevato la presenza di tali microparticelle nei contenuti stomacali di larve e giovanili di Pleuronectidi pescati in Atlantico Settentrionale. Microbeads sono state osservate anche in adulti di *Morone americana* e *Pronotus evolans*. Risalgono a circa 25 anni fa le prime osservazioni di laboratorio pertinenti l'ingestione di pellet plastico di 100-500 µm da parte di sei differenti specie di pesci (Hoss & Settle, 1990). Come intuibile, le specie maggiormente affette dall'ingestione delle microplastiche sono quelle planctofaghe: frammenti plastici sono stati rilevati nel 35% delle specie ittiche che si nutrono di plancton nella NPCG, zona di convergenza del Pacifico Settentrionale. Tendenzialmente l'ingestione di frammenti plastici di maggiori dimensioni è legata alle taglie superiori dei pesci presi in esame (Boerger *et al.*, 2010). Rimanendo nel Nord Pacifico, microplastiche, sia fibrose che in forma di pellet, sono state rilevate anche in contenuti stomacali di numerose specie di pesci mesopelagici (tra cui i Mictofidi) (Davison e Asch, 2011; Van Noord, 2013). Per quanto concerne l'Oceano Atlantico, microplastiche sono state trovate nei contenuti stomacali del 36% dei pesci pelagici e demersali costieri (Lusher *et al.*, 2013), mentre in aree più continentali, gli ambienti estuarini si sono rivelati ambienti ricchi di specie legate a tale problematica: nell'Atlantico Meridionale, particelle sintetiche sono state rilevate in specie bentofaghe (che si nutrono essenzialmente sul sedimento) appartenenti alle famiglie Sciaenidae, Gerreidae e Ariidae (Browne *et al.* 2011). In quest'ultimo caso, l'ingestione di microplastiche è strettamente legata agli apporti fluviali, di conseguenza essa è maggiore nella stagione invernale (Dantas *et al.* 2012); in tali ambienti sono oltremodo accentuati i fenomeni di trasferimento trofico preda-predatore, causando inevitabili fenomeni di biomagnificazione (Ramos *et al.*, 2012).

Sarda sarda, *Engraulis encrasicolus*, *Mullus surmuletus*, *Merlangius merlangus*, specie comunemente rinvenibili sulle nostre tavole, sono state indagate in Mar Nero al fine di quantificare specificatamente il contenuto di ftalati, rilevando come alcuni derivati di questi

composti siano presenti in determinate parti del corpo di questi pesci: dioctilftalati sono stati rinvenuti nella carne di *E. encrasicolus*, diisobutilftalati nel tratto digestivo di *S. sarda* e *M. surmuletus* and dibutilftalati nel tratto digestivo di *E. encrasicolus* (Güven & Coban, 2013).

Ocean Pollution: It starts with us - and it ends with us



Bibliografia.

- Andrady, A.L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Mar. Poll. Bull.*, 62: 1596–1605.
- Ashton, K., Holmes, L., Turner, A. (2010). Associations of metals with plastic production pellets in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 60: 2050-2055.
- Boerger, C.M., Lattin, G.L., Moore, S.L., Moore, C.J. (2010). Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre. *Mar. Pollut. Bull.*, 60: 2275-2278.
- Browne, M.A., Galloway, T., Thompson, R. (2007). Microplastic – an emerging contaminant of potential concern? *Integrated Environmental Assessment and Management*, 3: 559–561.
- Browne, M.A., Crump, P., Niven, S.J., Teuten, E.L., Tonkin, A., Galloway, T., Thompson, R.C. (2011). Accumulations of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 9175-9179.
- Carpenter, E.J., Smith, K.L. (1972). Plastics on the Sargasso Sea surface. *Science* 175: 1240-1241.
- Castañeda, R.A., Avlijas, S., Simard, M.A., Ricciardi, A. (2014). Microplastic pollution in St. Lawrence River sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 71: 1–5
- Coldiretti - Impresa Pesca (2015). In: <http://www.coldiretti.it/News/Pagine/320---14-Maggio-2015.aspx>
- Collignon, A., Hecq, J.H., Glagani, F., Voisin, P., Collard, F., Goffart, A. (2012). Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea. *Mar. Poll. Bull.*, 64: 861-864.
- Collignon, A., Hecq, J.H., Galgani, F., Collard, F., Goffart, A. (2014). Annual variation in neustonic micro- and meso-plastic particles and zooplankton in the Bay of Calvi (Mediterranean–Corsica). *Mar. Pollut. Bull.*, 79: 293–298.
- Colón, I., Caro, D., Bourdony, C.J., Rosario, O. (2000). Identification of phthalate esters in the serum of young Puerto Rican girls with premature breast development. *Environ. Health Perspect.*, 108 (9): 895-900.
- Dantas, D.V., Barletta, M., Costa, M.F. (2012). The seasonal and spatial patterns of ingestion of polyfilament nylon fragments by estuarine drums (*Sciaenidae*). *Environ. Sci. Poll. Res.*, 19: 600-606.
- Davison, P., Asch, R.G. (2011). Plastic ingestion by mesopelagic fishes in the North Pacific Subtropical Gyre. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 432: 173-180.
- Derraik, J.G.B. (2002). The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Mar. Poll. Bull.*, 44: 842–852.
- Deudero, S., Almar, C. (2015). Mediterranean marine biodiversity under threat: Reviewing influence of marine litter on species. *Mar. Poll. Bull.*, 98: 58-68.
- Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., Farley, H., Amato, S. (2013). Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Mar. Pollut. Bull.* 77: 177-182.
- Eriksen, M., Lebreton, L.C.M., Carson, H.S., Thiel, M., Moore, C.J., *et al.* (2014). Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS ONE* 9 (12): e111913. doi:10.1371/journal.pone. 0111913.

Fendall L.S., Sewell, M.A. (2009). Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. *Mar. Poll. Bull.*, 58: 1225-1228.

Fossi M.C. (2013). Sintesi della relazione finale del progetto "Il problema emergente delle Microplastiche nel Mar Mediterraneo II anno: potenziale impatto sulla Balenottera comune come modello di "descrittore ambientale". Ministero dell'Ambiente, della Tutela del Territorio e del Mare.

Fossi, M.C., Coppola, D., Bains, M., Giannetti, M., Guerranti, C., Marsili, L., Panti, C., de Sabata, E., Clò, 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*. doi: 10.1016/j.marenvres.2014.02.002.

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*). *Mar. Poll. Bull.*, 64: 2374-2379.

Gregory, M.R., 1996. Plastic 'scrubbers' in hand cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified. *Mar. Poll. Bull.*, 32: 867-871.

Güven, K.C., Coban, B. (2013). Phthalate pollution in fish *Sarda sarda*, *Engraulis encrasicolus*, *Mullus surmuletus*, *Merlangius merlangus* and shrimp *Parapenaeus longirostris*. *J. Black Sea/Mediterranean Environment*, 19 (2): 185-189.

Hoss, D.E., Settle, L.R. (1990). Ingestion of plastic by teleost fishes. In: Shomura, R.S., Godrey, M.L. (Eds.), *Proceedings of the Second International Conference on Marine Debris 2-7 April 1989, Honolulu, Hawaii*. U.S. Department of Commerce, pp. 693-709. NOAA Tech. Memo. NMFS, NOAA-TM-NMFS-SWFC-154.

Ivar do Sul, J.A., Costa, M.F. (2014). The present and the future of microplastic pollution in marine environment. *Env. Poll.*, 185: 352-364.

Koelmans, A.A., Besseling, E., Shim, W.J. (2015). Nanoplastics in the Aquatic Environment. Critical Review. In: Bergmanns, M. Gutow, L. Klages, M. eds. (2015). *Marine Anthropogenic Litter*, University of Gothenburg: 447 pp.

Law, K., Morét-Ferguson, S., Maximenko, N., Proskurowski, G., Peacock, E., Hafner, J., Reddy, C., 2010. Plastic accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Science*, 329: 1185-1188.

Lusher, A.L., McHugh, M., Thompson, R.C. (2013). Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel. *Mar. Pollut. Bull.*, 67: 94-99.

Lusher, A.L., Burke, A., O'Connor, I., Officer, R. (2014). Microplastic pollution in the Northeast Atlantic Ocean: Validated and opportunistic sampling. *Mari. Poll. Bull.*, 88: 325-333.

Marine Conservation Society, 2012. Micro Plastics in Personal Care Products [WWW Document]. <http://www.mcsuk.org/downloads/pollution/positionpapermicroplastics-august2012.pdf>

Mantovani, A. (2013). Gli interferenti endocrini, dalla valutazione alla riduzione del rischio. *Il Cesalpino*, 35: 34-37.

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 & Technology*, 35: 318-324.

Maximenko, N., Hafner, J., Niiler, P. (2012). Pathways of marine debris from trajectories of Lagrangian drifters. *Mar. Poll. Bull.*, 65: 51–62.

Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, Istituto Superiore di Sanità. Conosci, riduci, previeni gli interferenti endocrini. Un decalogo per il cittadino. Roma, 2012. <http://www.iss.it/inte/risc/cont.php?id=257&lang=1&tipo=30>.

Moore, C., Moore, S., Leecaster, M., Weisberg, S. (2001). A comparison of plastic and plankton in the North Pacific central gyre. *Mar. Poll. Bull.*, 42: 1297–1300.

MSFD GES Technical Subgroup on Marine Litter (2011). Marine Litter Technical Recommendations 493 for the Implementation of MSFD Requirements. EUR 25009 EN – 2011.

Phthalates Information Center Europe, (2005). <http://www.phthalates.com>.

Pruter, A.T. (1987). Sources, quantities and distribution of persistent plastics in the marine environment. *Mar. Poll. Bull.*, 18: 305–310.

Ramos, J.A.A., Barletta, M., Costa, M.F. (2012). Ingestion of nylon threads by Gerreidae while using a tropical estuary as foraging grounds. *Aquat. Biol.*, 17: 29-34.

Rochman, C.M., Tahir, A., Williams, S.L., Baxa, D.V., Lam, R., Miller, J.T., Teh, F.C., Werorilangi, S., Teh, S.J. (2015). Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption. *Sci. Rep.*, 5: 14340. doi: 10.1038/srep14340

Seltenrich, N. (2015). New link in the food chain? Marine plastic pollution and seafood safety. *Environ. Health Perspect.*, 123 (2): 34–41.

Van Noord, J.E. (2013). Diet of five species of the family Myctophidae caught off the Mariana Islands. *Ichthyol. Res.*, 60: 89-92.

Valavanidis, A., Vlachogianni, T, (2014). Microplastics in the marine environment: Ubiquitous and Persistent Pollution Problem in the World Oceans Threatening Marine Biota. www.chem.uoa.gr 06/2014; 1(1): 1-35.

Ward, J.E., Kach, D.J. (2009). Marine aggregates facilitate ingestion of nanoparticles by suspension-feeding bivalves. *Marine Environment Research*, 68, (3): 137-142.