Studio comparativo di assorbimento di inquinanti organici persistenti su resin pellet di polipropilene e polietilene e su mitili (*Mytilus galloprovincialis*)

B. Vivaldi[1], R. Giugliano[2], S. Giannarelli[2], M. Locritani[3], R. Mua[1], G. Tavernelli[2], N. Ticciardi[2] and S. Merlino[4]*

[1)] Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Piemonte, Liguria e Valle d'Aosta – Laboratorio Chimico Liguria - Genova
[2)] Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa – Pisa
[4)] Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia – INGV, Roma 2 - Portovenere
[2)]Istituto di Scienze Marine del CNR – ISMAR-CNR – Lerici

Keywords: POPs, HPA, PCBs, polymeric resin pellets, mussels, polyetilene, polypropylene, GC-MS, HPLC-FLD

Introduzione

Nel 2009 nasce l'International Pellets Watch, (IPW) [1], progetto che si pone come obbiettivo quello di mappare l'inquinamento marino da POPs a livello mondiale utilizzando i *resin pellets* (granuli di plastica vergine) come *no-living tracers,* al posto di quelli da sempre utilizzati come traccianti di inquinamento, ovvero gli organismi filtratori e, primi fra tutti, i mitili. Alla base di tale progetto è ottima la correlazione ottenuta (coefficiente di Pearson pari a 0.755, [1]) fra la concentrazione dei PCBs nei pellet e nei mitili campionati nella stessa area e nello stesso momento. Essendo i pellets reperibili ormai ovunque in mare e in spiaggia e presentando poche difficoltà di trasporto, conservazione e preparazione per le analisi, un loro possibile utilizzo come traccianti di inquinamento sarebbe un vantaggio da molti punti di vista. Le conclusioni su cui si basa l'IPW, però, posano su quanto ricavato in un precedente studio del 2005 [2], in cui un numero esiguo di pellets di Polietilene (PE) particolarmente degradati e ingialliti venivano correlati con una alta concentrazione di PCBs, da cui l'dea di prelevare nelle spiagge solo pellets di PE ingialliti ed usarli come traccianti per tali sostanze. Studi successivi hanno indagato l'assorbimento di IPA e metalli pesanti da parte di pellets [3,4], ma non hanno accertato la validità della correlazione fra ingiallimento e concentrazione di inquinanti nei pellets in PE con una adeguata base statistica. Ulteriori obiezioni al fatto di mappare l'inquinamento marino con i pellets anziché con i mitili derivano dal fatto che questi ultimi sono stanziali, mentre i primi sono facilmente trasportati dalle correnti e allontanati dai luoghi di sversamento. Ciò accade in particolare per quelli di PE e PP (polipropilene), la cui densità 1.03 kg/m^3 favorisce il galleggiamento nel micro-strato superficiale marino; questo fatto pone un ulteriore problema, in quanto in superficie la concentrazione di POPs è anche 10^6 volte superiore a quella delle zone più profonde della colonna d'acqua, dove generalmente vivono i mitili [5]. Al fine di chiarire questi punti controversi è stato avviato uno studio suddiviso in due fasi: 1) raccolta, parametrizzazione (colore, polimero, stato di degradazione) ed estrazione di inquinanti (IPA e PCBs) da 400 pellets raccolti in 4 siti della costa tirrenica e 2) studio della velocità di assorbimento di IPA e PCB da parte di mitili e pellets, a confronto, in un esperimento *in situ* realizzato in tre diverse siti del Golfo di La Spezia. L'esperimento, avviato da IZS – Genova, ISMAR – La Spezia, UNIPI e INGV – Portovenere, è iniziato ad Aprile 2019 ed avrà la durata di anno.

Summary

The International Pellets Watch (IPW) [1] aims to map world marine pollution from POPs using *resin pellets* (virgin plastic granules) as no-living tracers, instead of standard pollution tracers, i.e. filtering organisms and, first of all, mussels. At the base of this project is the excellent correlation obtained (Pearson coefficient equal to 0.755, [1]) between the concentration of PCBs in pellets and mussels sampled in the same area and at the same time. Since pellets can now be found everywhere in the sea and on the beach and presenting few transport, storage and analysis difficulties, their use as pollution tracers would be an advantage from many points of view. However, IPW is based on what was obtained in a previous 2005 study [2], in which a small number of very degraded and yellowed polyethylene (PE) pellets were correlated with a high concentration of PCBs, hence the idea of sampling only yellowed PE pellets and using them as tracers for these substances. Subsequent studies investigated the absorption of PAHs and heavy metals by pellets [3, 4], but have not established the validity of the correlation between yellowing and concentration of pollutants in PE pellets with an adequate statistical basis. Further objections to mapping marine pollution with pellets instead of mussels derive from the fact that the latter are sedentary, while the former are easily transported by the currents and removed from the spill sites. This happens in particular for those of PE and PP (polypropylene), whose density 1.03 kg/m^3 favors flotation in the marine surface micro-layer; this fact poses a further problem, since on the surface the concentration of POPs is also 10^6 times higher than that of the deeper areas of the water column, where mussels generally live [5]. In order to clarify these controversial points, a study has been started divided into two phases: 1) collection, parameterization (color, polymer, state of degradation) and extraction of pollutants (IPA and PCBs) from 400 pellets collected in 4 sites of the Tyrrhenian coast and 2) comparison of the absorption rate of PAHs and PCBs by mussels and pellets in an *in situ* experiment carried out in three different sites in the Gulf of La Spezia. The experiment, started by ISZTO - Genoa, ISMAR - La Spezia, UNIPI and IGV - Portovenere, started in April 2019 and will last for one year.

Materiali e metodi

Tra gennaio e marzo 2019, da ognuna delle 4 spiagge selezionate (Calambrone, Marina di Pisa, Torre del Lago e Le Grazie) sono stati prelevati circa 100 pellets, di forme e grado di ingiallimento diversi, per ottenere un insieme rappresentativo dei tipi normalmente presenti in spiaggia. I campioni sono stati analizzati tramite FT-IR/ATR *(attenuated total reflectance)* nel dipartimento di chimica dell'Università di Pisa, per la caratterizzazione polimerica e il calcolo dell'indice carbonilico, e quindi suddivisi in diverse categorie in base al loro aspetto e stato di degradazione (porosità, forma, colore, fouling). È stata quindi svolta la Principal Component Analysis (PCA) sulle diverse categorie considerate. In seguito, da aprile a novembre 2019, nove gabbie in INOX AISI 316, passivizzate per elettrolucidatura, sono state installate in tre siti nel Golfo della Spezia: una galleggiante, una immersa a circa -2 metri, la terza emersa. All'interno delle gabbie (rete con luce 2 mm) sono state inseriti i pellets, di PE e PP, in due zone separate. Attiguamente ad ogni gruppo di gabbie immerse sono state collocate reste di mitili, provenienti dalla mitilicoltura spezzina. Ogni 5/10 giorni durante i primi due mesi dall'installazione, ed ogni 30 giorni nei mesi successivi, pellets e mitili sono stati prelevati in ogni sito, insieme a campioni di acqua. Una sonda multiparametrica ha registrato i valori di temperatura, salinità, torbidità e pH durante ogni campionamento. Dai pellets (sia quelli ambientali che quelli dell'esperimento) e dai mitili sono stati estratti IPA e PCB, rispettivamente nei laboratori del dipartimento di chimica-UNIPI e del IZS-Genova. I pellets sono stati estratti con n-esano e analizzati mediante GC-MS. I mitili sono stati estratti tramite saponificazione e estrazione liquido/liquido, seguita da una purificazione su colonnine SPE SILICA (1g/6mL). Gli estratti ottenuti sono stati analizzati tramite HPLC-FLD utilizzando una colonna ENVIROSEP PHENOMENEX (125x 4.6 mm i.d.;5 µm) e fase mobile ACN/H_2O (80/20 V/V).

Risultati e discussione

La PCA ha evidenziato, per i pellets "ambientali", una correlazione fra ingiallimento dei campioni e le proprietà fisico-chimiche caratterizzanti lo stato di degrado per foto-ossidazione (porosità, indice carbonilico). Emerge inoltre la tendenza dei PE pellets ad essere più gialli, oltre che di maggiori dimensioni, di quelli in PP, in accordo con la diversa modalità di reazione alla degradazione ossidativa di tali polimeri [6]. I risultati delle estrazioni di POPs da 80 dei 400 pellets raccolti sembrano non confermare la ipotizzata correlazione fra ingiallimento e contenuto di inquinanti: non emerge nessun trend chiaro, mentre si riscontrano maggiori quantità di IPA leggeri in pellets bianchi e meno degradati, mentre nei giallo-scuro (ambra) predominano gli IPA pesanti. Al momento non sono stati elaborati tutti i dati relativi ai pellets estratti dalle gabbie dell'esperimento *in situ*, ma i primi risultati concordano con quanto già pubblicato [7, 3], ovvero che vi sia un rapido aumento delle concentrazioni di inquinanti (ordine di 10^2 -10^4) nei primi mesi passati in acqua (circa mesi per gli IPA e 6 per i PCBs). Poiché la velocità del processo degradativo delle matrici polimeriche segue invece tempi scala più lunghi (6-9 mesi per la prima traccia di ingiallimento e di corrosione superficiale, assai di più per le modifiche nella struttura chimica [8]), ciò giustificherebbe il fatto di non aver trovato una netta correlazione fra ingiallimento (degradazione) e concentrazione di POPs nei pellets "ambientali". Fra i primi risultati dell'esperimento spiccano le differenze fra la concentrazione di inquinanti assorbiti dai pellets galleggianti e quelle dei pellets immersi, confortando l'ipotesi che i primi non possano essere utilizzati come traccianti per i POPs disciolti nella colonna d'acqua, in sostituzione dei mitili. Un ulteriore confronto con i valori ottenuti sia con i campioni di acqua prelevata che con i mitili, in tutte e tre le stazioni, contribuirà a chiarire se e in che modo i resin pellets possano in futuro essere usati come *non-living tracers*, parallelamente ai mitili, magari limitandosi al micro-layer superficiale.

Bibliografia

[1] Y. Ogata, H.Takada, et al. (2009). International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. PCBs, DDTs, and HCHs. Mar. Poll. Bull. 58

[2] S. Endo, R.Takizawa, et al. (2005) Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences. Mar. Poll. Bull. 50 pp. 1103–1114

[3] M. Rochman, E. Hoh, B.T. Hentschel, S. Kaye, 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 (2013).

[4] L.A. Holmes, A. Turner, R.C. Thompson, Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. Environmental Pollution 160 (2012) pp. 42-48

[5] R. Fuoco, S. Giannarelli, et al. (2005) Polychlorobiphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the sea-surface micro-layer and the water column at Gerlache Inlet, Antarctica. Journal of Environmental Monitoring,

[6] N.K. Fotopoulou, H.K. Karapanagioti, Surface properties of beached plastic pellets. Marine Environmental Research 81 (2012) pp 70-77.

[7] Y. Mato, et al. (2001). Plastic Resin Pellets as a Trasport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment. Environmental Science and Technology 35 pp. 318-324

[8] J. Brandon, M. Goldstein, M. D. Ohman, Long-term aging and degradation of microplastic particles: comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns. Marine Pollution Bulletin 110 (2016) pp. 299–308