



PON
RICERCA
E INNOVAZIONE
2014 - 2020

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI MESSINA

Dipartimento di Scienze Chimiche, Biologiche, Farmaceutiche ed
Ambientali

Corso di Dottorato in Biologia Applicata e Medicina Sperimentale

XXXVII Ciclo

SSD: BIO/07

**Impiego, riutilizzo e riciclo di plastiche biodegradabili in impianti di
mitilicoltura**

Tesi di Dottorato di:

Giuseppe Cangemi

Tutor UNIME:

Prof. Fabio Marino

Tutor SZN:

Dott.ssa Teresa Romeo

Co-Tutor SZN:

Dott.ssa Carmen Rizzo

Coordinatore:

Prof.ssa Emanuela Esposito

Anno Accademico 2023/2024

Indice

1. Introduzione	1
1.1 Microplastiche: definizioni ed origine	3
1.1.1 Microplastiche primarie	5
1.1.2 Microplastiche secondarie	6
1.2 Fonti principali e distribuzione nell'ambiente marino	7
1.2.1 Inquinamento da MPs nel bacino del Mediterraneo	9
1.3 Microplastiche negli alimenti	12
1.3.1 Ingestione di microplastiche	13
1.4 Pericoli associati all'inquinamento da microplastiche	15
1.4.1 Plastisfera e microplastiche come vettori di patogeni	16
1.5 Inquinamento da plastiche nel settore della mitilicoltura	18
1.5.1 Bioplastiche e campi di utilizzo	22
1.5.2 Bioplastiche in mitilicoltura	29
1.5.3 Il Mater-Bi®	31
2. Obiettivi dello studio	35
2.1 Obiettivi generali e specifici	35
3. Materiali e metodi	36
3.1 Area di studio	36
3.2 Disegno sperimentale	39
3.3 Attività di campionamento	41
3.3.1 Reste e mitili	41
3.3.2 Campionamento acqua	43
3.3.3 Campionamento sedimenti	45
3.3.4 Registrazione parametri ambientali	45
3.4 Analisi di laboratorio	46
3.4.1 Precauzioni di contaminazione e controllo di qualità	46
3.4.2 Esame morfometrico di <i>Mytilus galloprovincialis</i>	47
3.4.3 Digestione chimica	48
3.4.4 Analisi chimico-fisica delle reste con spettroscopia FTIR	50
3.4.5 Estrazione MPs nelle acque	51
3.4.6 Estrazione MPs da sedimenti ed esame granulometrico	51

3.4.7 Identificazione polimerica MPs	54
3.4.8 Comunità microbica associata alle reste	54
3.5 Analisi bioinformatica	55
3.6 Analisi statistica.....	55
4 Risultati e discussioni.....	56
4.1 Distribuzione, caratterizzazione MPs nei campioni di mitili e stima biomassa	56
4.2 Degradazione dei polimeri nelle reste di allevamento	67
4.3 MPs nelle acque e risultati qualitativi con analisi FTIR.....	74
4.4 MPs nei sedimenti e risultati qualitativi con analisi FTIR	78
4.5 Comunità microbiche associate alle reste.....	82
5 Conclusioni	93
6 Bibliografia.....	95

1. Introduzione

La produzione e la gestione dei rifiuti plastici rappresentano una sfida ambientale globale sempre più critica. A livello mondiale, si stima che vengano generate circa 360 milioni di tonnellate di rifiuti plastici ogni anno, con proiezioni che stimano circa 445 milioni di tonnellate di produzione di plastica entro il 2025, circa il 50% proviene dagli imballaggi, seguiti dai settori dell'edilizia, dell'industria e dell'agricoltura (UNEP, 2021).

Nel 2024, la produzione di plastica in Europa continua ad essere significativa, con circa 58,7 milioni di tonnellate, il 14% di quella globale. Nel contesto della produzione globale, si prevede che i volumi continueranno a crescere nei prossimi anni. Tuttavia, si registra una lieve inflessione rispetto ai picchi del 2017, dovuta a crescenti pressioni per ridurre l'uso della plastica vergine e aumentare il riciclo (Fig. 1). Questo richiede interventi urgenti sia a livello politico che tecnologico per migliorare la gestione dei rifiuti e ridurre la dipendenza dalle plastiche monouso (Plastics Europe, 2023) (Alliance To End Plastic Waste, 2023(UNEP, 2021)).

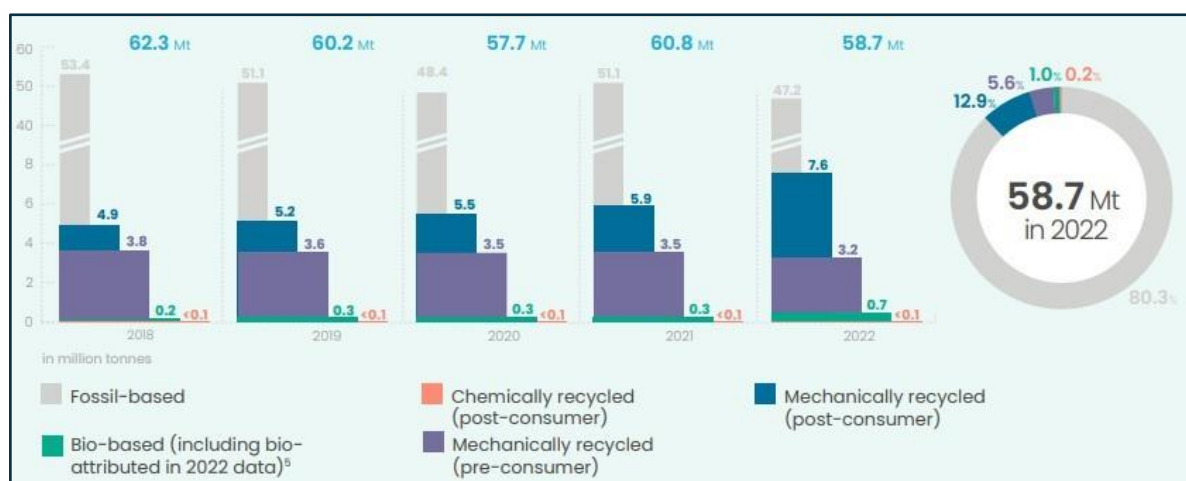


Figura 1. Produzione di plastica in Europa (2022)

Fonte: (Plastics Europe, 2023)

Sono centinaia i polimeri plastici esistenti ma sono circa una decina quelli che dominano il mercato della plastica a livello mondiale, tra questi l'80% è rappresentato da: Polietilene (PE) sia ad alta densità (HDPE) che a bassa densità (LDPE); Polipropilene (PP); Polistirene (PS), inclusi i grandi espansi come il polistirolo (EPS); Polietilene tereftalato (PET); Polivinilcloruro (PVC); Policarbonato (PC) (Fig. 2).

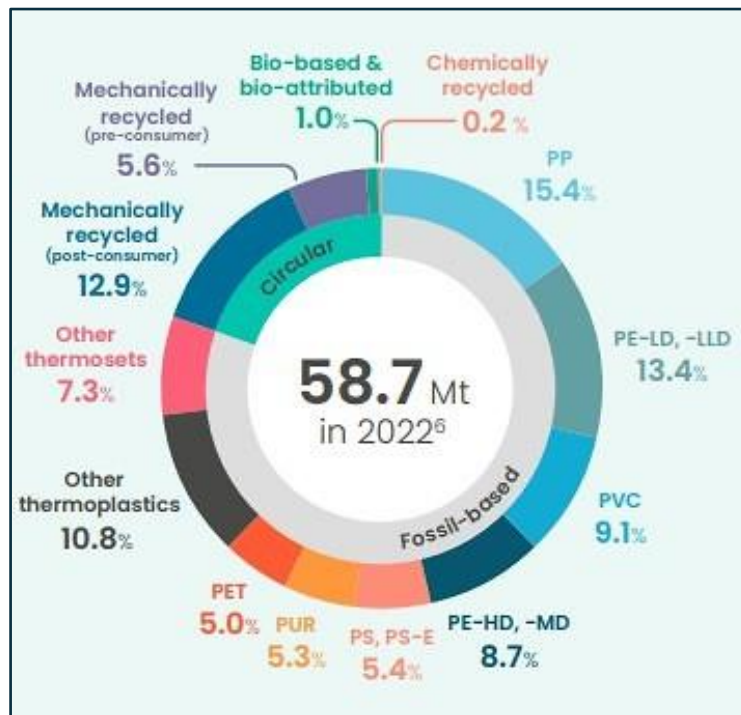


Figura 2. Distribuzione della domanda di plastica per polimero

Fonte: (Plastics Europe, 2023)

Sebbene i benefici apportati dall'avvento della plastica e il suo impiego su scala industriale siano indiscutibili, le modalità di utilizzo e la gestione dello smaltimento ne hanno determinato un accumulo nell'ambiente (Andrady, 2011; Rillig, 2012). Ad oggi, circa il 70% di questi rifiuti che finisce in discarica, viene incenerito o, peggio ancora, disperso nell'ambiente (Plastics Europe, 2023) (Alliance To End Plastic Waste, 2023).

A livello globale, solo il 10% dei rifiuti plastici viene riciclato, con l'Europa che si distingue per un tasso di riciclo leggermente superiore, intorno al 15% nel 2021. L'Europa è leader mondiale per quanto riguarda il riciclo della plastica, grazie a politiche avanzate come la responsabilità estesa del produttore (EPR) e i sistemi di deposito e restituzione (DRS). Tuttavia, anche qui la gestione non è sufficiente a contrastare l'accumulo di plastica nei sistemi naturali, con significative quantità che continuano a inquinare mari e oceani (Alliance To End Plastic Waste, 2023).

La comunità scientifica si è quindi concentrata sull'analisi e sulla caratterizzazione della diffusione di questo fenomeno, della sua interazione con l'ambiente e dei suoi impatti. La letteratura disponibile sull'argomento è aumentata significativamente nell'ultimo decennio, parallelamente ai crescenti sforzi dei governi, delle organizzazioni intergovernative e private

per integrare i programmi di mitigazione (HELCOM, 2015); (NOAA, 2019); (“OSPAR, Convention,” 2014); (UNEP, 2011); (UNEP & NOAA, 2015).

Gran parte delle conoscenze in materia mirano ad analizzare le dinamiche di distribuzione del cosiddetto “marine litter”. Questo termine è stato coniato dalla comunità scientifica per indicare qualsiasi materiale solido persistente e di origine antropica che viene gettato, abbandonato o perso nell'ambiente marino e costiero (UNEP, 2018). Questi rifiuti possono provenire da fonti terrestri (come discariche, attività urbane, agricole e industriali) o da fonti marine (come imbarcazioni, piattaforme petrolifere, pesca, attività ricreative o incidenti marittimi). Tra i principali argomenti di ricerca, gli impatti ambientali associati alla formazione di frammenti di plastica di dimensioni micro e nano, le cosiddette micro e nano plastiche, sono di grande interesse. A causa delle loro ridotte dimensioni, queste particelle possono essere facilmente ingerite da una vasta gamma di organismi marini, tra cui plancton (Frias et al., 2014), molluschi (Pedà et al., 2022; Rochman, 2015), pesci e mammiferi marini (Bottari et al., 2022; Pedà et al., 2020; Romeo et al., 2016). Una volta ingerite, possono accumularsi lungo la catena alimentare e potenzialmente raggiungere anche l'uomo, ad esempio attraverso il consumo di pesce e frutti di mare contaminati (EFSA, 2016; Mercogliano et al., 2020). L'impatto delle microplastiche sull'ambiente è stato ampiamente studiato; tuttavia, le evidenze riguardanti i loro effetti diretti sulla salute umana sono ancora abbastanza limitate nella letteratura scientifica. Sebbene la presenza di particelle plastiche nell'ambiente sia stata rilevata già negli anni '70 (Buchanan, 1971), solo nei primi anni del 2010 è emersa la loro presenza all'interno degli alimenti (Barboza et al., 2018). Quali siano i rischi associati all'ingestione di micro e nanoplastiche è ancora controverso e sono necessarie ulteriori ricerche per effettuare un'adeguata valutazione del rischio (Avio et al., 2020).

1.1 Microplastiche: definizioni ed origine

Le microplastiche sono state classificate per dimensione intorno agli anni 2000, con una definizione che si è sviluppata gradualmente in risposta alla crescente consapevolezza dell'inquinamento da plastica nei mari.

Il concetto di microplastiche è stato introdotto per la prima volta nel 2004 dal ricercatore Richard Thompson e dal suo gruppo, che hanno evidenziato la presenza di piccole particelle di plastica negli oceani. (Thompson et al., 2004).

I due rapporti di valutazione globale pubblicati da GESAMP nel 2015 e nel 2016 (GESAMP 2015, 2016) hanno menzionato la mancanza di una definizione concordata a livello

internazionale. Negli anni, la comunità scientifica ha più volte revisionato la definizione di microplastiche sulla base delle loro dimensioni, adottando diversi range di misura per definirne i limiti (Barnes et al., 2009; Kelly et al., 2020; Van Cauwenberghe et al., 2013)

"Micro" è un prefisso descritto dal Sistema Internazionale che esprime il fattore 10^{-6} corrispondente ad un millesimo di millimetro; pertanto, alcuni scienziati hanno sostenuto che nella definizione di "microplastiche" dovrebbero essere incluse quelle con dimensione certamente inferiore al millimetro: $< 1.000 \mu\text{m}$ ($< 1 \text{ mm}$). (Claessens et al., 2013; Van Cauwenberghe and Janssen, 2014). Quale definizione di dimensione sia più appropriata è rimasto un argomento controverso, con sostenitori sia di $< 1 \text{ mm}$ che di $< 5 \text{ mm}$. (Frias and Nash, 2019).

Nel corso degli anni, la comunità scientifica al fine di armonizzare quanto più possibile l'approccio a tale argomento, ha perfezionato la classificazione, stabilendo la soglia dimensionale comunemente accettata di 5 millimetri per distinguere le microplastiche (particelle di plastica inferiori a 5 mm) dalle macroplastiche (superiori a 5 mm). Le dimensioni delle nano plastiche, inferiori a 1 micron, sono emerse con maggiore attenzione solo negli ultimi anni grazie al crescere delle tecnologie di indagine. (Eriksen et al., 2014; OSPAR 2016 - 2017, 2017) (Tab. 1).

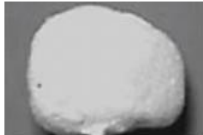
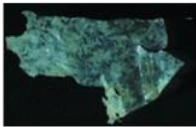
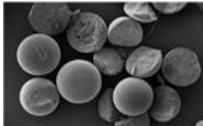
Tabella 1: Classificazione dimensionale del plastic marine litter con intervalli di misura comuni e opzioni utili per studi specifici di settore

Field descriptor	Relative size	Common size divisions	Measurement units	References	Alternative options	Remarks
Mega	Very large	$> 1 \text{ m}$	Metres	GESAMP		
Macro	Large	25 – 1000 mm	Metres Centimetres Millimetres	MSFD	25 – 50 mm	
Meso	Medium	5 – 25 mm	Centimetres Millimetres	MSFD	$< 25 \text{ mm}$ 1 – 25 mm	MARPOL Annex V (pre revision)
Micro	Small	$< 5 \text{ mm}$	Millimetres Microns	NOWPAP MSFD	1 – 5 mm $< 1 \text{ mm}$ $> 330 \mu\text{m}$	Eriksen <i>et al.</i> (2014)
Nano	Extremely small	$< 1 \mu\text{m}$	Nanometres		$< 100 \mu\text{m}$	Not considered for monitoring

Fonte: (GESAMP, 2019)

Negli anni, la necessità di approfondire la problematica sulle microplastiche, ha portato la comunità scientifica a classificarle anche sotto un profilo morfologico descrivendone forma e colore, caratteristiche fondamentali per comprendere la loro origine e il loro comportamento nell'ambiente, (ad esempio spiaggiamento o affondamento, ingestione da parte del biota) (Koelmans, 2019). Attualmente non esiste uno schema standardizzato per la caratterizzazione morfologica dei rifiuti plastici, ma vengono utilizzate cinque categorie generali proposte nel report Gesamp 2019 ampiamente condivise (Tab. 2).

Tabella 2: Principali tipi morfologici di microplastiche

Field description	Alternative descriptor	Characteristics	Example
Fragment	Granule, flake	Irregular shaped hard particles having appearance of being broken down from a larger piece of litter	
Foam	EPS; PUR	Near – spherical or granular particle, which deforms readily under pressure and can be partly elastic, depending on weathering state	
Film	Sheet	Flat, flexible particle with smooth or angular edges	
Line	Fibre, filament, strand	Long fibrous material that has a length substantially longer than its width	
Pellet	Resin bead, Mermaids' tears	Hard particle with spherical, smooth or granular shape	

Fonte: (GESAMP, 2019)

Nel 2015 per la prima volta, le microplastiche vengono classificate in primarie e secondarie, in base alla loro origine (“GESAMP,” 2015; Rainieri and Barranco, 2019).

1.1.1 Microplastiche primarie: le microplastiche primarie sono prodotte appositamente per essere utilizzate in vari processi industriali o prodotti di consumo e a differenza delle

microplastiche secondarie nascono già di piccole dimensioni. Queste particelle sono rappresentate per la maggior parte da pellet o piccoli granuli prodotti per l'industria cosmetica (Thompson, 2015), come precursori di altre materie plastiche, come abrasivi utilizzati per la pulizia delle superfici (Gregory, 1996), in alcuni oli industriali e nel settore dell'abbigliamento (Alomar et al., 2016; Deng et al., 2020; Martellini et al., 2018) o ancora nell'industria farmaceutica come vettori (Ibrahim et al., 2022). La presenza di microplastiche primarie nell'ambiente è inferiore rispetto alle microplastiche secondarie, circa il 15- 31% di quelle presenti negli oceani (Ryan, 2015), le percentuali salgono se si analizzano alcuni contesti lacustri nelle vicinanze di grandi impianti industriali (Boucher and Friot, 2017; Eriksen et al., 2013; Mostafa et al., 2023). Le microplastiche primarie sono, oggi, ampiamente discusse e criticate. Le aziende negli ultimi anni hanno ridotto notevolmente il loro impiego e utilizzo. Nonostante questo impegno, ancora molti prodotti di uso comune possono essere “arricchiti” da microplastiche primarie.

1.1.2 Microplastiche secondarie: Le microplastiche secondarie sono piccole particelle di plastica che sono il risultato della continua frammentazione di rifiuti plastici più grandi come bottiglie, sacchetti, reti da pesca, imballaggi o attrezzi industriali, a causa dell'esposizione a processi fisici, chimici o biologici nell'ambiente. Nonostante l'elevata persistenza nell'ambiente e i numerosi additivi aggiunti in fase di produzione come ritardanti dei processi degradativi, le plastiche sono comunque inevitabilmente soggette a frammentazione (Hahladakis et al., 2018; Ryan, 2015)

La formazione di microplastiche secondarie avviene attraverso diversi meccanismi di degrado:

- 1. Degradazione chimica:** Reazioni chimiche indotte dalla luce solare (fotodegradazione) o dalla presenza di agenti ossidanti nell'ambiente. I raggi UV del sole, per esempio, spezzano i legami polimerici della plastica, indebolendola e favorendo la frammentazione (Andrady, 2015; Karlsson et al., 2017). Tuttavia, questo processo è lento, soprattutto negli ambienti marini dove la luce solare viene in gran parte assorbita penetrando solo fino a una certa profondità.
- 2. Degradazione fisica:** Esposizione a forze meccaniche come le onde o il vento, che causano la frammentazione di materiali plastici più grandi in pezzi sempre più piccoli (Anastasopoulou and Fortibuoni, 2022; Derraik, 2002). Questo processo è

particolarmente evidente nelle aree costiere, dove i rifiuti plastici, trasportati dalle correnti, vengono continuamente spezzettati.

3. **Degradazione biologica:** Nonostante la degradazione biologica delle plastiche sia un processo estremamente lento, organismi come i molluschi e i crostacei possono frammentare ulteriormente la plastica durante l'alimentazione o la sedimentazione. Inoltre, l'interazione con microorganismi, come batteri o alghe, può contribuire alla rottura delle plastiche, attraverso enzimi particolari che agiscono sui radicali liberi formati nelle strutture polimeriche dei frammenti logorati, portando ad una graduale e completa degradazione (Shimao, 2001; Urbanek et al., 2018)

Un altro fattore da tenere in considerazione è la temperatura alle quale sono soggette le microplastiche nell'ambiente, questa infatti ne influenza in maniera più o meno grande il tasso di degradazione; pertanto, in mare i tempi di decomposizione sono notevolmente più alti rispetto a quelli terrestri (Andrady, 2003) e diventano ancora più alti se si considerano le particelle plastiche che precipitando sui fondali si ritrovano a basse temperature e al riparo da radiazioni UV (Andrady, 2015).

1.2 Fonti principali e distribuzione nell'ambiente marino

Le microplastiche che giungono negli ecosistemi marini possono avere diverse origini, sia terrestri che marine. Le fonti terrestri rappresentano di certo la percentuale maggiore, tra queste bisogna citare le particelle provenienti dai prodotti per la cura e l'igiene personale (microbeads) la cui peculiarità è quella di essere lavati via subito dopo l'utilizzo; le microplastiche sono quindi veicolate dagli scarichi domestici verso gli impianti di trattamento delle acque reflue dove, per le loro piccole dimensioni non vengono trattenute (Brown et al., 2010) e giungono nei fiumi e nei mari tramite effluenti o nel suolo attraverso i fanghi di depurazione (Derraik, 2002; Edo et al., 2019; Laskar and Kumar, 2019; Sharma and Chatterjee, 2017). Gli scarichi domestici sono, inoltre, un importante via attraverso cui un elevato quantitativo di fibre sintetiche può giungere nell'ambiente dopo il lavaggio degli indumenti in ambito domestico (Pirc et al., 2016). La seconda più grande fonte di microplastiche negli oceani è rappresentata da pellet industriali (*nurdles*), classificati come microplastiche primarie questi vengono prodotti come intermedi industriali destinati ad essere fusi per formare manufatti in plastica che saranno poi immessi nel mercato. La perdita dei pellets può verificarsi sia durante le fasi di produzione che di trasporto degli stessi (Mato et al., 2001). Ancor oggi però, la principale causa di

formazione del “Plastic Marine Litter” è rappresentata dall'uso eccessivo di prodotti in plastica monouso unito ad una scarsa omogenizzazione dei processi di smaltimento tra i paesi (Schnurr et al., 2018). Secondo una ricerca dell'Unione internazionale per la conservazione della natura (Iucn), un buon numero di microplastiche deriva anche dall'usura degli pneumatici con l'asfalto durante la guida, queste particelle vengono trasportate nell'ambiente dall'azione del vento e dilavate via dalle piogge raggiungendo il comparto acquatico. (Boucher and Friot, 2017).

Le microplastiche presenti nell'ambiente marino possono anche derivare direttamente dalle attività di pesca, le reti sono state riconosciute infatti come una tra le principali fonti di fibre plastiche distribuite nei mari e negli oceani di tutto il mondo (GESAMP, 2019; Lee et al., 2013). In aggiunta, anche le vernici utilizzate in ambito navale, spesso a base di resine sintetiche, si consumano progressivamente con il passare del tempo e il movimento delle navi ne determina il rilascio nelle acque.

La presenza di microplastiche è stata registrata in un'ampia varietà di ecosistemi in tutto il mondo. È diffusa negli oceani e nei mari, nei laghi e nei fiumi, sulle spiagge e nel suolo, dalle zone costiere alle profondità marine, e persino in ambienti particolarmente difficili come quelli vicini ai poli (Consoli et al., 2021; Galgani et al., 2022; GESAMP, 2019; Rillig et al., 2017; Suaria et al., 2020; Zhang, 2017). La loro presenza in ambienti così remoti è stata attribuita al ruolo chiave svolto dalle correnti marine che agendo sulle particelle le trasporterebbero in distretti molto distanti rispetto al loro punto di rilascio (Alomar et al., 2016; Cole et al., 2011) mentre le mareggiate le spingerebbero a depositarsi in prossimità delle coste (Lo et al., 2020). Un aspetto molto importante da considerare riguarda l'accumulo delle microplastiche sui fondali marini, proprio i fondali e i canyon sottomarini rappresentano le principali sedi di accumulo a lungo termine delle microplastiche disperse nei mari (Jones, 2019) e qui permangono per secoli (Cózar et al., 2014; Lusher, 2015; Xu et al., 2020). Di certo, la densità dei polimeri plastici influenza la loro distribuzione lungo la colonna d'acqua determinandone una spiccata galleggiabilità per i polimeri meno densi come PE, PP e PS espanso o una tendenza ad affondare e ad accumularsi nei sedimenti per i polimeri più densi come PVC e Nylon (Browne et al., 2007; Carr et al., 2016) (Tab. 3).

Nel tempo, sulla superficie delle piccole particelle di plastica si formano colonie di microrganismi in grado di formare biofilm, questo ne determina un conseguente aumento della massa e successiva deposizione nei sedimenti (Miao et al., 2018; Tu et al., 2020)

Tabella 3: Densità dei polimeri plastici e campi d'uso comuni (Andrady, 2011)

Polimeri		Densità specifica (g/cm³)	Impieghi comuni
Polistirene espanso	PS	0.02- 0.64	Box termici, galleggianti, bicchieri
Polipropilene	PP	0.85–0.83	Corde, tappi di bottiglia, reti
Polietilene a bassa densità	LDPE LLDPE	0.91–0.93	Sacchetti di plastica, anelli per confezioni da sei, bottiglie, reti, cannucce
Polietilene ad alta densità	HDPE	0.94	Bricks bevande
Nylon	PA	1.13-1.15	Reti, corde e nasse
Poliuretano	PU	1.20	Schiume di isolamento
Acetato di cellulosa	CA	1.22-1.24	Filtri di sigarette
Poliestere Tereftalato	PET	1.34-1.39	Bottiglie, tappi
Poli (vinil chloride)	PVC	1.38	Tubi di drenaggio, film sottili

1.2.1 Inquinamento da MPs nel bacino del Mediterraneo

Secondo i dati riportati in letteratura, la distribuzione delle microplastiche nell'ambiente marino è molto eterogenea e varia da un'area geografica all'altra. Analizzando i dati raccolti, ci si può facilmente accorgere che risulta difficile comparare i risultati disponibili a causa della mancanza di una metodica analitica standardizzata per la ricerca di microplastiche in mare (Rainieri and Barranco, 2019). Questa eterogeneità è riscontrabile anche sui lavori effettuati nel Mar Mediterraneo (Tab. 4).

Tabella 4: Distribuzione microplastiche nel Mar Mediterraneo

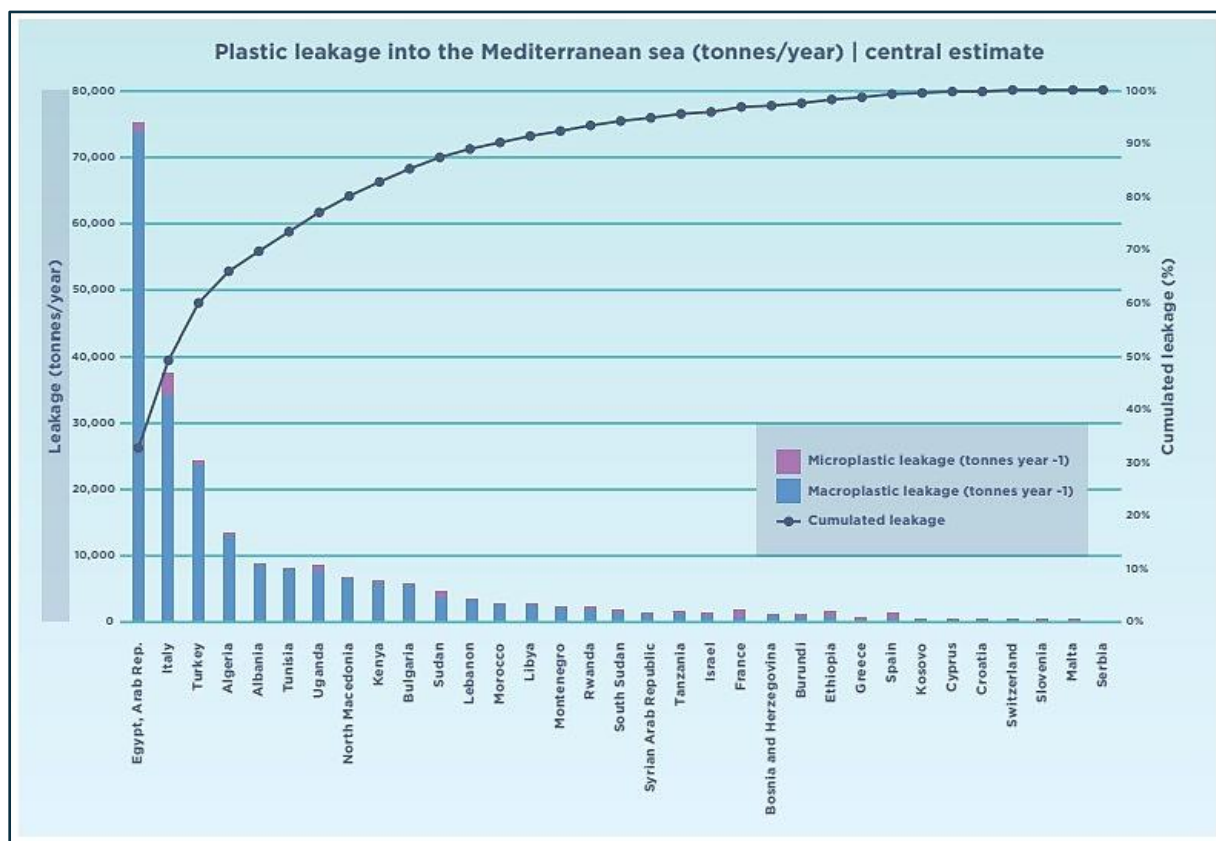
Mar Mediterraneo	Concentrazione particelle	Riferimento
	135 particelle/m ²	(Faure et al., 2015)
	0,243 particelle/m ²	(Cózar et al., 2015)
	0,90 ± 0,10 particelle/g	(Alomar et al., 2016)
	1.00 ± 1.84 particelle/m ³	(Suaria et al. 2016)
	42 ± 46,7 particelle/m ³	(Güven et al., 2017)
	7,68 ± 2,38 particelle/m ³	(van der Hal et al., 2017)
	1,12x10 ⁵ particelle/km ²	(Schmidt et al., 2018)

Il bacino del Mediterraneo per via della sua caratteristica di mare semi-chiuso è considerato una delle aree più inquinate di microplastiche del pianeta (Cózar et al., 2015; UNEP, 2018) tale da definirlo un vero e proprio hotspot sul tema (Sharma et al., 2021). Un limitato scambio di acque con l'Oceano Atlantico e il Mar Rosso impedisce un'efficace dispersione delle plastiche e favorisce un conseguente accumulo di rifiuti (Cózar et al., 2015; Sharma et al., 2021). A questo si aggiungono un traffico marittimo intenso, un alta densità di popolazione lungo coste molto sfruttate, uno scarico inadeguato dei rifiuti, e un accumulo di detriti trasportati da grandi fiumi, come il Nilo, il Po e il Rodano. Per tutti questi aspetti, il Mar Mediterraneo nonostante rappresenti l'1% delle acque del pianeta contiene il 7% delle microplastiche marine globali (UNEP, 2011). Secondo il report *“The Mediterranean: Mare Plasticum”* dell'Unione Internazionale per la Conservazione della Natura (IUCN) (Boucher and Billard, 2020), ogni anno circa 230.000 tonnellate di rifiuti plastici raggiungono le acque del mar Mediterraneo. Inoltre, in estate sulle coste mediterranee si riversano milioni di turisti contribuendo ad aumentare ancor di più l'inquinamento plastico in mare (Galgani et al., 2013).

Microplastiche sono state rinvenute in tutti i settori marini del bacino mediterraneo, galleggianti sulla superficie del mare (Baini et al., 2018; Galli et al., 2023; Suaria et al., 2016), nei fondali marini da quelli costieri fino al largo (Palatinus et al., 2019) e spiaggiati sulle coste (Lots et al., 2017; Martellini et al., 2018; Strafella et al., 2020).

I paesi che contribuiscono maggiormente al rilascio di plastica in mare sono Egitto, Italia e Turchia. Questi tre paesi contribuiscono per oltre il 50% della dispersione totale, e i dieci paesi che contribuiscono di più sono responsabili da soli di quasi il 90% dell'inquinamento da plastiche nel bacino del Mediterraneo (Tab. 5) (Boucher and Billard, 2020).

Tabella 5: Panoramica sulla dispersione di micro- e macro-plastiche nel Mar Mediterraneo



Fonte: IUCN International Union for Conservation of Nature and Natural Resources

L'Italia, con i suoi oltre 8.000 chilometri di costa e una popolazione che vive principalmente in aree costiere, è uno dei principali contributori all'inquinamento del Mar Mediterraneo (34.309 tonnellate/anno) (Sharma et al., 2021), tutto ciò è dovuto ad una gestione inadeguata dei rifiuti, dell'intensivo traffico turistico e navale, e dell'inefficienza dei sistemi di depurazione.

Alcune aree dell'intero bacino risultano ancora poco esplorate, comprese quelle dove insistono le AMP, di conseguenza sono necessarie ulteriori ricerche che possano garantire approcci e metodi di valutazione comparabili tra le diverse regioni del Mediterraneo. Al giorno d'oggi, la sfida per l'intera comunità scientifica è quella, infatti, di identificare protocolli standardizzati e metodi di valutazione per il monitoraggio dell'inquinamento plastico nei diversi compartimenti marini al fine di garantire comparabilità e affidabilità dei dati raccolti (Fossi et al., 2018; Galgani et al., 2013; Tsangaris et al., 2021)

1.3 Microplastiche negli alimenti

Le microplastiche negli alimenti sono una preoccupazione crescente a livello globale. Queste particelle di plastica, di dimensioni inferiori a 5 mm, possono entrare nella catene trofiche interessando anche la catena alimentare umana (Fig.3). Ad oggi gli studi riguardanti la distribuzione delle MPs negli alimenti sono ancora pochi, le preoccupazioni in materia di sicurezza alimentare sono invece sempre crescenti.

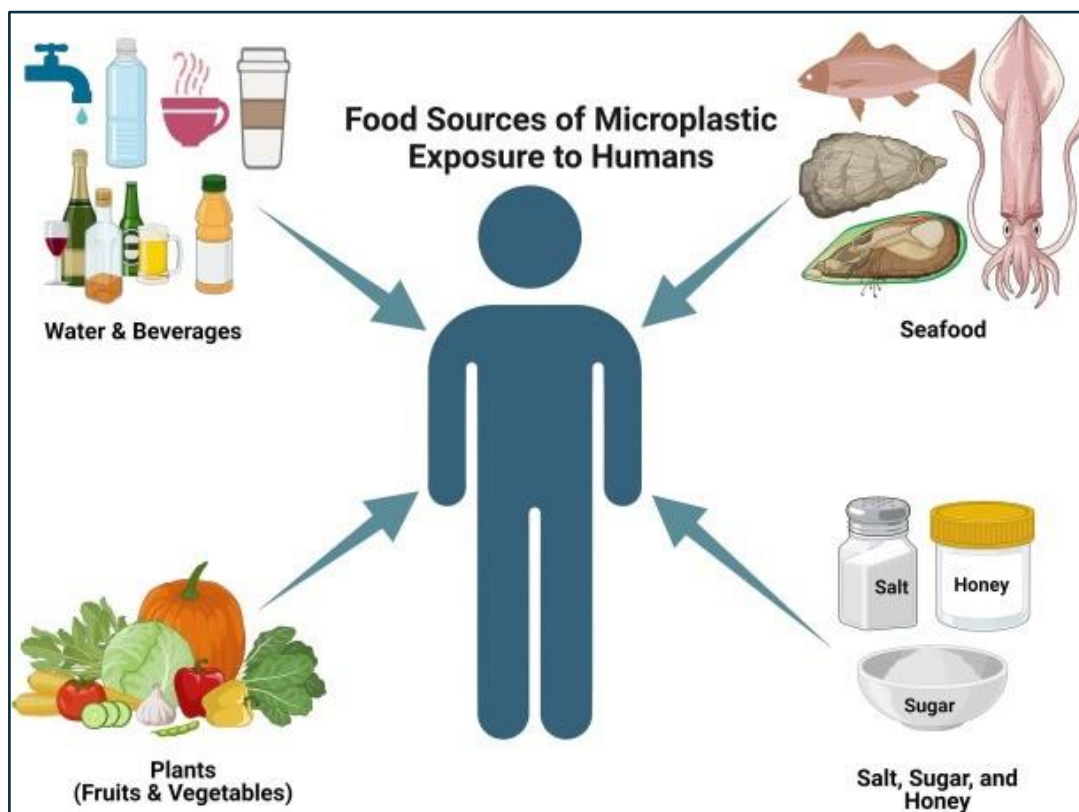


Figura 3. Varietà di cibi che può essere contaminata da microplastiche

Fonte: (Giri et al., 2024)

La presenza di particelle plastiche è stata riscontrata oltre che nei prodotti della pesca che sono quelli maggiormente studiati, anche in diversi alimenti di uso comune come sale da cucina raccolto in varie parti del mondo (Yang et al., 2015), nelle acque potabili di rubinetto e in misura maggiore in bottiglia (Eerkes-Medrano et al., 2019; Gambino et al., 2022; Schymanski et al., 2018), nel miele, nel latte e nella birra (Diaz-Basantes et al., 2020; Liebezeit and Liebezeit, 2013) e in moltissimi altri prodotti commerciali. È stato stimato che il quantitativo di microplastiche pro-capite ingerite è di 39.000–52.000 particelle/anno (Cox et al., 2019), di

queste 11.000 particelle/anno deriverebbe dal consumo di bivalvi e circa 37-100 particelle/anno dal sale da cucina (EFSA, 2016)

1.3.1 Ingestione di microplastiche

L'ingestione di microplastiche da parte degli organismi dovuta alle loro piccole dimensioni e alla loro facile dispersione è un problema ambientale sempre più rilevante, che colpisce diversi livelli della catena alimentare e rappresenta una delle minacce principali alla biodiversità marina e terrestre (Fossi et al., 2018). Recenti studi hanno descritto la presenza di microplastiche in chioccioline terrestri edibili appartenenti alle specie *Helix aspersa*, *Helix aperta* ed *Helix pomatia* (Panebianco et al., 2019).

Per quanto riguarda il comparto marino, in letteratura è possibile trovare diversi studi che dimostrano la presenza di microplastiche in gran parte dei livelli trofici della catena alimentare, dallo zooplancton (Frias et al., 2014) ai bivalvi (Rochman, 2015), dai cefalopodi (Pedà et al., 2022) ai crostacei (D'Iglio et al., 2022), dai pesci ossei e cartilaginei (Anastasopoulou et al., 2013; Bottari et al., 2022; Güven et al., 2017; Pedà et al., 2020; Romeo et al., 2016, 2015) fino ai livelli trofici più alti con i mammiferi (Fossi et al., 2012), rettili (Campani et al., 2013) e uccelli marini (Navarro et al., 2023; Senes et al., 2023). Di certo i lavori scientifici più numerosi riguardano pesci e molluschi che rappresentano la maggioranza dei prodotti commerciali provenienti dal settore ittico. Sono state rinvenute microparticelle plastiche in diverse specie di interesse commerciale e in almeno 17 specie ittiche ampiamente consumate tra cui *Sardina pilchardus*, *Engraulis encrasicolus*, *Scomber scombrus*, *Merluccius merluccius*, *Dicentrarchus labrax*, *Solea solea*, *Boops boops* (Bessa et al., 2018; Bottari et al., 2022; Collard et al., 2017; Mercogliano et al., 2020; Neves et al., 2015).

Anche nei grandi pelagici come *Thunnus thynnus* e *Thunnus albacares* è stata registrata la presenza di particelle plastiche. (Chagnon et al., 2018; Romeo et al., 2015). Ad ogni modo per fortuna, la maggior parte delle microplastiche rinvenute nelle specie ittiche destinati al consumo umano è stata riscontrata nel tratto digerente, quindi con opportuna eviscerazione il rischio di esposizione si riduce drasticamente rispetto ai prodotti consumati per intero come molti bivalvi (EFSA, 2016).

Gli organismi marini possono ingerire le particelle plastiche attraverso diverse modalità, che dipendono dal tipo di organismo e dal loro ambiente. Infatti, le microplastiche possono essere ingerite in modo del tutto accidentale durante le attività di alimentazione di organismi

strettamente legati al fondo come molti invertebrati e pesci bentonici (Anastasopoulou et al., 2013; Fanelli et al., 2009; Pedà et al., 2020; Valls et al., 2011) oppure intenzionalmente perché vengono per errore scambiate per forma e colore a prede abituali (Fossi et al., 2018; Pedà et al., 2020). Inoltre, alcuni organismi più grandi possono ingerire microplastiche mangiando prede che le hanno precedentemente ingerite, questa viene definita come “ingestione secondaria” (Chagnon et al., 2018; Eriksson and Burton, 2003; Fossi et al., 2018; Nelms et al., 2018; Pedà et al., 2020). Questo fenomeno avviene lungo tutta la catena alimentare, contribuendo al trasferimento e all’accumulo a concentrazioni crescenti delle microplastiche dai livelli trofici inferiori a quelli superiori (Elizalde-Velázquez et al., 2020; Mattsson et al., 2017; Nelms et al., 2018).

Il trasferimento dei frammenti plastici lungo la catena alimentare è ampiamente documentato in condizioni controllate di laboratorio per quanto riguarda i livelli trofici più bassi, mentre sono ancora pochi gli studi relativi al trasferimento di microplastiche verso i livelli trofici superiori (Chagnon et al., 2018; Dool and Bosker, 2022; Farrell and Nelson, 2013; Justino et al., 2023; Nelms et al., 2018); è facile però intuire che gli organismi all’apice della catena subiscono maggiormente i fenomeni di bioaccumulo e biomagnificazione, risultando esposti a quantitativi di plastiche ben più alti (Galloway et al., 2017) (Fig. 4).

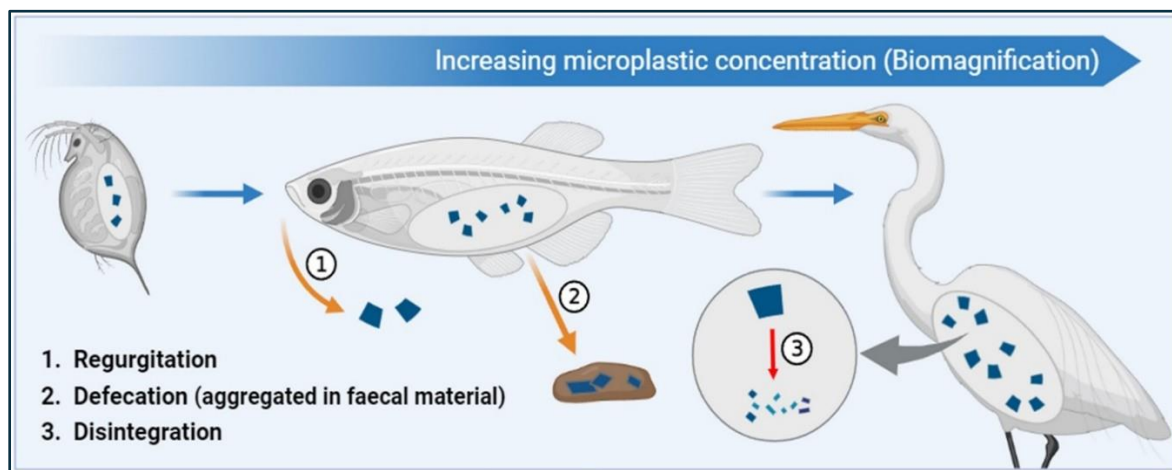


Figura 4. Il diagramma mostra il bioaccumulo e la biomagnificazione di MPs lungo la catena trofica

Fonte: (Sulaiman et al., 2023).

Relativamente ai molluschi bivalvi come cozze e vongole, essendo organismi filtratori sono in maniera particolare esposti all'accumulo di microplastiche presenti lungo la colonna d'acqua e nei sedimenti, in base alle loro caratteristiche ecologiche e comportamenti alimentari; le

vongole in particolar modo, vivendo direttamente a contatto con il fondale, sono esposte anche alle particelle plastiche più dense presenti nel sedimento (Van Cauwenberghe et al., 2013). I risultati provenienti da diversi studi su mitili campionati in natura, in impianti di molluschicoltura e direttamente dai mercati (Cho et al., 2019; Li et al., 2019, 2015; Rochman, 2015) sono abbastanza contrastanti e di complessa interpretazione. Alcuni lavori scientifici (Li et al., 2015) hanno registrato la presenza di particelle plastiche in 9 specie di mitili campionati in un mercato in Cina riportando una concentrazione compresa tra 2,1 e 10,5 particelle/g; in altri lavori i dati hanno confermato un quantitativo maggiore di microplastiche in cozze trasformate rispetto a quelle fresche. Probabilmente, valori più elevati in prodotti trasformati come cozze sgusciate, precotte o surgelate, sono da correlare a contaminazione in fase di trasformazione (Li et al., 2019). Un altro aspetto interessante è emerso paragonando campioni di cozze prelevate in natura con altri provenienti da impianti di molluschicoltura: in quasi tutti i casi nei mitili “wild” sono state rinvenute quantità di microplastiche più elevate (Li et al., 2019, 2015; Mathalon and Hill, 2014). Questi risultati inducono a pensare che i processi di depurazione prevendita con acque controllate presso gli impianti possano in qualche modo abbassare i livelli di particelle plastiche nei tessuti (Birnstiel et al., 2019; Li et al., 2019). Un ulteriore aspetto da considerare riguarda la dispersione dei frammenti plastici dovuta alle correnti marine. Ne consegue che la stagione di campionamento e particolari fenomeni atmosferici influenzino inevitabilmente la dispersione delle microplastiche in acqua (Stock et al., 2019).

1.4 Pericoli associati all'inquinamento da microplastiche

La presenza ubiquitaria delle microplastiche nell'ambiente marino comporta la nascita di molteplici implicazioni ecologiche e biologiche. L'ingestione accidentale o intenzionale di queste particelle può causare facilmente danni di natura fisica, meccanica o chimica. (Derraik, 2002; Jovanović, 2017; Kühn et al., 2015; Stamper et al., 2009).

Attraverso l'esposizione di organismi marini a concentrazioni note di microplastiche, è stato possibile dimostrare una serie di effetti negativi, tra i quali: lesioni al tratto gastrointestinale (Lei et al., 2018b), riduzione del tasso di ingestione di cibo a seguito della falsa sensazione di sazietà per l'azione meccanica esercitata sui recettori dello stomaco e conseguente calo peso e riduzione del tasso di crescita (Farrell and Nelson, 2013; Welden and Cowie, 2016), mortalità (Aljaibachi and Callaghan, 2018), ridotte performance predatorie (Charles-de-Sá et al., 2015),

ridotta risposta agli stimoli esterni (L. Barboza et al., 2018), diminuzione della fertilità e difetti anatomici nello sviluppo larvale (Martínez-Gómez et al., 2017), neurotossicità e stress ossidativo (L. G. A. Barboza et al., 2018; Lei et al., 2018a) e numerosi altri effetti negativi (Foley et al., 2018). Un ulteriore effetto negativo associato all'ingestione di microplastiche è riferito all'assorbimento e al conseguente trasferimento di sostanze nocive lungo la catena alimentare. È noto, infatti, che queste particelle possano fungere da veicolo per sostanze chimiche aggiunte in fase di produzione o naturalmente assorbite dall'ambiente circostante (Barletta et al., 2019). Tra questi contaminanti si ricordano gli ftlati (Amelia et al., 2021; Baini et al., 2017; Liu et al., 2019; Rochman, 2015; Rochman et al., 2014; Wang et al., 2021, 2021), i contaminanti organici persistenti (Cau et al., 2019; Koelmans et al., 2016; Lithner et al., 2011; Rochman, 2015; Tanaka et al., 2013; Wu et al., 2019) che attraverso i processi di accumulo e biomagnificazione possono facilmente essere trasferiti (Hartmann et al., 2017) e risalendo la catena trofica causare effetti neuro tossici (Hahladakis et al., 2018), cancerogenicità e interferenza endocrina (Canosa and Bertucci, 2023; Routti et al., 2021).

Inoltre, a causa del loro maggiore rapporto superficie/volume le microplastiche possono assorbire gli inquinanti organici persistenti noti come POPs (Persistent Organic Pollutants) in quantità maggiori rispetto a rifiuti plastici più grandi (Cole et al., 2011), causando effetti negativi per l'intero ecosistema marino (Gewert et al., 2015). Hirai et al., (2011) hanno stimato che la quantità media globale di POPs nei pellet di plastica in mare sia compresa tra 1 e 10.000 ng/g.

Anche i metalli pesanti provenienti da varie fonti come mercurio, cadmio, piombo (Eagles-Smith et al., 2018) ma anche alluminio, ferro, cromo, zinco, nickel e manganese (Rochman et al., 2014) possono essere efficacemente assorbiti dalle microplastiche (Brennecke et al., 2015; Rochman et al., 2013).

1.4.1 Plastisfera e microplastiche come vettori di patogeni

Negli ultimi anni, lo studio delle comunità microbiche associate alle macro e microplastiche ha destato sempre più interesse a causa delle svariate implicazioni per l'ecosistema marino, a tal punto da coniare il termine “plastisfera” per indicare l'insieme di comunità viventi che si sono adattate per vivere in associazione a substrati plastici artificiali (Zettler et al., 2013). La galleggiabilità delle particelle plastiche è altamente influenzata dalla colonizzazione batterica della loro superficie che ne determina infatti un aumento di densità e un naturale affondamento

(Andrady, 2011), promuovendone l'accessibilità agli organismi profondi. Secondo lo studio di Kooi et al. (2017), il biofouling provoca una migrazione verticale delle microplastiche e uno stazionamento massimo a profondità intermedie, questo permette a zooplancton e altri organismi di venire a contatto con queste particelle durante le quotidiane migrazioni verticali. Diversi studi hanno dimostrato che le comunità microbiche associate alle particelle dipendono strettamente dal tipo di polimero e dalla tipologia di substrato (Kirstein et al., 2018; Oberbeckmann et al., 2014) e differiscono dalle comunità microbiche dell'ambiente circostante (Geyer et al., 2017; Oberbeckmann et al., 2014; Zettler et al., 2013) risultando meno ricche (Amaral-Zettler et al., 2015) ma molto più omogenee (Dussud et al., 2018; Frère et al., 2018). Inoltre, la composizione microbica è strettamente dipendente dalle condizioni stagionali e spaziali (Amaral-Zettler et al., 2015). Sulla superficie di microplastiche rinvenute in ambiente marino sono state osservate svariate comunità di organismi procarioti ed eucarioti, autotrofi come *Phormidium*, *Rivularia* e *Leptolyngbya*, eterotrofi come *Pseudomonas spp.* e *Candidatus pelagibacter*, cianobatteri simbiotici e predatori del genere *Microsomonas* (Amaral-Zettler et al., 2020).

Le microplastiche possono fungere anche da veicolo per la diffusione di organismi patogeni, specie aliene nocive e batteri farmaco resistenti che possono alterare gli equilibri naturali di ecosistemi molto distanti tra loro (McCormick et al., 2014; Zettler et al., 2013), rappresentando un serio pericolo per la salute umana e degli organismi marini (Bowley et al., 2021). Infatti, durante le fioriture di alghe tossiche i frammenti plastici possono modificare la densità e la gravità di quest'ultime, causando conseguenze dannose per molteplici organismi marini (Yokota et al., 2017). In uno studio di Zhang et al. (2021), il numero di batteri resistenti agli antibiotici rinvenuti nelle microplastiche campionate in un sistema di acquacoltura marina era da 100 a 5000 volte superiore rispetto all'acqua circostante, rappresentando una seria minaccia per la salute umana e dei pesci (Zhang et al., 2021).

Grazie ad alcuni studi, sono stati scoperti diversi ceppi batterici adesi alla superficie delle particelle plastiche la cui patogenicità è già nota, come *Vibrio spp* (Kirstein et al., 2016), *Escherichia coli* (Van der Meulen, 2014), diversi membri della famiglia *Campylobacteraceae*, *Aeromonas salmonicida* e molti altri (Amaral-Zettler et al., 2020; Oberbeckmann et al., 2014; Viršek et al., 2017; Zettler et al., 2013). *Arcobacter sp.*, *Clostridium perfringens*, *Escherichia coli*, *Enterobacter sp.* ed *Helicobacter sp.* sono stati identificati in microparticelle di polietilene

preventivamente sterilizzate e immerse nell'acqua di fiume per quattordici giorni, il che suggerisce un'attiva colonizzazione di questo polimero (Murphy et al., 2020) (Fig. 5).

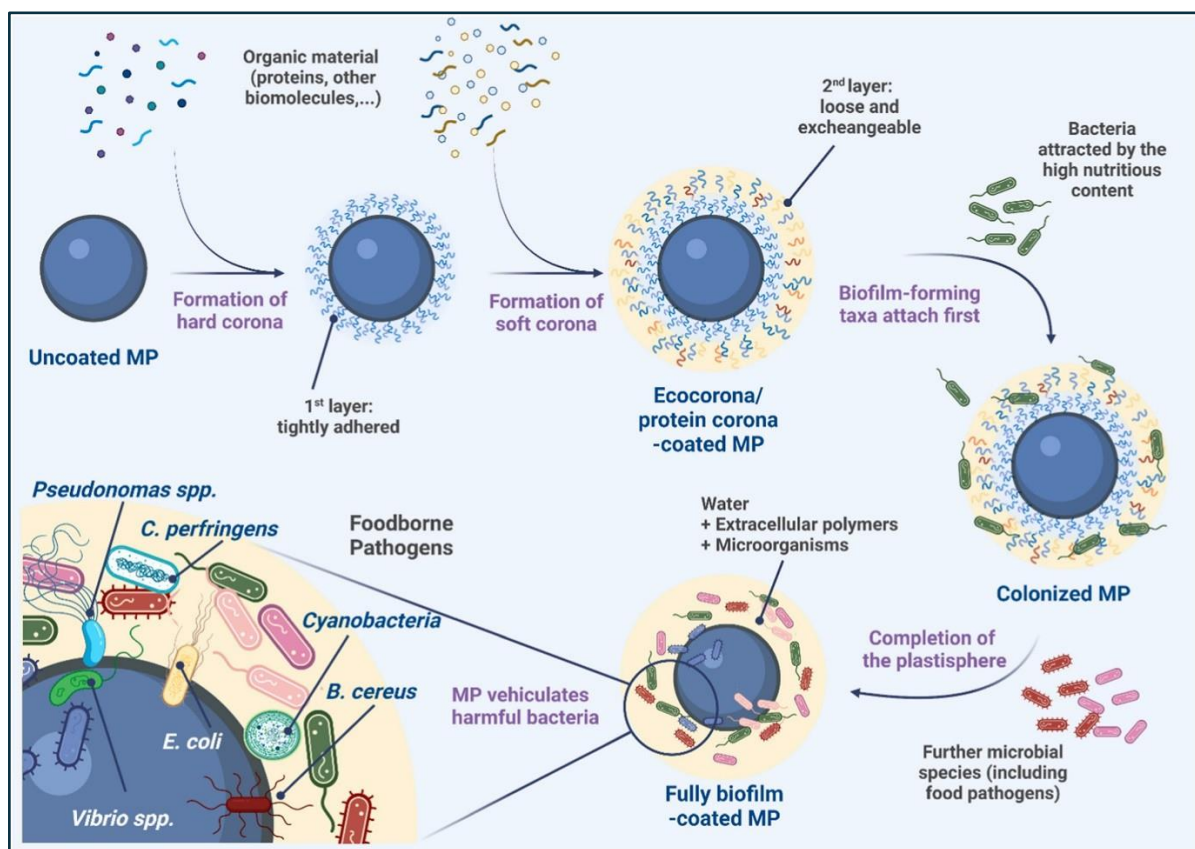


Figura 5. Formazione graduale della plastisfera sulla superficie delle microplastiche (MPs) in ambiente acquatico. Fonte: (Tavelli et al., 2022)

1.5 Inquinamento da plastiche nel settore della mitilicoltura

L'acquacoltura in Italia è un settore in crescita e svolge un ruolo fondamentale nell'economia nazionale, specialmente per quanto riguarda la produzione di pesce, molluschi e crostacei. La produzione italiana d'acquacoltura censita è di 122.760 tonnellate, il 61% sono molluschi, il 39% sono pesci. La crostaceicoltura si conferma un settore minoritario, con una produzione di sole 0,5 tonnellate (dati MIPAAF-CREA, EUROSTAT).

La produzione della molluschicoltura italiana è basata quasi esclusivamente su mitili (*Mytilus galloprovincialis*) e vongole veraci filippine (*Tapes philippinarum*), a cui si aggiungono limitate quantità di vongole veraci (*Tapes decussatus*) ed ostriche (*Crassostrea gigas* e *Ostrea edulis*) (Prioli, 2008). Nel 2019 la produzione totale di molluschi in Italia è stata di 78.553 tonnellate

di cui 52.547 tonnellate rappresentate solo da *M. galloprovincialis* (Fonte dati MIPAAF, Reg. (CE) 762/2008). Questi valori collocano l'Italia al secondo posto in Europa sia per peso che per valore di mercato delle cozze prodotte, dopo la Spagna, e sono coerenti con il calo generale registrato in Europa dopo il 2016, dovuto a diversi vincoli di origine ambientale, amministrativa e tecnologica (Avdelas et al., 2021). La produzione nazionale si distribuisce in 245 siti di cui il 90% è concentrato in sei località che vedono in testa l'Emilia-Romagna, con il 34% della produzione, seguita da Veneto, Puglia, Friuli, Sardegna e Liguria. Il 75% della produzione si concentra quindi in Emilia-Romagna, Veneto e Puglia (Tab. 6).

Tabella 6. Dati di produzione della molluschicoltura per il 2020 suddivisi per regione

ANNO 2020	Mitilo		Vongola verace		Vongola verace autoctona		Ostrica	
Regione	Volume (t)	Valore	Volume (t)	Valore	Volume (t)	Valore	Volume (t)	Valore
Abruzzo	1.976,0	1.352.710,0						
Calabria	28,0	15.400,0						
Campania	2.513,9	2.943.044,9						
Emilia-Romagna	18.264,5	13.723.767,0	14.154,0	101.106.938,4			4,0	20.200,0
Friuli-Venezia Giulia	2.703,9	1.759.452,9	97,0	713.920,0				
Lazio	1.104,0	1.556.800,0						
Liguria	1.555,6	1.773.384,0					8,1	43.254,0
Marche	6.868,6	4.395.482,0					3,7	14.726,0
Molise	420,0	212.000,0						
Puglia	3.987,3	2.058.313,0						
Sardegna	3.470,6	8.399.409,9	5,7	57.700,0	42,9	570.100,0	155,3	830.340,0
Sicilia	1.028,8	1.494.486,0	333,9	2.257.403,9			10,4	46.864,0
Veneto	6.200,5	4.253.260,0	9.746,4	36.442.440,3	72,9	420.120,0	44,0	189.200,0
TOTALE	50.121,7	43.937.509,7	24.337,0	140.578.402,7	115,8	990.220,0	225,5	1.144.584,0

(Fonte: MIPAAF)

Fino agli anni Settanta, le cozze venivano allevate utilizzando corde naturali a tre fili lavorate a maglia dagli allevatori di mitili e realizzate principalmente con erba sparto (*Stipa tenacissima* Linnaeus; Magnoliophyta, Cyperales). Queste corde venivano prima allargate manualmente per inserire le piccole cozze (lunghe fino a 3 cm) all'interno dei fili, e poi chiuse per trattenere i giovani esemplari. Successivamente, le "corde innestate" venivano immerse appese a dei filari orizzontali legati a pali di legno. Dopo gli anni Settanta, le corde di sparto sono state sostituite da calze realizzate con reti tubolari in PP che facilitano di gran lunga l'innesto dei mitili (Petrocelli et al., 2021). Tuttavia, l'uso di retine tubolari in PP ha contribuito non poco all'inquinamento da plastica in mare poiché ogni anno molte di queste vengono abbandonate in mare per incuranza o finisco per essere disperse a causa di forti venti e mareggiate che ne

provocano il distacco dall'impianto (Pasquini et al., 2016; Pietrelli, 2022); il danno ambientale che ne consegue è molto grave, soprattutto se si considerano le elevate quantità di cozze allevate e il ciclo di produzione di quest'ultime, che prevede tre cicli di inserimento in retine con maglie sempre più grandi, fino al raggiungimento della taglia commerciale.

Il settore dell'acquacoltura ed in particolare l'allevamento di mitili costituiscono una delle principali fonti di rifiuti marini in Mediterraneo (UNEP/MAP, 2015); (Pasquini et al., 2016; Strafella et al., 2020; Vlachogianni et al., 2017). Alcuni studi, infatti, hanno riscontrato che le calze per la mitilicoltura sono tra le tipologie di ML più frequenti sulle spiagge lungo la costa dell'Adriatico e dello Ionio (Fleet et al., 2021; Strafella et al., 2020; Vlachogianni et al., 2017), nel Mar Adriatico in particolare sono state contate in media 22 retine/100 m con un valore massimo di 795 reti/100 m (Fortibuoni et al., 2021). L'Italia contribuisce ogni anno ad immettere nell'ambiente circa un migliaio di tonnellate di calze per lo più in PP con la vendita di oltre 70.000 tonnellate di mitili.

Nel Mar Piccolo di Taranto, una delle aree più grandi in Italia per allevamento di mitili, reste e corde rappresentano una delle principali categorie di mega-rifiuti comunemente abbandonati in grandi quantità sia sulla costa che sul fondale marino (Tursi et al., 2018).

Le calze di allevamento una volta disperse in ambiente marino costituiscono una vera minaccia alla biodiversità legata all'ambiente marino. Alcuni studi hanno rilevato che l'accumulo delle retine sui fondali marini possa, infatti, causare fenomeni di intrappolamento (*entanglement*) in organismi sessili come nel caso di colonie di spugne (Melli et al., 2017) o provocare la copertura di un'ampia porzione di substrato provocando fenomeni di soffocamento (Melli et al., 2017). Inoltre, la loro presenza nella colonna d'acqua potrebbe, oltre che favorire l'intrappolamento di altri organismi marini, impedirne una corretta crescita e nutrizione, ostacolarne la mobilità, infliggere ferite e/o provocare soffocamento o annegamento (Kühn et al., 2015).

Oltre ai problemi già citati, questo genere di rifiuti marini è soggetto a fenomeni di degradazione abiotica e biotica in piccoli frammenti, che possono essere trasferiti facilmente lungo la catena trofica (Kühn et al., 2015; Provenza et al., 2023; Van Cauwenberghe et al., 2015), favorendo il rilascio ed il trasferimento diretto (additivi) ed indiretto (eventuali composti organici persistenti e metalli pesanti adesi) di sostanze tossiche (Kühn et al., 2015).

Il loro spiaggiamento ed il conseguente accumulo lungo le coste può rappresentare anche un pericolo per l'avifauna marina come peraltro già segnalato per la specie *Morus bassanus* nel Mar Ligure nel Mediterraneo occidentale (Anastasopoulou and Fortibuoni, 2019) (Fig. 6).



Figura 6. Reste spiaggiate nel litorale messinese

Foto di Giuseppe Cangemi, 2022-2023

È noto come reti da pesca e rifiuti simili, vengono scelti spesso da diverse specie ornitiche come materiali per la costruzione dei loro nidi (Navarro et al., 2023; Senes et al., 2023). Questo comportamento può causare la morte di adulti e giovanili, per conseguenti fenomeni di intrappolamento. Particolarmente degni di nota sono altresì i potenziali rischi per la salute umana, generati ad esempio dalla colonizzazione della plastica da parte di specie aliene, batteri patogeni e dalla loro conseguente diffusione nell'ambiente (Kühn et al., 2015; Zettler et al., 2013). Nel caso della mitilicoltura, questo aspetto assume maggiore rilevanza visto che i mitili rappresentano uno dei prodotti della pesca di maggior consumo, soprattutto in Mediterraneo. A fronte di tutto ciò, il settore della mitilicoltura necessita di nuove misure e modelli gestionali per poter ridurre drasticamente il suo impatto ambientale nell'ottica di un'economia circolare che promuova un consumo sostenibile. Queste soluzioni devono rivedere la logica del mercato

globalizzato della plastica, individuare le lacune, considerare l'intero ciclo di vita della plastica attraverso l'applicazione del principio delle 3R (ridurre, riutilizzare, riciclare) e infine sostenere la ricerca per lo sviluppo di materiali alternativi (UNEP, 2021).

1.5.1 Bioplastiche e campi di utilizzo

La plastica è di certo un materiale che ha rivoluzionato il nostro modo di vivere. Da un lato, offre innumerevoli vantaggi: è versatile, leggera, resistente ed economica da produrre. Queste caratteristiche l'hanno resa indispensabile in moltissimi settori, dall'industria all'uso quotidiano. Dall'altro lato, l'impatto ambientale delle materie plastiche desta grande preoccupazione a causa della loro persistenza nell'ambiente e delle difficoltà legate ad un suo corretto smaltimento. Negli ultimi decenni, l'emergenza legata al settore delle plastiche ha innescato una corsa contro il tempo per trovare soluzioni innovative. Oltre alla necessità di ridurre drasticamente l'impiego di materie plastiche e di contenerne la dispersione nell'ambiente, la ricerca si è concentrata sullo sviluppo di materiali alternativi in grado di sostituire le plastiche tradizionali, aprendo nuove frontiere nella produzione sostenibile (UNEP, 2021). In tale contesto, l'innovazione tecnologica e la ricerca scientifica assumono un ruolo cruciale nello sviluppo di materiali plastici alternativi, caratterizzati da un ciclo di vita più sostenibile. L'obiettivo è quello di progettare molecole, miscele e prodotti plastici che possano essere facilmente riciclati e riutilizzati, o che, in alternativa, siano in grado di biodegradarsi rapidamente in componenti naturali, preservando nel contempo le proprietà funzionali desiderate (UNEP, 2021). Attraverso una proficua collaborazione tra enti pubblici e privati, si è promosso un contesto di ricerca e sviluppo finalizzato all'ottimizzazione dei processi produttivi e all'adozione di modelli di consumo più sostenibili. Tale sinergia ha stimolato l'innovazione tecnologica, favorendo lo sviluppo di soluzioni innovative per una produzione e un consumo più efficienti sotto il profilo ambientale ("European bioplastics," 2022). La nascita e sviluppo dell'industria dei biopolimeri e delle bioplastiche è stato un percorso evolutivo, guidato dalla crescente consapevolezza dell'impatto ambientale delle plastiche tradizionali derivate da fonti fossili e dalla necessità di trovare alternative più sostenibili.

L'Unione Internazionale di Chimica Pura e Applicata (IUPAC) nel 2015 ha definito le bioplastiche come "un polimero di origine biologica o un polimero emesso da monomeri derivati dalla biomassa", e per questo motivo l'IUPAC ha affermato che il termine bioplastiche può essere molto fuorviante e suggerisce di evitare completamente il termine e di utilizzare

invece termini come polimeri di origine biologica (Vert et al., 2012). Sebbene ad oggi non vi sia una definizione standardizzata per il termine “bioplastica”, secondo il significato ampiamente accettato, una bioplastica è un polimero che è bio-based o biodegradabile o entrambi (“Final Report Summary - BISO (Support to Policies - Set Up of a Bioeconomy Observatory (BISO project,” 2014) (“European bioplastics,” 2022). “*Bio based*” è una definizione utilizzata nelle plastiche ricavate completamente o in modo significativo da una fonte biologica, il termine “bio” che antecede il termine “plastica” si riferisce alla sua fonte di carbonio per produrla o alla sua biodegradabilità.

Tutto ciò, porta alla luce un punto molto importante: non tutte le bioplastiche sono biodegradabili, ovvero “biobased” non implica biodegradabile (de Vargas Mores et al., 2018) e alcune plastiche non biobased sono biodegradabili. Attualmente, quasi la metà delle plastiche di origine biologica disponibili sul mercato non sono biodegradabili. Una chiara distinzione è stata effettuata durante la conferenza (“European bioplastics,” 2022) nella quale sono state definite tre grandi categorie (Fig. 7):

- bioplastiche non biodegradabili interamente o parzialmente a base biologica come il PE, PET, PA poliacrilato, PTT a base biologica;
- bioplastiche biodegradabili e a base biologica come (acido polilattico PLA, poliidrossialcanoati PHA, polibutilene PBS e miscele di amido a base biologica;
- bioplastiche basate su risorse fossili e biodegradabili (PBAT, polibutirrato-adipatotereftalato).

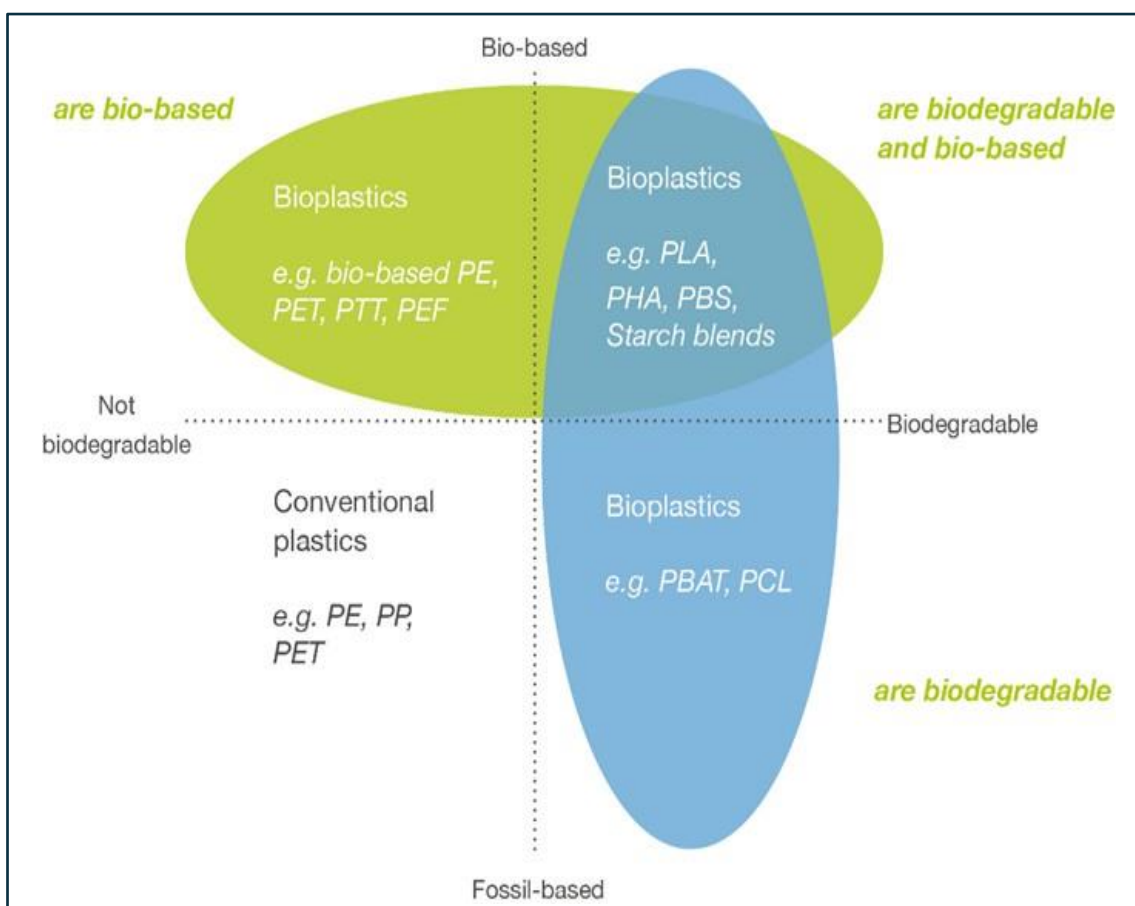


Figura 7. Categorie principali di bioplastiche

Fonte: European bioplastics 2022

Le bioplastiche non biodegradabili di origine biologica sono principalmente polietilene tereftalato (Bio-PET), poliammide (Bio-PA), Polietilene (Bio-PE), Polipropilene (Bio-PP), Politrimetilentereftalato (Bio-PTT) e polietilene furanoato (Bio-PEF) (Briassoulis et al., 2019). D'altro canto, le bioplastiche biodegradabili di origine biologica includono principalmente l'acido polilattico (PLA), il poliidrossialconoato (PHA), il polibutilenesuccinato (PBS) e le miscele di amido. Questo genere di bioplastiche come per esempio il Bio-PET, sono definite così solo perché sono di origine biologica, poiché i monomeri sono prodotti dal mais, ma il processo di polimerizzazione è di natura chimica ed il polimero ha le stesse proprietà del PET convenzionale, il che rende il polimero risultante non degradabile; per queste ragioni, grazie alla somiglianza della struttura chimica, i rifiuti di bio-PE, bio-PP e bio-PET possono essere trattati allo stesso modo dei tradizionali PE, PP e PET.

Sebbene le bioplastiche abbiano un impatto positivo sulla riduzione delle emissioni di gas serra e sul miglioramento dell'economia conservando le risorse di combustibili fossili, la biodegradabilità delle plastiche di origine biologica in diverse condizioni ambientali è ancora ambigua. Il concetto popolare di bioplastica è stato infatti definito fuorviante a causa di alcune limitazioni (Iwata, 2015). Una delle principali criticità legate alle bioplastiche risiede nella loro non sempre garantita biodegradabilità. Inoltre, la produzione su larga scala di questi materiali, spesso paragonabile a quella delle plastiche tradizionali, pone interrogativi sulla loro effettiva sostenibilità ambientale. La seconda limitazione è il requisito delle condizioni specifiche di compostaggio. Le bioplastiche biodegradabili a base biologica che risultano compostabili come l'acido polilattico (PLA), richiedono uno speciale compostaggio in impianti specifici ad una certa temperatura e pressione (Niaounakis, 2019). Altre, come il poli-idrossialcanoato (PHA), l'alcool polivinilico (PVA), possono essere degradate anaerobicamente (Bátori et al., 2018), altre ancora richiedono terreni arricchiti con speciali ceppi batterici o micotici, condizione che solitamente non è disponibile nelle discariche o nei fondali oceanici (Pathak et al., 2014). Pertanto, se qualcuno pensa di conferire le bioplastiche nella spazzatura con la speranza che queste scompaiano da sole nel tempo, di certo non accadrà. Per questi motivi, questo genere di plastiche dovrebbe essere efficacemente separato ma finisce invece nelle discariche insieme al resto delle plastiche tradizionali; di conseguenza, nell'ultimo decennio l'inquinamento globale da plastica ha assunto un nuovo paradigma facendo registrare valori più elevati dovuti anche a questo genere di rifiuti. L'introduzione delle bioplastiche deve essere pensata e concretizzata nell'ottica di un sistema che consideri prioritaria l'efficienza di strutture di separazione dei rifiuti, in particolare forme di gestione dei rifiuti solidi e riciclaggio appropriate e controllate, al fine di ridurre il più possibile l'impatto per l'ambiente e soprattutto per gli oceani ("European bioplastics," 2019).

A tal riguardo, nell'ambito della Strategia UE della plastica (COM/2018/028), del Green Deal (COM/2019/640) e del Piano di azione dell'economia circolare (COM/2020/98), la Commissione Europea, dopo una consultazione pubblica "*Policy framework on biobased, biodegradable and compostable plastics*" avviata nel gennaio del 2022 sulle bioplastiche, ha emanato nel novembre dello stesso anno il Quadro strategico dell'UE sulle plastiche a base biologica, biodegradabili e compostabili (COM/2022/682). Tale documento, fondato su una rigorosa revisione della letteratura scientifica, mira a chiarire che, nonostante la percezione diffusa in ambito europeo e internazionale di una maggiore sostenibilità ambientale delle

plastiche bio-based, biodegradabili e compostabili rispetto a quelle tradizionali, è indispensabile che tali materiali soddisfino stringenti requisiti per assicurare un impatto complessivamente positivo sull'ecosistema. L'obiettivo è di prevenire l'aggravamento di problematiche ambientali già esistenti, quali l'inquinamento da plastica, i cambiamenti climatici e la perdita di biodiversità. Le bioplastiche rappresentano attualmente circa lo 0,5 % degli oltre 400 milioni di tonnellate di plastica prodotte annualmente (Plastics Europe, 2023).

Dopo un periodo di stagnazione negli ultimi anni, dovuto soprattutto all'emergenza Sars.Cov 2, la produzione globale complessiva di plastica è tornata a crescere nel 2023. Questo sviluppo è guidato dalla crescente domanda combinata con l'emergere di applicazioni e prodotti più innovativi. La capacità produttiva globale di bioplastiche è destinata ad aumentare in modo significativo da circa 2,18 milioni di tonnellate nel 2023 a circa 7,43 milioni di tonnellate nel 2028 (Fig. 8).

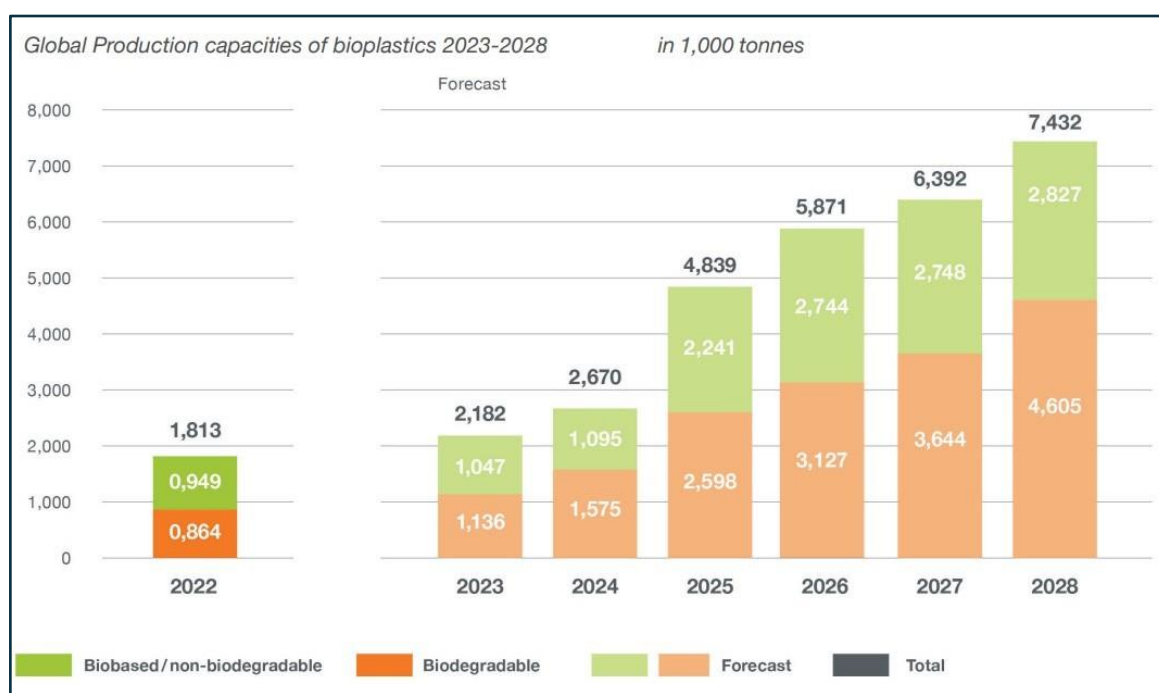


Figura 8. Produzione mondiale di bioplastica 2023-2028

Fonte: European bioplastics, nova Institute 2023

Il loro impiego va dagli imballaggi alimentari e per beni di consumo, fino a raggiungere settori più specializzati come l'elettronica, l'automotive e la produzione tessile. L'imballaggio alimentare rappresenta attualmente il settore di maggior consumo per le bioplastiche, detenendo

nel 2023 una quota di mercato pari al 43% (corrispondente a circa 934.000 tonnellate). Questa prevalente applicazione è motivata dalla crescente domanda di soluzioni di packaging sostenibili e dalla capacità delle bioplastiche di offrire ottime proprietà meccaniche e adeguata protezione per la conservazione degli alimenti (Fig. 9).

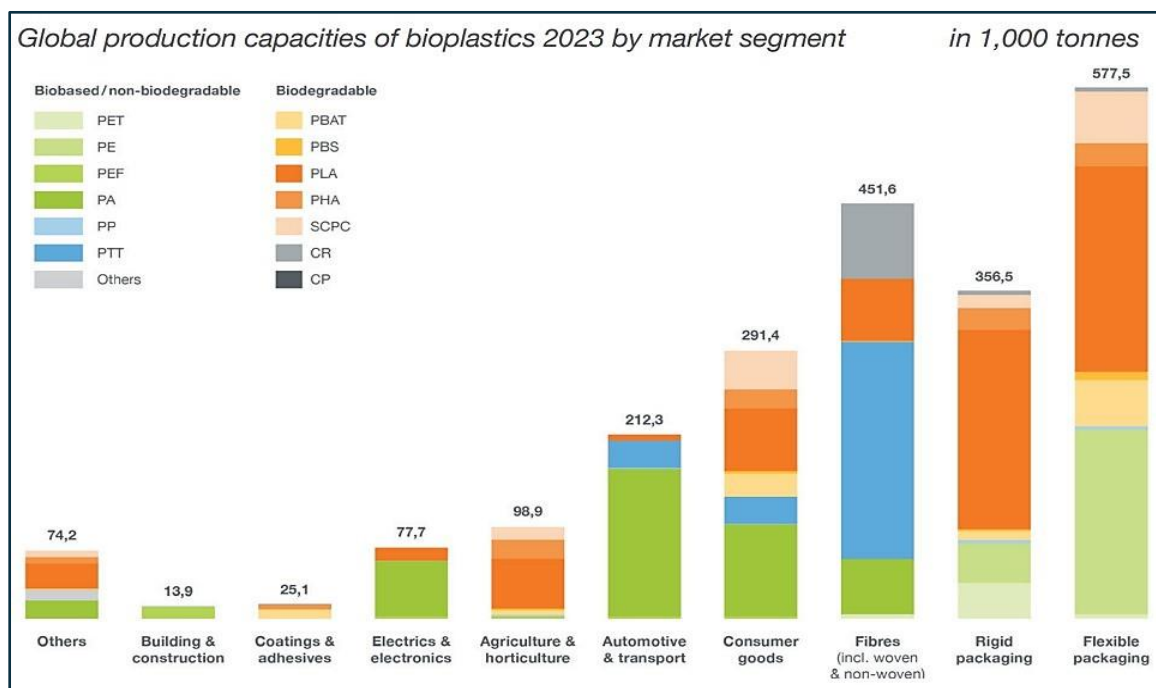


Figura 9. Produzione mondiale di bioplastica per polimero e settore industriale 2023

Fonte: European Bioplastics, 2023

È indubbio che l'ambiente acquatico, sia marino che dolce, risulti particolarmente vulnerabile all'inquinamento da plastica. Nonostante le aspettative legate alla biodegradabilità delle bioplastiche, studi recenti indicano che i processi di degradazione in questi ambienti risultano generalmente più lenti rispetto a quelli osservati in condizioni di compostaggio, digestione anaerobica o nel suolo. Tale discrepanza è attribuibile a diverse ragioni; le caratteristiche intrinseche degli ambienti acquatici, quali la salinità, la temperatura, la presenza di radiazioni ultraviolette e la disponibilità di ossigeno, influenzano significativamente i processi di biodegradazione. Inoltre, la composizione chimica e le proprietà fisiche delle bioplastiche, come la struttura molecolare e la dimensione delle particelle, giocano un ruolo cruciale nella velocità e nell'efficienza dei processi degradativi (Volova et al., 2007). Oltre alle caratteristiche dell'ambiente e del materiale, fattori microbiologici svolgono un ruolo fondamentale. La diversità e l'abbondanza di microrganismi in grado di degradare le bioplastiche, così come la

disponibilità di nutrienti essenziali per la loro crescita, influenzano notevolmente la velocità di biodegradazione (Volova et al., 2010). Parametri ambientali come il pH, la temperatura e la presenza di inquinanti possono inoltre modulare l'attività microbica e, di conseguenza, la degradazione delle bioplastiche (Fig. 10).

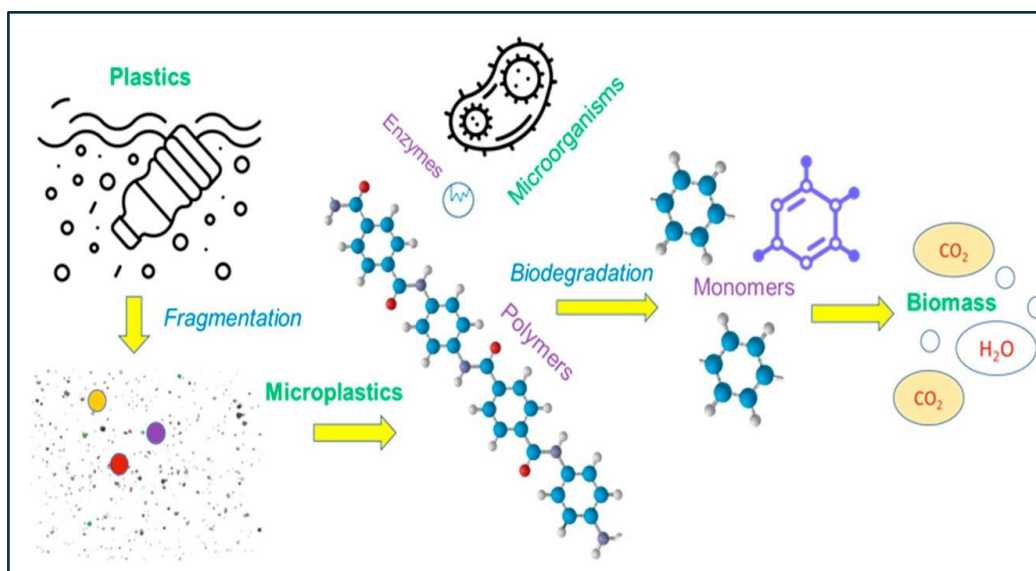


Figura 10. Degradazione della bioplastica in ambiente acquatico.

Fonte: (Ahsan et al., 2023)

L'UNEP riconosce che la biodegradabilità in acqua di mare può essere possibile ed in alcuni casi una possibile soluzione, sebbene le plastiche biodegradabili secondo gli standard stabiliti non siano mai state intese come una soluzione contro l'inquinamento da marine litter. Attualmente, esistono standard ISO, quali ISO 19679, ISO 22404, ISO 23977 che permettono di determinare la biodegradazione di materiali plastici nei sedimenti marini, in acqua e nell'interfaccia acqua/sedimento. A livello nazionale, la norma UNI EN ISO 22403:2022 specifica i metodi e i criteri di prova per dimostrare la biodegradabilità intrinseca in ambienti marini di materie plastiche vergini e polimeri senza alcuna esposizione ambientale preliminare o pretrattamento. I metodi di prova applicati in questa norma sono eseguiti a temperature nell'intervallo mesofilo in condizioni aerobiche e mirano a mostrare la biodegradabilità finale, cioè la conversione in anidride carbonica, acqua e biomassa.

1.5.2 Bioplastiche in mitilicoltura

La mitilicoltura, a partire dagli anni '70, ha fatto ampio uso di attrezzature costruite con polimeri sintetici, principalmente PP, per la coltivazione delle cozze. Le rete di allevamento in PP, grazie alla loro resistenza agli agenti atmosferici e alla salinità, hanno rappresentato una soluzione pratica ed economica per sostenere la crescita dei molluschi e facilitarne la raccolta. Tuttavia, come già accennato, l'utilizzo indiscriminato di tali materiali ha sollevato preoccupazioni significative riguardo all'inquinamento marino. La perdita accidentale o intenzionale delle reti in mare, unita alla loro lenta degradazione, ha determinato un accumulo di plastica negli ecosistemi acquatici, con conseguenti impatti negativi sulla biodiversità e sulla salute degli organismi.

La comunità scientifica e industriale ha pertanto rivolto la propria attenzione allo sviluppo di alternative più sostenibili, focalizzandosi su materiali biodegradabili e compostabili (Arantzamendi et al., 2023). Le bioplastiche biodegradabili e compostabili, ottenute da fonti rinnovabili, rappresentano una promettente soluzione per sostituire i polimeri sintetici tradizionali perché possono essere lavorate utilizzando le stesse attrezzature utilizzate per il PP, rendendo l'industrializzazione relativamente semplice (Nitsch et al., 2021; Pavia et al., 2023), il loro utilizzo per i mitilicoltori è quasi del tutto identico alle calze e alle strutture convenzionali in PP facilitandone lo smaltimento dopo l'uso.

La sfida per la comunità scientifica è quella di trovare un equilibrio tra resistenza meccanica (le calze devono resistere per tutto il tempo di coltivazione), costo (le calze non devono interferire con l'economia corrente dell'azienda) e ambiente (le calze devono mostrare una biodegradabilità intrinseca nell'ambiente marino ed essere compostabili dopo il loro smaltimento per rendere circolare l'intero processo) (Degli Innocenti and Breton, 2020). Tuttavia, dopo un periodo più o meno lungo in acqua, le calze in bio polimero subiscono un naturale e significativo accumulo di biofouling nel corso del ciclo produttivo. Tale biofouling, composto da mucillagini e da biofilm algali, determina una contaminazione microbica e una riduzione delle proprietà meccaniche delle rete che risulteranno quindi difficilmente riciclabili mediante i tradizionali processi meccanici a causa della presenza di questa matrice organica complessa; ciò nonostante, essendo anche compostabili, una volta esaurito il loro ciclo di vita, le calze potranno essere raccolte e avviate a impianti di compostaggio industriale. In questo modo, la biomassa organica di origine marina, unitamente ai residui del materiale compostabile, viene trasformata in compost, un ammendante organico di elevato valore agronomico (Folino

et al., 2020). Le misure proposte mirano a incentivare una transizione verso pratiche di gestione degli attrezzi da pesca più sostenibili ed ecocompatibili. L'impiego di biopolimeri rappresenta una promettente alternativa ai tradizionali polimeri sintetici, spesso persistenti nell'ambiente marino. In caso di dispersione accidentale in mare, gli attrezzi realizzati con questi materiali sono soggetti a un processo di biodegradazione naturale facilitato dalla loro biodegradabilità intrinseca (Degli Innocenti and Breton, 2020) e dalla presenza di microrganismi marini (Degli-Innocenti et al., 2023). Tale processo contribuisce a ridurre la persistenza di rifiuti plastici nell'ambiente marino, mitigando così i danni a ecosistemi delicati come quelli marini e la contaminazione delle catene alimentari.

Le ricerche condotte in questo ambito evidenziano la necessità di un bilanciamento tra biodegradabilità e prestazioni, al fine di sviluppare materiali che siano sia ecocompatibili che tecnicamente efficienti (Curto et al., 2021).

Nonostante i progressi compiuti, l'adozione su larga scala delle reti in bioplastica è ancora ostacolata da diversi fattori, tra cui i costi più elevati rispetto ai prodotti tradizionali e la necessità di sviluppare infrastrutture adeguate alla raccolta e il trattamento dei materiali a fine vita. In un recente studio pilota di Petrocelli et. al, sono state valutate le performance di reti tubolari realizzate in fibre naturali, quali canapa e sisal, come alternativa sostenibile ai tradizionali materiali plastici utilizzati nell'acquacoltura dei mitili (Petrocelli et al., 2021). Le reti in fibre naturali sono state sottoposte a una serie di test rigorosi per determinarne la resistenza all'immersione prolungata in acqua salata, la capacità di sopportare carichi meccanici e la idoneità come substrato per l'adesione e la crescita delle cozze. I risultati ottenuti hanno dimostrato che le reti in sisal offrono prestazioni paragonabili a quelle delle reti in plastica tradizionalmente utilizzate, rivelandosi un substrato efficace per lo sviluppo sia delle cozze giovanili che adulte. Nonostante i promettenti risultati in termini di sostenibilità ambientale e prestazioni, lo studio ha evidenziato che l'utilizzo su larga scala di reti in sisal presenta ancora alcune sfide legate ai costi di produzione, attualmente superiori rispetto a quelli dei materiali plastici. Tuttavia, i risultati ottenuti aprono nuove prospettive per lo sviluppo di sistemi di acquacoltura più sostenibili e a basso impatto ambientale.

1.5.3 Il Mater-Bi®

Negli ultimi decenni, l'interesse per lo sviluppo di materiali plastici biodegradabili e compostabili ha portato alla creazione di numerose alternative alle tradizionali materie plastiche derivate da fonti fossili. Tra queste, il Mater-Bi®, sviluppato da Novamont a partire dal 1992 (Bastioli, 2001), si è affermato come un esempio di successo. Il Mater-Bi®, è una famiglia di bioplastiche biodegradabili e compostabili (Bastioli, 1998), sviluppate grazie a trent'anni di ricerca e innovazione per offrire soluzioni a specifici problemi ambientali conciliando qualità e performance dei prodotti con l'efficienza dell'uso delle risorse. Nonostante la preparazione e composizione esatta del Mater-Bi® sia coperta da brevetto, è noto però che il componente principale è l'amido di mais; la sua struttura molecolare è caratterizzata da una fase cristallina a base di amilosio e da una fase amorfa costituita da amilopectina, a questi viene aggiunto in fase di produzione un agente complessante e vari additivi come glicerina e sorbitolo. Il Mater-Bi®, si differenzia in diverse classi in base alla modifica di diversi fattori quali la variazione del rapporto tra amilopectina e amilosio nell'amido di partenza, la natura chimica degli additivi e degli agenti complessanti utilizzati, nonché le condizioni operative mantenute durante il processo produttivo (Scott, 2002).

Tutti i gradi di Mater-Bi®, sono certificati secondo le principali norme europee ed internazionali presso enti di certificazione. Questo biopolimero, presenta caratteristiche e proprietà d'uso del tutto simili alle plastiche tradizionali ma, è al tempo stesso, biodegradabile e compostabile ai sensi della norma europea UNI EN 13432, il più importante riferimento tecnico per i produttori di materiali, le autorità pubbliche, i compostatori, i certificatori e i consumatori.

Secondo questa norma, le quattro caratteristiche che un materiale *compostabile* deve avere per essere riciclato attraverso il recupero organico (compostaggio e digestione anaerobica) sono:

- *Biodegradabilità*, ossia la capacità del materiale di essere convertito in anidride carbonica (CO₂) grazie ai microrganismi ed in modo analogo a quanto accade ai rifiuti naturali (90% in sei mesi);
- *Disintegrabilità*, cioè la frammentazione e perdita di visibilità nel compost finale;
- *Assenza di effetti negativi* sul processo di compostaggio;
- *Metalli pesanti pressoché assenti* e assenza di effetti negativi sulla qualità del compost.

La biodegradabilità e la compostabilità del Mater-Bi® sono garantite da 7 certificazioni di Enti da tutto il mondo (USA, Australia, Austria, Germania ed Italia) ed è quindi idoneo a realizzare prodotti conformi ai requisiti essenziali della Direttiva Europea sull'imballaggio e i rifiuti da imballaggio (94/62/EC) e che soddisfino i relativi standard europei: EN 13430 per il riciclaggio, EN 13431 per il recupero energetico ed infine EN 13432 per il recupero organico.

Il Mater-Bi®, grazie alla sua natura termoplastica e alla sua versatilità, si presta a essere lavorato con le medesime tecnologie impiegate per le tradizionali materie plastiche di origine fossile quali:

Filmatura: Questa tecnica è ampiamente utilizzata per la produzione di sacchetti per la spesa. Il Mater-Bi®, grazie alla sua bassa temperatura di fusione, può essere filmato a temperature inferiori rispetto ai polimeri tradizionali, con conseguenti risparmi energetici e minori emissioni di sostanze volatili (Novamont.com, 2024).

Estrusione: L'estrusione è un processo che permette di ottenere profili continui di materiale plastico, come ad esempio reti per confezionamento. Il polimero fuso viene forzato attraverso una filiera che conferisce al prodotto la forma desiderata. (Formlabs, 2024; Novamont.com, 2024).

Termoformatura: Questa tecnica consente di ottenere prodotti rigidi come vaschette, vasi e contenitori. Una lamina di Mater-Bi®, riscaldata viene formata sottovuoto o ad aria compressa, assumendo la forma di uno stampo.

Extrusion coating e Lamination: Questi processi sono utilizzati per rivestire o laminare substrati diversi, come carta o tessuti, con uno strato sottile di Mater-Bi®. Ciò permette di ottenere materiali compositi con proprietà specifiche, come ad esempio la resistenza all'umidità e alla penetrazione dei gas (Novamont.com, 2024).

Stampaggio ad iniezione: È il processo più versatile per la produzione di oggetti in plastica con forme complesse, come posate e penne. Il Mater-Bi® fuso viene iniettato ad alta pressione in uno stampo chiuso, dove solidifica assumendo la forma desiderata (Formlabs, 2024; Novamont.com, 2024).

Espansione: Il Mater-Bi® può essere espanso, ottenendo materiali leggeri e porosi, adatti per applicazioni nell'imballaggio. L'espansione avviene attraverso l'introduzione di agenti schiumogeni nel polimero fuso (Novamont.com, 2024).

La possibilità di essere lavorato con le tecniche industriali appena descritte permette l'utilizzo di questo bio polimero in numerosi settori applicativi.



In ambito agricolo, il Mater-Bi® trova impiego principalmente nella produzione di teli per la pacciamatura. A differenza dei tradizionali teli plastici, quelli realizzati in Mater-Bi® non richiedono una fase di raccolta e smaltimento al termine del ciclo colturale, in quanto si degradano naturalmente nel terreno, arricchendolo di sostanze organiche. Questa caratteristica consente di ridurre significativamente l'impatto ambientale delle

attività agricole, ottimizzando l'utilizzo delle risorse e diminuendo la necessità di interventi di gestione dei rifiuti.

Nel settore dell'imballaggio, il Mater-Bi® è ampiamente utilizzato per la produzione di confezioni alimentari, sacchetti per la spesa e altri articoli simili.

Nell'industria alimentare, trova applicazione in una vasta gamma di prodotti monouso, come piatti, bicchieri, posate e contenitori per alimenti. La sua inerzia chimica e la sua capacità di entrare in contatto con gli alimenti senza rilasciare sostanze nocive lo rendono un materiale sicuro e igienico. Inoltre, la biodegradabilità del Mater-Bi® lo rende una scelta ideale per la ristorazione commerciale e collettiva, dove la gestione dei rifiuti rappresenta una sfida importante.

Oltre ai settori sopra menzionati, il Mater-Bi® trova applicazione in numerosi altri ambiti, tra cui:

- Prodotti per l'igiene e la cura della persona: grazie alle sue proprietà antibatteriche e alla sua biocompatibilità, il Mater-Bi® è utilizzato per la produzione di una vasta gamma di prodotti per l'igiene personale, come spazzolini da denti, cotton fioc e prodotti per l'infanzia.
- Prodotti per animali domestici: è utilizzato per la produzione di giocattoli, ciotole e altri accessori per animali domestici, garantendo la sicurezza e il benessere degli animali e riducendo l'impatto ambientale dei prodotti per animali.
- Settore automotive: può essere utilizzato per la produzione di componenti interni per autoveicoli, come rivestimenti e pannelli, contribuendo a ridurre il peso dei veicoli e a migliorare le loro prestazioni.
- Settore funerario: trova applicazione nella produzione di rivestimenti interni per feretri, offrendo un'alternativa ecosostenibile ai tradizionali materiali utilizzati in questo settore.

Numerosi studi scientifici hanno dimostrato che il Mater-Bi® si degrada più rapidamente rispetto polimeri plastici tradizionali, sia in ambiente terrestre che marino (Carfi Pavia et al., 2023). Inoltre, la sua degradazione non produce microplastiche persistenti, ma piuttosto frammenti di dimensioni sempre minori che vengono rapidamente biodegradati da microrganismi (Tosin et al., 2019). In particolare, studi specifici su shopping bag in Mater-Bi® esposte alle condizioni ambientali di differenti distretti marini come quello bentonico e pelagico, hanno registrato una completa disintegrazione dai 9 mesi a poco più di un anno (Pauli et al., 2017), con tempi di degradazione che variano in funzione delle caratteristiche biotiche e abiotiche dell'habitat (Eich et al., 2021; Lott et al., 2021; Pauli et al., 2017). In altri lavori è stata evidenziata anche la bassa tossicità di questo polimero e la mancanza di affetti avversi significativi confermata da test effettuati su organismi acquatici modello quali alghe unicellulari, ricci di mare (Campani et al., 2020).

A fronte di queste caratteristiche, il Mater-Bi® può rappresentare una soluzione innovativa e promettente per rendere l'acquacoltura più sostenibile. Grazie alla sua biodegradabilità e compostabilità, l'utilizzo di questo materiale nella costruzione di reste per l'allevamento delle cozze rappresenta una vera e propria rivoluzione nel settore, offrendo una valida alternativa ai tradizionali materiali plastici in PP e PE che rappresentano una seria minaccia per gli ecosistemi marini. A tal proposito, negli ultimi anni con il supporto dell'Università di Scienze Gastronomiche di Pollenzo e la Stazione Zoologica Anton Dohrn, più di 20 mitilicoltori del Mar Piccolo a Taranto si sono resi disponibili a modificare le loro tecniche di coltivazione e hanno avviato la sperimentazione di retine biodegradabili in Mater-Bi®, la cui biodegradabilità marina e atossicità sono state confermate da recenti studi scientifici (Baini et al., 2024). La sperimentazione ha avuto come obiettivo, tra gli altri, di valutare il tipo di colonizzazione da parte di microrganismi in confronto ad altri materiali di riferimento (PP e cotone) e il processo di biodegradazione da parte delle comunità microbiche, studiando la composizione di queste e individuandone eventuali patogeni.

2. Obiettivi dello studio

La Direttiva Europea 2019/904 ha introdotto significative restrizioni all'utilizzo di determinati prodotti in plastica monouso, con l'obiettivo di mitigare l'inquinamento marino e proteggere la salute umana. Parallelamente, la Commissione Europea, con la comunicazione COM/2022/682, ha avviato un'analisi approfondita sull'impiego di plastiche bio-based, biodegradabili e compostabili, al fine di garantire una corretta etichettatura e un'effettiva riduzione dell'impatto ambientale. Nonostante questi progressi normativi, sussistono ancora lacune significative nella gestione dei rifiuti plastici, in particolare nel settore dell'acquacoltura. Sono pertanto necessarie ulteriori azioni a livello sia politico che industriale per promuovere soluzioni innovative e sostenibili, volte a minimizzare l'introduzione di microplastiche nell'ambiente acquatico e a favorire l'adozione di materiali alternativi a bassa impronta ecologica. Alla luce di queste esigenze, il presente progetto di dottorato ha l'obiettivo di valutare l'applicazione dello sviluppo tecnologico di biopolimeri per la realizzazione di "calze", da utilizzare quale alternativa delle attuali rete di allevamento in impianti di mitilicoltura, soprattutto in contesti territoriali delicati e unici come quello del sistema salmastro del Lago di Faro (ME).

Al fine di garantire lo sviluppo del progetto nel pieno rispetto dei tempi e delle pratiche di gestione tipiche dell'allevamento della cozza mediterranea (*Mytilus galloprovincialis*) nell'area di studio, l'attività è stata condotta creando un network con gli allevatori locali, che sono diventati parte attiva della ricerca. Inoltre, per assicurare l'omogeneità dei dati e la comparabilità dei risultati a livello regionale e Mediterraneo, tutte le fasi dell'indagine, dalle attività di campionamento in campo alle successive analisi di laboratorio, sono state condotte rigorosamente in accordo con i protocolli standardizzati MSFD (Fossi et al., 2019; Hanke et al., 2013).

2.1 Obiettivi generali e specifici

La ricerca ha come obiettivo generale quello di valutare, in un contesto lagunare di grande interesse naturalistico e di secolare tradizione alla molluschioltura come il Lago Faro, l'utilizzo di calze realizzate con bioplastiche biodegradabili, nello specifico il Mater-Bi®, come alternativa alle calze di allevamento tradizionali utilizzate in impianti di mitilicoltura, al fine di mitigare l'impatto legato alla dispersione di questa tipologia di rifiuto nell'ambiente.

Nel dettaglio, si riportano gli obiettivi specifici della ricerca:

- Valutare l'effetto dell'utilizzo del Mater-Bi® in sostituzione delle calze di allevamento tradizionali in PP in ambiente lacustre;
- Monitorare periodicamente l'utilizzo delle calze in PP e Mater-Bi® per valutare i tempi e le modalità di degradazione dei due polimeri;
- Valutare la presenza di MPs nelle diverse matrici ambientali inclusa l'ingestione di quest'ultime nei mitili;
- Valutare la colonizzazione da parte di microrganismi nelle calze in Mater-Bi® ed in quelle convenzionali (PP) studiando la composizione delle comunità microbiche al fine di identificare il loro ruolo nel processo di degradazione dei due materiali;
- Considerare l'opportunità di un sistema di riutilizzo e/o riciclo delle calze in Mater-Bi®, in accordo con i punti cardine della Green Economy come contributo ad una secolare economia locale e alla conservazione di un delicato sistema lacustre come quello del Lago Faro.

3. Materiali e metodi

3.1 Area di studio

Il Lago di Faro o Pantano Piccolo (38° 15' 57" N, 15° 37' 50" E), è un lago salmastro situato all'estremità della Sicilia nord-orientale in prossimità di Capo Peloro (Fig. 11); questo, sebbene caratterizzato da dimensioni ridotte (0.263 Km²), rappresenta il bacino costiero più profondo d'Italia, raggiungendo una profondità massima di 29 m nella sua parte orientale. Al contrario, il lato occidentale del bacino è meno profondo non superando i 3 m di profondità. La sua salinità varia stagionalmente tra 34 e 38 PSU. Il lago riceve costantemente acque marine dal vicino Stretto di Messina attraverso il Canale Faro e in estate viene aperto artificialmente un ulteriore collegamento transitorio con il Mar Tirreno attraverso il Canale degli Inglesi per integrare l'apporto di nuove masse d'acqua ricche di ossigeno e favorire l'abbassamento della temperatura. Il lago è caratterizzato da un regime meromittico con presenza di una stratificazione pressoché costante della massa d'acqua.



Figura 11. Area di studio

Fonte: Google Earth 2024

Il mixolimnio, lo strato superficiale del lago, subisce variazioni significative di profondità durante l'anno, influenzato da fattori climatici come temperatura e vento. La minore densità di questo strato, causata dal riscaldamento solare e dai processi di ossigenazione, lo differenzia nettamente dagli strati più profondi e freddi. Segue il chemoclinio, uno strato intermedio caratterizzato dalla presenza di batteri fotosintetizzanti con elevata variabilità chimico-fisica stagionale. Infine, il monimolimnio è lo strato più profondo in cui le masse d'acqua non si rimescolano quasi mai con gli strati sovrastanti e per questo è considerato il più rigido dal punto di vista delle condizioni ambientali. In estate in condizioni di scarsa circolazione, la tipica morfologia ad imbuto del Lago Faro, fa sì che la stratificazione della colonna d'acqua si accentui, determinando in corrispondenza dello strato più profondo la formazione di una zona anossica con presenza costante di composti ridotti come l'acido solfidrico (H_2S), prodotto dall'attività metabolica di batteri anaerobici. Talvolta, soprattutto in autunno, a causa di eccezionali afflussi di acqua di mare si originano forti alterazioni dello strato anossico e le acque poco ossigenate del fondale possono miscelarsi con quelle superficiali (Sorokin and Donato, 1975) determinando una compromissione temporanea di tutti gli organismi aerobici (Giuffrè and Pezzani, 2005).

Il Lago Faro, riconosciuto come un ecosistema di rilevante interesse scientifico, è stato oggetto di numerosi studi fin dall'inizio del XX secolo da parte di studiosi di fama internazionale. La

maggior parte delle ricerche si è focalizzata sull'analisi approfondita delle caratteristiche fisico-chimiche delle acque, indagando parametri quali temperatura, salinità, ossigeno disciolto e concentrazione di nutrienti (Bergamasco et al., 2005; Cavaliere and Cavaliere, 1967; L. Giudice, 1907; Manganaro et al., 2011). Parallelamente, sono state condotte approfondite indagini sulla biodiversità batterica e protozoica del lago, evidenziando la complessità e la dinamica delle comunità microbiche presenti (La Cono et al., 2013; Michaud et al., 2011; Sacca' et al., 2002, 2003, 2008; Vanucci et al., 2005). Inoltre, diversi studi hanno affrontato la diversità ecologica delle specie acquatiche e l'inquinamento delle acque, valutando l'impatto delle attività antropiche sulla qualità ambientale e sulla salute degli ecosistemi acquatici (Raffa et al., 2019; Spinelli et al., 2020). Nonostante l'ampio corpus di conoscenze accumulate, l'assenza di dati aggiornati rappresenta un ostacolo significativo per lo sviluppo di modelli predittivi e per la definizione di strategie di gestione efficaci.

Per questo studio, si è scelta quest'area in virtù della sua plurisecolare storica vocazione nelle attività produttive tradizionali di mitilicoltura nonché per il suo rinomato pregio naturalistico, ricadendo all'interno di un sito SIC e ZSC della Riserva Naturale Orientata di Capo Peloro, istituita dalla Regione siciliana nel 2001. Inoltre, nel recente 2020, le acque del lago hanno ottenuto lo stato sanitario di "Zona A", rappresentando quindi le migliori acque possibili per le attività di molluschicoltura.

3.2 Disegno sperimentale

Il sito di campionamento si trova in un'area del Lago Faro presso i filari di competenza di uno degli impianti di mitilicoltura presenti nell'area (Coordinate: 38° 16' 8.59" N; 15° 38' 22.48" E). L'esperimento ha avuto una durata di 8 mesi (Fig. 12).



Figura 12. Area di campionamento

L'esperimento ha previsto 4 tempi di campionamento, ed è stato avviato nel mese di novembre 2022 (Tempo 0) contemplando sia lo studio delle calze posizionate sui filari di allevamento, sia la caratterizzazione dell'ambiente circostante.

Per lo studio relativo alle calze di allevamento, sono state posizionate in totale 12 reste suddivise nei due trattamenti oggetto dello studio (MBi e PP) di cui 6 pre-innestate con mitili di provenienza tarantina e 6 vuote.

L'esperimento è stato pianificato per:

- seguire il processo di degradazione naturale delle calze di allevamento nel corso dell'esperimento;
- valutare la presenza di MPs nei mitili pre-innestati nelle due tipologie di calze per ogni tempo di campionamento;
- seguire l'avanzamento dei processi di colonizzazione microbica su reste vuote e vergini posizionate a Maggio 2022.

Tutti le analisi sulle calze sono state prodotte in tre repliche per esperimento (Fig. 13).

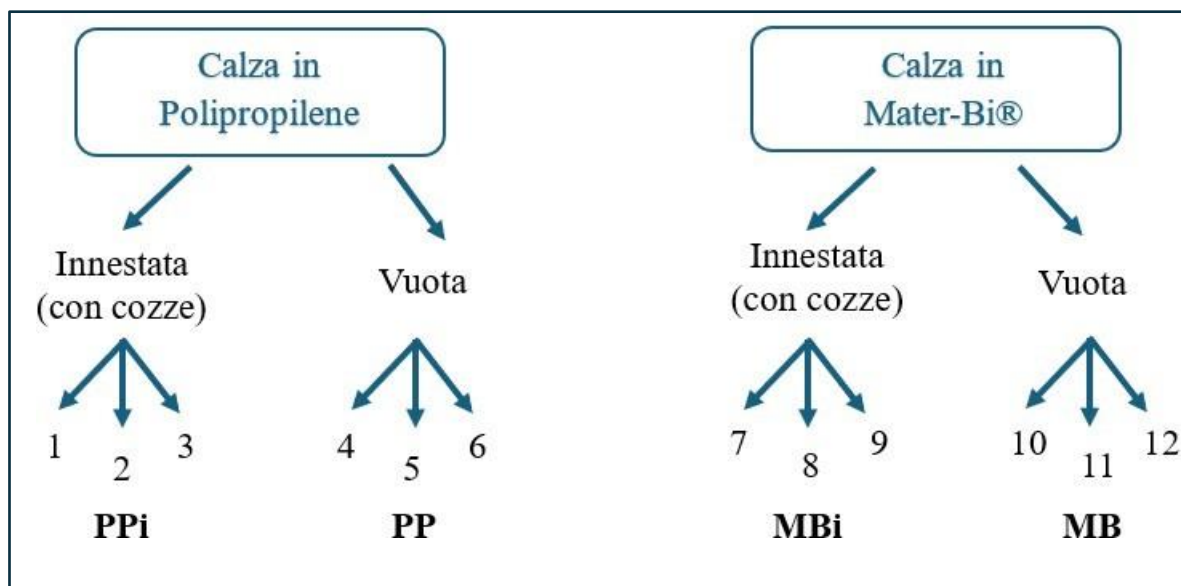


Figura 13. Schema del disegno sperimentale relativo alle reste

Per quanto riguarda lo studio relativo alla caratterizzazione dell'ambiente interessato dalle attività di mitilicoltura le analisi sono state pianificate seguendo gli stessi tempi di campionamento delle reste, attraverso il seguente piano (Tab. 7):

- **Campionamento di acqua:** per questa indagine sono state seguite le direttive proposte dalla MSFD (MSFD Technical Subgroup on Marine Litter., 2013. Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas. Scientific and Technical Research series, Report EUR 26113 EN.) che prevede di calare e trainare un retino campionario poco sotto la superficie, ad una velocità compresa tra 1 e 2 nodi per 20 minuti, lungo un percorso definito.
- **Campionamento sedimenti:** i campioni di sedimento sono stati prelevati con una piccola benna in tre repliche da 1 kg, di cui 2 destinate alla ricerca di MPs e una per analisi granulometriche;
- **Raccolta parametri chimico-fisici:** per ogni tempo di campionamento è stata prevista la registrazione di dati chimico-fisici della colonna d'acqua ad una profondità di circa 4 metri. La profondità è stata scelta in funzione della profondità media alla quale stazionano le calze dell'impianto di mitilicoltura.

Tabella 7. Riepilogo operazioni di campionamento effettuate per ogni tempo

Tempo	Data	Campioni per analisi microbiologiche (Reste mag 22)	Campioni reste (FT-IR)	Campioni mitili	Campioni sedimento	Campioni acqua	Valori chimico fisici
Tempo 0 (T0)	16.11.22	X	X	X	X	X	X
Tempo 1 (T1)	01.03.23	X	X	X	X	X	X
Tempo 2 (T2)	09.05.23	X	X	X	X	X	X
Tempo 3 (T3)	11.07.23	X	X	X	X	X	X

3.3 Attività di campionamento

3.3.1 Reste e mitili

Nel novembre 2022, su uno dei filari dell'impianto, per una lunghezza complessiva di circa 20 metri, è stata avviata l'indagine con il posizionamento delle reste di allevamento realizzate con i due materiali oggetto della sperimentazione.

Nello specifico sono state posizionate 12 calze di allevamento, suddivise in quattro gruppi (Fig. 14):

- N.3 calze di allevamento vuote in Mater-Bi®
- N.3 calze di allevamento vuote in Polipropilene (PP)
- N.3 calze in Mater-Bi® pre-innestate con esemplari di cozza mediterranea
- N.3 calze in Polipropilene (PP) pre-innestate con esemplari di cozza mediterranea

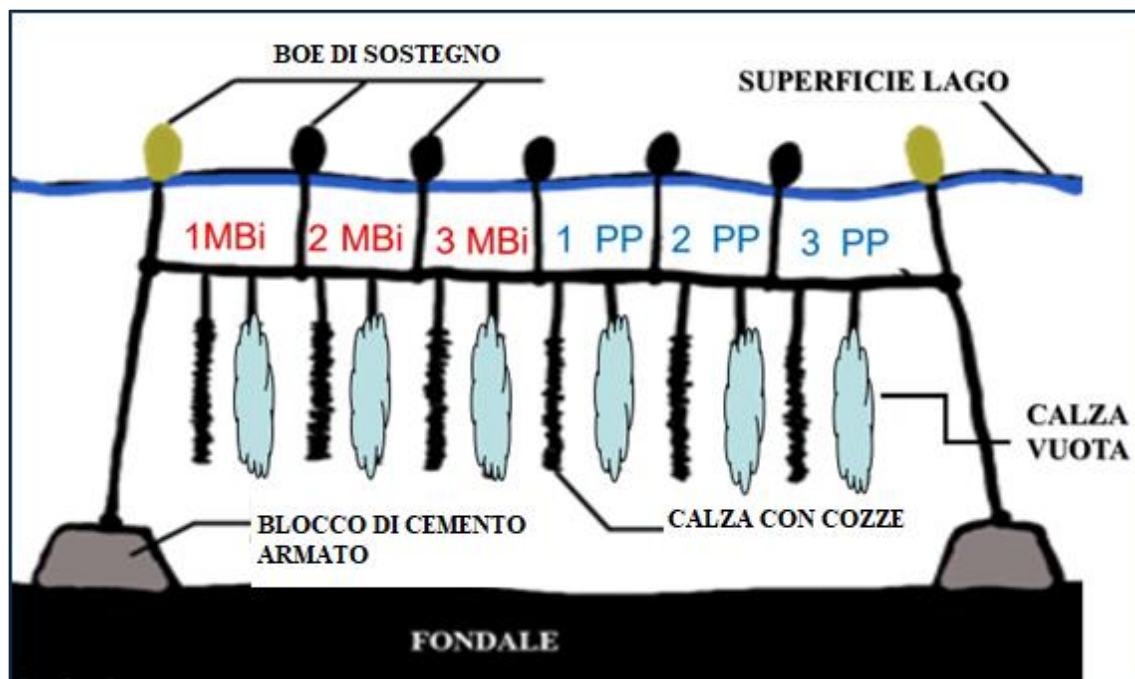


Figura 14. Schema di posizionamento finale delle calze di allevamento mitili

Le repliche di calze non innestate in Mater-Bi® e PP sono state utilizzate come controllo (CTRL) per considerare l'eventuale influenza dei mitili sugli obiettivi previsti dalla sperimentazione e ha inoltre reso possibile lo studio sui tempi e modalità di degradazione dei due polimeri in ambiente lacustre.

Ogni calza di allevamento misurava tra i 2 e i 2,5 metri di lunghezza ed è stata posizionata a circa 60 cm dalla successiva.

Le calze non innestate sono state appesantite da un peso di circa 1 kg che ne ha permesso la distensione in verticale simulando il posizionamento finale di quelle riempite con i mitili, al fine di uniformare quanto più possibile le condizioni ambientali alle quali è stata esposta la totalità delle calze oggetto dell'esperimento (Fig. 15 a, b).

Il fondale sul quale insiste l'impianto segue una naturale degradazione batimetrica verso il centro del lago e sulla verticale del filare utilizzato per l'esperimento insiste una profondità di 18 metri rilevata attraverso l'uso di una cima metrata e confermata da apposita strumentazione acustica dell'imbarcazione.

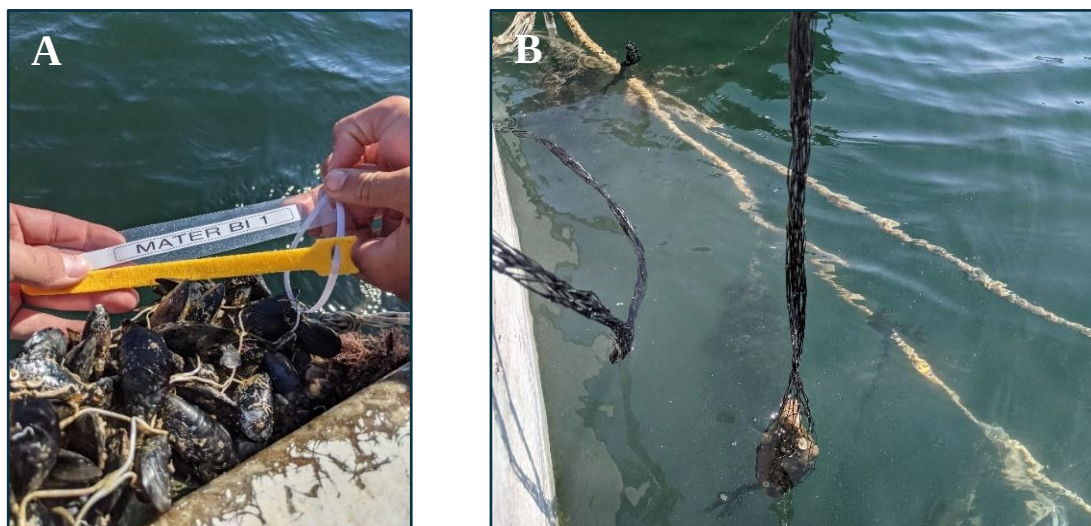


Figura 15. (a) Posizionamento delle calze innestate; (b) posizionamento calze vuote

Le attività di campionamento sono state svolte nell'arco di 8 mesi durante i quali per ogni tempo e per ciascuna replica di entrambi i polimeri (MBi e PP) sono stati prelevati:

- un frammento di calza vuota e pre-innestata con mitili di circa 10 cm, conservati in provette sterili da 50 ml e riposte a temperatura ambiente per le successive analisi qualitative sui polimeri;
- 10 esemplari di mitili da ogni calza innestata, conservati a -20°C per le successive analisi biometriche e di stima della biomassa nei due trattamenti;
- un frammento di calza vuota tra quelle posizionate a Maggio 2022, destinate ad analisi microbiologiche, conservati in buste sterili a -20°C;

Per ogni campionamento e per ogni calza pre-innestata in PP e Mater-Bi® posizionata in acqua al T0, sono stati raccolti 10 esemplari di cozza mediterranea *Mytilus galloprovincialis*, successivamente congelati a -20°C in attesa del processamento.

3.3.2 Campionamento acqua

La ricerca di MPs nelle acque nell'area di studio è stata effettuata basandosi sulle direttive della utilizzando un retino campionario WP2 Scubla WS 50/200 costituito da una bocca metallica da 50 cm di diametro collegato ad un cono di rete a maglie fini (200µm) di 190 cm di lunghezza. Il retino è stato quindi trainato a circa 1,5 nodi di velocità per 20 minuti seguendo un percorso a zig-zag tra i filari al fine di coprire l'intera area dell'impianto di mitilicoltura sede dell'esperimento.

Questo genere di retini viene trainato da un'imbarcazione veicolando grandi volumi di acqua all'interno di un apposito bicchiere raccoglitore (Figura 16a).

Per il calcolo del volume d'acqua filtrato è stato adoperato un flussimetro meccanico della General Oceanics posizionato al centro della bocca metallica del campionatore WP2.

Una volta a bordo la rete è stata sciacquata con acqua di mare utilizzando uno spruzzino in modo da convogliare tutto il materiale raccolto verso il bicchiere raccoglitore. Il collettore è stato poi staccato dalla rete ed il campione è stato conservato in un barattolo di vetro da 500 ml, fissato con alcol etilico al 70% al fine di prevenire la decomposizione della sostanza organica presente (zooplankton, fitoplancton, etc.) (Figura 16b).

I campioni sono stati conservati in frigorifero a +4°C per le successive analisi qualitative.

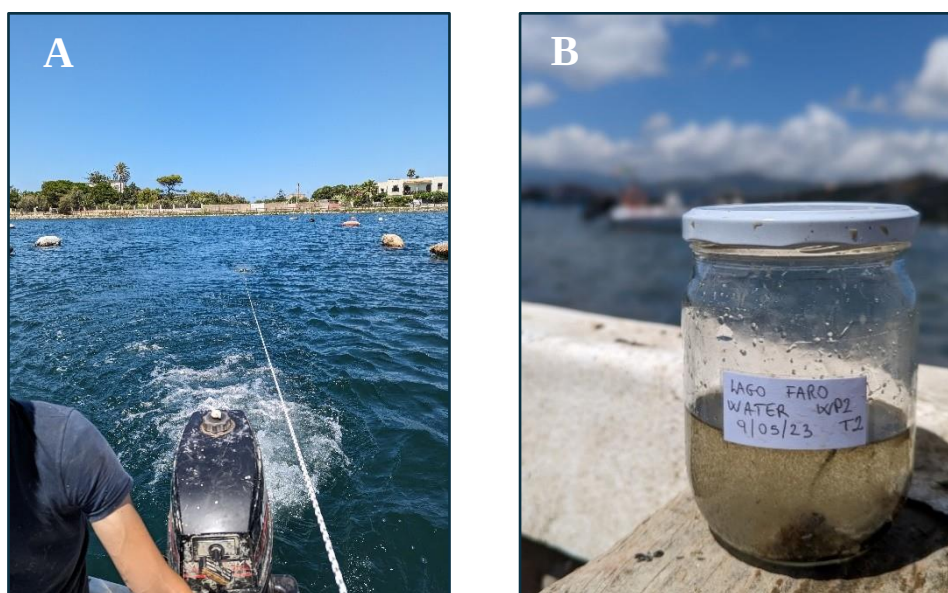


Figura 16. (a) Campionamento con retino WP2; (b) Conservazione campione in alcool al 70%

3.3.3 Campionamento sedimenti

Il campionamento dei sedimenti è stato effettuato posizionando una boa georeferenziata in prossimità dell'impianto su una batimetrica di 8 m ($38^{\circ}16'7.90''N$, $15^{\circ}38'23.29''E$) al fine di garantire nel tempo i prelievi nello stesso punto dell'area di studio.

Per questo campionamento è stata utilizzata una benna Van Veen SG-400 della Scubla con capacità di 5 litri (Fig. 17).



Figura 17. Benna van Venn utilizzata per campionare i sedimenti

Lo strumento è stato calato a mano dall'imbarcazione e una volta campionati, i sedimenti sono stati raccolti dallo sportello di ispezione della benna utilizzando un cucchiaino in acciaio inox per ridurre al massimo la possibile contaminazione dei campioni; quest'ultimi sono stati conservati in barattoli di vetro a bocca larga e successivamente conservati a $-20^{\circ}C$ in attesa di processamento in laboratorio (Hanke et al., 2013).

3.3.4 Registrazione parametri ambientali

Per la registrazione dei dati ambientali è stata utilizzata una sonda Hanna mod. HI981194 dotata di microprocessore interno che permette di misurare i seguenti parametri, quali pH, Oxidation Redutional Potential (ORP), conducibilità, salinità, ossigeno disciolto e temperatura. In aggiunta, per ogni tempo sono state registrate le condizioni meteo marine.

3.4 Analisi di laboratorio

3.4.1 Precauzioni di contaminazione e controllo di qualità

Nell'analisi dei campioni in laboratorio, la contaminazione con microplastiche esogene è frequente e ampiamente documentata (Torre et al., 2016). La principale fonte di contaminazione è rappresentata da fibre plastiche presenti nell'aria (Davison and Asch, 2011). Pertanto, sono necessarie tecniche di manipolazione accurate e misure precauzionali per quanto riguarda i locali e le attrezzature. A partire dalla fase di campionamento, è necessario assicurarsi che tutti i materiali a contatto con il campione siano il più possibile privi di microplastiche. A tal proposito è consigliato sciacquare il più accuratamente possibile, prima dell'analisi e sotto cappa, le superfici di lavorazione e tutta l'attrezzatura di laboratorio con acqua ultrapura precedentemente filtrata. Al termine delle analisi è consigliato lavare accuratamente tutti gli utensili utilizzati e disporli in armadietti appositi chiusi con fogli di alluminio (Foekema et al., 2013). Le analisi di questo studio sono state condotte presso l'Area Funzionale di Biologia, Ecologia e Gestione delle Risorse Ittiche della Stazione Zoologica Anton Dohrn (Sicily Marine Centre) specializzato nello studio di microplastiche in campioni ambientali in cui si è cercato di ridurre al minimo i rischi di contaminazione attraverso frequenti sanificazioni e attuazione delle più importanti misure di precauzione da contaminanti. Come suggerito da Wesch et al. (2017), è stato preferito l'impiego di una cappa aspirante che ha diminuito sensibilmente il rischio di contaminazione. Poiché un'importante fonte di fibre plastiche è rappresentata dagli indumenti dell'operatore, è raccomandato di indossare indumenti in fibra naturale al 100%, come camici in cotone, per ridurre i rischi associati (Vandermeersch et al., 2015). Inoltre, ad ogni processamento sono stati annotati il tipo di abbigliamento indossato dall'operatore e da altro personale sporadicamente transitante all'interno dei laboratori. Oltre alla pulizia di superfici e attrezzi di lavoro, anche i campioni devono essere correttamente preparati. Infatti, le superfici esterne di alcuni organismi, come i bivalvi, devono essere lavate accuratamente e analizzate per verificare l'eventuale contaminazione (Desforges et al., 2015).

Durante l'analisi dei campioni, la probabilità di contaminazione da microplastiche ambientali è elevata. Pertanto, è necessario combinare tecniche di trattamento rigorose e un'accurata pulizia dei locali con dei controlli negativi noti come "bianco" o semplicemente "controllo" per interpretare il potenziale di contaminazione ed evitare una sovrastima. Per questo studio è stata eseguita l'intera procedura analitica su dei filtri vergini in cellulosa disposti in prossimità dei campioni durante tutte le fasi di lavorazione. Al termine dell'analisi sono stati osservati i filtri

di controllo al microscopio annotando l'eventuale presenza di potenziali particelle plastiche da comparare con quelle eventualmente individuate nei campioni osservati (Hermesen et al., 2017; Rummel et al., 2016).

3.4.2 Esame morfometrico di *Mytilus galloprovincialis*

In laboratorio, per ogni tempo campionato sono stati analizzati 10 esemplari di cozza mediterranea *Mytilus galloprovincialis*.

Gli individui sono stati dapprima misurati con l'uso di un calibro digitale di 150 mm (Cole-Parmer, modello 92152-17) lungo i tre assi delle valve: lunghezza totale (LT), larghezza totale (La), Spessore totale (Sp) (Smith and Jennings, 2000). In particolare, la lunghezza totale (LT; mm) della valva è stata definita come la distanza massima tra l'umbone e il margine superiore della valva in visione dorsale. La larghezza (La; mm) è stata definita come la distanza maggiore tra la cerniera e l'altro margine della valva, in visione dorsale. Infine, lo spessore (TH; mm) dell'esemplare è stato misurato come la distanza dalla valva superiore a quella inferiore in visione postero-laterale (Figura 18 a, b).

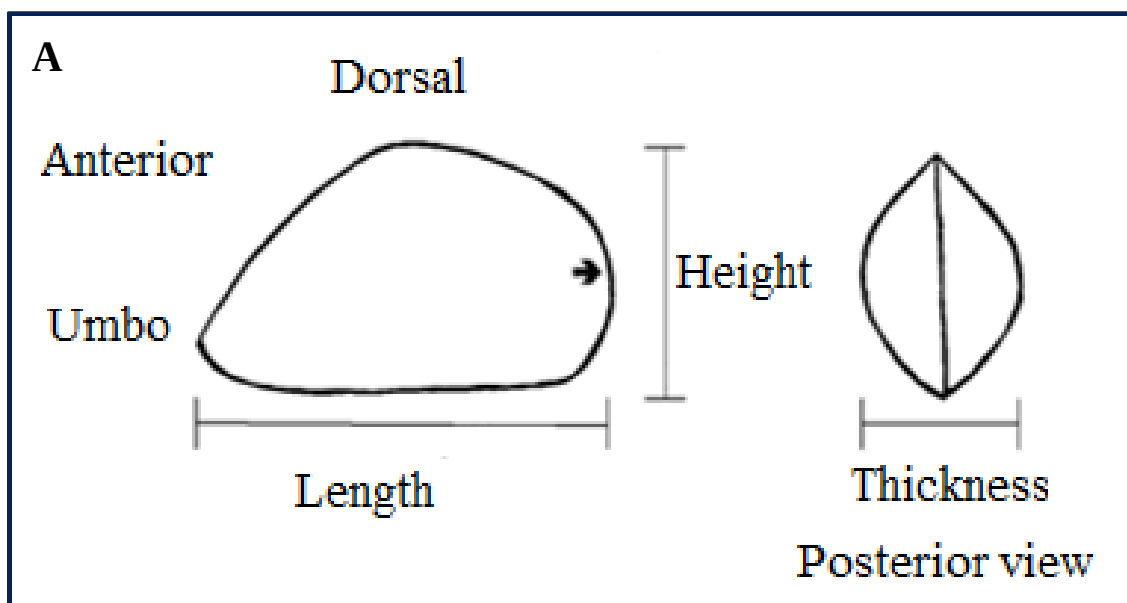




Figura 18. (a) Misure morfometriche registrate; (b) Registrazione misure in laboratorio

3.4.3 Digestione chimica

Per ciascun esemplare sono stati registrati il peso totale dell'intero organismo e il peso del singolo mantello (PT; g), utilizzando una bilancia di precisione BEL Engineering, Mod. M214Ai. Il singolo frutto è stato quindi trasferito in un becher di vetro per essere digerito chimicamente secondo il protocollo di Pedà et al. (2022) per l'isolamento delle eventuali plastiche ingerite. In particolare, a ciascun frutto è stata aggiunta una soluzione di idrossido di potassio (KOH) al 10% in rapporto 1:5 (w/v). L'impiego di KOH permette una degradazione ottimale con nessun effetto degradativo sui polimeri plastici maggiormente presenti nell'ambiente ad un costo contenuto (Foekema et al., 2013). La soluzione è stata incubata in stufa a 50°C per 6 ore e filtrata su dischi in fibra di vetro (dimensione dei pori 1,6 µm, GF/A Whatman) utilizzando una pompa a vuoto (Fig. 19a).

I filtri sono stati osservati allo stereomicroscopio e le particelle ordinate sono state contate, misurate (lunghezza e larghezza in mm) e fotografate con uno stereomicroscopio Zeiss Discovery V.8 KMAT in associazione ad una fotocamera a colori Axiocam 208, utilizzando il software ZEN 3.1 blue Edition (Fig. 19 b).

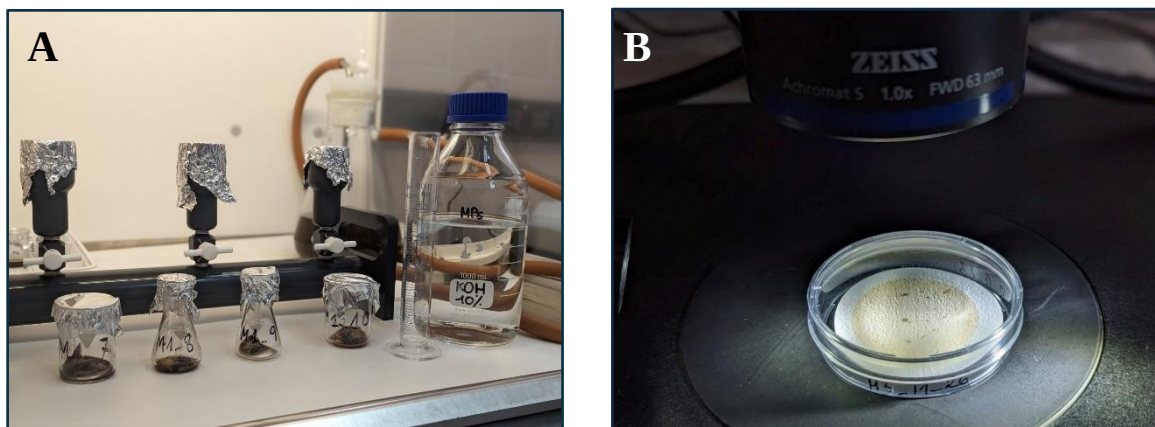


Figura 19. (a) Fasi della digestione chimica; (b) Lettura filtri allo stereomicroscopio

I frammenti di plastica isolati sono stati classificati secondo le linee guida MSFD (Hanke et al., 2013); (Schirinzi et al., 2020) in base alle dimensioni in piccole MPs (0.1-1 mm); grandi MPs (1-5 mm); mesoplastiche MEPs (5-25 mm); macroplastiche MAPs (>25 mm), forma (frammenti, film, pellet, filamenti, fibre e foam) e colore.

Durante le attività di filtrazione dei campioni, sono state adottate diverse misure di mitigazione per ridurre la contaminazione del campione, in particolare dal rischio di contaminazione da fibre trasportate nell'aria. Tutta l'attrezzatura utilizzata è stata pulita e lavata con acqua Milli-Q. Inoltre, un dischetto di controllo in cellulosa inumidito con acqua Milli-Q è stato sempre posizionato in una capsula di Petri ed esposto durante ogni fase di digestione, dalla preparazione del campione sotto la cappa aspirante all'osservazione vicino allo stereomicroscopio (Pedà et al., 2020; Schirinzi et al., 2020). Tutte le particelle e le fibre osservate nei filtri dei campioni con caratteristiche simili (ad es. struttura o colore) a quelle eventualmente rinvenute nel campione di controllo non sono state incluse nell'analisi (Pedà et al., 2020). Grazie ad un recente studio (Laface et al., 2023), è stato confermato che l'utilizzo di KOH come agente digestivo non compromette l'integrità strutturale e chimica dei frammenti di bioplastiche presenti nei campioni analizzati. Ciò consente di quantificare e caratterizzare accuratamente tali particelle anche dopo l'applicazione del protocollo digestivo.

3.4.4 Analisi chimico-fisica delle reste con spettroscopia FTIR

Lo studio sulla degradazione delle reste campionate durante tutta la fase della sperimentazione, si è svolta utilizzando una metodica già nota per questo genere di tematiche, l'uso della spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR).

I campioni derivanti da calze di allevamento in PP e Mater-Bi®, rispettivamente innestate e non con mitili sono stati raccolti dal T0 al T3 seguendo il disegno sperimentale. Da ogni replica, con l'utilizzo di un bisturi, è stato prelevato un sub-campione di circa 1 cm che è stato dapprima accuratamente pulito con acqua MilliQ e analizzato con l'utilizzo di uno spettrometro Agilent Cary 630 in modalità Riflettanza Totale Attenuata (Attenuated Total Reflectance, ATR) (Fig. 20).



Figura 20. Spettrometro Agilent Cary 630

Per quest'analisi è stata utilizzata una libreria contenente solo gli spettri caratteristici del Mater-Bi® e del PP vergini registrati come controllo. Ogni lettura restituiva oltre allo spettro di assorbimento relativo al polimero, una percentuale di similarità “quality” che, a seconda dell'alterazione superficiale del campione si può discostare dal controllo (Pedà et al., 2023). Durante questa analisi il livello di similarità per l'identificazione del polimero è stato settato a >70% (Pedà et al., 2023). In presenza di eventuale alterazione del polimero analizzato, su ogni spettro venivano registrati nuovi picchi di assorbimento riconducibili alla formazione di nuovi

gruppi funzionali a seguito di reazioni chimiche (Briassoulis et al., 2019; Delacuvellerie et al., 2021; Pires et al., 2022).

3.4.5 Estrazione MPs nelle acque

I campioni prelevati in campo attraverso retinata con WP2, in laboratorio, sono stati filtrati attraverso un setaccio metallico (dimensione delle maglie: 300 μ m) e si è proceduto quindi al sorting utilizzando uno stereomicroscopio Zeiss Discovery V8 KMAT.

Le particelle plastiche sono state separate manualmente dal campione e sono state fotografate con una fotocamera a colori Axiocam 208 collegata allo stereomicroscopio e servendosi di un software ZEN 3.1 blue Edition preinstallato sul computer. Le particelle plastiche separate dal campione sono state misurate e analizzate secondo le linee guida MSFD (Hanke et al., 2013). Anche per la matrice acquosa, le fibre plastiche rilevate non sono state incluse nell'analisi perché i campioni potrebbero essere stati contaminati durante il processo di campionamento (ad esempio, indumenti e/o contenitori).

3.4.6 Estrazione MPs da sedimenti ed esame granulometrico

Sulle due repliche di sedimento da 1kg destinate alla ricerca di MPs, una volta scongelate, si è proceduto ad un primo risciacquo con acqua ultrapura su retino da 300 μ m per togliere via la frazione limacciosa del campione. Successivamente, si è sfruttata la tecnica della separazione per densità dei polimeri presenti nei campioni utilizzando una soluzione satura di NaCl.

La fase successiva alla separazione per densità è stata quella di procedere al sorting dei sedimenti per il prelievo delle plastiche a densità più elevata presenti ancora sul campione. Per questo processamento sono state utilizzate piastre Petri in vetro da 150 mm, pinzette in acciaio e uno stereo microscopio ZEISS SteREO Discovery V8 KMAT (Fig. 21).



Figura 21. Sorting dei sedimenti

Le particelle rinvenute sono state posizionate all'interno di piastre Petri e sono state misurate e analizzate secondo le linee guida MSFD (Hanke et al., 2013) classificandole in base alla forma (frammento, pellicola, filamento, pellet, schiuma), classe dimensionale (0,3-0,5 mm; 0,5-1 mm; 1-2,5 mm; 2,5-5 mm; >5 mm) e al loro colore (trasparente, bianco, nero, rosso, blu, verde, altri colori). Le fibre eventualmente rinvenute durante il sorting dei campioni non sono state considerate nell'analisi, dato che con molta probabilità, derivanti da eventi di contaminazione sia in fase di campionamento sul campo che processamento in laboratorio.

Per ogni tempo di campionamento, una delle tre repliche da 1kg è stata utilizzata per lo svolgimento dell'esame granulometrico al fine di valutare possibili correlazioni tra le concentrazioni di microplastiche rinvenute e le caratteristiche del sedimento. Il campione di sedimento è stato essiccato a 50°C per 48 ore prima della setacciatura. È stato utilizzato un setacciatore digitale CISA RP200N equipaggiato con una pila di setacci in acciaio inossidabile con diametri di maglia di: 2, 1, 0,5, 0,25, 0,125 e 0,063 mm.

Una quantità variabile in base alle caratteristiche del sedimento è stata posta sulla sommità del setacciatore ed è stata agitata per 10-15 min. Il sedimento trattenuto in ciascun setaccio è stato quindi pesato per la determinazione della dimensione dei grani in base alle frazioni del setaccio (Fig. 22). Le analisi sono state effettuate presso l'Area Funzionale Monitoraggio Ambienti Costieri e Profondi della Stazione Zoologica Anton Dohrn, Sede Calabria.



Figura 22. Setacciatore digitale CISA RP200N

3.4.7 Identificazione polimerica MPs

L'identificazione dei polimeri costituenti le MPs rinvenute nelle matrici campionate, è stata ottenuta mediante la tecnica di spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR) (Käppler et al., 2016; Murphy et al., 2017). L'analisi è stata condotta utilizzando lo spettrometro Agilent Cary 630 in Riflettanza Totale Attenuata (ATR), corredato di librerie specifiche per polimero e impostato con un livello di certezza tra lo spettro del campione e gli spettri di riferimento > 70% (Pedà et al., 2022; Schirinzi et al., 2020). L'identificazione dei polimeri su alcune matrici è stata eseguita su un sottocampione (20%) di MPs isolate totali in riferimento alle diverse percentuali di abbondanza per categorie di forma per ciascun campione. A causa di limitazioni strumentali possedute dallo spettrometro utilizzato per le analisi qualitative, l'identificazione di plastiche inferiori ai 300µm (ad es. fibre) non sempre è stata possibile. In tutti questi casi, la natura plastica delle particelle isolate è stata confermata dal “test dell’ago caldo” (Hanke et al., 2013; Pedà et al., 2022) e le particelle sono state classificate come polimeri indeterminati.

La tecnica prevede l’impiego di un ago riscaldato con cui toccare le particelle che, se in plastica, verranno marcate da un segno nero appiccicoso, mentre le fibre iniziano ad arricciarsi (OSPAR 2015). Questa tecnica però dovrebbe essere considerata solo come una agevolazione all’ispezione visiva in quanto parecchio soggettiva, poco utile per i polimeri termoresistenti e per le particelle molto piccole e non consente l’identificazione dei differenti polimeri plastici.

3.4.8 Comunità microbica associata alle reste

3.4.2.1 Estrazione del DNA e Sequenziamento NGS

La comunità microbica associata alle reste vergini e non innestate posizionate a Maggio 2022 è stata determinata tassonomicamente su entrambi i polimeri ai tempi T1 (Marzo 2023), T2 (Maggio 2023) e T3 (Luglio 2023). Il protocollo utilizzato per l'estrazione del DNA totale dai campioni ha previsto l'utilizzo del kit Power Soil DNA (MoBio Laboratories, Carlsbad, CA, USA) seguendo le istruzioni della casa madre. Le misure di quantità e qualità del DNA estratto sono state misurate tramite lo spettrofotometro UV-VIS BioSpec-nano (SHIMADZU). Per amplificare la regione batterica di interesse sono stati utilizzati la coppia di primers universali 27F (5' AGAGTTTGATCATGGCTCA 3') e 805 R (5' GACTACHVGGGTATCTAATCC 3'). Il sequenziamento è stato effettuato utilizzando la tecnologia Illumina MiSeq seguendo i protocolli standard della ditta IGA Technology Services Srl (Udine, Italy).

3.5 Analisi bioinformatica

Per l'analisi bioinformatica, la qualità della sequenza è stata verificata utilizzando il software FastQC. Il pacchetto R DADA2 è stato poi utilizzato per i passaggi successivi, sino all'ottenimento dell'assegnazione tassonomica a varianti di sequenza dell'amplicone (ASV), ovvero varianti biologicamente rilevanti. Durante l'analisi, sono stati applicati anche filtri per ridurre gli eventuali errori di replica, lunghezza e formazione di chimere. L'annotazione della tassonomia batterica è stata eseguita utilizzando il database Silva formattato per DADA2, che offre un framework sempre aggiornato per l'annotazione della tassonomia microbica (silva_nr99_v138.1_wSpecies_train_set.fa.gz e silva_species_assignment_v138.1.fa.gz). Inoltre, per procedere alla decontaminazione da sequenze eucariotiche, cloroplaste e mitocondriali, è stato utilizzato un filtro taxa. L'analisi è stata eseguita con il supporto di IGA Technology Services Srl (Udine, Italia).

3.6 Analisi statistica

Tutte le analisi statistiche sono state effettuate usando la versione 4.1.3 (Team R 2022a) di RStudio. Il test statistico GLM (Modelli Lineari Generalizzati) e GLMM (Generalized Linear Mixed Model) sono stati utilizzati per investigare le possibili differenze tra l'abbondanza, la lunghezza e la forma delle microplastiche rinvenute in individui di *M. galloprovincialis* allevati su rete fabbricate con due differenti materiali PP e Mater-Bi® nei quattro differenti tempi di campionamento (T0, T1, T2, T3). Inoltre, è stato utilizzato per annotare possibili differenze nel numero di MPs nel sedimento sottostante alle rete nei quattro tempi di campionamento. Sono state accertate tutte le assunzioni del test statistico. Successivamente ad ogni test statistico è stato effettuato il Tukey's test per rilevare differenze significative tra i due materiali e i quattro tempi di campionamento. Il livello di significatività del p-value è stato settato a $p < 0.05$.

Il set di dati comprendente le abbondanze relative a livello di famiglie rilevate nelle comunità batteriche adese ai polimeri è stato elaborato trasformando i valori, calcolando la similarità ed eseguendo l'analisi dei cluster. La matrice ottenuta è stata utilizzata per eseguire un'analisi multidimensionale non metrica (nMDS). Inoltre, è stata effettuata l'analisi PERMANOVA per verificare l'esistenza di differenze significative tra i due polimeri e i tempi di osservazione. Tutte le analisi sono state effettuate utilizzando il software Primer 7 (Plymouth Marine Laboratory, Rodborough, Regno Unito).

4 Risultati e discussioni

Nonostante la crescente consapevolezza dell'inquinamento derivante da rifiuti plastici negli ambienti marini e la presenza di numerosi studi condotti in aree mitilicole del Mediterraneo e dell'Adriatico ((Pasquini et al., 2016; Strafella et al., 2019; Vlachogianni et al., 2018), esiste una lacuna significativa riguardo all'area oggetto di questo studio. Pertanto, ulteriori indagini sono necessarie per colmare tale gap e valutare l'impatto dovuto alle microplastiche su un delicato ecosistema locale come quello del Lago Faro dedito ad una secolare attività di molluschicoltura.

4.1 Distribuzione, caratterizzazione MPs nei campioni di mitili e stima biomassa

Complessivamente sono state isolate 183 microplastiche dai 240 campioni di mitili raccolti rispettivamente dal T0 al T3 nei due trattamenti. In particolare, sono state individuate MPs nel 54,17% (65) dei campioni prelevati da calze in MBi e nel 49% (59) dei campioni prelevati da calze tradizionali in PP. Il numero medio di MPs sul totale degli esemplari positivi era di $1,4 \pm 0,3$ MPs/individuo, un risultato simile ad un altro studio effettuato nel Mar Mediterraneo che registra valori simili di $1,9 \pm 0,2$ MPs/individuo nel 46,3 % delle cozze esaminate (Digka et al., 2018). Sul totale degli esemplari processati è stato registrato per i mitili innestati nel MBi un valore medio di $0,25 \pm 0,27$ MPs/g (peso bagnato) dei campioni totali e $0,26 \pm 0,28$ MPs/g (peso bagnato) dei campioni positivi; sugli esemplari innestati nelle calze tradizionali in PP è stato registrato un valore medio di $0,26 \pm 0,28$ MPs/g (peso bagnato) dei campioni totali e $0,28 \pm 0,31$ MPs/g (peso bagnato) dei campioni positivi.

Il numero totale di MPs per grammo riscontrato in questo studio è minore rispetto ai quantitativi di 0,7 – 2,9 MPs/g e 0,9 – 4,6 MPs/g riportati rispettivamente da (Li et al., 2018) e da (Li et al., 2016). Altri studi invece, come quelli condotti da (Van Cauwenberghe and Janssen, 2014) e da (Van Cauwenberghe et al., 2015) riportano valori più simili ai nostri, rispettivamente di $0,36 \pm 0,07$ MPs/g e $0,2 \pm 0,3$ MPs/g. I nostri risultati invece, si discostano molto da quelli riportati da (Murphy et al., 2017), il quale ha segnalato il maggior numero di MPs riscontrate fino ad oggi in campioni di cozze: da 5,6 a 657,5 MPs/g. In ogni caso, è importante sottolineare che questi studi sono stati condotti con differenti tecniche analitiche e per tanto ogni possibile comparazione potrebbe perdere di significato (Li et al., 2018).

Nei tempi T1 e T3 sono state registrate le abbondanze più alte con 62 MPs isolate al T1 e 58 Mps al T3, rappresentando rispettivamente il 33,9% e il 31,7% del totale (Fig. 23).

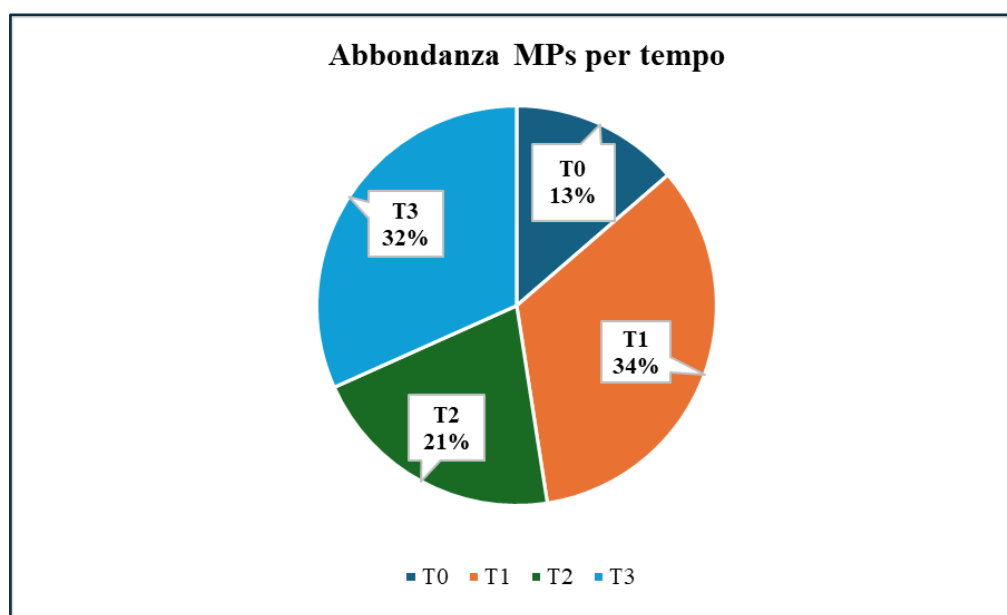


Figura 23. Abbondanze di MPs nei mitili in % nei tempi di campionamento

I dati raccolti sulle concentrazioni di microplastiche nelle cozze suggeriscono una possibile correlazione con due fattori concomitanti: l'intensificazione delle attività produttive negli impianti di mitilicoltura nei mesi primaverili, che causano un incremento di potenziali fonti di inquinamento, e l'aumentata attività di filtrazione dei mitili stessi in prossimità della primavera e dell'estate, che li rendono naturalmente più esposti all'accumulo di microplastiche presenti nell'ambiente circostante.

Inoltre, nei giorni precedenti i campionamenti di marzo e luglio 2023 (T1 e T3) intense precipitazioni combinate con le precarie condizioni ambientali del canale Margi, potrebbero aver determinato con molta probabilità un incremento del trasporto di MPs verso il lago, a seguito di fenomeni di dilavamento.

La tipologia di forma più abbondante riscontrata all'interno dei mitili nei due trattamenti e in tutti i tempi di campionamento era rappresentata dai frammenti (n= 121, 66%), questi valori sono in linea con i risultati ottenuti da (Digka et al., 2018) nel Mar Ionio settentrionale e con un altro studio condotto su cozze vendute nei mercati coreani (Cho et al., 2019), nei quali il numero di frammenti era nettamente superiore a quello di altri morfotipi (76%). Anche Avio et al., (2020) hanno calcolato una media di $1,3 \pm 0,3$ frammenti per individuo di *Mytilus*

galloprovincialis campionati in diverse zone del Mar Adriatico. Altri studi hanno invece riportato una maggiore incidenza di fibre nei tessuti di diverse specie di mitili (Avio et al., 2020; De Witte et al., 2014; Li et al., 2015; Mathalon and Hill, 2014) in molti casi con un tasso di frequenza dell'80% (Qu et al., 2018). Le altre tipologie di forme riscontrate in questo studio sono state le fibre nel 22% dei campioni totali (n= 40) e i filamenti nel 12% dei campioni totali (n= 22). Nessun film è stato riscontrato all'interno degli esemplari campionati (Fig. 24).

L'elevata concentrazione di frammenti nei tessuti dei mitili del Lago Faro è probabilmente riconducibile alla frammentazione in situ di rifiuti plastici derivanti da fonti terrestri, quali il vicino centro abitato, e marine, trasportate all'interno del lago dal tipico idrodinamismo dello Stretto di Messina. Tale fenomeno è ulteriormente aggravato da una gestione inadeguata dei rifiuti plastici in quest'area mitilicola, e mette in evidenza il ruolo di questi bivalvi come bioindicatori dell'inquinamento marino.

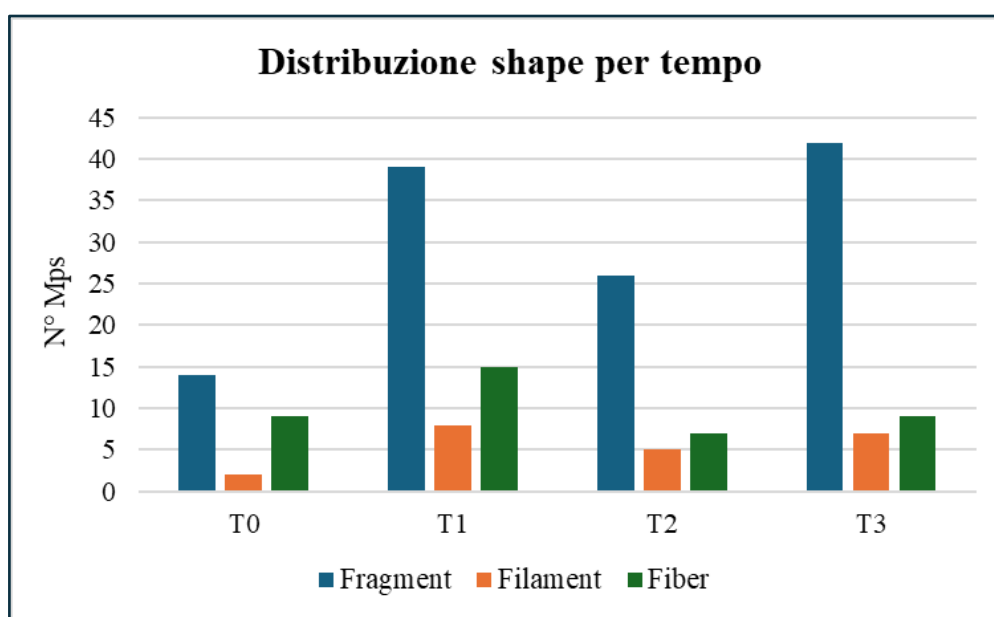


Figura 24. Distribuzione dei principali tipi morfologici riscontrati in tutti i tempi di esposizione

Complessivamente, le dimensioni dei frammenti erano comprese tra 50 μm e 2560 μm (considerando la diagonale maggiore) e una lunghezza media di 447 μm mentre i filamenti e le fibre avevano rispettivamente una lunghezza media di 1400 μm e 1480 μm . L'analisi delle fibre nei campioni di cozza mediterranea è stata resa possibile dall'adozione di protocolli rigorosi che hanno minimizzato il rischio di contaminazione da fonti esterne, soprattutto durante le fasi di

preparazione e processamento in laboratorio. La classe dimensionale più abbondante delle Mps variava tra 200 – 500 μm .

L'identificazione polimerica inizialmente prevista sulla totalità delle MPs riscontrate nei campioni, è stata effettuata solo su particelle superiori a 300 μm di lunghezza a causa delle limitazioni strumentali legate allo spettrometro utilizzato per le analisi qualitative. Per tutte le MPs inferiori a tale lunghezza è stata adoperata la tecnica dell'ago caldo (Hanke et al., 2013; Pedà et al., 2022), per confermare la natura plastica delle particelle che, in questo caso, venivano classificate come polimeri "indeterminati".

Sul totale di 183 particelle riscontrate 141 di queste (77%) sono state classificate come "indeterminate", l'elevata percentuale riscontrata era dovuta sia all'appartenenza alle classi dimensionali al di sotto dei limiti di lettura dello strumento ($<300\ \mu\text{m}$) che all'elevata presenza di residui organici adesi alla superficie delle MPs analizzate che ne rendeva difficoltosa la lettura (Fig. 25).

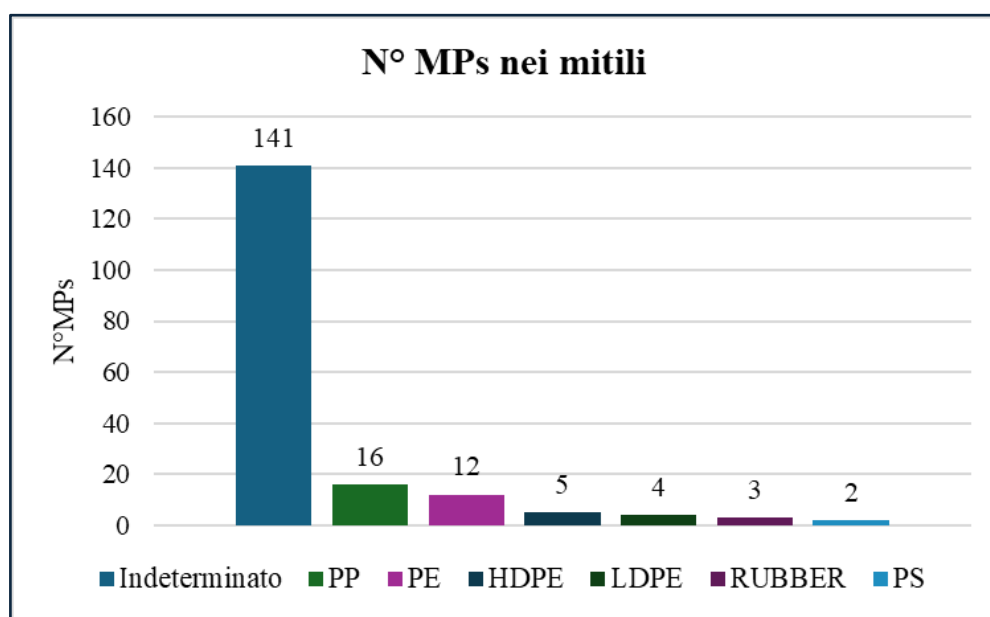


Figura 25. Distribuzione delle particelle isolate nei campioni di *Mytilus galloprovincialis*

L'analisi polimerica delle MPs rinvenute nei campioni di mitili è stata effettuata con spettroscopia FTIR sulle classi dimensionali superiori a 300 μm ed ha permesso di identificare 6 polimeri. Il polimero maggiormente rappresentato era il PP (n= 16 e 9%) seguito dal PE (n=12 e 7%). In minor percentuale sono state identificate MPs in HDPE, LDPE, gomma e PS (Fig. 26-27). In numerosi studi PP, PE, PET, e poliammidi (PA) sono stati i polimeri maggiormente

identificati nei molluschi bivalvi (Abidli et al., 2019; Cho et al., 2019; Imasha and Babel, 2021; Li et al., 2018, 2016). Una produzione su larga scala soprattutto nei prodotti monouso, una notevole resistenza alla degradazione e una densità inferiore a quella dell'acqua rendono il PP e il PE la tipologia di polimeri più frequentemente rinvenute negli organismi marini e in particolare in organismi filtratori quali i molluschi bivalvi che li assorbono passivamente attraverso i processi di alimentazione (Gomiero et al., 2019). Anche Avio et al. (2020), hanno osservato una predominanza del PE tra le MPs rinvenute nei tessuti di varie specie ittiche campionate in Mar Adriatico, compresi numerosi esemplari di *Mytilus galloprovincialis* rappresentando il 60% delle MPs totali. Bisogna considerare inoltre, che le tipologie di MPs rinvenute sono influenzate da molteplici fattori, tra cui le caratteristiche delle attrezzature utilizzate negli impianti, la profondità di allevamento, e le proprietà intrinseche delle MPs, quali densità e forma (Cho et al., 2019; Expósito et al., 2022).

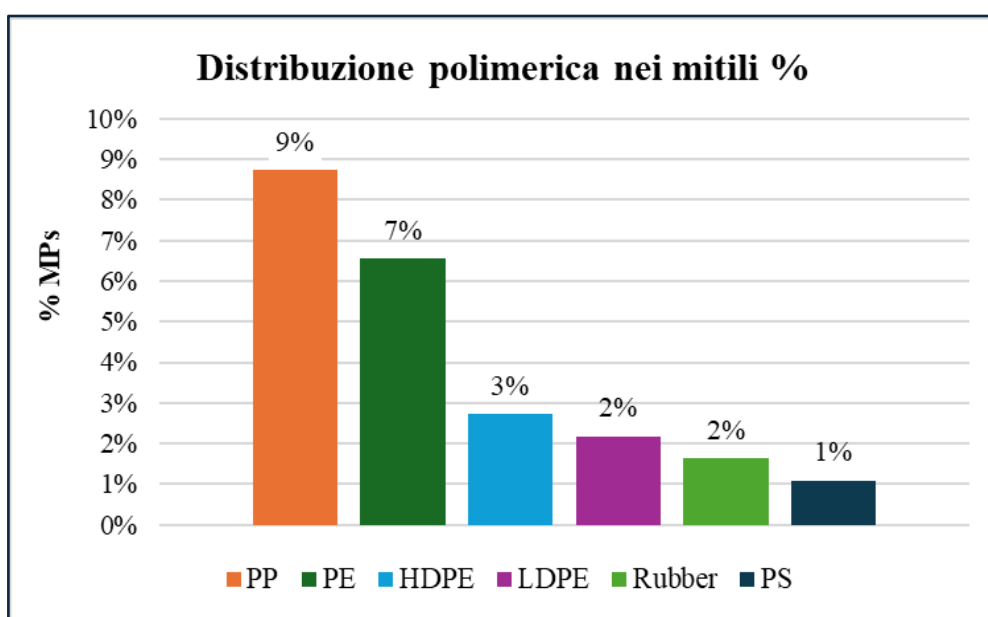


Figura 26. Percentuale dei polimeri rinvenuti

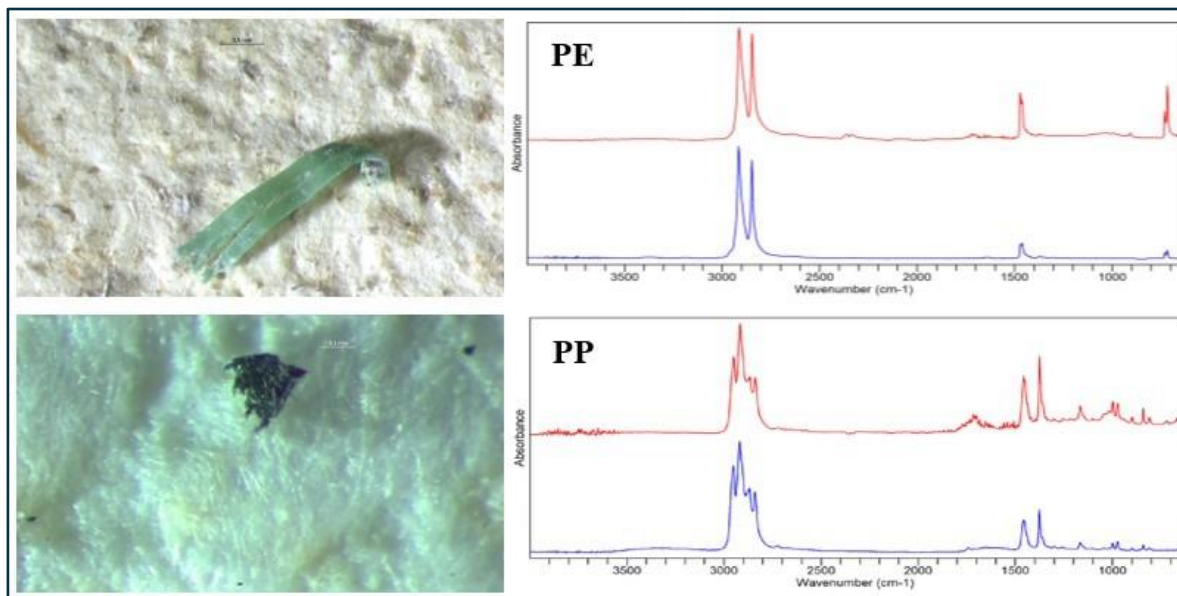


Figura 27. Immagini di alcuni campioni di MPs rinvenute nei mitili e spettri di assorbimento associati

I dati ottenuti sottolineano che l'accuratezza dell'identificazione al microscopio delle particelle plastiche diminuisce al diminuire delle loro dimensioni, a causa soprattutto dei limiti operativi degli strumenti utilizzati (Hermesen et al., 2018; Remy et al., 2015; Wesch et al., 2016).

La maggior parte delle MPs osservate all'interno delle cozze erano di colore blu, nero e verde. È stata osservata inoltre un'importante correlazione cromatica tra le fibre rinvenute nei tessuti dei molluschi e i colori delle fibre costituenti le cime di allevamento in poliestere (rosso, nero, blu). Questa evidenza supporta l'ipotesi che le fibre possano essere state ingerite in seguito alla degradazione delle corde a cui erano ancorate le calze.

Dalle analisi statistiche effettuate attraverso test GLM, non sono state riscontrate differenze statisticamente significative nell'abbondanza e nella lunghezza delle microplastiche (MPs), né nel numero di frammenti e fibre, tra gli individui di *M. galloprovincialis* allevati in calze di Mater-Bi® e PP tradizionale. Analogamente, non vi è alcuna differenza significativa nella lunghezza delle MPs e nel numero di fibre tra i campioni prelevati ai quattro diversi tempi (T0, T1, T2, T3; Tab. 8). Al contrario, si è osservato un significativo incremento nel tempo dell'abbondanza di MPs negli individui di cozza mediterranea allevati su reste in Mater-Bi®, con un picco significativo al tempo T1 rispetto a T0 e T2 (Tab.8; $p < 0.05$). Anche per quanto riguarda la presenza di frammenti in individui di *M. galloprovincialis* si riscontra un numero

significativamente maggiore al tempo T1 rispetto che al tempo T0 nelle reste in Mater-Bi® (Tab.8; $p < 0.05$).

Per quanto concerne lo studio sulla tendenza di crescita dei mitili nei due differenti materiali oggetto della sperimentazione, l'analisi comparativa dei parametri biometrici principali (peso e lunghezza) di *M. galloprovincialis* allevati su reste di Mater-Bi® e PP ha evidenziato differenze significative solo per quanto concerne la lunghezza dei mitili tra i due gruppi al tempo T0 (Tab.1; $p < 0.05$). È stato osservato infatti, che gli individui innestati sul Mater-Bi® presentavano una lunghezza media (45,24 mm) superiore di circa 3 mm rispetto a quelli innestati nel PP (41,96 mm) (Fig. 28). Tale discrepanza, riscontrabile solo nelle prime fasi di crescita, è stata osservata anche in un altro studio pilota condotto nel Mar Piccolo (TA) (Pedà et al., 2023) e potrebbe essere attribuita alla maggiore morbidezza e alla struttura porosa delle maglie in Mater-Bi®, che potrebbero favorire un migliore adattamento e una crescita iniziale più rapida delle giovani cozze, sfruttando in modo più efficiente lo spazio disponibile all'interno della rete.

Tali evidenze indicano che il Mater-Bi® potrebbe rappresentare una matrice promettente per l'impiego in mitilicoltura, offrendo potenziali benefici in termini di performance produttiva. Ad ogni modo, ulteriori indagini sono necessarie per confermare questa ipotesi. I valori medi del peso dei tessuti tra i due gruppi sperimentali dal tempo T0 al tempo T3 non hanno invece fatto registrare grandi differenze; le cozze allevate nelle reste in Mater-Bi® hanno mostrato un peso medio di 9,04 g, mentre quelle in PP di 8,85 g.

Tabella 8. Risultati GLM riguardanti l'abbondanza, la lunghezza e la forma di MPs in individui di *M. galloprovincialis* e nel sedimento per i quattro differenti tempi di campionamento (T0, T1, T2, T3).

PP= Polipropilene; MBi =Mater-Bi; MYT GALL= *M. galloprovincialis*;

Modello		Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
GLM					
Numero MPs MYT GALL ~					
Materiale	PP_T0 - MBi_T0	-0.09631	0.50772	-0.190	1.0000
	PP_T1 - MBi_T1	-0.50636	0.19249	-2.631	0.1305
	PP_T2 - MBi_T2	-0.16470	0.35745	-0.461	0.9998
	PP_T3 - MBi_T3	-0.16645	0.22561	-0.738	0.9952

GLM

Numero MPs MYT GALL ~

Tempo

MBi_T1 - MBi_T0	1.37831	0.37079	3.717	0.0043	**
MBi_T2 - MBi_T0	0.38555	0.42011	0.918	0.9821	
MBi_T3 - MBi_T0	0.90017	0.38561	2.334	0.2523	
MBi_T2 - MBi_T1	-0.99275	0.25409	-3.907	0.0020	**
MBi_T3 - MBi_T1	-0.47813	0.19173	-2.494	0.1795	
MBi_T3 - MBi_T2	0.51462	0.27527	1.870	0.5444	
PP_T1 - PP_T0	0.96826	0.39668	2.441	0.2018	
PP_T2 - PP_T0	0.31717	0.45723	0.694	0.9967	
PP_T3 - PP_T0	0.83004	0.39999	2.075	0.4042	
PP_T2 - PP_T1	-0.65110	0.31665	-2.056	0.4166	
PP_T3 - PP_T1	-0.13822	0.22626	-0.611	0.9985	
PP_T3 - PP_T2	0.51288	0.32078	1.599	0.7292	

GLM

Lunghezza MPs MYT

GALL ~ Materiale

PP_T0 - MBi_T0	0.41376	0.43772	0.945	0.9810	
PP_T1 - MBi_T1	0.72065	0.45256	1.592	0.7540	
PP_T2 - MBi_T2	0.21872	0.44047	0.497	1.0000	
PP_T3 - MBi_T3	-0.08281	0.42154	-0.196	1.0000	

GLM

Lunghezza MPs MYT

GALL ~ Tempo

MBi_T1 - MBi_T0	-0.22578	0.47995	-0.470	1.0000	
MBi_T2 - MBi_T0	0.06024	0.45820	0.131	1.0000	
MBi_T3 - MBi_T0	0.36470	0.44020	0.828	0.9920	
MBi_T2 - MBi_T1	0.28603	0.47595	0.601	0.9990	
MBi_T3 - MBi_T1	0.59048	0.45864	1.287	0.9030	
MBi_T3 - MBi_T2	0.30446	0.43583	0.699	0.9970	
PP_T1 - PP_T0	0.08111	0.40749	0.199	1.0000	
PP_T2 - PP_T0	-0.13480	0.41912	-0.322	1.0000	

PP_T3 - PP_T0	-0.13187	0.41895	-0.315	1.0000
PP_T2 - PP_T1	-0.21591	0.41508	-0.520	1.0000
PP_T3 - PP_T1	-0.21298	0.41491	-0.513	1.0000
PP_T3 - PP_T2	0.00293	0.42634	0.007	1.0000

GLM

N° frammenti MYT GALL
~ Materiale

PP_T0 - MBi_T0	1.335E-01	4.627E-01	0.289	1.0000
PP_T1 - MBi_T1	-9.933E-01	4.291E-01	-2.315	0.2847
PP_T2 - MBi_T2	-4.441E-16	4.335E-01	0.889	1.0000
PP_T3 - MBi_T3	1.911E-01	4.180E-01	0.457	0.9980

GLM

N° frammenti MYT GALL
~ Tempo

MBi_T1 - MBi_T0	1.350E+00	4.404E-01	3.066	0.0453	*
MBi_T2 - MBi_T0	6.190E-01	4.506E-01	1.374	0.8692	
MBi_T3 - MBi_T0	9.985E-01	4.444E-01	2.247	0.3230	
MBi_T2 - MBi_T1	-7.309E-01	4.229E-01	-1.728	0.6679	
MBi_T3 - MBi_T1	-3.514E-01	4.162E-01	-0.844	0.9905	
MBi_T3 - MBi_T2	3.795E-01	4.271E-01	0.889	0.9871	
PP_T1 - PP_T0	2.231E-01	4.519E-01	0.494	0.9997	
PP_T2 - PP_T0	4.855E-01	4.460E-01	1.088	0.9593	
PP_T3 - PP_T0	1.056E+00	4.374E-01	2.415	0.2339	
PP_T2 - PP_T1	2.624E-01	4.396E-01	0.597	0.9989	
PP_T3 - PP_T1	8.329E-01	4.308E-01	1.934	0.5271	
PP_T3 - PP_T2	5.705E-01	4.246E-01	1.344	0.8819	

GLM

N° fibre MYT GALL ~
Materiale

PP_T0 - MBi_T0	-6.931E-01	9.894E-01	-0.701	0.9970
PP_T1 - MBi_T1	-4.055E-01	8.902E-01	-0.455	1.0000
PP_T2 - MBi_T2	-2.877E-01	1.024E+00	-0.281	1.0000

PP_T3 - MBi_T3	2.231E-01	9.680E-01	0.231	1.0000
----------------	-----------	-----------	-------	--------

GLM

N° fibre MYT GALL ~
Tempo

MBi_T1 - MBi_T0	4.055E-01	8.902E-01	0.455	0.9990
MBi_T2 - MBi_T0	-4.055E-01	9.534E-01	-0.425	1.0000
MBi_T3 - MBi_T0	-4.055E-01	9.534E-01	-0.425	1.0000
MBi_T2 - MBi_T1	-8.109E-01	9.287E-01	-0.873	0.9880
MBi_T3 - MBi_T1	-8.109E-01	9.287E-01	-0.873	0.9880
MBi_T3 - MBi_T2	-5.551E-17	9.894E-01	0.231	1.0000
PP_T1 - PP_T0	6.931E-01	9.894E-01	0.701	0.9970
PP_T2 - PP_T0	1.110E-16	1.058E+00	0.281	1.0000
PP_T3 - PP_T0	5.108E-01	1.003E+00	0.509	1.0000
PP_T2 - PP_T1	-6.931E-01	9.894E-01	-0.701	0.9970
PP_T3 - PP_T1	-1.823E-01	9.312E-01	-0.196	1.0000
PP_T3 - PP_T2	5.108E-01	1.003E+00	0.509	1.0000

GLMM

Lunghezza MYT GALL ~
Materiale

PP_T0 - MBi_T0	-0.07526	0.04231	-1.779	0.0753	*
PP_T1 - MBi_T1	-0.01097	0.03444	-0.319	0.7500	
PP_T2 - MBi_T2	-0.00611	0.03289	-0.186	0.8530	
PP_T3 - MBi_T3	0.00855	0.03238	0.264	0.7920	

GLM

Peso MYT GALL ~
Materiale

PP_T0 - MBi_T0	-2.446E-01	4.207E-01	-0.581	0.9990
PP_T1 - MBi_T1	2.028E-03	2.768E-01	0.007	1.0000
PP_T2 - MBi_T2	-7.265E-02	2.353E-01	-0.309	1.0000
PP_T3 - MBi_T3	9.235E-02	2.440E-01	0.379	0.9999

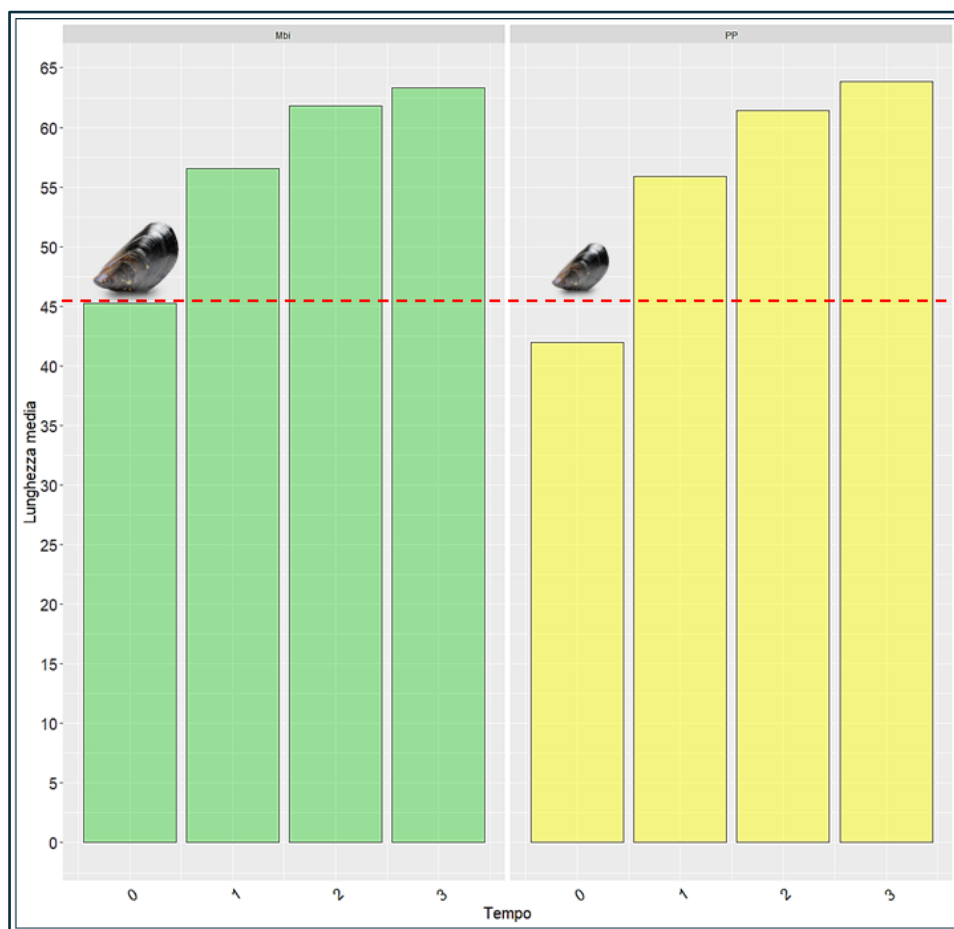


Figura 28. Lunghezza media dei mitili campionati nel tempo

L'analisi dell'ingestione di microplastiche da parte dei mitili ha fornito un nuovo contributo alla comprensione della contaminazione da microplastiche nel Lago di Faro. La presenza di queste particelle all'interno degli organismi conferma i risultati di numerosi studi condotti a livello globale (Digka et al., 2018; Li et al., 2019, 2016, 2015; Rochman, 2015) e sottolinea la diffusione di questo genere di inquinanti anche in aree di transizione circoscritte e delicate come quella del Lago Faro.

Data l'importanza ecologica e lo stato di protezione della fauna selvatica che abita queste lagune, come *Pinna nobilis* (Bottari et al., 2017; Cappello et al., 2019), il declino di specie endemiche e la contemporanea introduzione di specie alloctone attraverso l'allevamento di mitili (Giacobbe, 2012), diventa fondamentale indagare la relazione tra rifiuti di plastica e biota in questo particolare contesto. Inoltre, considerando l'importanza commerciale dei molluschi bivalvi allevati nel sistema lagunare di Capo Peloro (Manganaro et al., 2009) e la potenziale

correlazione con aree di transizione simili in tutto il mondo, è essenziale comprendere l'impatto delle plastiche in questo ambiente peculiare.

4.2 Degradazione dei polimeri nelle reste di allevamento

L'evoluzione nel tempo delle proprietà chimico-fisiche delle retine in Mater-Bi® e PP oggetto dello studio è stata valutata mediante un'analisi visiva e spettrofotometrica durante tutto l'arco temporale dell'esperimento. Al tempo T1, nel mese di marzo 2023 diverse repliche di retine in Mater-Bi® mostravano già diversi segni di deterioramento delle maglie e un importante indebolimento generale della struttura (Fig. 29 a, b).



Figura 29. Segni di deterioramento delle reste in Mater-Bi®

Durante le operazioni di campionamento al tempo T2, effettuate nel mese di maggio 2023, è stato osservato che una delle tre repliche in MBI innestate con mitili e una replica vuota dello stesso materiale erano precipitate sul fondale. Inoltre, un'ulteriore replica in MBI innestata, ha subito una rottura netta durante le fasi di sollevamento a bordo (Fig. 30a), evidenziando una marcata riduzione della resistenza meccanica del materiale. A livello visivo, durante le fasi di campionamento, nessun deterioramento degno di nota è stato invece segnalato per le repliche in PP utilizzate nell'indagine (Fig. 30b).

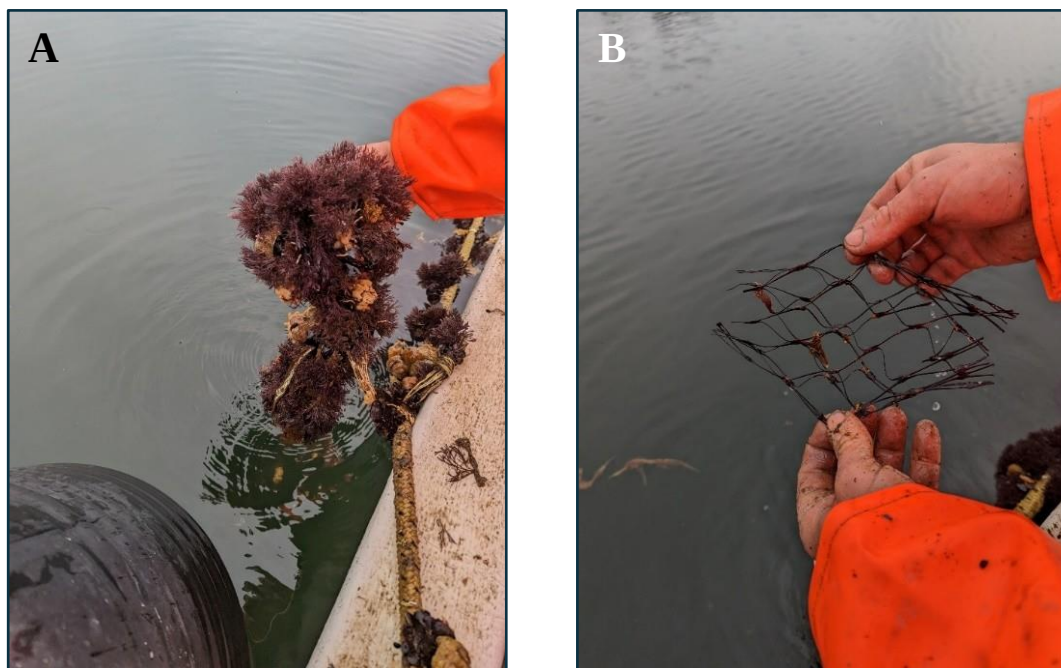


Figura 30. (a) Replica in MBi spezzata in fase di sollevamento; (b) condizioni ottimali del trattamento in PP al Tempo T2

Una delle possibili concause della rottura di alcune retine in MBi, potrebbe essere dovuta al fatto che nei mesi primaverili, le reste di allevamento, hanno subito una naturale accelerazione dei processi di biofouling, accumulando ingenti quantità di massa algale. L'aumentato carico biologico ha determinato un importante appesantimento delle strutture, generando sollecitazioni meccaniche eccessive che hanno portato alla perdita di integrità e alla conseguente sedimentazione sul fondale del lago.

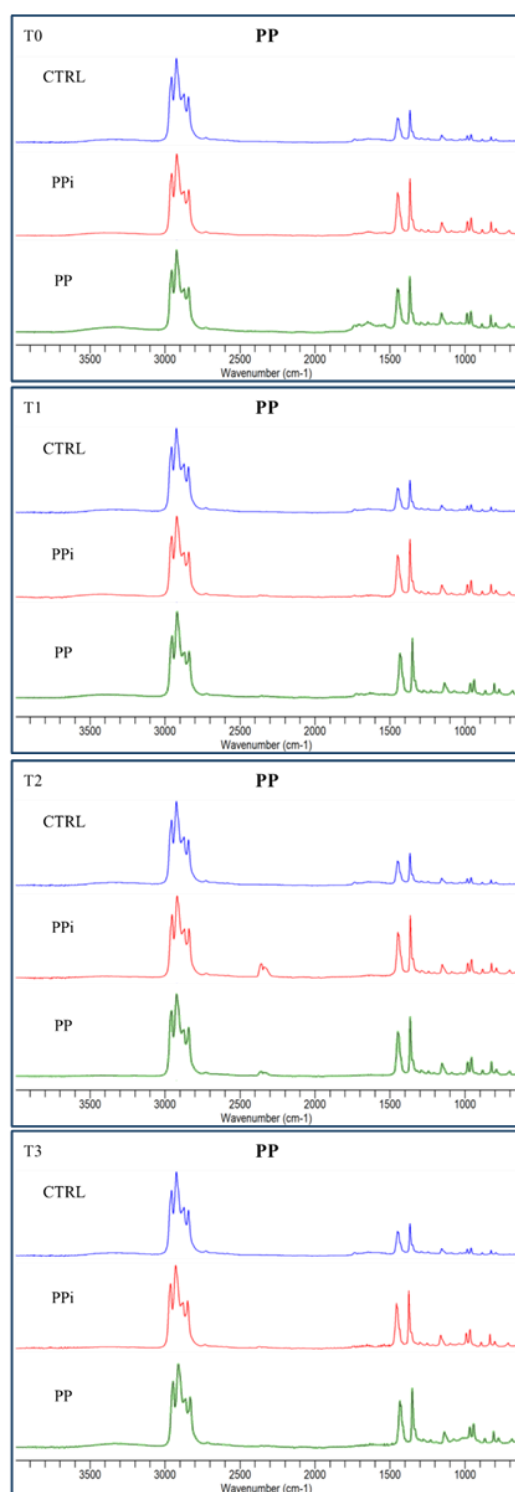
Ulteriori indagini condotte per individuare le cause del rapido deterioramento delle calze in Mater-Bi® hanno evidenziato un significativo intervallo temporale intercorso tra la data di produzione e quella di impiego in ambiente acquatico. È altresì probabile che condizioni di stoccaggio non ottimali delle retine, abbiano influenzato negativamente la loro stabilità chimica e meccanica, predisponendole a un rapido degrado una volta immerse in acqua.

La presente ricerca rappresenta un contributo innovativo allo studio dei processi di degradazione dei materiali plastici utilizzati in mitilicoltura. Allo stesso modo dello studio condotto nel mar Piccolo, anche nel Lago Faro per la prima volta, è stata applicata la spettroscopia FT-IR in combinazione con analisi microbiologiche per valutare le modificazioni chimiche superficiali delle calze in PP e Mater-Bi®.

L'analisi FT-IR condotta su campioni di PP e Mater-Bi® impiegate durante gli otto mesi di sperimentazione, sottoposti a due differenti trattamenti (con e senza innesto) e campionati a intervalli stagionali, ha evidenziato una sostanziale sovrapponibilità degli spettri ottenuti.

Non sono apparse variazioni rilevanti nel confronto degli spettri dei campioni sottoposti ai due diversi trattamenti con i rispettivi controlli, né per il PP né per il Mater-Bi®, per tutti i periodi di esposizione considerati (Fig. 31 a, b) e l'identificazione dei polimeri è avvenuta con un livello di similarità >70%.

a)



b)

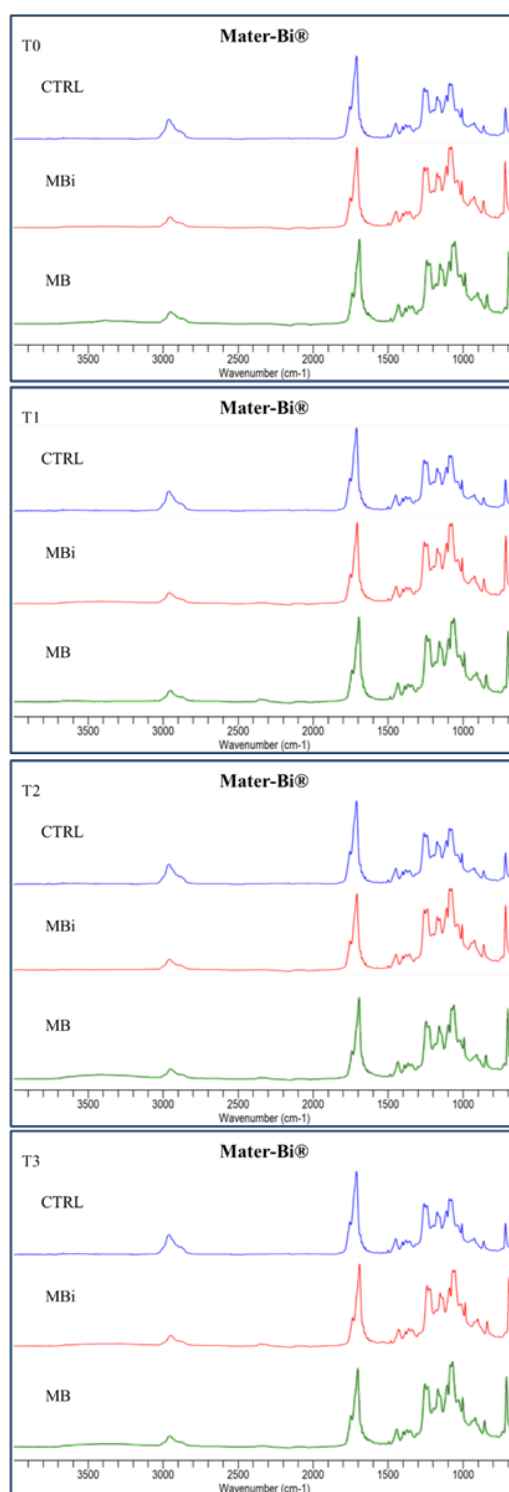


Figura 31. Spettri FT-IR ATR delle reste in PP (a) e Mater-Bi® (b) impiegate durante gli 8 mesi di sperimentazione nel Lago Faro: controllo (blue), reste con innesto (rosso) e reste senza innesto (verde). CTRL= resta controllo; PPi= resta in polipropilene con innesto; PP= resta in polipropilene senza innesto; MBi= resta in Mater-Bi® con innesto; MB= resta in Mater-Bi® senza innesto.

Nel PP, la banda ampia e intensa caratteristica del polimero tra 2860 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} attribuita alle vibrazioni di valenza dei legami COH non ha subito nel tempo alcuna variazione; non sono stati rilevati infatti picchi aggiuntivi in linea con i risultati dello studio condotto nel Mar Piccolo (Pedà et al., 2023). La presenza di una nuova banda di assorbimento nella regione compresa tra 2400 cm^{-1} e 2300 cm^{-1} esclusivamente al tempo T2, è ascrivibile a problemi legati alla correzione atmosferica. Parallelamente, si è osservato un generale incremento dell'intensità dei segnali nella regione compresa tra 1460 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , con un particolare aumento della banda a 1460 cm^{-1} tipica dei gruppi CH₂ del metilene e una a 1378 cm^{-1} attribuita al gruppo CH₃ del metilene. In tutti i trattamenti e a tutti i tempi analizzati, l'incremento dell'intensità della banda a 842 cm^{-1} , associata alle vibrazioni di stretching del legame C-O e comunemente utilizzata come marker dell'invecchiamento del polimero (Carlsson et al., 1988), suggerisce un processo di ossidazione, in accordo con i dati riportati in letteratura per polimeri simili sottoposti a stress ossidativo (Rjeb et al., 2000).

Nonostante ciò, i picchi a 1460 cm^{-1} e 1378 cm^{-1} che hanno subito un aumento d'intensità corrispondono a gruppi metilenici che non sono generalmente influenzati dai processi di degradazione (Scott et al., 2022). Infatti, la degradazione del PP in ambiente marino è stata associata ad un aumento graduale dei picchi a 2949 cm^{-1} , 2917 cm^{-1} e 2838 cm^{-1} nel corso del tempo di esposizione (Dimassi et al., 2023) ed alla formazione di un aggiuntivo ampio picco nelle regioni da 3000 cm^{-1} a 3680 cm^{-1} e da 1650 cm^{-1} a 1850 cm^{-1} , generalmente legato all'assorbimento da parte dei prodotti di ossidazione (gruppi idrossilici e carbonilici) (Scott et al., 2022). Come dimostrato anche dallo studio di Pedà et al. (2023) nel Mar Piccolo, nonostante l'esposizione prolungata alle condizioni marine, le calze in PP hanno mostrato una notevole resistenza alla degradazione. Fattori abiotici e biotici non sono stati sufficienti a innescare un processo di degradazione significativo confermando i dati di letteratura che indicano una lenta degradazione delle poliolefine in ambiente naturale (Fotopoulou and Karapanagioti, 2017). Di fatto, il processo di degradazione del PP è un fenomeno complesso, innescato principalmente da fattori abiotici come radiazioni ultraviolette ed elevate temperature. Questi fattori inducono una iniziale ossidazione della superficie polimerica, con la formazione di gruppi funzionali polari (carbonilici, carbossilici, esteri) che riducono l'idrofobicità del materiale. Solo in una fase successiva, la superficie ossidata diventa più suscettibile all'attacco di microrganismi, i quali possono ulteriormente degradare il polimero attraverso processi enzimatici.

L'interpretazione degli spettri IR ha fornito importanti indicazioni sulle prime fasi della degradazione delle plastiche in ambiente marino, tuttavia, sono necessari ulteriori studi per comprendere appieno i complessi meccanismi che governano questi processi. In particolare, sono necessarie ricerche mirate a valutare l'impatto del biofouling sui processi di biodegradazione, sia delle plastiche convenzionali che di quelle compostabili e/o biodegradabili come il Mater-Bi® (Pedà et al., 2023).

Nel Mater-Bi®, invece, è stata rilevata una diminuzione dell'intensità della banda a circa 2913 cm^{-1} dovuto allo stiramento simmetrico e asimmetrico di gruppi CH₂ e CH₃ e un concomitante aumento dell'intensità della banda a 750 cm^{-1} , indipendentemente dal trattamento e dal tempo di esposizione. Il numero di "quality", descrittore del naturale processo di deterioramento dei polimeri, variava tra 99% e 98% tranne che per il trattamento in Mater-Bi® al tempo T2 durante il quale ha registrato un valore medio di 93%.

Tra le diverse metodologie applicate, la spettroscopia FT-IR si è affermata ad oggi come uno strumento analitico di fondamentale importanza per lo studio delle modificazioni chimiche indotte nei polimeri in seguito a processi di degradazione ambientale (Raddadi and Fava, 2019). L'analisi degli spettri infrarossi permette di identificare la comparsa di nuovi gruppi funzionali, la variazione dell'intensità di bande caratteristiche e lo spostamento di frequenze vibrazionali, fornendo indicazioni precise sui meccanismi di degradazione. Numerosi studi (Briassoulis et al., 2019; Delacuvellerie et al., 2021; Pires et al., 2022) hanno dimostrato l'efficacia di questa tecnica nell'analizzare sia campioni di laboratorio che campioni prelevati in campo, consentendo di correlare le alterazioni chimiche osservate con le condizioni ambientali e di valutare l'impatto della degradazione sulla durabilità dei materiali plastici.

Parallelamente, è stata osservata una progressiva degradazione strutturale dei materiali, manifestatasi attraverso la comparsa di alterazioni superficiali e la perdita di coesione, indicativa di un processo di degradazione più complesso che coinvolge sia la componente chimica che quella fisica.

Negli ultimi dieci anni, la crescente diffusione delle bioplastiche in numerosi settori industriali ha stimolato la comunità scientifica ad indagare sulla loro idoneità all'uso in ambienti marini. Numerosi studi (Briassoulis et al., 2019; Delacuvellerie et al., 2021; Weinstein et al., 2020) si sono focalizzati sull'analisi della durabilità e della degradazione di prodotti monouso e soprattutto film plastici realizzati con polimeri biodegradabili e/o a base biologica, in diversi comparti marini.

La valutazione sulla degradazione microbica di polimeri, sia biodegradabili che non, si basa spesso su misure respirometriche in laboratorio. Misurando il consumo di ossigeno e la produzione di anidride carbonica associati all'attività metabolica delle comunità microbiche presenti in diverse matrici ambientali (suolo, sedimenti, acqua marina, ecc.), è possibile ottenere indicazioni sulla velocità e sull'entità della degradazione biologica dei materiali plastici. I dati ottenuti attraverso questo tipo di analisi forniscono una stima preliminare della biodegradabilità in ambiente marino.

Le metodologie di laboratorio, mesocosmo e sul campo sono spesso utilizzate per esporre i materiali di studio all'attività di microrganismi e all'ambiente marino e verificarne la degradazione (Lott et al., 2021). I diversi approcci presentano pro e contro. I test di laboratorio, in cui le condizioni ambientali sono controllate e ripetibili, sono più facilmente standardizzabili e offrono risultati riproducibili e questo risulta di grande beneficio soprattutto per scopi di certificazione. D'altro canto, le condizioni in laboratorio sono predeterminate; pertanto, i test di laboratorio simulano solo le condizioni naturali senza considerare le variabili ambientali simultanee che si verificano in un ecosistema naturale e che agiscono sinergicamente sui materiali. Al contrario, i risultati ottenuti nei test sul campo sono per definizione molto poco riproducibili perché le molteplici condizioni, climatiche, stagionali, ecc., si incrociano in una matrice multifattoriale. Tuttavia, quando il test sul campo viene eseguito nello stesso luogo in cui verranno effettivamente utilizzate le applicazioni di interesse, i risultati sono molto rilevanti, per questa ragione il presente studio è di grande supporto sia all'indotto della mitilicoltura locale che all'ambiente peculiare in cui questa attività si configura.

Oltre agli studi in mesocosmo (Eich et al., 2021), particolare interesse ha suscitato uno studio condotto da Baini et al. (2024) attraverso il quale sono state testate le prestazioni e la degradabilità di polimeri innovativi come il Mater-Bi® nell'ambiente specifico in cui questi materiali sarebbero stati impiegati, nell'ottica di trovare il polimero migliore per la produzione e l'utilizzo di calze di allevamento dei mitili. L'esperimento che ha avuto durata di 32 mesi è stato eseguito su piccoli campioni di materiali biodegradabili, tra cui le diverse tipologie produttive del Mater-Bi®, posti a due quote, la prima alla stessa profondità di posizionamento delle reste e la seconda direttamente sul fondale. Nello studio, il confronto tra la perdita di spessore e la perdita di massa dei materiali indica che quest'ultima è più rapida della perdita di spessore. Inoltre, è risultato che la forza di trazione e allungamento a rottura dei campioni di Mater-Bi® HF03V e Mater-Bi® EF04P è diminuita rapidamente già nel primo periodo di

esposizione (6 mesi), sia nel fondale marino che nella colonna d'acqua, esattamente in accordo con i dati ottenuti nel nostro studio preliminare, dove si è osservata una progressiva degradazione strutturale dei campioni già al tempo T1, dopo circa 7 mesi di immersione.

Nell'ambiente naturale marino, i fattori biotici e abiotici agiscono spesso in modo sinergico sui polimeri biodegradabili in uno scenario complesso.

Disintegrazione, erosione, idrolisi biotica/abiotica e degradazione enzimatica possono agire e interagire insieme (Laycock et al., 2017). Inoltre, funghi e batteri o altri agenti biologici (alghe, micro e macroinvertebrati) possono anche frammentare il prodotto, accelerando il processo di invecchiamento (Kim et al., 2022). I risultati sperimentali di Baini et.al (2024) hanno evidenziato una differente durabilità dei materiali a seconda delle condizioni ambientali. In particolare, è emerso che i materiali mostrano una maggiore resistenza alla degradazione durante la fase di utilizzo (sospensione in colonna d'acqua), mentre subiscono una degradazione più rapida quando dispersi sul fondale marino. Tale comportamento suggerisce che i materiali in esame potrebbero essere idonei per applicazioni in mitilicoltura, sia in termini di prestazioni che di requisiti ambientali.

L'analisi combinata dei dati di degradazione e delle proprietà meccaniche ha permesso di identificare il Mater-Bi® EF51L come materiale più promettente tra quelli testati. Questa versione del Mater-Bi® possiede infatti un elevato indice di compostabilità e una buona resistenza meccanica iniziale in grado di garantire buone prestazioni durante l'utilizzo e un'ottima biodegradabilità in caso di dispersione accidentale in ambiente marino.

4.3 MPs nelle acque e risultati qualitativi con analisi FTIR

Dai 4 campioni di acqua superficiale raccolti tra i filari dell'impianto che ha ospitato la sperimentazione, in un'area di circa un ettaro, sono state isolate 404 particelle plastiche con una concentrazione media di $0,34 \pm 0,30$ particelle/m² corrispondente a $0,76 \pm 0,73$ particelle/m³ (Tab.9).

Tabella 9. MPs isolate e abbondanze espresse in MPs/m² e MPs/m³

ID Campione	N. particelle	particelle/m ²	particelle/m ³
LF_T0	22	0,075	0,169
LF_T1	252	0,852	1,905
LF_T2	73	0,247	0,553
LF_T3	57	0,188	0,420

L'abbondanza di MPs significativamente più elevata ($p\text{-value} > 0.05$) è stata registrata al T1 nel mese di Marzo 2023, con 252 particelle isolate che rappresentano da sole il 62% del totale. Gli altri tempi hanno fatto registrare abbondanza più omogenee rispettivamente con 22 Mps al T0 (6%), 73 Mps al T2 (18%) e 57 MPs al T3 (14%) (Fig. 32).

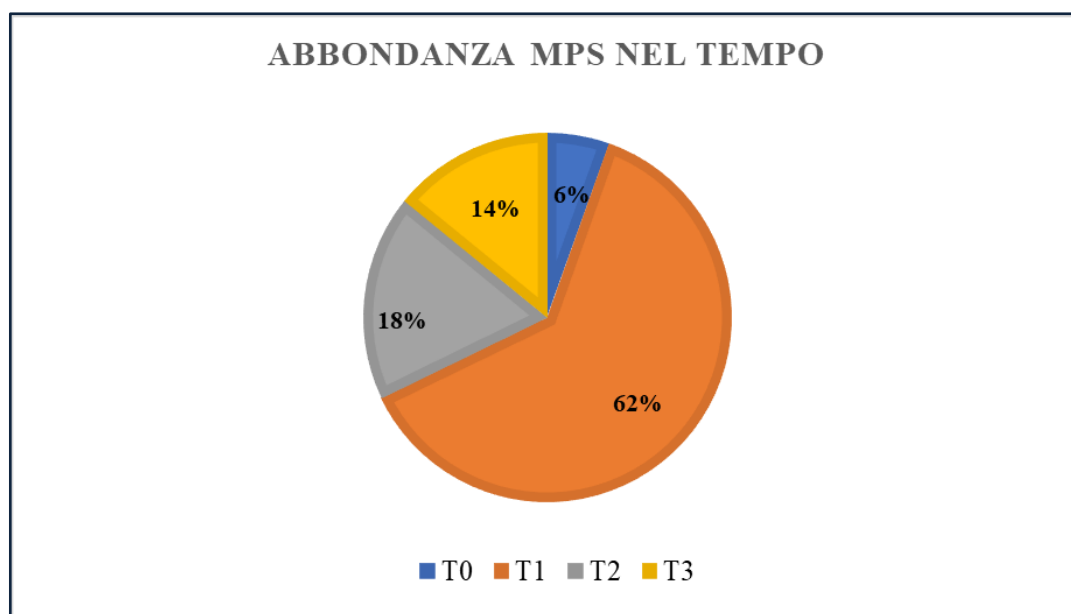


Figura 32. Abbondanze di MPs nei campioni d'acqua in % nei tempi di campionamento

L'analisi morfologica delle particelle plastiche rinvenute nei campioni di acqua prelevati nel Lago Faro dal T0 al T3 ha evidenziato una prevalenza di frammenti ($n=322$, 80%), seguiti da film ($n=61$, 15%) e filamenti ($n=21$, 5%) confermando i dati presenti in letteratura (Baini et al., 2018; Galli et al., 2023; Kooi et al., 2016; Suaria et al., 2016). Le fibre non sono state incluse nelle analisi, a causa delle difficoltà incontrate nel prevenire la contaminazione dei campioni. L'abbondante presenza di MPs con la tipica forma di frammento all'interno dei campioni analizzati, suggerisce fortemente un processo di frammentazione meccanica a partire da rifiuti plastici di dimensioni maggiori.

L'analisi microscopica dei campioni d'acqua ha rivelato una significativa presenza di MPs prevalentemente con una colorazione bianco opaca e trasparente (Fig. 33) in linea con numerosi studi condotti nel Mar Mediterraneo (Fagiano et al., 2022; Fossi et al., 2017; van der Hal et al., 2017) e con un recente studio condotto sui rifiuti plastici presenti nel Lago Faro (Bottari et al., 2024).

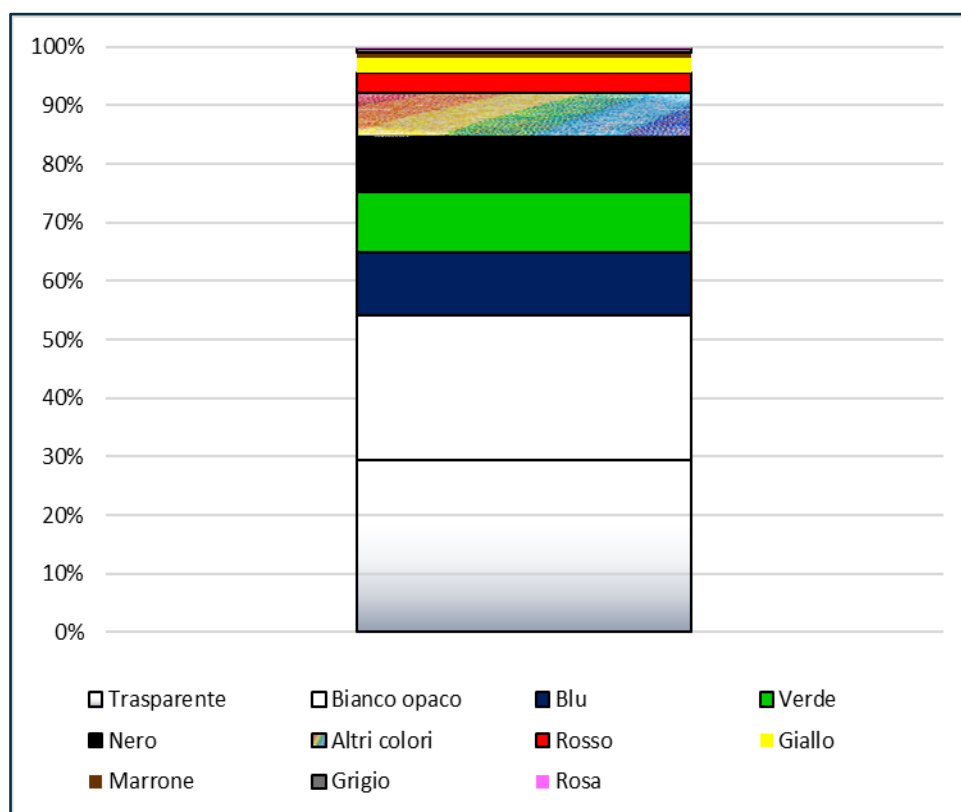


Figura 33. Classificazione MPs per colore nei campioni di acqua raccolti

La prevalenza di MPs trasparenti e bianco opache potrebbe essere riconducibile alla degradazione di oggetti in plastica monouso (SUP) come sacchetti, bottiglie o imballaggi di vario genere, così come derivare dalla frammentazione di attrezzi da pesca quali lenze o reti (Marrone et al., 2021).

Data l'elevata presenza di particelle rinvenute nei campioni d'acqua, è stata effettuata l'analisi dei polimeri su un totale di 86 MPs (~20% del campione totale) mediante spettroscopia FTIR. Sono stati identificati 11 tipi di polimeri, tra questi il PE è stato quello più frequentemente osservato (n=43, 50%) seguito dal PP (n=26, 30,23%). Gli altri polimeri identificati erano PS, HDPE, LDPE, NYLON, PVC, PBT, PEMA, RUBBER e ZEIN (Fig. 34). Sebbene in quantità limitata (1,16%), la presenza di microparticelle di Zeina, un proteina del gruppo delle prolammine tipica del mais e componente strutturale delle retine in Mater-Bi®, solleva l'ipotesi di una possibile correlazione con la degradazione di questi materiali. Ulteriori indagini sono necessarie per confermare tale associazione.

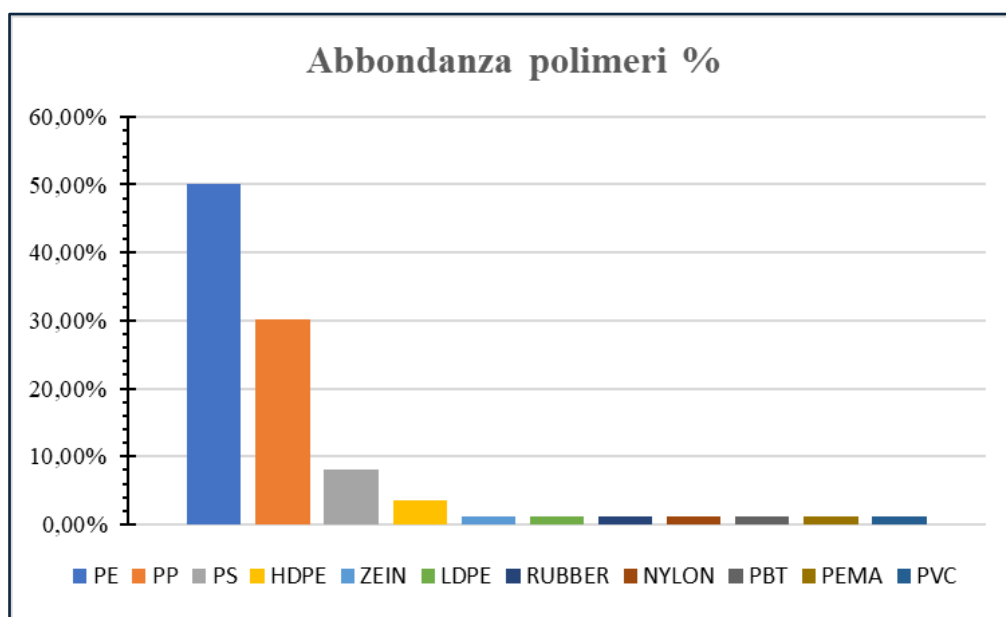


Figura 34. Percentuale dei polimeri identificati nei campioni d'acqua

L'analisi morfologica dei polimeri più rappresentati (PE e PP) ha evidenziato una similarità nella distribuzione delle forme, con una netta prevalenza dei frammenti (PE=83,72% e PP=80,77%). Tuttavia, si è osservata una leggera differenza nella proporzione di film, più elevata nel PE (13,95%) rispetto al PP (11,54%). La bassa densità specifica e l'elevata galleggiabilità positiva di questi polimeri, combinata con il loro ampio utilizzo come costituenti principali di prodotti monouso e attrezzature da pesca, ne favorisce la dispersione nell'ambiente acquatico e spiega la loro abbondante presenza nei campioni analizzati (Frias et al., 2014; Hidalgo-Ruz et al., 2012). La dominanza di PP e PE è facilmente spiegabile se si considera che il 62% della domanda mondiale di plastica fa capo a queste due poliolefine (Andrady, 2015). Inoltre, un recente studio di Bottari et al. (2024) condotto nel Lago Faro e nel Lago di Ganzirri, ha rilevato la presenza di single use plastic (SUP), generalmente costituiti da PP e PE, suggerendo un'elevata contaminazione dell'area di studio. La caratterizzazione polimerica delle MPs risulta di fondamentale importanza per una corretta valutazione della contaminazione da rifiuti plastici nell'ambiente marino e per poter identificare efficacemente soluzioni e alternative specifiche (Suaria et al., 2016). Ad ogni modo, data l'importanza ecologica e lo stato di protezione della fauna selvatica che abita queste lagune, come *Pinna nobilis* (Bottari et al., 2017; Cappello et al., 2019), il declino di specie endemiche e la contemporanea introduzione di specie alloctone attraverso l'allevamento di mitili (Giacobbe, 2012), diventa fondamentale indagare la relazione tra rifiuti di plastica e biota in questo particolare contesto. Inoltre,

considerando l'importanza commerciale dei molluschi bivalvi allevati nel sistema lagunare di Capo Peloro (Manganaro et al., 2009) e la potenziale correlazione con aree di transizione simili in tutto il mondo, è essenziale comprendere l'impatto delle plastiche in questo ambiente peculiare.

4.4 MPs nei sedimenti e risultati qualitativi con analisi FTIR

La densità specifica delle particelle di plastica può variare notevolmente a seconda del tipo di polimero e del processo di fabbricazione. I valori di densità per la plastica vanno da 0,8 a 1,4 g cm⁻³. Questi valori si riferiscono a resine vergini, senza tener conto dell'effetto sulla densità dei vari additivi che potrebbero essere stati inclusi durante la fabbricazione o degli effetti del biofouling sulla superficie della plastica. Le densità tipiche per sabbia o altri sedimenti sono di circa 2,65 g cm⁻³; questa differenza viene sfruttata per separare le particelle di plastica più leggere dai grani di sedimento più pesanti mediante miscelazione del campione con una soluzione salina satura e successiva agitazione. Dopo la miscelazione, il sedimento grossolano si deposita rapidamente sul fondo, mentre le particelle a bassa densità, come la maggior parte di quelle di natura plastica, rimangono in sospensione o galleggiano sulla superficie della soluzione. Successivamente, il surnatante potrà essere estratto su carta da filtro per un'ulteriore lavorazione (Hanke et al., 2013). L'utilizzo di soluzioni ad elevate concentrazioni saline, sature o soprasature, sono state frequentemente utilizzate in letteratura per separare le microplastiche dai sedimenti o da altri componenti organici o inorganici (Rocha-Santos and Duarte, 2015). Dei 13 studi sui sedimenti esaminati da (Hidalgo-Ruz et al., 2012) almeno dieci includevano la separazione della densità utilizzando una soluzione salina satura di cloruro di sodio (NaCl) (1,2 g cm⁻³) preferibile per via del suo basso costo, la sua atossicità e per la sua pronta disponibilità, oltretutto è il metodo più utilizzato per consentire una buona separazione per la maggior parte dei polimeri.

Dal sorting effettuato sui campioni di sedimento raccolti nei 4 tempi della sperimentazione, sono state isolate un totale di 106 particelle plastiche con una concentrazione media di 26,5 ± 24,2 MPs/1000g.

Il tempo T0 ha fatto registrare l'abbondanza più elevata di particelle plastiche (47%). I tempi T1, T2 e T3 presentano percentuali simili (intorno al 16-21%), suggerendo una sorta di stabilizzazione dell'abbondanza di MPs dopo il picco iniziale. Per indagare la possibile causa di questa forte discrepanza tra il tempo iniziale T0 ed i successivi, i dati relativi alle abbondanze di MPs sono stati correlati alla differente distribuzione granulometrica nei diversi tempi di campionamento (Fig. 35).

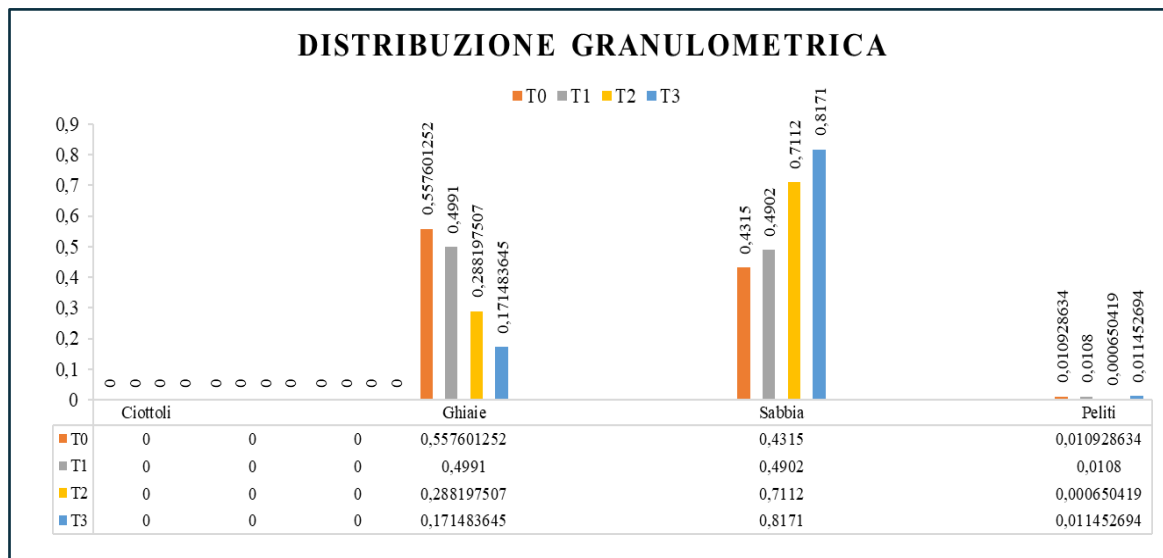


Figura 35. Distribuzione granulometrica nei campioni di sedimento raccolto da T0 a T3

L'analisi dei dati ha evidenziato una correlazione positiva e significativa ($p < 0.05$; Tab.10) tra l'abbondanza di MPs nei sedimenti e la percentuale di frazione ghiaiosa al tempo T0. I risultati riportati in letteratura presentano una notevole eterogeneità riguardo la correlazione tra caratteristiche granulometriche e abbondanza di MPs. Alcuni studi sostengono che non esista alcuna correlazione tra la granulometria dei sedimenti e la presenza di MPs. In diversi lavori (Alomar et al., 2016; Brown et al., 2010) è stato osservato che le concentrazioni di MPs non aumentano al diminuire della granulometria del sedimento come avviene nel caso della materia organica e di altri contaminanti (Bergamaschi et al., 1997; Chakraborty et al., 2015) e si sostiene che altri processi, come l'aggregazione con materiale organico, potrebbero avere un ruolo più importante nel movimento delle particelle plastiche (Van Cauwenberghe et al., 2015).

Altre ricerche sostengono al contrario che esista una netta correlazione tra le tipologie di sedimento e l'abbondanza di detriti plastici riscontrabili in esso, sebbene con esiti molto eterogenei. Per esempio, i nostri risultati divergono nettamente da quelli ottenuti da Gonzalez-Saldias et al. (2024) e Mendes et al. (2021), i quali hanno osservato che la concentrazione di MPs era più elevata nei sedimenti fangosi rispetto agli altri tipi di sedimenti. Questa discrepanza sottolinea la complessità dei processi che governano la distribuzione delle MPs negli ambienti sedimentari.

Probabilmente, la maggiore porosità e la complessità strutturale della ghiaia favoriscono l'accumulo di particelle plastiche rispetto alla più omogenea componente sabbiosa che invece potrebbe essere meno favorevole alla ritenzione delle stesse

La variazione granulometrica osservata nei campioni di sedimento potrebbe anche essere ascrivibile alla tipica morfologia del fondale del Lago Faro, caratterizzata da una rapida degradazione verso il centro del bacino (Somma et al., 2024). In particolare, la forte pendenza del fondale sulla verticale della boa georeferenziata dove avvenivano i prelievi di sedimento combinata con l'idrodinamismo locale, hanno favorito lo scivolamento delle ghiaie più grossolane verso le zone più profonde o il loro insabbiamento nel tempo, determinando una progressiva selezione granulometrica su base stagionale.

Tabella 10. Risultati GLM riguardanti l'abbondanza di MPs nei tempi di campionamento

Modello		Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
GLM					
Numero MPs SED ~ Tempo	T1 - T0	-1.079E+00	3.952E-01	-2.730	0.0321 *
	T2 - T0	-8.210E-01	3.779E-01	-2.172	0.1303
	T3 - T0	-1.079E+00	3.952E-01	-2.730	0.0319
	T2 - T1	2.578E-01	4.262E-01	0.605	0.9302
	T3 - T1	-1.653E-06	4.416E-01	0.000	1.0000
	T3 - T2	-2.578E-01	4.262E-01	-0.605	0.9302

Lo studio sulla natura delle MPs isolate dal sedimento è stato effettuato sul totale delle particelle ed ha permesso, attraverso l'utilizzo della spettroscopia FTIR, di riconoscere 13 polimeri plastici.

Il 42,45% delle particelle plastiche sono state catalogate come “indeterminate” a causa di un importante fenomeno di biofouling sulla loro superficie che ne rendeva difficile la lettura allo strumento; è stata comunque confermata la natura plastica delle particelle attraverso l'utilizzo della tecnica dell'ago caldo o “hot point test” (Hanke et al., 2013; Pedà et al., 2022).

L'analisi FTIR ha rivelato una complessa composizione dei campioni, con il PP come polimero maggiormente rappresentato (13,21%). Seguono, in ordine decrescente di abbondanza, PS (9,43%), polibutilenetereftalato (PBT, 8,49%) e cloruro di polivinile (PVC, 7,55%). In percentuali inferiori (1-3%) sono stati identificati anche silicone, nylon, PU, HDPE, LDPE, gomma, PET, PE e acetato propionato di cellulosa (CAP PROP). (Fig. 36).

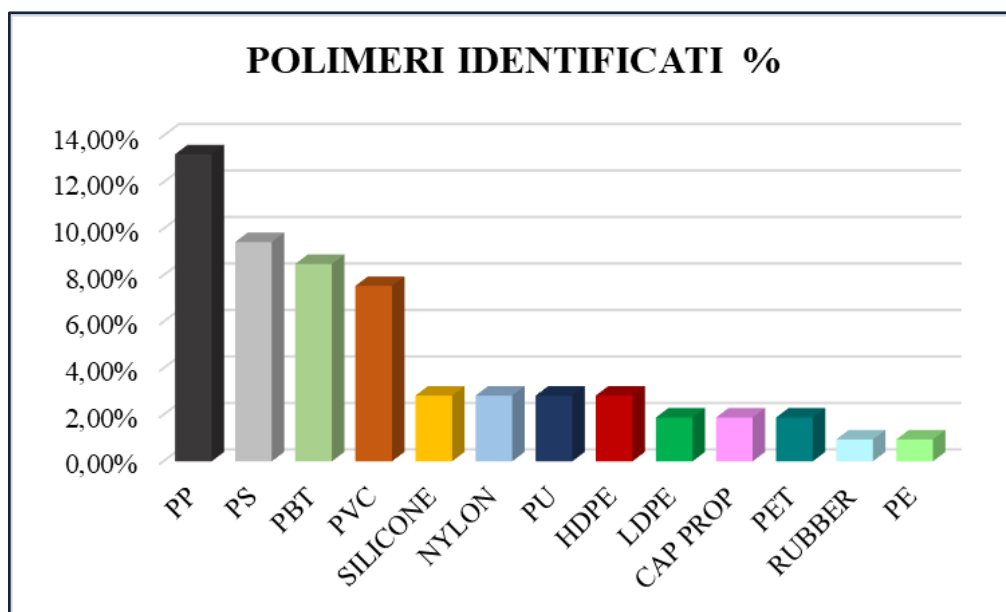


Figura 36. Percentuale dei polimeri identificati nei campioni di sedimento in tutti i tempi

Anche altri studi (Brown et al., 2010; Mendes et al., 2021) in accordo ai nostri risultati, hanno riscontrato un'abbondanza di particelle in PP nei sedimenti analizzati e più dell'80% delle particelle era costituito da polimeri ad alta densità che ne favoriva l'affondamento e il deposito sui fondali. Questi risultati sembrano coerenti con altri risultati, ad esempio, in una recente revisione, Xu et al. (2020) hanno riportato che la maggior parte degli studi ha rilevato che PP e PE sono i polimeri più comuni nei sedimenti marini. Sebbene il PP e il PE siano tipicamente polimeri galleggianti, diversi fattori possono favorirne l'affondamento come la loro associazione con altri materiali, adsorbimento di sostanze organiche, la degradazione fisica ad opera degli agenti atmosferici e biotica attraverso la colonizzazione da parte di biofouling (Liu et al., 2022).

Così come evidenziato nelle altre matrici analizzate, l'analisi morfologica dei sedimenti ha rivelato una distribuzione simile a quella osservata nelle altre matrici analizzate e in linea con altri studi presenti in letteratura mondiale (Rodrigues et al., 2020; Xu et al., 2020) con una predominanza di frammenti (77%) caratterizzati da una dimensione media di 4,9 mm. Filamenti (15%) e film (8%) erano presenti in proporzioni minori, con dimensioni medie rispettivamente di 25,7 mm e 10,9 mm. Oltre alla granulometria del sedimento, una moltitudine di fattori idrodinamici (correnti, maree, apporto di acque dolci), meteorologici (venti dominanti) ed antropici giocano un ruolo cruciale nella distribuzione spaziale e temporale delle MPs nei fondali marini.

Le differenze di abbondanze riscontrabili tra i diversi studi in letteratura non sono dovute solo alle condizioni ambientali o all'influenza umana, ma anche alla posizione di campionamento (ad esempio, dune, intertidale, subtidale), alla direzione (ad esempio, perpendicolare rispetto a orizzontale alla linea di costa), alle tecniche di campionamento e alle metodologie di estrazione applicate per il recupero delle particelle. Le diverse metodologie applicate per il campionamento (carota vs. quadrato; uso del setaccio v. non uso) e l'estrazione (ad esempio, chimica [NaCl vs. ZnCl₂] e densità [1,2 vs. 1,5 g cm⁻³]) delle particelle dal sedimento possono portare a una distorsione del tipo, della forma e del polimero trovati in ogni studio e delle loro concentrazioni (Mendes et al., 2021).

4.5 Comunità microbiche associate alle resti

Nella Tabella 11 sono riportati i dati di sequenziamento, inclusi il numero totale di reads, la percentuale di qualità delle sequenze e gli indici di diversità. I valori più elevati di indice di diversità Shannon sono stati evidenziati per i campioni di PP al T1, con un range complessivo tra polimeri e tempi di osservazione compreso tra un minimo di 7,41 a un massimo di 9,64. La percentuale di sequenze considerate di buona qualità dopo i diversi passaggi di filtraggio ha mostrato valori compresi tra il 27,5% e il 38% del numero di sequenze totali.

Nelle sezioni seguenti si riporta la descrizione della struttura tassonomica delle comunità microbiche adese a Mater-Bi® e PP, espressa in termini di abbondanze medie relative tra le repliche effettuate per ogni singolo campione.

Tabella 11. Valori di reads totali, reads filtrate, percentuale di qualità e indici di diversità per ogni campione sequenziato.

Sample	Total Reads	Filtered Reads	Good Quality	Chao1	Shannon	Simpson
MaterBi_T1	937686	306634	32,7	3846,31	8,92	0,98
MaterBi_T1b	656430	216920	33,0	2985	8,71	0,98
MaterBi_T2	855492	316466	37,0	2772,14	8,42	0,98
MaterBi_T2b	411930	147978	35,9	1994,48	7,45	0,96
MaterBi_T3	1175556	404896	34,4	3255,04	8,67	0,97
MaterBi_T3b	1431164	510070	35,6	3744,79	8,25	0,97
PP_T1	1431580	393286	27,5	3310,25	9,64	1,00
PP_T1b	854696	288512	33,8	3603,32	9,62	0,99
PP_T2	907228	307268	33,9	2909,49	7,41	0,93
PP_T2b	1324660	491771	37,1	3381,77	9,17	0,99

PP_T3	840154	319602	38,0	2831,71	7,47	0,95
PP_T3b	1181334	416801	35,3	3371,45	8,40	0,98

L'analisi delle comunità microbiche associate alle reste vergini e non innestate posizionate a maggio 2022, ha rivelato per il Mater-Bi® una predominanza di taxa batterici, rappresentando il 99% della comunità totale, mentre gli Archea erano rappresentati con percentuali oscillanti tra 0.002% (T1) e 0.03% (T2) sul totale della comunità microbica in tutti e tre i tempi di osservazione. Similmente, i campioni di reste in PP hanno evidenziato una comunità microbica associata dominata da taxa batterici con percentuali del 99% in tutti i tempi di osservazione e percentuali di taxa assegnati filogeneticamente ad Archaea comprese tra 0.0006 (T1) e 0.04% (T3). Considerata la dominanza quasi assoluta del dominio Eubacteria rispetto a quello Archaea, nel presente studio si riportano e discutono i risultati relativi ai taxa batterici, ritenuti più rappresentativi per lo studio.

In totale, sono stati individuati 71 diversi phyla batterici nelle comunità microbiche adese a entrambe le matrici. In dettaglio, comunità dominate da *Proteobacteria* e *Bacteroidota* sono state riscontrate nei campioni di reste di Mater-Bi®, con percentuali comprese tra 53.7% (T2) e 59.2% (T3) per i *Proteobacteria* e tra 8.8% (T3) e 15.1% (T1) per i membri del phylum *Bacteroidota*, (Fig. 37). Si evidenzia nel corso del tempo di incubazione la comparsa o l'aumento di abbondanza di alcuni gruppi tassonomici, come ad esempio: *Planctomycetota*, *Patescibacteria* e *Desulfobacterota* con abbondanze percentuali medie relative al T3 del 8.7%, 2.6% e 5.7%, rispettivamente. Si riscontra invece una riduzione nel tempo (dal tempo T1 al tempo T3) dei gruppi *Verrucomicrobiota* e SAR324 clade (Marine group B), da 4.5% a 1.7% e da 5.6% a 0.3%, rispettivamente.

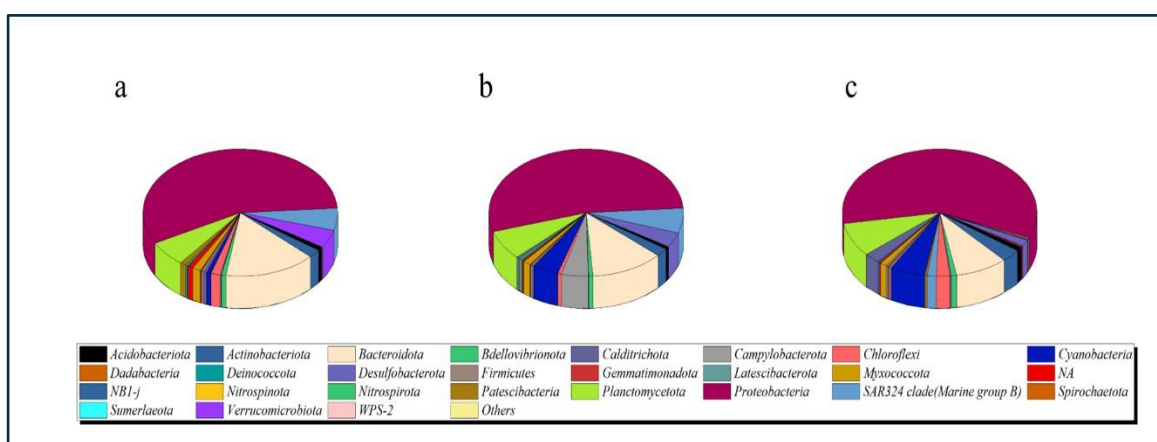


Figura 37. Abbondanze relative dei phyla batterici nei campioni di Mater-Bi® ai tempi di incubazione T1 (a), T2 (b) e T3 (c).

Le comunità batteriche adese alla matrice PP sono risultate dominate dai phyla *Proteobacteria* (abbondanze medie relative di 45%, 60.6% e 38.5% nei tempi T1, T2 e T3, rispettivamente) e *Bacteroidota* (abbondanze medie relative di 18.4%, 12% e 11.3% nei tempi T1, T2 e T3, rispettivamente) (Fig. 38). I phyla successivi più abbondanti rilevati sono *Cyanobacteria* (abbondanze medie relative di 6.9%, 1.8% e 16.6% nei tempi T1, T2 e T3, rispettivamente) e *Planctomycetota* (abbondanze medie relative di 10.7%, 9.2% e 8.4% nei tempi T1, T2 e T3, rispettivamente). Globalmente, sia il gruppo dei *Bacteroidota* che quello dei *Proteobacteria* si riduce nel tempo in abbondanza, così come il gruppo dei *Verrucomicrobiota*, la cui abbondanza media relativa mostra un decremento da 9% al tempo T1 a 2.4% al tempo T3 sul totale della comunità batterica. Diversamente, è stato osservato un aumento dell'abbondanza media relativa del gruppo SAR324 clade (Marine group B), con un valore dello 0.1% sul totale della comunità batterica ai tempi T1 e T2 e del 10.5% al tempo T3. Anche i membri del phylum *Cyanobacteria* hanno mostrato un incremento, dal tempo T1 (abbondanza media relativa 6.9%) al tempo T3 (abbondanza media relativa 16.6%), così come i membri del phylum *Chloroflexi* dal tempo T1 (abbondanza media relativa 0.7%) ai tempi T2 e T3 (abbondanza media relativa 2% e 2.1%, rispettivamente).

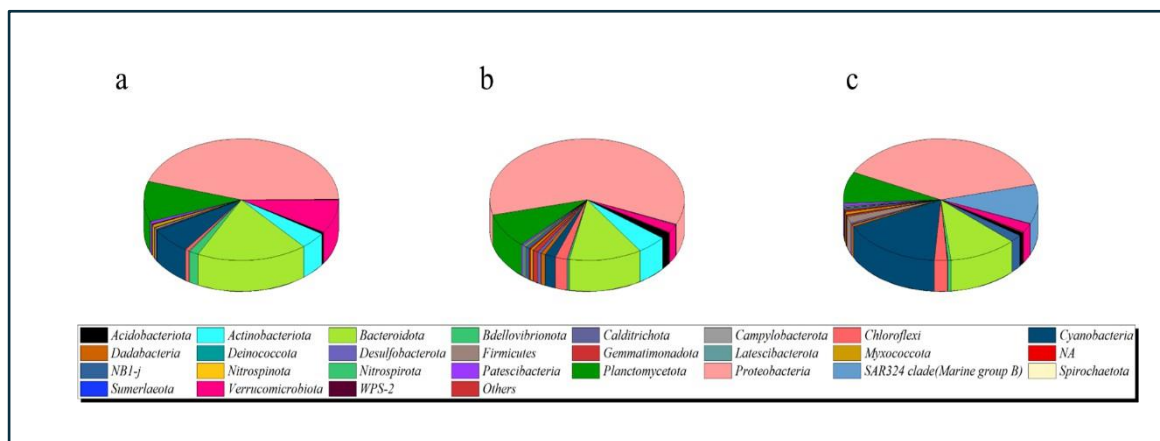


Figura 38. Abbondanze relative dei phyla batterici nei campioni di PP ai tempi di incubazione T1 (a), T2 (b) e T3 (c).

L'analisi tassonomica ha rivelato che le famiglie *Rhodobacteraceae* e *Cellvibrionaceae* erano i taxa più abbondanti nelle comunità microbiche associate alle resti di Mater-Bi®, contribuendo in modo significativo alla struttura complessiva della comunità. Le abbondanze relative medie di queste famiglie sono risultate essere del 17.2%, 18.7% e 14.7% per le *Rhodobacteraceae* e del 12.3%, 7.5% e 12.7% per le *Cellvibrionaceae* nei tempi T1, T2 e T3, rispettivamente. Diversi i gruppi in cui è stato osservato un decremento, tra cui: *Burkholderiaceae* (abbondanza media relativa da 5.2% al T1 a 0.5% al T3); *Flavobacteriaceae* (abbondanza media relativa da 9% al T1 a 3.7% al T3); *Woeseiaceae* (abbondanza media relativa da 2.9% al T1 a 1.4% al T3). Aumento in abbondanza media relativa è stato osservato invece per i gruppi: *Desulfocapsaceae* (abbondanza media relativa da 0.08% al T1 a 3.9% al T3); *Hyphomicrobiaceae* (abbondanza media relativa da 0.8% al T1 a 1.8% al T3); *Caldilineaceae* (abbondanza media relativa da 0.5% al T1 a 1.7% al T3). Diversi i gruppi la cui abbondanza relativa media è risultata più alta al tempo T2 rispetto a T1 e T3, quali ad esempio *Arcobacteraceae*, *Colwelliaceae*, *Cyanobiaceae*, *Sneathiellaceae* (Fig. 39).

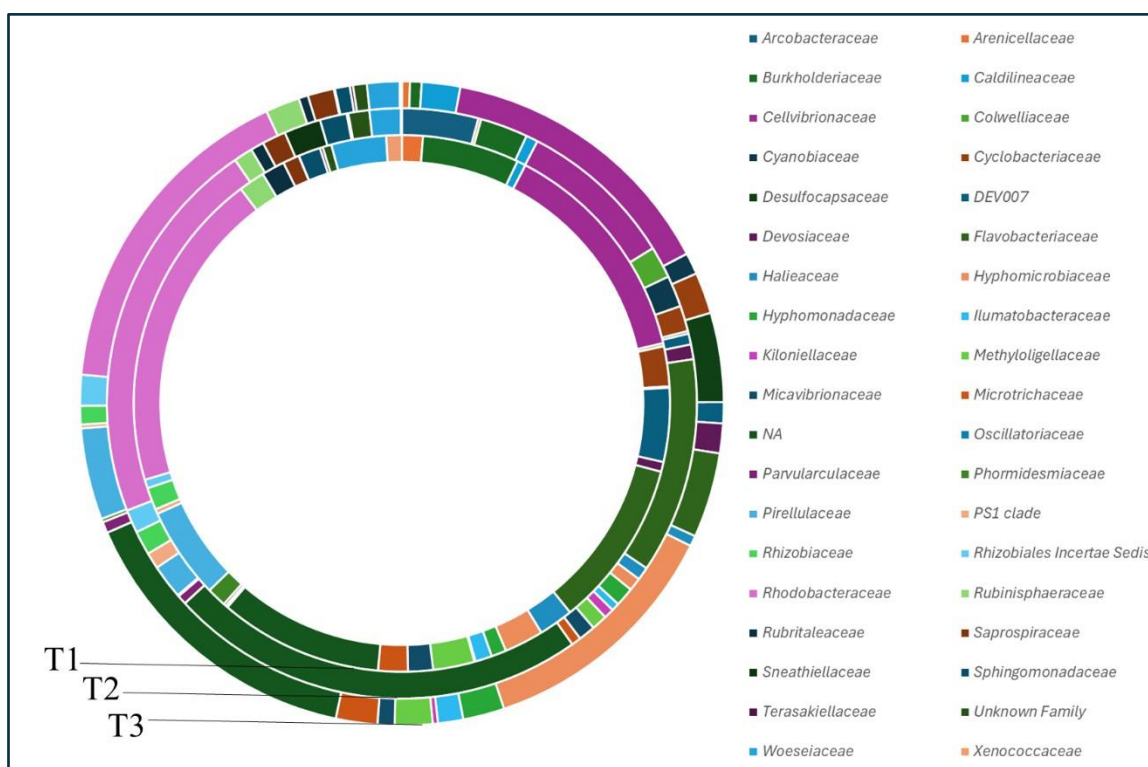


Figura 39. Abbondanze relative delle famiglie batteriche nei campioni di Mater-Bi® ai tempi di incubazione T1 (a), T2 (b) e T3 (c). Cut-off 1%.

All'interno delle comunità microbiche associate ai campioni di PP, le famiglie *Rhodobacteraceae* e *Flavobacteraceae* hanno predominato, rappresentando rispettivamente il 19%, 14.4% e 16.3% e il 15.3%, 8% e 7.2% della comunità batterica totale nei tempi T1, T2 e T3. Si è osservato un significativo decremento nelle abbondanze relative di diverse famiglie batteriche dal tempo T1 al T3., tra cui *Pirellulaceae* (da 7.1% a 2.8%), *Flavobacteriaceae* (da 15.3% a 7.2%) e *Rhizobiaceae* (da 2.7% a 1.6%).

Aumento in abbondanza media relativa è stato osservato invece per i gruppi: *Cyanobiaceae* (abbondanza media relativa da 0.01% al T1 a 15.6% al T3); *Rubinisphaeraceae* (abbondanza media relativa da 1.3% al T1 a 3.1% al T3). Diversi i gruppi la cui abbondanza relativa media è risultata più alta al tempo T2 rispetto a T1 e T3, quali ad esempio *Terasakiellaceae*, *Saprospiraceae*, *Caldilineaceae* (Fig. 40).

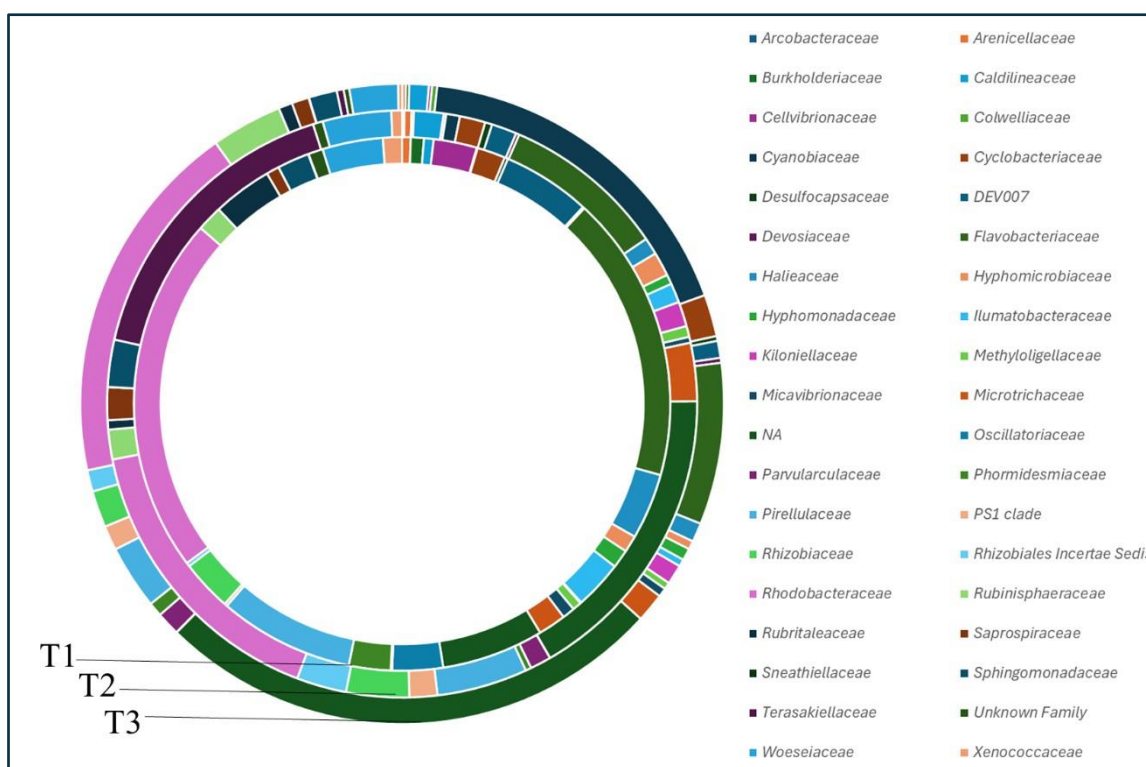


Figura 40. Abbondanze relative delle famiglie batteriche nei campioni di PP ai tempi di incubazione T1 (a), T2 (b) e T3 (c). Cut-off 1%.

L'analisi tassonomica a livello di genere ha evidenziato delle differenze tra polimeri e tempi di osservazione, come mostrato in Tabella 12 e in Fig. 41. Nel caso del Mater-Bi®, hanno dominato la comunità batterica associata i generi *Filomicrobium* (in aumento da 2.1% al T1 a 11.1% al T3), *Ruegeria* (in aumento da 0.7% al T1 a 9.3% al T2), *Limnobacter* (5.2% al tempo T1) e *Poseidonibacter* (3% al T2).

Le comunità microbiche associate al PP sono state dominate dai generi *Ruegeria* (con abbondanze in aumento da 0.9% al T1 a 11.5% al T3) e *Synechococcus sp. CC9902* (con abbondanze in aumento da 0% al T1 a 14.9% al T3). Al contrario, generi come *Winogradskyella*, *Woeseia*, *Yoonia-Loktanella*, *Blastopirellula*, *Halioglobus* e *Illumatobacter* hanno mostrato una diminuzione delle loro abbondanze relative.

Tabella 12. Composizione tassonomica delle comunità microbiche a livello di genere nei due polimeri

Cut-Off 0,5							
Genus	MB_T1	MB_T2	MB_T3	PP_T1	PP_T2	PP_T3	
<i>Actibacter</i>		0,7	0,7	0,1	0,6	0,3	0,3
<i>Aliikangiella</i>		0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0
<i>Andersenella</i>		0,4	0,9	1,3	0,2	2,3	0,6
<i>Aurantivirga</i>		0,6	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1
<i>Bdellovibrio</i>		0,4	0,2	0,2	0,8	0,1	0,1
<i>Blastocatella</i>		0,0	0,3	0,3	0,0	0,7	0,3
<i>Blastopirellula</i>		1,8	0,8	1,3	2,7	1,1	0,9
<i>Bythopirellula</i>		0,7	0,2	0,5	0,5	0,7	0,2
<i>Candidatus Tenderia</i>		0,4	0,6	0,1	0,4	0,7	0,6
<i>Celeribacter</i>		0,1	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0
<i>Cellulophaga</i>		0,1	1,6	0,0	0,0	0,5	0,4
<i>Cognatishimia</i>		0,9	0,9	0,2	0,1	0,0	0,1
<i>Colwellia</i>		0,1	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Congregibacter</i>		0,1	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0
<i>Croceitalea</i>		0,1	0,8	0,1	0,3	0,1	0,1
<i>Cyanobium PCC-6307</i>		0,0	0,2	0,0	0,0	0,3	0,8
<i>Desulforhopalus</i>		0,0	0,1	1,5	0,0	0,1	0,0
<i>Erythrobacter</i>		0,3	0,0	0,1	0,7	0,1	0,1
<i>Eudoraea</i>		0,4	0,1	0,0	0,9	0,1	0,1
<i>Filomicrobium</i>		2,1	0,6	11,1	0,9	1,1	0,4
<i>Flagellimonas</i>		0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,7
<i>Flavirhabdus</i>		0,1	0,5	0,1	0,1	0,3	0,3
<i>Halioglobus</i>		1,2	0,4	0,2	2,1	0,3	0,5
<i>Hoeflea</i>		0,0	0,4	0,0	0,0	0,5	0,3
<i>Hyphomonas</i>		0,2	0,3	0,9	0,1	0,1	0,1
<i>Ilumatobacter</i>		0,9	0,4	1,1	2,6	0,9	0,3
<i>Leisingera</i>		0,1	0,0	0,1	0,5	0,1	0,3
<i>Lentilitoribacter</i>		0,4	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0
<i>Limnobacter</i>		5,2	2,0	0,5	0,7	0,1	0,0
<i>Litoribacter</i>		0,1	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0
<i>Luteolibacter</i>		0,1	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0
<i>Lutimonas</i>		0,6	0,1	0,0	1,0	0,1	0,0
<i>Maribacter</i>		0,9	0,3	0,7	1,6	0,4	0,1
<i>Marinibacterium</i>		1,1	0,5	0,1	0,2	0,0	0,0
<i>Marinicaulis</i>		0,1	0,3	0,2	0,0	0,9	0,9
<i>Marinicella</i>		0,3	0,8	0,1	0,5	0,2	0,1
<i>Maritimibacter</i>		0,4	0,0	1,6	0,1	0,0	0,0
<i>Methylotenera</i>		0,2	0,3	0,0	0,7	0,1	0,0
<i>Muricauda</i>		0,1	0,5	0,5	0,1	0,6	1,4
<i>Parasphingopyxis</i>		0,1	0,1	0,1	0,2	1,0	0,5
<i>Peredibacter</i>		0,3	0,2	0,0	0,6	0,1	0,2
<i>Perspicuibacter</i>		0,9	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0
<i>Phormidesmis ANT.LACV5.1</i>		1,0	0,0	0,1	2,2	0,2	0,0
<i>Pir4 lineage</i>		1,0	0,2	1,0	0,9	1,2	0,5
<i>Planctomicrobium</i>		0,6	0,6	0,8	0,4	0,9	2,8
<i>Pleurocapsa PCC-7319</i>		0,7	0,0	0,1	1,0	0,4	0,1
<i>Poseidonibacter</i>		0,0	3,0	0,0	0,0	0,1	0,0
<i>Pricia</i>		0,2	0,0	0,0	1,2	0,1	0,0
<i>Pseudahrensia</i>		0,4	0,2	0,1	1,0	0,7	0,3
<i>Psychroserpens</i>		0,6	0,2	0,1	0,9	0,1	0,1
<i>R76-B128</i>		0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,5
<i>Rhodopirellula</i>		0,9	0,2	0,8	2,4	0,6	0,4
<i>Roseibacillus</i>		0,5	0,3	0,1	1,0	0,1	0,2
<i>Roseobacter</i>		1,0	0,3	0,3	2,7	0,2	0,5
<i>Roseovarius</i>		0,3	0,4	0,4	0,4	1,2	0,9
<i>Rubripirellula</i>		0,2	0,1	0,1	0,3	0,5	0,4
<i>Rubritalea</i>		0,3	0,2	0,0	0,7	0,1	0,1
<i>Ruegeria</i>		0,7	9,3	2,0	0,9	9,5	11,5
<i>Schizothrix LEGE 07164</i>		0,2	0,0	0,0	0,9	0,1	0,0
<i>Sedimentitalea</i>		0,9	0,4	0,1	0,1	0,0	0,0
<i>Silicimonas</i>		0,3	0,2	1,5	0,6	0,4	0,1
<i>SM1A02</i>		0,3	0,1	0,7	0,3	0,4	0,5
<i>Sneathiella</i>		0,0	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Sphingorhabdus</i>		0,7	0,7	0,3	0,7	0,7	0,5
<i>Subgroup 10</i>		0,5	0,4	0,3	0,3	0,5	0,2
<i>Sulfitobacter</i>		0,7	0,1	0,6	1,6	0,1	0,1
<i>Sva0996 marine group</i>		1,2	0,3	1,0	0,9	1,0	0,7
<i>Synechococcus CC9902</i>		0,0	1,3	0,9	0,0	0,3	14,9
<i>Tagaea</i>		0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,2
<i>Tenacibaculum</i>		0,2	0,8	0,1	0,0	0,1	0,3
<i>Thalassobius</i>		1,0	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0
<i>Ulvibacter</i>		0,6	0,5	0,0	0,6	0,9	0,2
<i>Winogradskyella</i>		1,1	0,8	0,2	4,0	0,2	0,3
<i>Woeseia</i>		3,0	1,5	1,5	3,2	3,4	2,2
<i>Yoonia-Loktanella</i>		0,6	0,1	0,3	2,1	0,2	0,1
NA		47,2	44,6	50,8	32,0	49,9	39,6

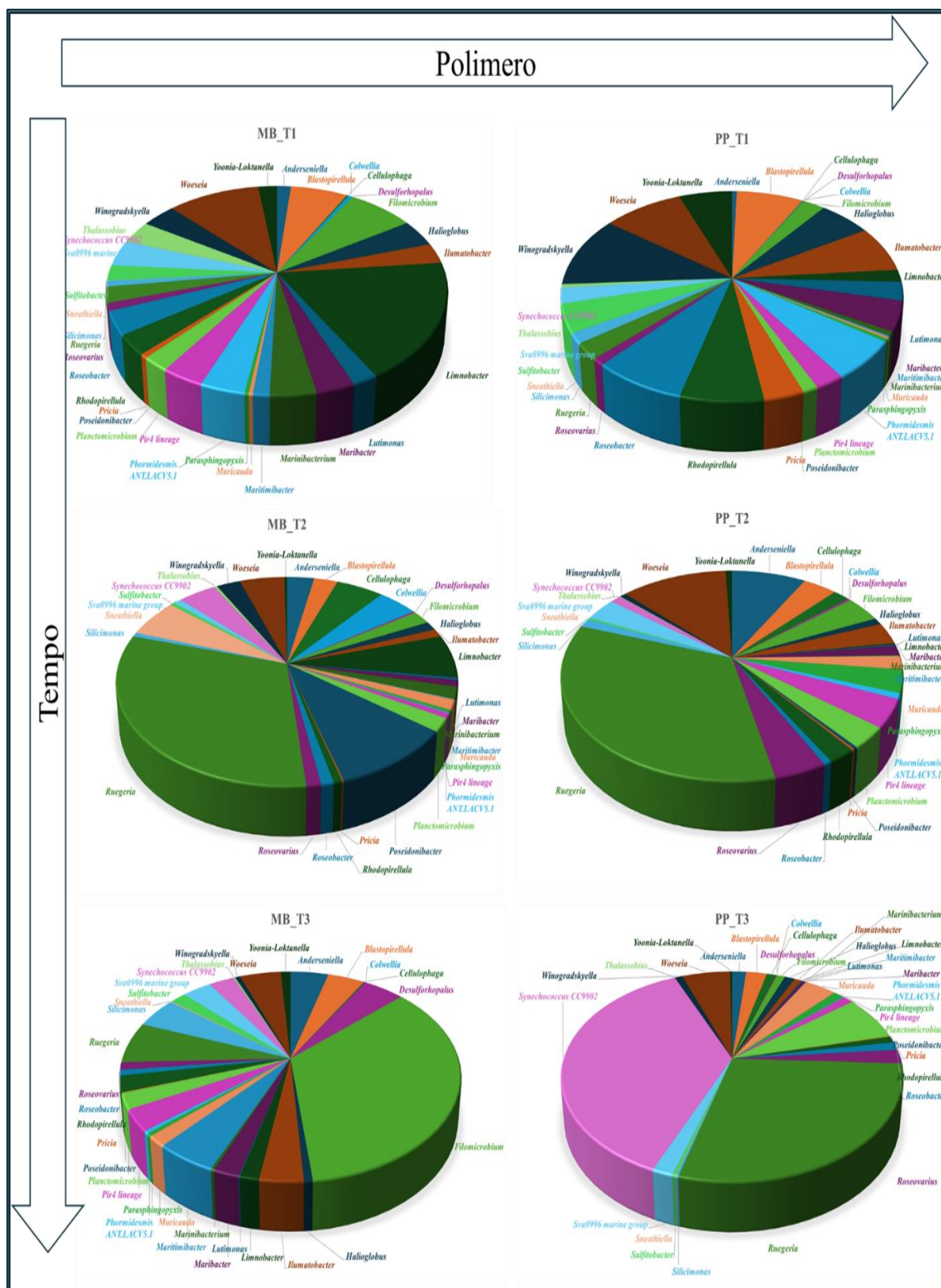


Figura 41. Composizione tassonomica in termini di genere delle comunità batteriche associate ai due polimeri nei tre tempi di osservazione, per i taxa con abbondanze relative maggiori (generi con abbondanza media relativa >1%).

Nonostante alcune somiglianze per alcuni gruppi tassonomici, le comunità microbiche adese a Mater-Bi® e PP mostravano una struttura complessivamente diversa sin dal tempo T1. È evidente al tempo T2 una dominanza di membri del genere *Ruegeria* in entrambi i polimeri, seguito dai generi *Andersenella* e *Woesia*. Le due comunità sono poi evolute in maniera diversa, con divergenze nelle comunità batteriche più marcate alla fine del periodo di osservazione. Al tempo T3, infatti, le comunità adese ai due diversi polimeri si differenziano maggiormente, con una comunità dominata da membri del genere *Filomicrobium* nel polimero Mater-Bi® e dai membri dei generi *Ruegeria* e *Synechococcus* sp. CC9902 nel PP.

Sebbene non siano state riscontrate differenze statisticamente significative nelle abbondanze relative dei taxa batterici tra i due polimeri e nei diversi tempi di osservazione, è possibile osservare alcune differenze nella composizione delle comunità microbiche. Al tempo T1, le comunità associate ai due materiali formavano un unico cluster con una similarità dell'80%. Tuttavia, con il progredire del tempo, si è osservata la formazione di un secondo cluster che raggruppava le comunità batteriche associate al PP ai tempi T2 e T3.

In generale, si denota una separazione spaziale e temporale delle comunità associate ai due diversi polimeri in linea con quanto suggerito da letteratura (Dussud et al., 2018). Infatti, nei tempi T2 e T3, come evidente nella figura riportante l'nMDS (Non-Metric Multidimensional Scaling), le comunità associate a PP e Mater-Bi® si discostano tra loro (Fig. 42).

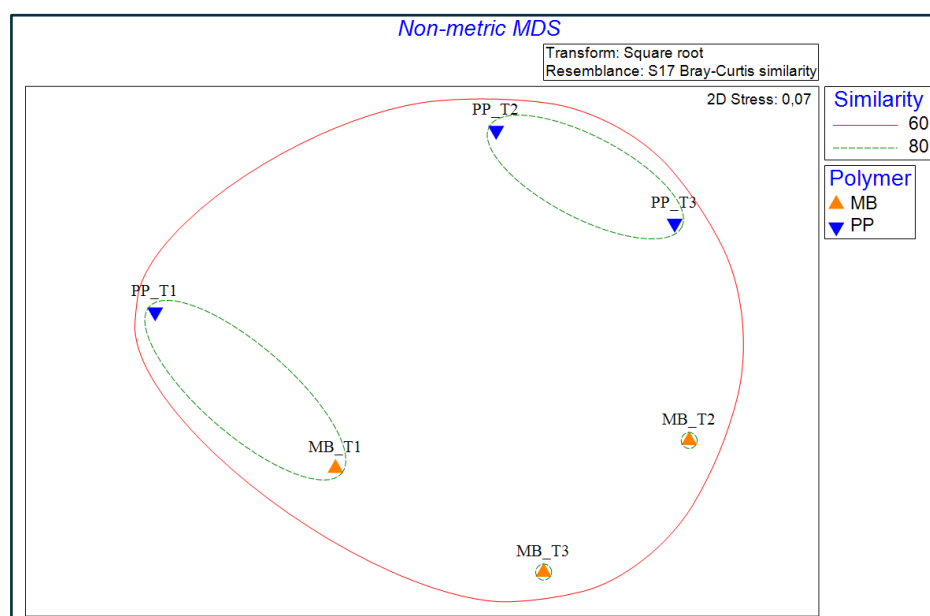


Figura 42. nMDS elaborata con i dati di abbondanza relativa delle comunità batteriche associate ai due polimeri (Mater-Bi, MB; polipropilene, PP) ai diversi tempi di osservazione (T1, T2, T3).

L'immersione in ambiente acquatico di polimeri plastici di qualsiasi natura innesca un processo complesso di colonizzazione microbica caratterizzato da una successione di eventi ben definiti (Dang and Lovell, 2000; Lobelle and Cunliffe, 2011). La prima fase del processo di colonizzazione dei materiali polimerici è caratterizzata dalla formazione di un “*conditioning film*”, durante il quale si assiste ad una rapida proliferazione microbica, inizialmente sostenuta dalla presenza di sostanze organiche e inorganiche adsorbite sulla superficie del materiale. In questa fase, si osserva una dominanza di *Gammaproteobatteri* e *Alfaproteobatteri*, indipendentemente dalla matrice (Oberbeckmann et al., 2014). Queste due grandi classi di batteri sono spesso i primi colonizzatori di superfici sommerse, fungendo da pionieri nella formazione dei biofilm. Questi microrganismi, grazie alla loro capacità di aderire saldamente a diverse tipologie di materiali e di produrre una matrice extracellulare adesiva, creano un ambiente favorevole all'insediamento di altre specie microbiche.

Nella seconda fase di colonizzazione batterica aumentano in abbondanza altri gruppi tassonomici, filogeneticamente affiliati a *Bacteroidetes*, *Acidobacteria*, *Actinobacteria*, *Cyanobacteria*, *Firmicutes* e *Planctomycetes* (Salta et al., 2013).

L'ultima fase, quella caratterizzata dalla formazione di un biofilm con una struttura più matura e complessa, si instaura generalmente dopo un periodo compreso tra 15 e 30 giorni. Una volta raggiunta questa fase, il biofilm tende a stabilizzarsi e può persistere per molti mesi, talvolta addirittura anni. La composizione della comunità microbica che costituisce il biofilm maturo è altamente variabile e dipende da numerosi fattori, tra cui la natura della superficie colonizzata, le condizioni ambientali e la disponibilità di nutrienti (Dussud et al., 2018; Eich et al., 2015).

I risultati ottenuti in questo studio evidenziano una marcata dominanza dei Proteobatteri nelle comunità batteriche colonizzanti sia il Mater-Bi® che il PP con una dinamica temporale differente tra le due matrici. Nel caso del Mater-Bi®, la proporzione di Proteobatteri è risultata costante nel corso dell'esperimento, questo dato potrebbe suggerire un'affinità intrinseca di questo taxa batterico per il biopolimero. Al contrario, nel PP si è osservato un progressivo decremento nell'abbondanza dei Proteobatteri, indicando una possibile competizione con altri gruppi microbici o una minore aderenza al substrato nelle fasi successive della sperimentazione. L'analisi tassonomica ha mostrato che all'interno del phylum dei Proteobatteri, la classe dei Gammaproteobatteri era predominante in entrambe le matrici ed era principalmente rappresentata dai generi: *Halioglobus*, *Candidatus*, *Tenderia*, *Limnobacter*, *Perspicuibacter*, *Woeseia*, noti per la loro capacità di degradare composti organici complessi e di formare biofilm

(Vidal-Verdú et al., 2022). Altri genere riscontrati nei campioni erano ascrivibili alla classe degli Alphaproteobatteri principalmente rappresentati da *Anderseniella*, *Cognatishimia*, *Filomicrobium*, *Marinibacterium*, *Roseobacter*, *Ruegeria*, *Sedimentitalea*, *Sulfitobacter* e *Yoonia-Loktanella*. Tuttavia, è stata anche osservata la presenza di Zetaproteobatteri, rappresentati dall'unico genere *Mariprofundus*. Generalmente, i batteri del genere *Mariprofundus* sono associati ad ambienti marini profondi ed estremi. Tuttavia, la presenza di questo genere di batteri a basse profondità come quelle del Lago Faro non è del tutto esclusa. La distribuzione verticale di *Mariprofundus* è il risultato di una complessa interazione tra processi naturali e antropici. Fenomeni oceanografici come le correnti profonde provenienti dal vicino Mar Ionio e gli eventi sedimentari, insieme all'impatto delle attività umane, come lo scarico di inquinanti, possono determinare la presenza di questi microrganismi in strati della colonna d'acqua non tipicamente associati al loro habitat. In particolare, l'introduzione di sostanze organiche e inorganiche di origine antropica può creare microambienti temporaneamente favorevoli alla proliferazione di microrganismi eterotrofi, anche a profondità minori.

Dalla letteratura si evince che, all'interno dei biofilm che si sviluppano sui polimeri plastici in ambiente acquatico, è possibile osservare una netta differenziazione funzionale tra i diversi generi batterici. Alcuni taxa, sebbene numericamente rilevanti, potrebbero svolgere un ruolo ecologico limitato alla colonizzazione iniziale delle superfici plastiche, facilitando l'adesione e la formazione di un biofilm strutturato, senza tuttavia possedere i meccanismi enzimatici necessari per la degradazione dei polimeri (Gao and Sun, 2021). L'incremento della degradazione del Mater-Bi® e in misura minore anche del PP al tempo T2, potrebbe essere stata causata da una dinamica nelle comunità batteriche adese alle reste con una selezione di generi batterici come *Ruegeria*, *Synechococcus* e *Filomicrobium* più affini ai processi degradativi a carico dei polimeri plastici. In particolare, il genere *Ruegeria* appartenente al clade *Roseobacter*, ampiamente rinvenuto in questo studio sulla superficie delle retine è stato segnalato in letteratura come un importante degradatore di alcani a catena lineare (n-alcani) e per questo motivo viene spesso riscontrato con abbondanze relativamente elevate sulla superficie delle microplastiche immerse in ambiente acquatico (Horiike et al., 2019; Liu et al., 2022; Zhang et al., 2020).

Le analisi NGS hanno consentito di approfondire le dinamiche di colonizzazione microbica sui polimeri Mater-Bi® e PP, evidenziando una marcata differenziazione tra le comunità batteriche

associate ai due substrati fin dalle prime fasi di incubazione (T1). Tale divergenza si è accentuata nel corso del tempo, suggerendo l'instaurarsi di comunità microbiche specializzate in grado di interagire in modo specifico con i diversi polimeri. Tutto ciò risulta in netto contrasto con uno studio di Delacuvellerie et.al 2021, nel quale è riportato che le comunità batteriche che si sviluppano sulle plastiche compostabili o non compostabili non sono necessariamente specifiche per il tipo di polimero e/o per la sua composizione chimica, ma essi possono utilizzare la plastica principalmente come supporto fisico per l'accrescimento, e non come fonte di carbonio. Ulteriori studi, incentrati sulla caratterizzazione delle capacità enzimatiche dei ceppi isolati, permetteranno di correlare la composizione delle comunità microbiche con i processi di biodegradazione dei polimeri, aprendo nuove prospettive per lo studio delle interazioni tra microrganismi e polimeri plastici.

5 Conclusioni

L'approccio multidisciplinare utilizzato in questo studio ha permesso di ottenere una visione dettagliata della contaminazione da microplastiche nell'area di ricerca, finora poco esplorata sul tema. I dati raccolti offrono informazioni fondamentali non solo sulla distribuzione e l'abbondanza delle MPs tradizionali, ma anche sul comportamento di nuovi materiali biodegradabili e compostabili, aprendo nuove opportunità per lo sviluppo di soluzioni sostenibili nel campo della mitilicoltura. Inoltre, l'analisi microbiologica ha rivelato la presenza di comunità batteriche specifiche associate ai diversi tipi di polimeri, indicando l'esistenza di meccanismi di adattamento delle comunità microbiche ai diversi substrati plastici. I risultati di questa ricerca sono preziosi per la programmazione e lo svolgimento di attività future mirate a chiarire i meccanismi alla base dell'interazione tra MPs e organismi marini e per lo sviluppo di tecnologie innovative a supporto delle esigenze dei produttori locali, contribuendo a rafforzare il delicato tessuto economico della zona e valorizzare le produzioni tipiche.

A tal fine, la ricerca del presente progetto di dottorato è stata effettuata in sinergia al progetto MyCape finanziato nel frameshift del Piano Operativo FEAMP 2014-2020, Misura 2.51 art. 51, finalizzato al potenziamento e alla valorizzazione della molluschicoltura nell'area di Messina. L'adozione di protocolli standardizzati ha permesso di generare un dataset che sia facilmente comparabile con altri studi, nell'ottica del raggiungimento del buono stato ecologico (GES) come previsto dalla Direttiva Quadro sulla Strategia Marina. I risultati ottenuti dimostrano che l'inquinamento da microplastiche raggiunge anche ecosistemi costieri sensibili e parzialmente isolati dal comparto marino come il Lago Faro. La standardizzazione dei protocolli ha permesso di quantificare l'entità del problema e di evidenziare la necessità di attuare misure di

monitoraggio e gestione specifiche per preservare questi ambienti delicati.

L'analisi comparativa tra le due tipologie di retine ha evidenziato una correlazione positiva tra le performance di crescita e il tipo di materiale utilizzato per la realizzazione delle calze di allevamento. In particolare, le cozze allevate in calze realizzate in Mater-Bi® mostrano nelle prime fasi di allevamento, tassi di crescita significativamente più elevati rispetto al gruppo di controllo cresciuto in PP, così come dimostrato in un recente progetto pilota svolto nel Mar Piccolo (TA) e di cui il presente studio ne rappresenta un trasferimento applicativo in ambiente lacustre.

Questi risultati preliminari suggeriscono che le proprietà fisico-chimiche del Mater-Bi® potrebbero influenzare positivamente lo sviluppo delle giovani cozze offrendo un potenziale vantaggio per i mitilicoltori.

Sulla base dei risultati ottenuti, si propone di approfondire la ricerca attraverso le seguenti attività future:

- studio della comunità macrofaunale associata alle due tipologie di calze;
- studio della comunità microbica associata a calze in Mater-Bi® e PP innestate con mitili;
- indagine visiva delle reste mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) ed incrocio con dati provenienti da analisi spettroscopiche (FTIR);
- nuova valutazione delle proprietà meccaniche e di resistenza delle reste in Mater-Bi®;
- trasferimento dell'approccio in aree di studio diverse con importante tradizione mitilicola;
- valutazione della sostenibilità economica e ambientale in seguito all'utilizzo del Mater-Bi® in mitilicoltura;
- monitoraggio periodico sulla concentrazione di microplastiche nell'area di studio (matrici ambientali);
- studio delle qualità del soma dei mitili allevati nelle due tipologie di calze oggetto della sperimentazione.

I risultati ottenuti in questa tesi di dottorato rappresentano un primo passo verso lo sviluppo di un sistema di mitilicoltura più sostenibile e resiliente. Le evidenze emerse, integrate con i dati che verranno raccolti nelle prossime fasi dello studio, permetteranno di definire linee guida per una gestione più efficiente degli impianti di allevamento, minimizzando l'impatto ambientale e massimizzando i benefici economici per gli operatori del settore. Questo approccio multidisciplinare contribuirà a promuovere una transizione verso un'economia circolare nell'ambito della produzione di mitili.

6 Bibliografia

- Abidli, S., Lahbib, Y., Trigui El Menif, N., 2019. Microplastics in commercial molluscs from the lagoon of Bizerte (Northern Tunisia). *Marine Pollution Bulletin* 142, 243–252. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.048>
- Ahsan, W.A., Hussain, A., Lin, C., Nguyen, M.K., 2023. Biodegradation of Different Types of Bioplastics through Composting—A Recent Trend in Green Recycling. *Catalysts* 13, 294. <https://doi.org/10.3390/catal13020294>
- Aljaibachi, R., Callaghan, A., 2018. Impact of polystyrene microplastics on *Daphnia magna* mortality and reproduction in relation to food availability. *PeerJ* 6, e4601. <https://doi.org/10.7717/peerj.4601>
- Alliance To End Plastic Waste, 2023. Alliance To End Plastic Waste [WWW Document]. Alliance To End Plastic Waste. URL <https://www.endplasticwaste.org/> (accessed 11.4.24).
- Alomar, C., Estarellas, F., Deudero, S., 2016. Microplastics in the Mediterranean Sea: Deposition in coastal shallow sediments, spatial variation and preferential grain size. *Marine Environmental Research* 115. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.01.005>
- Amaral-Zettler, L.A., Zettler, E.R., Mincer, T.J., 2020. Ecology of the plastisphere. *Nat Rev Microbiol* 18, 139–151. <https://doi.org/10.1038/s41579-019-0308-0>
- Amaral-Zettler, L.A., Zettler, E.R., Slikas, B., Boyd, G.D., Melvin, D.W., Morrall, C.E., Proskurowski, G., Mincer, T.J., 2015. The biogeography of the Plastisphere: implications for policy. *Frontiers in Ecology and the Environment* 13, 541–546. <https://doi.org/10.1890/150017>
- Amelia, T.S.M., Khalik, W.M.A.W.M., Ong, M.C., Shao, Y.T., Pan, H.-J., Bhupalan, K., 2021. Marine microplastics as vectors of major ocean pollutants and its hazards to the marine ecosystem and humans. *Progress in Earth and Planetary Science* 8, 12. <https://doi.org/10.1186/s40645-020-00405-4>
- Anastasopoulou, A., Fortibuoni, T., 2022. Impact of Plastic Pollution on Marine Life in the Mediterranean Sea, in: Stock, F., Reifferscheid, G., Brennholt, N., Kostianaia, E. (Eds.), *Plastics in the Aquatic Environment - Part I: Current Status and Challenges*. Springer International Publishing, Cham, pp. 135–196. https://doi.org/10.1007/698_2019_421
- Anastasopoulou, A. (Katerina), Fortibuoni, T., 2019. Impact of Plastic Pollution on Marine Life in the Mediterranean Sea. https://doi.org/10.1007/698_2019_421
- Anastasopoulou, A., Mytilineou, C., Smith, C.J., Papadopoulou, K.N., 2013. Plastic debris ingested by deep-water fish of the Ionian Sea (Eastern Mediterranean). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 74, 11–13. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2012.12.008>
- Andrady, A., 2015. Persistence of Plastic Litter in the Oceans. *Marine Anthropogenic Litter* 29–56. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_3
- Andrady, A.L., 2011. Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 62, 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
- Andrady, A.L., 2003. *Plastics and the Environment*. John Wiley & Sons.

Arantzamendi, L., Andrés, M., Basurko, O.C., Suárez, M.J., 2023. Circular and lower impact mussel and seaweed aquaculture by a shift towards bio-based ropes. *Reviews in Aquaculture* 15, 1010–1019. <https://doi.org/10.1111/raq.12816>

Avdelas, L., Avdic-Mravljje, E., Borges Marques, A.C., Cano, S., Capelle, J.J., Carvalho, N., Cozzolino, M., Dennis, J., Ellis, T., Fernández Polanco, J.M., Guillen, J., Lasner, T., Le Bihan, V., Llorente, I., Mol, A., Nicheva, S., Nielsen, R., van Oostenbrugge, H., Villasante, S., Visnic, S., Zhelev, K., Asche, F., 2021. The decline of mussel aquaculture in the European Union: causes, economic impacts and opportunities. *Reviews in Aquaculture* 13, 91–118. <https://doi.org/10.1111/raq.12465>

Avio, C.G., Pittura, L., d’Errico, G., Abel, S., Amorello, S., Marino, G., Gorbi, S., Regoli, F., 2020. Distribution and characterization of microplastic particles and textile microfibers in Adriatic food webs: General insights for biomonitoring strategies. *Environmental Pollution* 258, 113766. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113766>

Baini, M., Fossi, M., Degli Innocenti, F., Chinaglia, S., Tosin, M., Pecchiari, M., Panti, C., 2024. Degradation of plastic materials in the marine environment: A mussel farm as a case study for the development of alternative mussel nets. *Journal of Cleaner Production* 450, 141825. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141825>

Baini, M., Fossi, M.C., Galli, M., Caliani, I., Campani, T., Finoia, M.G., Panti, C., 2018. Abundance and characterization of microplastics in the coastal waters of Tuscany (Italy): The application of the MSFD monitoring protocol in the Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin* 133, 543–552. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.016>

Baini, M., Martellini, T., Cincinelli, A., Campani, T., Minutoli, R., Panti, C., Finoia, M.G., Fossi, M.C., 2017. First detection of seven phthalate esters (PAEs) as plastic tracers in superficial neustonic/planktonic samples and cetacean blubber. *Anal. Methods* 9, 1512–1520. <https://doi.org/10.1039/C6AY02674E>

Barboza, L., Vethaak, A., Lavorante, B., Lundebye, A.-K., Guilhermino, L., 2018. Marine microplastic debris: An emerging issue for food security, food safety and human health. *Marine Pollution Bulletin* 133. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.047>

Barboza, L.G.A., Vieira, L.R., Branco, V., Figueiredo, N., Carvalho, F., Carvalho, C., Guilhermino, L., 2018. Microplastics cause neurotoxicity, oxidative damage and energy-related changes and interact with the bioaccumulation of mercury in the European seabass, *Dicentrarchus labrax* (Linnaeus, 1758). *Aquat Toxicol* 195, 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2017.12.008>

Barletta, M., Lima, A.R.A., Costa, M.F., 2019. Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries. *Science of The Total Environment* 651, 1199–1218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.276>

Barnes, D., Galgani, F., Thompson, R., Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences* 364, 1985–98. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>

- Bastioli, C., 2001. Global Status of the Production of Biobased Packaging Materials. *Starch - Stärke* 53, 351–355. [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200108\)53:8<351::AID-STAR351>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200108)53:8<351::AID-STAR351>3.0.CO;2-R)
- Bastioli, C., 1998. Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials. *Polymer Degradation and Stability* 59, 263–272. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00156-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00156-0)
- Bátori, V., Åkesson, D., Zamani, A., Taherzadeh, M.J., Sárvári Horváth, I., 2018. Anaerobic degradation of bioplastics: A review. *Waste Management* 80, 406–413. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.040>
- Bergamaschi, B.A., Tsamakidis, E., Keil, R.G., Eglinton, T.I., Montluçon, D.B., Hedges, J.I., 1997. The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1247–1260. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00394-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00394-8)
- Bergamasco, A., AZZARO di Rosamarina, M., Giuseppa, P., Giuseppa, C., Sanfilippo, M., Maugeri, T., 2005. Ganzirri Lake, north-eastern Sicily. *Loicz Report and Studies* 103–110.
- Bessa, F., Barriá, P., Neto, J.M., Frias, J.P.G.L., Otero, V., Sobral, P., Marques, J.C., 2018. Occurrence of microplastics in commercial fish from a natural estuarine environment. *Marine Pollution Bulletin* 128, 575–584. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.01.044>
- Birnstiel, S., Soares-Gomes, A., da Gama, B.A.P., 2019. Depuration reduces microplastic content in wild and farmed mussels. *Marine Pollution Bulletin* 140, 241–247. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.01.044>
- Bottari, T., Houssa, R., Brundo, M.V., Mghili, B., Maaghlood, H., Mancuso, M., 2024. Plastic litter colonization in a brackish water environment. *Science of The Total Environment* 912, 169177. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169177>
- Bottari, T., Mancuso, M., Pedà, C., De Domenico, F., Laface, F., Schirinzi, G.F., Battaglia, P., Consoli, P., Spanò, N., Greco, S., Romeo, T., 2022. Microplastics in the bogue, *Boops boops*: A snapshot of the past from the southern Tyrrhenian Sea. *Journal of Hazardous Materials* 424, 127669. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127669>
- Bottari, T., Spinelli, A., Busalacchi, B., Rinelli, P., Giacobbe, S., 2017. Transplant Trials of the Fan Mussel *Pinna nobilis* Inside the Coastal Lagoon of Capo Peloro (Central Mediterranean, Italy). *shre* 36, 3–8. <https://doi.org/10.2983/035.036.0102>
- Boucher, J., Billard, G., 2020. INTERNATIONAL UNION FOR CONSERVATION OF NATURE.
- Boucher, J., Friot, D., 2017. Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources. IUCN International Union for Conservation of Nature. <https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2017.01.en>
- Bowley, J., Baker-Austin, C., Porter, A., Hartnell, R., Lewis, C., 2021. Oceanic Hitchhikers – Assessing Pathogen Risks from Marine Microplastic. *Trends in Microbiology* 29, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2020.06.011>
- Brennecke, D., Ferreira, E.C., Costa, T.M.M., Appel, D., da Gama, B.A.P., Lenz, M., 2015. Ingested microplastics (>100 µm) are translocated to organs of the tropical fiddler crab *Uca rapax*. *Mar Pollut Bull* 96, 491–495. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.05.001>

- Briassoulis, D., Pikasi, A., Briassoulis, C., Mistriotis, A., 2019. Disintegration behaviour of bio-based plastics in coastal zone marine environments: A field experiment under natural conditions. *Science of The Total Environment* 688. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.129>
- Brown, J., Harper, J., Humphrey, N., 2010. Cirque glacier sensitivity to 21st century warming: Sperry Glacier, Rocky Mountains, USA. *Global and Planetary Change* 74, 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2010.09.001>
- Browne, M.A., Galloway, T., Thompson, R., 2007. Microplastic--an emerging contaminant of potential concern? *Integr Environ Assess Manag* 3, 559–561. <https://doi.org/10.1002/ieam.5630030412>
- Buchanan, J.B., 1971. Pollution by synthetic fibres. *Marine Pollution Bulletin* 2, 23–23. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(71\)90136-6](https://doi.org/10.1016/0025-326X(71)90136-6)
- Campani, T., Bainsi, M., Giannetti, M., Cancelli, F., Mancusi, C., Serena, F., Marsili, L., Casini, S., Fossi, M.C., 2013. Presence of plastic debris in loggerhead turtle stranded along the Tuscany coasts of the Pelagos Sanctuary for Mediterranean Marine Mammals (Italy). *Marine Pollution Bulletin* 74, 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.06.053>
- Campani, T., Casini, S., Caliani, I., Pretti, C., Fossi, M., 2020. Ecotoxicological Investigation in Three Model Species Exposed to Elutriates of Marine Sediments Inoculated With Bioplastics. *Frontiers in Marine Science* 7. <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.00229>
- Canosa, L.F., Bertucci, J.I., 2023. The effect of environmental stressors on growth in fish and its endocrine control. *Front. Endocrinol.* 14. <https://doi.org/10.3389/fendo.2023.1109461>
- Cappello, T., Maisano, M., Giannetto, A., Natalotto, A., Parrino, V., Mauceri, A., Spanò, N., 2019. Pen shell *Pinna nobilis* L. (Mollusca: Bivalvia) from different peculiar environments: adaptive mechanisms of osmoregulation and neurotransmission. *The European Zoological Journal* 86, 333–342. <https://doi.org/10.1080/24750263.2019.1673492>
- Carfi Pavia, F., Brucato, V., Mistretta, M., Botta, L., La mantia, F. paolo, 2023. A Biodegradable, Bio-Based Polymer for the Production of Tools for Aquaculture: Processing, Properties and Biodegradation in Sea Water. *Polymers* 15, 927. <https://doi.org/10.3390/polym15040927>
- Carlsson, D.J., Brousseau, R., Zhang, C., Wiles, D.M., 1988. Identification of Products from Polyolefin Oxidation by Derivatization Reactions, in: *Chemical Reactions on Polymers*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 376–389. <https://doi.org/10.1021/bk-1988-0364.ch027>
- Carr, S.A., Liu, J., Tesoro, A.G., 2016. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Research* 91, 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>
- Cau, A., Avio, C.G., Dessì, C., Follesa, M.C., Moccia, D., Regoli, F., Pusceddu, A., 2019. Microplastics in the crustaceans *Nephrops norvegicus* and *Aristeus antennatus*: Flagship species for deep-sea environments? *Environmental Pollution* 255, 113107. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113107>
- Cavaliere, A., Cavaliere, A., 1967. Fauna e flora dei laghi di Faro e Ganzirri (Messina). Nota 1a-1 Teleostei de lago di Faro. *Bollettino di Pesca Piscicoltura e Idrobiologia* 22, 83–102.

- Chagnon, C., Thiel, M., Antunes, J., Ferreira, J.L., Sobral, P., Ory, N.C., 2018. Plastic ingestion and trophic transfer between Easter Island flying fish (*Cheilopogon rapanouiensis*) and yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) from Rapa Nui (Easter Island). *Environmental Pollution* 243, 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.042>
- Chakraborty, P., Sarkar, A., Vudamala, K., Naik, R., Nath, B.N., 2015. Organic matter — A key factor in controlling mercury distribution in estuarine sediment. *Marine Chemistry, SCOR WG 139: Organic Ligands – A Key Control on Trace Metal Biogeochemistry in the Ocean* 173, 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.10.005>
- Charles-de-Sá, L., Gontijo-de-Amorim, N.F., Maeda Takiya, C., Borojevic, R., Benati, D., Bernardi, P., Sbarbati, A., Rigotti, G., 2015. Antiaging treatment of the facial skin by fat graft and adipose-derived stem cells. *Plast Reconstr Surg* 135, 999–1009. <https://doi.org/10.1097/PRS.0000000000001123>
- Cho, Y., Shim, W.J., Jang, M., Han, G.M., Hong, S.H., 2019. Abundance and characteristics of microplastics in market bivalves from South Korea. *Environmental Pollution* 245, 1107–1116. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.091>
- Claessens, M., Van Cauwenberghe, L., Vandegehuchte, M.B., Janssen, C.R., 2013. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Marine Pollution Bulletin* 70, 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.009>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>
- Collard, F., Gilbert, B., Compère, P., Eppe, G., Das, K., Jauniaux, T., Parmentier, E., 2017. Microplastics in livers of European anchovies (*Engraulis encrasicolus*, L.). *Environmental Pollution* 229, 1000–1005. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.089>
- Consoli, P., Esposito, V., Battaglia, P., Perzia, P., Scotti, G., D'Alessandro, M., Canese, S., Andaloro, F., Romeo, T., 2021. Marine litter pollution associated with hydrothermal sites in the Aeolian archipelago (western Mediterranean Sea). *Science of The Total Environment* 773, 144968. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.144968>
- Cox, K.D., Covernton, G.A., Davies, H.L., Dower, J.F., Juanes, F., Dudas, S.E., 2019. Human Consumption of Microplastics. *Environ. Sci. Technol.* 53, 7068–7074. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01517>
- Cózar, A., Echevarría, F., González-Gordillo, J.I., Irigoien, X., Úbeda, B., Hernández-León, S., Palma, Á.T., Navarro, S., García-de-Lomas, J., Ruiz, A., Fernández-de-Puelles, M.L., Duarte, C.M., 2014. Plastic debris in the open ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111, 10239–10244. <https://doi.org/10.1073/pnas.1314705111>
- Cózar, A., Sanz-Martín, M., Martí, E., González-Gordillo, J.I., Ubeda, B., Gálvez, J.Á., Irigoien, X., Duarte, C.M., 2015. Plastic Accumulation in the Mediterranean Sea. *PLOS ONE* 10, e0121762. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0121762>
- Curto, M., Gall, M.L., Catarino, A.I., Niu, Z., Davies, P., Everaert, G., Dhakal, H.N., 2021. Long-term durability and ecotoxicity of biocomposites in marine environments: a review. *RSC Adv.* 11, 32917–32941. <https://doi.org/10.1039/D1RA03023J>

- Dang, H., Lovell, C.R., 2000. Bacterial primary colonization and early succession on surfaces in marine waters as determined by amplified rRNA gene restriction analysis and sequence analysis of 16S rRNA genes. *Appl Environ Microbiol* 66, 467–475. <https://doi.org/10.1128/AEM.66.2.467-475.2000>
- Davison, P., Asch, R., 2011. Plastic ingestion by mesopelagic fishes in the North Pacific Subtropical Gyre. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 432, 173–180. <https://doi.org/10.3354/meps09142>
- de Vargas Mores, G., Finocchio, C.P.S., Barichello, R., Pedrozo, E.A., 2018. Sustainability and innovation in the Brazilian supply chain of green plastic. *Journal of Cleaner Production* 177, 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.138>
- De Witte, B., Devriese, L., Bekaert, K., Hoffman, S., Vandermeersch, G., Cooreman, K., Robbens, J., 2014. Quality assessment of the blue mussel (*Mytilus edulis*): Comparison between commercial and wild types. *Marine Pollution Bulletin* 85, 146–155. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.006>
- Degli Innocenti, F., Breton, T., 2020. Intrinsic Biodegradability of Plastics and Ecological Risk in the Case of Leakage. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8, 9239–9249. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01230>
- Degli-Innocenti, F., Breton, T., Chinaglia, S., Esposito, E., Pecchiari, M., Pennacchio, A., Pischedda, A., Tosin, M., 2023. Microorganisms that produce enzymes active on biodegradable polyesters are ubiquitous. *Biodegradation* 34, 489–518. <https://doi.org/10.1007/s10532-023-10031-8>
- Delacuvellerie, A., Benali, S., Cyriaque, V., Moins, S., Raquez, J.-M., Gobert, S., Ruddy, W., 2021. Microbial biofilm composition and polymer degradation of compostable and non-compostable plastics immersed in the marine environment. *Journal of Hazardous Materials* 419, 126526. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126526>
- Deng, H., Wei, R., Luo, W., Hu, L., Li, B., Di, Y., Shi, H., 2020. Microplastic pollution in water and sediment in a textile industrial area. *Environmental Pollution* 258, 113658. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113658>
- Derraik, J., 2002. The Pollution of the Marine Environment by Plastic Debris: A Review. *Marine pollution bulletin* 44, 842–52. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00220-5)
- Desforges, J.-P.W., Galbraith, M., Ross, P.S., 2015. Ingestion of Microplastics by Zooplankton in the Northeast Pacific Ocean. *Arch Environ Contam Toxicol* 69, 320–330. <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0172-5>
- Diaz-Basantes, M.F., Conesa, J.A., Fullana, A., 2020. Microplastics in Honey, Beer, Milk and Refreshments in Ecuador as Emerging Contaminants. *Sustainability* 12, 5514. <https://doi.org/10.3390/su12145514>
- Digka, N., Tsangaris, C., Torre, M., Anastasopoulou, A., Zeri, C., 2018. Microplastics in mussels and fish from the Northern Ionian Sea. *Marine Pollution Bulletin* 135, 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.063>

- D'Iglio, C., Di Fresco, D., Spanò, N., Albano, M., Panarello, G., Laface, F., Faggio, C., Capillo, G., Savoca, S., 2022. Occurrence of Anthropogenic Debris in Three Commercial Shrimp Species from South-Western Ionian Sea. *Biology* 11, 1616. <https://doi.org/10.3390/biology11111616>
- Dimassi, S.N., Hahladakis, J.N., Daly Yahia, M.N., Ahmad, M.I., Sayadi, S., Al-Ghouti, M.A., 2023. Insights into the degradation mechanism of PET and PP under marine conditions using FTIR. *Journal of Hazardous Materials* 447, 130796. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.130796>
- Dool, T., Bosker, T., 2022. Predicted microplastic uptake through trophic transfer by the short-beaked common dolphin (*Delphinus delphis*) and common bottlenose dolphin (*Tursiops truncatus*) in the Northeast Atlantic Ocean and Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin* 180, 113745. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113745>
- Dussud, C., Meistertzheim, A.L., Conan, P., Pujo-Pay, M., George, M., Fabre, P., Coudane, J., Higgs, P., Elineau, A., Pedrotti, M.L., Gorsky, G., Ghiglione, J.F., 2018. Evidence of niche partitioning among bacteria living on plastics, organic particles and surrounding seawaters. *Environmental Pollution* 236, 807–816. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.027>
- Eagles-Smith, C.A., Silbergeld, E.K., Basu, N., Bustamante, P., Diaz-Barriga, F., Hopkins, W.A., Kidd, K.A., Nyland, J.F., 2018. Modulators of mercury risk to wildlife and humans in the context of rapid global change. *Ambio* 47, 170–197. <https://doi.org/10.1007/s13280-017-1011-x>
- Edo, C., gonzalez pleiter, M., Leganes, F., Fernandez-Piñas, F., Rosal, R., 2019. Fate of microplastics in wastewater treatment plants and their environmental dispersion with effluent and sludge. *Environmental Pollution* 259. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113837>
- Eerkes-Medrano, D., Leslie, H.A., Quinn, B., 2019. Microplastics in drinking water: A review and assessment. *Current Opinion in Environmental Science & Health, Drinking water contaminants* 7, 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.12.001>
- EFSA, 2016. Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood. *EFSA Journal* 14, e04501. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2016.4501>
- Eich, A., Mildenerberger, T., Laforsch, C., Weber, M., 2015. Biofilm and Diatom Succession on Polyethylene (PE) and Biodegradable Plastic Bags in Two Marine Habitats: Early Signs of Degradation in the Pelagic and Benthic Zone? *PLoS One* 10, e0137201. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0137201>
- Eich, A., Weber, M., Lott, C., 2021. Disintegration half-life of biodegradable plastic films on different marine beach sediments. *PeerJ* 9. <https://doi.org/10.7717/peerj.11981>
- Elizalde-Velázquez, A., Carcano, A.M., Crago, J., Green, M.J., Shah, S.A., Cañas-Carrell, J.E., 2020. Translocation, trophic transfer, accumulation and depuration of polystyrene microplastics in *Daphnia magna* and *Pimephales promelas*. *Environmental Pollution* 259, 113937. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.113937>
- Eriksen, M., Lebreton, L., Carson, H., Thiel, M., Moore, C., Borrorro, J., Galgani, F., Ryan, P., 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. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>

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. *Marine Pollution Bulletin* 77, 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.007>

Eriksson, C., Burton, H., 2003. Origins and Biological Accumulation of Small Plastic Particles in Fur Seals from Macquarie Island. *ambi* 32, 380–384. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-32.6.380>

European bioplastics, 2022.

European bioplastics, 2019.

Expósito, N., Rovira, J., Sierra, J., Gimenez, G., Domingo, J.L., Schuhmacher, M., 2022. Levels of microplastics and their characteristics in molluscs from North-West Mediterranean Sea: Human intake. *Marine Pollution Bulletin* 181, 113843. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113843>

Fagiano, V., Compa, M., Alomar, C., García-Marcos, K., Deudero, S., 2022. Marine plastics in Mediterranean islands: Evaluating the distribution and composition of plastic pollution in the surface waters along four islands of the Western Sea Basin. *Environmental Pollution* 305, 119268. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119268>

Fanelli, E., Cartes, J.E., Rumolo, P., Sprovieri, M., 2009. Food-web structure and trophodynamics of mesopelagic–suprabenthic bathyal macrofauna of the Algerian Basin based on stable isotopes of carbon and nitrogen. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 56, 1504–1520. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2009.04.004>

Farrell, P., Nelson, K., 2013. Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.). *Environ Pollut* 177, 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.01.046>

Faure, F., Saini, C., Potter, G., Galgani, F., de Alencastro, L., Hagmann, P., 2015. An evaluation of surface micro- and mesoplastic pollution in pelagic ecosystems of the Western Mediterranean Sea. *Environmental science and pollution research international* 22. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4453-3>

Final Report Summary - BISO [WWW Document], 2014. . CORDIS | European Commission. URL <https://cordis.europa.eu/project/id/341300/reporting> (accessed 10.28.24).

Fleet, D., Vlachogianni, T., Hanke, G., Litter, T., 2021. A Joint List of Litter Categories for Marine Macrolitter Monitoring Manual for the application of the classification system Title: A Joint List of Litter Categories for Marine Macrolitter Monitoring. <https://doi.org/10.2760/127473>

Foekema, E.M., De Gruijter, C., Mergia, M.T., Van Franeker, J.A., Murk, A.J., Koelmans, A.A., 2013. Plastic in North Sea Fish. *Environ. Sci. Technol.* 47, 8818–8824. <https://doi.org/10.1021/es400931b>

Foley, C.J., Feiner, Z.S., Malinich, T.D., Höök, T.O., 2018. A meta-analysis of the effects of exposure to microplastics on fish and aquatic invertebrates. *Science of The Total Environment* 631–632, 550–559. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.046>

Folino, A., Karageorgiou, A., Calabrò, P.S., Komilis, D., 2020. Biodegradation of Wasted Bioplastics in Natural and Industrial Environments: A Review. *Sustainability* 12, 6030. <https://doi.org/10.3390/su12156030>

Formlabs, 2024. Guida ai processi di produzione delle materie plastiche [WWW Document]. Formlabs. URL <https://formlabs.com/it/blog/processi-produzione-plastiche/#injection-molding> (accessed 10.30.24).

Fortibuoni, T., Amadesi, B., Vlachogianni, T., 2021. Composition and abundance of macrolitter along the Italian coastline: The first baseline assessment within the European Marine Strategy Framework Directive. *Environmental Pollution* 268, 115886. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115886>

Fossi, M., Vlachogianni, T., Anastasopoulou, A., Alomar, C., Bains, M., Caliani, I., Campani, T., Casini, S., Consoli, P.T.C., D'Alessandro, M., 2019. Toolkit for monitoring ML and its impacts on biodiversity in Med MPAs. Interreg Med Plastic Busters MPAs project (D. 3.3. 2).

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. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.08.013>

Fossi, M.C., Pedà, C., Compa, M., Tsangaris, C., Alomar, C., Claro, F., Ioakeimidis, C., Galgani, F., Hema, T., Deudero, S., Romeo, T., Battaglia, P., Andaloro, F., Caliani, I., Casini, S., Panti, C., Bains, M., 2018. Bioindicators for monitoring marine litter ingestion and its impacts on Mediterranean biodiversity. *Environmental Pollution* 237, 1023–1040. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.019>

Fossi, M.C., Romeo, T., Bains, M., Panti, C., Marsili, L., Campani, T., Canese, S., Galgani, F., Druon, J.-N., Airoldi, S., Taddei, S., Fattorini, M., Brandini, C., Lapucci, C., 2017. Plastic Debris Occurrence, Convergence Areas and Fin Whales Feeding Ground in the Mediterranean Marine Protected Area Pelagos Sanctuary: A Modeling Approach. *Front. Mar. Sci.* 4. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00167>

Fotopoulou, K., Karapanagioti, H., 2017. Degradation of Various Plastics in the Environment, in: *Handbook of Environmental Chemistry*. https://doi.org/10.1007/698_2017_11

Frère, L., Maignien, L., Chalopin, M., Huvet, A., Rinnert, E., Morrison, H., Kerninon, S., Cassone, A.-L., Lambert, C., Reveillaud, J., Paul-Pont, I., 2018. Microplastic bacterial communities in the Bay of Brest: Influence of polymer type and size. *Environmental Pollution* 242, 614–625. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.023>

Frias, J., Nash, R., 2019. Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine Pollution Bulletin* 138, 145–147. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.022>

Frias, J.P.G.L., Otero, V., Sobral, P., 2014. Evidence of microplastics in samples of zooplankton from Portuguese coastal waters. *Marine Environmental Research* 95, 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2014.01.001>

Galgani, F., Angiolillo, M., Gerigny, O., Maes, T., Tambutté, E., Harris, P., 2022. Marine Litter, Plastic, and Microplastics on the Seafloor. pp. 151–197. <https://doi.org/10.1002/9781119768432.ch6>

Galgani, F., Hanke, G., Werner, S., De Vrees, L., 2013. Marine litter within the European Marine Strategy Framework Directive. *ICES Journal of Marine Science* 70, 1055–1064. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fst122>

- Galli, M., Baini, M., Panti, C., Giani, D., Caliani, I., Campani, T., Rosso, M., Tepsich, P., Levati, V., Laface, F., Romeo, T., Scotti, G., Galgani, F., Fossi, M.C., 2023. Oceanographic and anthropogenic variables driving marine litter distribution in Mediterranean protected areas: Extensive field data supported by forecasting modelling. *Science of The Total Environment* 903, 166266. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166266>
- Galloway, T.S., Cole, M., Lewis, C., 2017. Interactions of microplastic debris throughout the marine ecosystem. *Nat Ecol Evol* 1, 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41559-017-0116>
- Gambino, I., Bagordo, F., Grassi, T., Panico, A., De Donno, A., 2022. Occurrence of Microplastics in Tap and Bottled Water: Current Knowledge. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 19, 5283. <https://doi.org/10.3390/ijerph19095283>
- Gao, R., Sun, C., 2021. A marine bacterial community capable of degrading poly(ethylene terephthalate) and polyethylene. *Journal of Hazardous Materials* 416, 125928. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125928>
- GESAMP, 2019. Guidelines for the monitoring and assessment of plastic litter and microplastics in the ocean. (Report). GESAMP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. <https://doi.org/10.25607/OBP-435>
- GESAMP [WWW Document], 2015. . GESAMP. URL <http://www.gesamp.org/publications/report-of-the-42nd-session> (accessed 11.4.24).
- Gewert, B., Plassmann, M.M., MacLeod, M., 2015. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 17, 1513–1521. <https://doi.org/10.1039/C5EM00207A>
- Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* 3, e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Giacobbe, S., 2012. Biodiversity loss in Sicilian transitional waters: the molluscs of Faro Lake.
- Giri, S., Lamichhane, G., Khadka, D., Devkota, H.P., 2024. Microplastics contamination in food products: Occurrence, analytical techniques and potential impacts on human health. *Current Research in Biotechnology* 7, 100190. <https://doi.org/10.1016/j.crbiot.2024.100190>
- Giuffrè, G., Pezzani, R., 2005. Annual nano-microphytoplankton succession in the meromictic brackish lake Faro (Messina - Sicily) in relation to physical-chemical conditions.
- Gomiero, A., Strafella, P., Øysæd, K.B., Fabi, G., 2019. First occurrence and composition assessment of microplastics in native mussels collected from coastal and offshore areas of the northern and central Adriatic Sea. *Environ Sci Pollut Res Int* 26, 24407–24416. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05693-y>
- Gonzalez-Saldias, F., Sabater, F., Gomà, J., 2024. Microplastic distribution and their abundance along rivers are determined by land uses and sediment granulometry. *Science of The Total Environment* 933, 173165. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173165>
- Gregory, M., 1996. Plastic “scrubbers” in hand cleansers: A further (and minor) source for marine pollution identified. *Marine Pollution Bulletin* 32, 867–871. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(96\)00047-1](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(96)00047-1)
- Güven, O., Gökdağ, K., Jovanović, B., Kıdeys, A.E., 2017. Microplastic litter composition of

the Turkish territorial waters of the Mediterranean Sea, and its occurrence in the gastrointestinal tract of fish. *Environmental Pollution* 223, 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.025>

Hahladakis, J., Velis, C., Weber, R., Iacovidou, E., Purnell, P., 2018. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials* 344, 179–199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>

Hanke, G., Galgani, F., Werner, S., Oosterbaan, L., Nilsson, P., Fleet, D., Kinsey, S., Thompson, R., Palatinus, A., Van Franeker, J., Vlachogianni, T., Scoullou, M., Veiga, J., Matiddi, M., Alcaro, L., Maes, T., Korpinen, S., Budziak, A., Leslie, H., Gago, J., Liebezeit, G., 2013. Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas: a guidance document within the Common Implementation Strategy for the Marine Strategy Framework Directive. (Report). Publications Office of the European Union. <https://doi.org/10.2788/99475>

Hartmann, N.B., Rist, S., Bodin, J., Jensen, L.H., Schmidt, S.N., Mayer, P., Meibom, A., Baun, A., 2017. Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota. *Integrated Environmental Assessment and Management* 13, 488–493. <https://doi.org/10.1002/ieam.1904>

HELCOM, 2015. HELCOM, Regional Action Plan for Marine Litter in the Baltic Sea.

Hermesen, E., Mintenig, S., Besseling, E., Koelmans, A., 2018. Quality Criteria for the Analysis of Microplastic in Biota Samples: A Critical Review. *Environmental Science & Technology* 52. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01611>

Hermesen, E., Pompe, R., Besseling, E., Koelmans, A.A., 2017. Detection of low numbers of microplastics in North Sea fish using strict quality assurance criteria. *Marine Pollution Bulletin* 122, 253–258. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.051>

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. *Environ. Sci. Technol.* 46, 3060–3075. <https://doi.org/10.1021/es2031505>

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. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.004>

Horiike, T., Otsuka, O., Tanaka, Y., Terahara, T., Imada, C., Yamashita, M., 2019. Diversity of salt-tolerant tellurate-reducing bacteria in a marine environment. *The Journal of General and Applied Microbiology* 65, 246–253. <https://doi.org/10.2323/jgam.2018.11.003>

Ibrahim, E., Ahmed, S., Abir, S.S.H., Taylor, K., Padilla, V., Lozano, K., 2022. Centrifugally spun alginate-poly(lactic acid) microbeads: A promising carrier for drug delivery and tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules* 220, 671–682. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.08.097>

Imasha, H.U.E., Babel, S., 2021. Microplastics Contamination in Commercial Green Mussels from Selected Wet Markets in Thailand. *Arch Environ Contam Toxicol* 81, 449–459. <https://doi.org/10.1007/s00244-021-00886-4>

- Iwata, T., 2015. Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics. *Angewandte Chemie International Edition* 54, 3210–3215. <https://doi.org/10.1002/anie.201410770>
- Jones, E.S., 2019. Plastic Debris in Deep-Sea Canyon, Estuarine, and Shoreline Sediments.
- Jovanović, B., 2017. Ingestion of microplastics by fish and its potential consequences from a physical perspective. *Integrated Environmental Assessment and Management* 13, 510–515. <https://doi.org/10.1002/ieam.1913>
- Justino, A.K.S., Ferreira, G.V.B., Fauvelle, V., Schmidt, N., Lenoble, V., Pelage, L., Martins, K., Travassos, P., Lucena-Frédou, F., 2023. From prey to predators: Evidence of microplastic trophic transfer in tuna and large pelagic species in the southwestern Tropical Atlantic. *Environmental Pollution* 327, 121532. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121532>
- Käppler, A., Fischer, D., Oberbeckmann, S., Schernewski, G., Labrenz, M., Eichhorn, K., Voit, B., 2016. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 408. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9956-3>
- Karlsson, T., Vethaak, A., Carney Almroth, B., Ariese, F., Velzen, M.J.M., Hassellöv, M., Leslie, H., 2017. Screening for microplastics in sediment, water, marine invertebrates and fish: Method development and microplastic accumulation. *Marine Pollution Bulletin* 122. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.081>
- Kelly, A., Lannuzel, D., Rodemann, T., Meiners, K.M., Auman, H., 2020. Microplastic contamination in east Antarctic sea ice. *Marine Pollution Bulletin* 154, 111130. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111130>
- Kim, S.H., Lee, J.W., Kim, J.S., Lee, W., Park, M.S., Lim, Y.W., 2022. Plastic-inhabiting fungi in marine environments and PCL degradation activity. *Antonie van Leeuwenhoek* 115, 1379–1392. <https://doi.org/10.1007/s10482-022-01782-0>
- Kirstein, I.V., Kirmizi, S., Wichels, A., Garin-Fernandez, A., Erler, R., Löder, M., Gerdts, G., 2016. Dangerous hitchhikers? Evidence for potentially pathogenic *Vibrio* spp. on microplastic particles. *Marine Environmental Research* 120, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.07.004>
- Kirstein, I.V., Wichels, A., Krohne, G., Gerdts, G., 2018. Mature biofilm communities on synthetic polymers in seawater - Specific or general? *Marine Environmental Research* 142, 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2018.09.028>
- Koelmans, 2019. A scientific perspective on microplastics in nature and society. <https://doi.org/10.26356/microplastics>
- 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. *Environ. Sci. Technol.* 50, 3315–3326. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06069>

- Kooi, M., Reisser, J., Slat, B., Ferrari, F.F., Schmid, M.S., Cunsolo, S., Brambini, R., Noble, K., Sirks, L.-A., Linders, T.E.W., Schoeneich-Argent, R.I., Koelmans, A.A., 2016. The effect of particle properties on the depth profile of buoyant plastics in the ocean. *Sci Rep* 6, 33882. <https://doi.org/10.1038/srep33882>
- Kühn, S., Bravo Rebolledo, E.L., van Franeker, J.A., 2015. Deleterious Effects of Litter on Marine Life, in: Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M. (Eds.), *Marine Anthropogenic Litter*. Springer International Publishing, Cham, pp. 75–116. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_4
- L. Giudice, P., 1907. L'acqua del lago-piccolo del Faro (Messina) in rapporto colla recente moria dei molluschi bivalvi.
- La Cono, V., La Spada, G., Arcadi, E., Placenti, F., Smedile, F., Ruggeri, G., Michaud, L., Raffa, C., De Domenico, E., Sprovieri, M., Mazzola, S., Genovese, L., Giuliano, L., Slepak, V.Z., Yakimov, M.M., 2013. Partaking of Archaea to biogeochemical cycling in oxygen-deficient zones of meromictic saline Lake Faro (Messina, Italy). *Environ Microbiol* 15, 1717–1733. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.12060>
- Laface, F., Pedà, C., Giommi, C., Scozzafava, S., Rizzo, C., Malara, D., Greco, S., Romeo, T., 2023. A glimpse into the future: A suitable methodological approach for the detection and identification of micro-bioplastics in biota. *The Science of the total environment* 899, 165613. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165613>
- Laskar, N., Kumar, U., 2019. Plastics and microplastics: A threat to environment. *Environmental Technology & Innovation* 14, 100352. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100352>
- Laycock, B., Nikolić, M., Colwell, J.M., Gauthier, E., Halley, P., Bottle, S., George, G., 2017. Lifetime prediction of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science, Topical Volume on Polymeric Biomaterials* 71, 144–189. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.02.004>
- Lee, H., Shim, W., Kwon, J.-H., 2013. Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals. *The Science of the total environment* 470–471. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.023>
- Lei, L., Liu, M., Song, Y., Lu, S., Hu, J., Cao, C., Xie, B., Shi, H., He, D., 2018a. Polystyrene (nano)microplastics cause size-dependent neurotoxicity, oxidative damage and other adverse effects in *Caenorhabditis elegans*. *Environ. Sci.: Nano* 5, 2009–2020. <https://doi.org/10.1039/C8EN00412A>
- Lei, L., Wu, S., Lu, S., Liu, M., Song, Y., Fu, Z., Shi, H., Raley-Susman, K.M., He, D., 2018b. Microplastic particles cause intestinal damage and other adverse effects in zebrafish *Danio rerio* and nematode *Caenorhabditis elegans*. *Science of The Total Environment* 619–620, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.103>
- Li, J., Green, C., Reynolds, A., Shi, H., Rotchell, J., 2018. Microplastics in mussels sampled from coastal waters and supermarkets in the United Kingdom. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 241, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.038>

- Li, J., Lusher, A.L., Rotchell, J.M., Deudero, S., Turra, A., Bråte, I.L.N., Sun, C., Shahadat Hossain, M., Li, Q., Kolandhasamy, P., Shi, H., 2019. Using mussel as a global bioindicator of coastal microplastic pollution. *Environmental Pollution* 244, 522–533. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.032>
- Li, J., Qu, X., Su, L., Zhang, W., Yang, D., Kolandhasamy, P., Li, D., Shi, H., 2016. Microplastics in mussels along the coastal waters of China. *Environmental Pollution* 214, 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.012>
- Li, J., Yang, D., Li, L., Jabeen, K., Shi, H., 2015. Microplastics in commercial bivalves from China. *Environmental Pollution* 207, 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.09.018>
- Liebezeit, G., Liebezeit, E., 2013. Non-pollen particulates in honey and sugar. *Food Additives & Contaminants: Part A* 30, 2136–2140. <https://doi.org/10.1080/19440049.2013.843025>
- Lithner, D., Larsson, Å., 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.038>
- Liu, S., Sun, R., Cai, M., Kong, Y., Gao, Y., Zhang, T., Xiao, X., Qiao, Y., Xue, J., Huang, G., 2022. Petroleum spill bioremediation by an indigenous constructed bacterial consortium in marine environments. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 241, 113769. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113769>
- Liu, X., Shi, H., Xie, B., Dionysiou, D.D., Zhao, Y., 2019. Microplastics as Both a Sink and a Source of Bisphenol A in the Marine Environment. *Environ. Sci. Technol.* 53, 10188–10196. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02834>
- Lo, H.S., Lee, Y.-K., Po, B., Wong, L.-C., Xu, X., Wong, C.-F., Wong, C.-Y., Tam, N., Cheung, S.G., 2020. Impacts of Typhoon Mangkhut in 2018 on the deposition of marine debris and microplastics on beaches in Hong Kong. *Science of The Total Environment* 716, 137172. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137172>
- Lobelle, D., Cunliffe, M., 2011. Early microbial biofilm formation on marine plastic debris. *Marine Pollution Bulletin* 62, 197–200. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.10.013>
- Lots, F.A.E., Behrens, P., Vijver, M.G., Horton, A.A., Bosker, T., 2017. A large-scale investigation of microplastic contamination: Abundance and characteristics of microplastics in European beach sediment. *Marine Pollution Bulletin* 123, 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.08.057>
- Lott, C., Eich, A., Makarow, D., Unger, B., Eekert, M., Schuman, E., Reinach, M., Lasut, M., Weber, M., 2021. Half-Life of Biodegradable Plastics in the Marine Environment Depends on Material, Habitat, and Climate Zone.
- Lusher, A., 2015. Microplastics in the Marine Environment: Distribution, Interactions and Effects, in: Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M. (Eds.), *Marine Anthropogenic Litter*. Springer International Publishing, Cham, pp. 245–307. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_10

- Manganaro, A., Giuseppa, P., Sanfilippo, M., 2011. Temporal evolution of the area of Capo Peloro (Sicily, Italy) from pristine site into urbanized area. *Transitional Waters Bulletin* 5, 23–31. <https://doi.org/10.1285/i1825229Xv5n1p23>
- Manganaro, A., Pulicanò, G., Reale, A., Sanfilippo, M., Sarà, G., 2009. Filtration pressure by bivalves affects the trophic conditions in Mediterranean shallow ecosystems. *Chemistry and Ecology* 25, 467–478. <https://doi.org/10.1080/02757540903325120>
- Marrone, A., La Russa, M.F., Randazzo, L., La Russa, D., Cellini, E., Pellegrino, D., 2021. Microplastics in the Center of Mediterranean: Comparison of the Two Calabrian Coasts and Distribution from Coastal Areas to the Open Sea. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 18, 10712. <https://doi.org/10.3390/ijerph182010712>
- Martellini, T., Guerranti, C., Scopetani, C., Ugolini, A., Chelazzi, D., Cincinelli, A., 2018. A snapshot of microplastics in the coastal areas of the Mediterranean Sea. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 109. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.09.028>
- Martínez-Gómez, C., León, V.M., Calles, S., Gomáriz-Olcina, M., Vethaak, A.D., 2017. The adverse effects of virgin microplastics on the fertilization and larval development of sea urchins. *Marine Environmental Research* 130, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2017.06.016>
- Mathalon, A., Hill, P., 2014. Microplastic fibers in the intertidal ecosystem surrounding Halifax Harbor, Nova Scotia. *Marine Pollution Bulletin* 81, 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.02.018>
- 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. *Environ. Sci. Technol.* 35, 318–324. <https://doi.org/10.1021/es0010498>
- Mattsson, K., Johnson, E.V., Malmendal, A., Linse, S., Hansson, L.-A., Cedervall, T., 2017. Brain damage and behavioural disorders in fish induced by plastic nanoparticles delivered through the food chain. *Sci Rep* 7, 11452. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10813-0>
- McCormick, A., Hoellein, T.J., Mason, S.A., Schluep, J., Kelly, J.J., 2014. Microplastic is an Abundant and Distinct Microbial Habitat in an Urban River. *Environ. Sci. Technol.* 48, 11863–11871. <https://doi.org/10.1021/es503610r>
- Melli, V., Angiolillo, M., Ronchi, F., Canese, S., Giovanardi, O., Querin, S., Fortibuoni, T., 2017. The first assessment of marine debris in a Site of Community Importance in the north-western Adriatic Sea (Mediterranean Sea). *Marine Pollution Bulletin* 114, 821–830. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.11.012>
- Mendes, A., Golden, N., Bermejo, R., Morrison, L., 2021. Distribution and abundance of microplastics in coastal sediments depends on grain size and distance from sources. *Marine Pollution Bulletin* 172, 112802. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112802>
- Mercogliano, R., Avio, C.G., Regoli, F., Anastasio, A., Colavita, G., Santonicola, S., 2020. Occurrence of Microplastics in Commercial Seafood under the Perspective of the Human Food Chain. A Review. *J Agric Food Chem* 68, 5296–5301. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c01209>

- Miao, L., Wang, P., Yao, Y., Liu, Z., Liu, S., Li, T., 2018. Distinct community structure and microbial functions of biofilms colonizing microplastics. *Science of The Total Environment* 650. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.378>
- Michaud, L., Pulicanò, G., Lo Giudice, A., Raffa, C., Guerrini, F., Pistocchi, R., Vanucci, S., 2011. Diel and tidal influence on planktonic microbial communities in a coastal brackish lake (Lake Ganzirri, Italy). *DEU*.
- Mostafa, M., Mahmoud, A., Hassan, D., Peters, R., 2023. The Presence of Waste Plastics and Microplastics in Lakes and Rivers, and their Impact on the Marine Environment.
- Murphy, F., Russell, M., Ewins, C., Quinn, B., 2017. The uptake of macroplastic & microplastic by demersal & pelagic fish in the Northeast Atlantic around Scotland. *Marine Pollution Bulletin* 122. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.073>
- Murphy, L., Germaine, K., Dowling, D., Kakouli-Duarte, T., Cleary, J., 2020. Association of Potential Human Pathogens with Microplastics in Freshwater Systems. pp. 112–120. https://doi.org/10.1007/978-3-030-45909-3_19
- Navarro, A., Luzardo, O.P., Gómez, M., Acosta-Dacal, A., Martínez, I., Felipe de la Rosa, J., Macías-Montes, A., Suárez-Pérez, A., Herrera, A., 2023. Microplastics ingestion and chemical pollutants in seabirds of Gran Canaria (Canary Islands, Spain). *Marine Pollution Bulletin* 186, 114434. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114434>
- Nelms, S.E., Galloway, T.S., Godley, B.J., Jarvis, D.S., Lindeque, P.K., 2018. Investigating microplastic trophic transfer in marine top predators. *Environmental Pollution* 238, 999–1007. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.016>
- Neves, D., Sobral, P., Ferreira, J.L., Pereira, T., 2015. Ingestion of microplastics by commercial fish off the Portuguese coast. *Marine Pollution Bulletin* 101, 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.008>
- Niaounakis, M., 2019. Recycling of biopolymers – The patent perspective. *European Polymer Journal* 114, 464–475. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.02.027>
- Nitsch, C.K., Walters, L.J., Sacks, J.S., Sacks, P.E., Chambers, L.G., 2021. Biodegradable Material for Oyster Reef Restoration: First-Year Performance and Biogeochemical Considerations in a Coastal Lagoon. *Sustainability* 13, 7415. <https://doi.org/10.3390/su13137415>
- NOAA, 2019. NOAA's National Ocean Service [WWW Document]. URL <https://oceanservice.noaa.gov/hazards/marinedebris/plastics-in-the-ocean.html> (accessed 10.16.24).
- Novamont.com, 2024. Tecnologie di trasformazione [WWW Document]. URL <https://www.novamont.com/mater-bi-tecnologie-di-trasformazione> (accessed 10.30.24).
- Oberbeckmann, S., Loeder, M.G.J., Gerdts, G., Osborn, A.M., 2014. Spatial and seasonal variation in diversity and structure of microbial biofilms on marine plastics in Northern European waters. *FEMS Microbiology Ecology* 90, 478–492. <https://doi.org/10.1111/1574-6941.12409>

OSPAR 2015 [WWW Document], n.d. URL <https://www.ices.dk/sites/pub/Pages/default.aspx> (accessed 9.24.24).

OSPAR 2016 - 2017, 2017.

OSPAR, Convention, 2014.

Palatinus, A., Kovač Viršek, M., Robič, U., Grego, M., Bajt, O., Šiljić, J., Suaria, G., Liubartseva, S., Coppini, G., Peterlin, M., 2019. Marine litter in the Croatian part of the middle Adriatic Sea: Simultaneous assessment of floating and seabed macro and micro litter abundance and composition. *Marine Pollution Bulletin* 139, 427–439. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.12.038>

Panebianco, A., Nalbone, L., Giarratana, F., Ziino, G., 2019. First discoveries of microplastics in terrestrial snails. *Food Control* 106, 106722. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106722>

Pasquini, G., Ronchi, F., Strafella, P., Scarcella, G., Fortibuoni, T., 2016. Seabed litter composition, distribution and sources in the Northern and Central Adriatic Sea (Mediterranean). *Waste Management* 58, 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.038>

Pathak, S., Sneha, C., Mathew, B., 2014. Bioplastics: Its Timeline Based Scenario & Challenges. *Journal of Polymer and biopolymer Chemistry*, 2, 84–90.

Pauli, N.-C., Petermann, J.S., Lott, C., Weber, M., 2017. Macrofouling communities and the degradation of plastic bags in the sea: an in situ experiment. *Royal Society Open Science* 4, 170549. <https://doi.org/10.1098/rsos.170549>

Pavia, F.C., Brucato, V., Mistretta, M.C., Botta, L., La Mantia, F.P., 2023. A Biodegradable, Bio-Based Polymer for the Production of Tools for Aquaculture: Processing, Properties and Biodegradation in Sea Water. *Polymers* 15, 927. <https://doi.org/10.3390/polym15040927>

Pedà, C., Battaglia, P., D'Alessandro, M., Laface, F., Malara, D., Consoli, P., Vicchio, T.M., Longo, F., Andaloro, F., Baini, M., Galli, M., Bottari, T., Fossi, M.C., Greco, S., Romeo, T., 2020. Coupling Gastro-Intestinal Tract Analysis With an Airborne Contamination Control Method to Estimate Litter Ingestion in Demersal Elasmobranchs. *Front. Environ. Sci.* 8, 119. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00119>

Pedà, C., Giommi, C., Arcadi, E., Scozzafava, S., Laface, F., Greco, S., Romeo, T., 2023. Relazione finale Monitoraggio e valutazione di materiali biodegradabili innovativi per l'impiego sostenibile in mitilicoltura.

Pedà, C., Longo, F., Berti, C., Laface, F., De Domenico, F., Consoli, P., Battaglia, P., Greco, S., Romeo, T., 2022. The waste collector: information from a pilot study on the interaction between the common octopus (*Octopus vulgaris*, Cuvier, 1797) and marine litter in bottom traps fishing and first evidence of plastic ingestion. *Marine Pollution Bulletin* 174, 113185. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113185>

Petrocelli, A., Portacci, G., Gasperis, E.D., Cecere, E., 2021. Preliminary results of plastic substitution in mussel farming with natural vegetal fibers, in: 2021 International Workshop on Metrology for the Sea; Learning to Measure Sea Health Parameters (MetroSea). Presented at the 2021 International Workshop on Metrology for the Sea; Learning to Measure Sea Health Parameters (MetroSea), pp. 366–370. <https://doi.org/10.1109/MetroSea52177.2021.9611562>

- Pietrelli, L., 2022. Polypropylene Recovery and Recycling from Mussel Nets. *Polymers* 14, 3469. <https://doi.org/10.3390/polym14173469>
- Pirc, U., Vidmar, M., Mozer, A., Kržan, A., 2016. Emissions of microplastic fibers from microfiber fleece during domestic washing. *Environmental Science and Pollution Research* 23. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7703-0>
- Pires, J., Souza, V., Fuciños, P., Pastrana, L., Fernando, A., 2022. Methodologies to Assess the Biodegradability of Bio-Based Polymers—Current Knowledge and Existing Gaps. *Polymers* 14, 1359. <https://doi.org/10.3390/polym14071359>
- Plastics Europe, 2023. Plastics Europe [WWW Document]. URL <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023/> (accessed 11.4.24).
- Prata, J.C., Da Costa, J.P., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T., 2019. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 110, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.029>
- Prioli, G., 2008. La molluschicoltura in Italia.
- Provenza, F., Pastorino, P., Anselmi, S., Persiano, M.L., Scirocco, T., De Rinaldis, G., Fossi, M.C., Panti, C., Renzi, M., Specchiulli, A., 2023. Chemical pollution and ecotoxicological effects of high-density polyethylene microplastics in *Mytilus galloprovincialis* from two Italian lagoon ecosystems. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 98, 104075. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2023.104075>
- Qu, X., Su, L., Li, H., Liang, M., Shi, H., 2018. Assessing the relationship between the abundance and properties of microplastics in water and in mussels. *Science of The Total Environment* 621, 679–686. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.284>
- Raddadi, N., Fava, F., 2019. Biodegradation of oil-based plastics in the environment: Existing knowledge and needs of research and innovation. *Science of The Total Environment* 679, 148–158. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.419>
- Raffa, C., Rizzo, C., Strous, M., Domenico, E.D., Sanfilippo, M., Michaud, L., Giudice, A.L., 2019. Prokaryotic Dynamics in the Meromictic Coastal Lake Faro (Sicily, Italy). *Diversity* 11, 37. <https://doi.org/10.3390/d11030037>
- Rainieri, S., Barranco, A., 2019. Microplastics, a food safety issue? *Trends in Food Science & Technology, Keeping Food Safety on the Agenda for 15 years – The SAFE consortium* 84, 55–57. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.12.009>
- Remy, F., Collard, F., Gilbert, B., Compère, P., Eppe, G., Lepoint, G., 2015. When Microplastic Is Not Plastic: The Ingestion of Artificial Cellulose Fibers by Macrofauna Living in Seagrass Macrophytodetritus. *Journal of Environmental Science and Technology*.
- Rillig, M., Ziersch, L., Hempel, S., 2017. Microplastic transport in soil by earthworms. *Scientific Reports* 7. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01594-7>
- Rillig, M.C., 2012. Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil? *Environ. Sci. Technol.* 46, 6453–6454. <https://doi.org/10.1021/es302011r>
- Rjeb, A., Tajounte, L., El Idrissi, M.C., Letarte, S., Adnot, A., Roy, D., Claire, Y., Périchaud, A., Kaloustian, J., 2000. IR spectroscopy study of polypropylene natural aging. *J. Appl. Polym.*

Sci. 77, 1742–1748. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000822\)77:8<1742::AID-APP11>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000822)77:8<1742::AID-APP11>3.0.CO;2-T)

Rocha-Santos, T., Duarte, A.C., 2015. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 65, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.10.011>

Rochman, C., 2015. The Complex Mixture, Fate and Toxicity of Chemicals Associated with Plastic Debris in the Marine Environment. *Marine Anthropogenic Litter* 117–140. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_5

Rochman, C.M., Hoh, E., Kurobe, T., Teh, S.J., 2013. Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. *Sci Rep* 3, 3263. <https://doi.org/10.1038/srep03263>

Rochman, C.M., Kurobe, T., Flores, I., Teh, S.J., 2014. Early warning signs of endocrine disruption in adult fish from the ingestion of polyethylene with and without sorbed chemical pollutants from the marine environment. *Science of The Total Environment* 493, 656–661. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.051>

Rodrigues, S.M., Almeida, C.M.R., Ramos, S., 2020. Microplastics contamination along the coastal waters of NW Portugal. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 2, 100056. <https://doi.org/10.1016/j.csee.2020.100056>

Romeo, T., Pedà, C., Fossi, M., Andaloro, F., Battaglia, P., 2016. First record of plastic debris in the stomach of Mediterranean lanternfishes. *Acta Adriatica* 57, 113–122.

Romeo, T., Pietro, B., Pedà, C., Consoli, P., Andaloro, F., Fossi, M.C., 2015. First evidence of presence of plastic debris in stomach of large pelagic fish in the Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin* 95, 358–361. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.04.048>

Routti, H., Harju, M., Lühmann, K., Aars, J., Ask, A., Goksøyr, A., Kovacs, K.M., Lydersen, C., 2021. Concentrations and endocrine disruptive potential of phthalates in marine mammals from the Norwegian Arctic. *Environment International* 152, 106458. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106458>

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

Ryan, P.G., 2015. A Brief History of Marine Litter Research, in: Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M. (Eds.), *Marine Anthropogenic Litter*. Springer International Publishing, Cham, pp. 1–25. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_1

Sacca', A., Bruni, V., Guglielmo, L., Faraone, P., 2002. Time–Space Distribution of Bacterivorous Protozoa and of their Preys in the Brackish Meromictic Lake of Faro, Messina (Italy).

Saccà, A., Guglielmo, L., Bruni, V., 2008. Vertical and temporal microbial community patterns in a meromictic coastal lake influenced by the Straits of Messina upwelling system. *Hydrobiologia* 600, 89–104. <https://doi.org/10.1007/s10750-007-9179-x>

Sacca', A., Guglielmo, L., Bruni, V., 2003. Time-Space Distribution of Flagellated and Ciliated Protozoa in the Brackish Meromictic Lake of Faro, Messina (Italy).

- Salta, M., Wharton, J.A., Blache, Y., Stokes, K.R., Briand, J.-F., 2013. Marine biofilms on artificial surfaces: structure and dynamics. *Environ Microbiol* 15, 2879–2893. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.12186>
- Schirinzi, G.F., Pedà, C., Battaglia, P., Laface, F., Galli, M., Bains, M., Consoli, P., Scotti, G., Esposito, V., Faggio, C., Farré, M., Barceló, D., Fossi, M.C., Andaloro, F., Romeo, T., 2020. A new digestion approach for the extraction of microplastics from gastrointestinal tracts (GITs) of the common dolphinfish (*Coryphaena hippurus*) from the western Mediterranean Sea. *Journal of Hazardous Materials* 397, 122794. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122794>
- Schmidt, N., Thibault, D., Galgani, F., Paluselli, A., Sempéré, R., 2018. Occurrence of microplastics in surface waters of the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea). *Progress in Oceanography*, Special issue of MERMEX project: Recent advances in the oceanography of the Mediterranean Sea 163, 214–220. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.11.010>
- Schnurr, R., Alboiu, V., Chaudhary, M., Corbett, R., Quanz, M., Sankar, K., Srain, H., Thavarajah, V., Xanthos, D., Walker, T., 2018. Reducing marine pollution from single-use plastics (SUPs): A review. *Marine Pollution Bulletin* 137, 157–171. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.001>
- Schymanski, D., Goldbeck, C., Humpf, H.-U., Fürst, P., 2018. Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic particles from different packaging into mineral water. *Water Research* 129, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.011>
- Scott, G. (Ed.), 2002. *Degradable Polymers*. Springer Netherlands, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-1217-0>
- Scott, J.W., Turner, A., Prada, A.F., Zhao, L., 2022. Heterogeneous weathering of polypropylene in the marine environment. *Science of The Total Environment* 812, 152308. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152308>
- Senes, G.P., Barboza, L.G.A., Nunes, L.M., Otero, X.L., 2023. Microplastics in feces and pellets from yellow-legged gull (*Larus michahellis*) in the Atlantic Islands National Park of Galicia (NW Spain). *Marine Pollution Bulletin* 195, 115531. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115531>
- Sharma, S., Chatterjee, S., 2017. Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: a short review. *Environ Sci Pollut Res* 24, 21530–21547. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9910-8>
- Sharma, S., Sharma, V., Chatterjee, S., 2021. Microplastics in the Mediterranean Sea: Sources, Pollution Intensity, Sea Health, and Regulatory Policies. *Frontiers in Marine Science* 08, 634934. <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.634934>
- Shimao, M., 2001. Biodegradation of Plastics. *Current opinion in biotechnology* 12, 242–7. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(00\)00206-8](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(00)00206-8)
- Smith, L., Jennings, J., 2000. Induced defensive responses by the bivalve *Mytilus edulis* to predators with different attack modes. *Marine Biology* 136, 461–469. <https://doi.org/10.1007/s002270050705>
- Somma, R., Giuffrè, E., Amonullozoda, S., Spoto, S.E., Giacobbe, A., Giacobbe, S., 2024. Geological and Ecological Insights on the Lake Faro Global Geosite Within the Messina Strait

- Framework (Italy). *Geosciences* 14, 319. <https://doi.org/10.3390/geosciences14120319>
- Sorokin, Ju.I., Donato, N., 1975. On the carbon and sulphur metabolism in the meromictic Lake Faro (Sicily). *Hydrobiologia* 47, 241–252. <https://doi.org/10.1007/BF00039057>
- Spinelli, A., Capillo, G., Faggio, C., Vitale, D., Spanò, N., 2020. Returning of *Hippocampus hippocampus* (Linnaeus, 1758) (Syngnathidae) in the Faro Lake - oriented Natural Reserve of Capo Peloro, Italy. *Nat Prod Res* 34, 595–598. <https://doi.org/10.1080/14786419.2018.1490909>
- Stamper, M., Spicer, C., Neiffer, D., Mathews, K., Fleming, G., 2009. Morbidity in a Juvenile Green Sea Turtle (*Chelonia mydas*) Due to Ocean-Borne Plastic. *Journal of zoo and wildlife medicine : official publication of the American Association of Zoo Veterinarians* 40, 196–8. <https://doi.org/10.1638/2007-0101.1>
- Stock, F., Kochleus, C., Bansch-Baltruschat, B., Brennholt, N., Reifferscheid, G., 2019. Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 113, 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.01.014>
- Strafella, P., Fabi, G., Despalatovic, M., Cvitković, I., Fortibuoni, T., Gomiero, A., Guicciardi, S., Marceta, B., Raicevich, S., Tasseti, A.N., Spagnolo, A., Scarcella, G., 2019. Assessment of seabed litter in the Northern and Central Adriatic Sea (Mediterranean) over six years. *Marine Pollution Bulletin* 141, 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.12.054>
- Strafella, P., López Correa, M., Pyko, I., Teichert, S., Gomiero, A., 2020. Distribution of Microplastics in the Marine Environment, in: Rocha-Santos, T., Costa, M., Mouneyrac, C. (Eds.), *Handbook of Microplastics in the Environment*. Springer International Publishing, Cham, pp. 1–35. https://doi.org/10.1007/978-3-030-10618-8_43-1
- Suaria, G., Avio, C.G., Mineo, A., Lattin, G.L., Magaldi, M.G., Belmonte, G., Moore, C.J., Regoli, F., Aliani, S., 2016. The Mediterranean Plastic Soup: synthetic polymers in Mediterranean surface waters. *Sci Rep* 6, 37551. <https://doi.org/10.1038/srep37551>
- Suaria, G., Perold, V., Lee, J., Le Bouard, F., Aliani, S., Ryan, P., 2020. Floating macro-and microplastics around the Southern Ocean: Results from the Antarctic Circumnavigation Expedition. *Environment International* 136. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105494>
- Sulaiman, B., Woodward, J.C., Shiels, H.A., 2023. Riverine microplastics and their interaction with freshwater fish. *Water Biology and Security* 2, 100192. <https://doi.org/10.1016/j.watbs.2023.100192>
- Tanaka, K., Takada, H., Yamashita, R., Mizukawa, K., Fukuwaka, M., Watanuki, Y., 2013. Accumulation of plastic-derived chemicals in tissues of seabirds ingesting marine plastics. *Marine Pollution Bulletin* 69, 219–222. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.12.010>
- Tavelli, R., Callens, M., Grootaert, C., Abdallah, M.F., Rajkovic, A., 2022. Foodborne pathogens in the plastisphere: Can microplastics in the food chain threaten microbial food safety? *Trends in Food Science & Technology* 129, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.08.021>
- Thompson, R., Olsen, Y., Mitchell, R., Davis, A., Rowland, S., John, A., Mcgonigle, D.F., Russell, A., 2004. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science (New York, N.Y.)* 304, 838. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>

- Thompson, R.C., 2015. Microplastics in the Marine Environment: Sources, Consequences and Solutions, in: Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M. (Eds.), *Marine Anthropogenic Litter*. Springer International Publishing, Cham, pp. 185–200. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_7
- Torre, M., Digka, N., Anastasopoulou, A., Tsangaris, C., Mytilineou, C., 2016. Anthropogenic microfibres pollution in marine biota. A new and simple methodology to minimize airborne contamination. *Marine Pollution Bulletin* 113, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.07.050>
- Tosin, M., Pischedda, A., Degli-Innocenti, F., 2019. Biodegradation kinetics in soil of a multi-constituent biodegradable plastic. *Polymer Degradation and Stability* 166, 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.034>
- Tsangaris, C., Panti, C., Compa, M., Pedà, C., Digka, N., Bains, M., D'Alessandro, M., Alomar, C., Patsiou, D., Giani, D., Romeo, T., Deudero, S., Fossi, M.C., 2021. Interlaboratory comparison of microplastic extraction methods from marine biota tissues: A harmonization exercise of the Plastic Busters MPAs project. *Marine Pollution Bulletin* 164, 111992. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.111992>
- Tu, C., Zhou, Q., Zhang, C., Liu, Y., Luo, Y., 2020. Biofilms of Microplastics. https://doi.org/10.1007/698_2020_461
- Tursi, A., Corbelli, V., Cipriano, G., Capasso, G., Velardo, R., Chimienti, G., 2018. Mega-litter and remediation: the case of Mar Piccolo of Taranto (Ionian Sea). *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali* 29. <https://doi.org/10.1007/s12210-018-0738-z>
- UNEP, 2021. From Pollution to Solution: A Global Assessment of Marine Litter and Plastic Pollution. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.33577.31845>
- UNEP, 2018. Marine litter | UNEP - UN Environment Programme [WWW Document]. URL <https://www.unep.org/topics/ocean-seas-and-coasts/regional-seas-programme/marine-litter> (accessed 10.16.24).
- UNEP, 2011. UNEP [WWW Document]. URL <https://www.unep.org/resources/annual-report/unep-2011-annual-report> (accessed 10.18.24).
- UNEP & NOAA, 2015. The Honolulu Strategy: a global framework for prevention and management of marine debris.
- UNEP/MAP, 2015. *marine_litter_assessment_in_the_mediterranean*, in: *Marine_litter_assessment_in_the_mediterranean*.
- Urbanek, A., Rymowicz, W., Mironczuk, A., 2018. Degradation of plastics and plastic-degrading bacteria in cold marine habitats. *Applied Microbiology and Biotechnology* 102. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9195-y>
- Valls, M., Quetglas, A., Ordines, F., Moranta, J., 2011. Feeding ecology of demersal elasmobranchs from the shelf and slope off the Balearic Sea (western Mediterranean). *Scientia Marina* 75, 633–639. <https://doi.org/10.3989/scimar.2011.75n4633>

- Van Cauwenberghe, L., Claessens, M., Vandegehuchte, M.B., Janssen, C.R., 2015. Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats. *Environmental Pollution* 199, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.008>
- Van Cauwenberghe, L., Janssen, C.R., 2014. Microplastics in bivalves cultured for human consumption. *Environmental Pollution* 193, 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.010>
- Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., Janssen, C., 2013. Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 182. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.013>
- van der Hal, N., Ariel, A., Angel, D.L., 2017. Exceptionally high abundances of microplastics in the oligotrophic Israeli Mediterranean coastal waters. *Marine Pollution Bulletin* 116, 151–155. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.12.052>
- Van der Meulen, 2014. Socioeconomic impact of microplastics in the 2 Seas and France Manche Region: an initial risk assessment.
- Vandermeersch, G., Van Cauwenberghe, L., Janssen, C.R., Marques, A., Granby, K., Fait, G., Kotterman, M.J.J., Diogène, J., Bekaert, K., Robbens, J., Devriese, L., 2015. A critical view on microplastic quantification in aquatic organisms. *Environmental Research* 143, 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.07.016>
- Vanucci, S., Bruni, V., Pulicanò, G., 2005. Spatial and temporal distribution of virioplankton and bacterioplankton in a Brackish Environment (Lake of Ganzirri, Italy). *Hydrobiologia* 539, 83–92. <https://doi.org/10.1007/s10750-004-3368-7>
- Vert, M., Doi, Y., Hellwich, K.-H., Hess, M., Hodge, P., Kubisa, P., Rinaudo, M., Schué, F., 2012. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure and Applied Chemistry* 84, 377–410. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-12-04>
- Vidal-Verdú, À., Latorre-Pérez, A., Molina-Menor, E., Baixeras, J., Peretó, J., Porcar, M., 2022. Living in a bottle: Bacteria from sediment-associated Mediterranean waste and potential growth on polyethylene terephthalate. *MicrobiologyOpen* 11, e1259. <https://doi.org/10.1002/mbo3.1259>
- Viršek, M.K., Lovšin, M.N., Koren, Š., Kržan, A., Peterlin, M., 2017. Microplastics as a vector for the transport of the bacterial fish pathogen species *Aeromonas salmonicida*. *Marine Pollution Bulletin* 125, 301–309. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.08.024>
- Vlachogianni, T., Fortibuoni, T., Ronchi, F., Zeri, C., Mazziotti, C., Tutman, P., Varezić, D.B., Palatinus, A., Trdan, Š., Peterlin, M., Mandić, M., Markovic, O., Prvan, M., Kaberi, H., Prevenios, M., Kolutari, J., Kroqi, G., Fusco, M., Kalampokis, E., Scoullou, M., 2018. Marine litter on the beaches of the Adriatic and Ionian Seas: An assessment of their abundance, composition and sources. *Marine Pollution Bulletin* 131, 745–756. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.006>
- Vlachogianni, T., Zeri, C., Ronchi, F., Fortibuoni, T., Anastasopoulou, A. (Katerina), 2017. Marine Litter Assessment in the Adriatic and Ionian Seas.

- Volova, T., Boyandin, A., Vasiliev, A., Karpov, V., Prudnikova, S., Mishukova, O., Boyarskikh, U.A., Filipenko, M., Rudnev, V., Xuân, B., Dũng, V., Gitelson, I., 2010. Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria. *Polymer Degradation and Stability* 95, 2350–2359. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.08.023>
- Volova, T., Gladyshev, M.I., Trusova, M., Zhila, N., 2007. Degradation of polyhydroxyalkanoates in eutrophic reservoir. *Polymer Degradation and Stability - POLYM DEGRAD STABIL* 92, 580–586. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.011>
- Wang, L.-C., Lin, J.C.-T., Dong, C.-D., Chen, C.-W., Liu, T.-K., 2021. The sorption of persistent organic pollutants in microplastics from the coastal environment. *Journal of Hazardous Materials* 420, 126658. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126658>
- Weinstein, J.E., Dekle, J.L., Leads, R.R., Hunter, R.A., 2020. Degradation of bio-based and biodegradable plastics in a salt marsh habitat: Another potential source of microplastics in coastal waters. *Marine Pollution Bulletin* 160, 111518. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111518>
- Welden, N.A.C., Cowie, P.R., 2016. Long-term microplastic retention causes reduced body condition in the langoustine, *Nephrops norvegicus*. *Environmental Pollution* 218, 895–900. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.020>
- Wesch, C., Bredimus, K., Paulus, M., Klein, R., 2016. Towards the suitable monitoring of ingestion of microplastics by marine biota: A review. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 218. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.076>
- Wu, P., Cai, Z., Jin, H., Tang, Y., 2019. Adsorption mechanisms of five bisphenol analogues on PVC microplastics. *Science of The Total Environment* 650, 671–678. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.049>
- Xu, S., Ma, J., Ji, R., Pan, K., Miao, A.-J., 2020. Microplastics in aquatic environments: Occurrence, accumulation, and biological effects. *Science of The Total Environment* 703, 134699. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134699>
- Yang, D., Shi, H., Li, L., Li, J., Jabeen, K., Kolandhasamy, P., 2015. Microplastic Pollution in Table Salts from China. *Environ. Sci. Technol.* 49, 13622–13627. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03163>
- Yokota, K., Waterfield, H., Hastings, C., Davidson, E., Kwietniewski, E., Wells, B., 2017. Finding the missing piece of the aquatic plastic pollution puzzle: Interaction between primary producers and microplastics. *Limnology and Oceanography Letters* 2, 91–104. <https://doi.org/10.1002/lol2.10040>
- Zettler, E.R., Mincer, T.J., Amaral-Zettler, L.A., 2013. Life in the “Plastisphere”: Microbial Communities on Plastic Marine Debris. *Environ. Sci. Technol.* 47, 7137–7146. <https://doi.org/10.1021/es401288x>
- Zhang, C., Wang, J., Zhou, A., Ye, Q., Feng, Y., Wang, Z., Wang, S., Xu, G., Zou, J., 2021. Species-specific effect of microplastics on fish embryos and observation of toxicity kinetics in larvae. *Journal of Hazardous Materials* 403, 123948. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123948>

Zhang, H., 2017. Transport of microplastics in coastal seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 199, 74–86. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2017.09.032>

Zhang, Y., Lu, J., Wu, J., Wang, J., Luo, Y., 2020. Potential risks of microplastics combined with superbugs: Enrichment of antibiotic resistant bacteria on the surface of microplastics in mariculture system. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 187, 109852. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109852>



UNIONE EUROPEA
Fondo Sociale Europeo



*Ministero dell'Università
e della Ricerca*



PON
RICERCA
E INNOVAZIONE
2014 - 2020

REACT EU



Università
degli Studi di
Messina

La presente tesi è stata prodotta durante la frequenza del corso di dottorato di Ricerca in Biologia Applicata e Medicina Sperimentale dell'Università di Messina - XXXVII ciclo - A.A. 2021/2022, con il supporto di una borsa di studio a valere sul PON “Ricerca e Innovazione” 2014-2020 - Azione IV.4 “Dottorati e contratti di ricerca su tematiche dell'innovazione” e Azione IV.5 “Dottorati su tematiche Green ai sensi del D. M. n.1061 del 10. 08.2021