

Progetto - Projet
SPlasH! - Stop alle Plastiche in H2O!



PRODOTTO T1.3.4: RAPPORTO DELL'ASSORBIMENTO DEI
METALLI PESANTI DA PARTE DELLE PLASTICHE E IL LORO
IMPATTO BIOLOGICO

LIVRABLE T1.3.4: RAPPORT D'ABSORPTION DES MÉTAUX LOURDS
PAR LES PLASTIQUES ET LEUR IMPACT BIOLOGIQUE

Partner responsabile - Partenaires responsable : Université de Toulon

Partner contributori - Partenaires contributeurs : Università di Genova,
European Research Institute

Descrizione del Prodotto: I risultati dell'analisi dei metalli presenti sulla superficie delle microplastiche campionate nello strato superficiale della colonna d'acqua grazie al retino manta ed il loro effetto sugli organismi marini sono riportati in questo prodotto.

Description du livrable : Les résultats de l'analyse des métaux présents à la surface des microplastiques prélevés dans la couche superficielle de la colonne d'eau grâce au réseau manta et leur effet sur les organismes marins sont rapportés dans ce produit.

INDICE - INDEX

1. Introduzione - Introduction	1
2. Contaminazione metallica - Contaminants métalliques	3
Bibliografia - <i>Bibliographie</i>	7

1. Introduzione - Introduction

Nell'ambito del progetto SPLasH!, oltre al campionamento delle microplastiche nell'acqua e di altre matrici, è stato anche realizzato uno studio sulla presenza di inquinanti sulla loro superficie. In particolare, sono stati considerati i metalli e nel dettaglio Fe, Cu, Pb, V, Cd, e As, metalli tra i più studiati a livello scientifico e normati dalle leggi internazionali a causa dei loro effetti sull'ambiente e sugli organismi, tra i quali anche l'uomo. Oltre alla loro presenza, è stata anche quantificata la loro concentrazione sulla superficie dei frammenti plastici campionati nello strato superficiale della colonna d'acqua. La presenza di inquinanti sulla superficie delle microplastiche costituisce un serio problema a livello ambientale, in quanto grazie al trasporto delle particelle dovuto alle correnti marine, gli inquinanti presenti su di esse possono essere trasportati al di fuori dell'area di origine e andare quindi ad impattare su ambienti anche lontani. La loro pericolosità si ripercuote anche sulla catena trofica, in quanto le microplastiche possono essere ingerite dagli organismi marini e di conseguenza gli inquinanti presenti su di esse possono essere assorbiti dagli organismi e a lungo termine produrre problemi fisiologici. L'indagine svolta nell'ambito del progetto ha una notevole importanza a livello ambientale, dato che nei porti commerciali, come quelli coinvolti dai campionamenti (Genova, Tolone e Olbia), si svolgono diverse attività che possono dare luce alla produzione e sversamento in mare di metalli.

Dans le cadre du projet SPLasH !, outre le prélèvement de microplastiques dans l'eau et d'autres matrices, une étude a également été menée sur la présence de polluants à leur surface. En particulier, les métaux ont été examinés et en détail Fe, Cu, Pb, V, Cd et As, métaux parmi les plus étudiés au niveau scientifique et réglementés par les lois internationales en raison de leurs effets sur l'environnement et les organismes, y compris qui aussi l'homme. Outre leur présence, leur concentration à la surface des fragments plastiques prélevés dans la couche superficielle de la colonne d'eau a également été quantifiée. La présence de polluants à la surface des microplastiques constitue un problème environnemental sérieux, car grâce au transport de particules dû aux courants marins, les polluants présents sur eux peuvent être transportés hors de la zone d'origine et donc aller à l'impact même sur des environnements éloignés. Leur

danger affecte également la chaîne alimentaire, car les microplastiques peuvent être ingérés par les organismes marins et par conséquent les polluants présents sur eux peuvent être absorbés par les organismes et à long terme engendrer des problèmes physiologiques. L'étude réalisé dans le cadre du projet est d'une importance environnementale considérable, étant donné que dans les ports de commerce, tels que ceux impliqués dans l'échantillonnage (Gênes, Toulon et Olbia), diverses activités sont menées qui peuvent éclairer la production et les déversements en mer des métaux.

2. Contaminazione metallica - Contaminants métalliques

Il biofilm aderito alle Mps campionate è stato estratto e i contaminanti metallici analizzati. Le concentrazioni trovate sono per tutti i siti combinate in media $3.91 \pm 3.90 \text{ mg g}^{-1}$ per Piombo (Pb) (tra 1.34 e 11.7 mg kg^{-1}), $68.1 \pm 72.1 \text{ mg kg}^{-1}$ per Ferro (Fe) (tra 5.24 e 187 mg kg^{-1}), $12.8 \pm 14.4 \text{ mg kg}^{-1}$ per Rame (Cu) (tra 2.54 e 46 mg kg^{-1}), $1.25 \pm 0.615 \text{ mg Kg}^{-1}$ per vanadio (V) (tra 0.397 e 2.15 mg kg^{-1}), $0.477 \pm 1.15 \text{ mg kg}^{-1}$ per cadmio (Cd) (tra 0.0010 e 2.82 mg kg^{-1}) e $0.411 \pm 0.232 \text{ mg kg}^{-1}$ per arsenico (As) (tra 0.185 e 0.862 mg kg^{-1})(**Fig. 1**).

Le biofilm adhérent aux Mps échantillonnés a été extrait et les contaminants métalliques analysés. Les concentrations retrouvées sont pour tous les sites confondus en moyenne de $3.91 \pm 3.90 \text{ mg kg}^{-1}$ pour le Plomb (Pb) (entre 1.34 et 11.7 mg kg^{-1}), de $68.1 \pm 72.1 \text{ mg kg}^{-1}$ pour le Fer (Fe) (entre 5.24 et 187 mg kg^{-1}), de $12.8 \pm 14.4 \text{ mg kg}^{-1}$ pour le Cuivre (Cu) (entre 2.54 et 46 mg kg^{-1}), de $1.25 \pm 0.615 \text{ mg Kg}^{-1}$ pour le Vanadium (V) (entre 0.397 et 2.15 mg kg^{-1}), de $0.477 \pm 1.15 \text{ mg kg}^{-1}$ pour le Cadmium (Cd) (entre 0.0010 et 2.82 mg kg^{-1}) et de $0.411 \pm 0.232 \text{ mg kg}^{-1}$ pour l'Arsenic (As) (entre 0.185 et 0.862 mg kg^{-1})(**Fig. 1**).

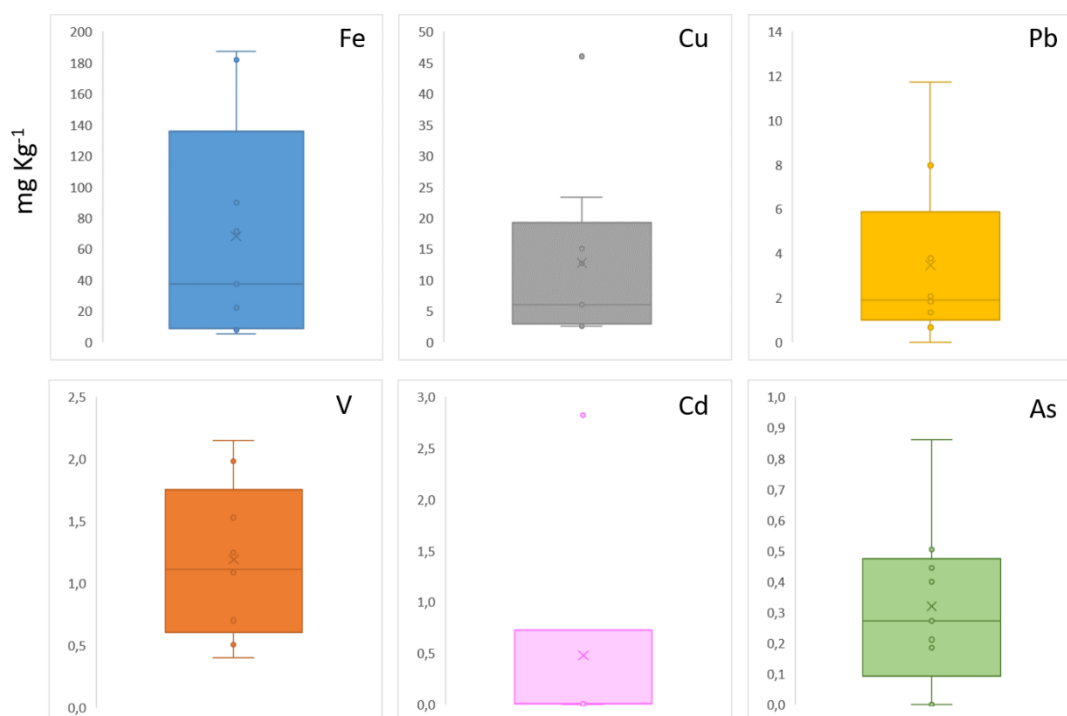


Fig. 1 - Box-plot delle concentrazioni di oligoelementi metallici estratti dal biofilm aderito alle microplastiche (in mg kg^{-1}) - *Box-plot des concentrations en éléments traces métalliques extraites du biofilm adhérent aux microplastiques (en mg kg^{-1})*

Rispetto ai limiti raccomandati in un organismo idoneo al consumo come il mollusco bivalve, il Pb supererebbe in quasi tutti i campioni il limite di 1.5 mg kg^{-1} e il Cd supererebbe in un caso il limite di 1 mg kg^{-1} (regolamento CE n. 1881/2006 della Commissione del 19 dicembre 2006). Queste concentrazioni rientrano nell'intervallo riscontrato in organismi come quelli che compongono fitoplancton, zooplancton o bivalvi, il che potrebbe indicare meccanismi biologici all'origine dei livelli analizzati (Chouvelon et al. 2019; Squadrone et al. 2016).

Tenendo conto delle concentrazioni di metalli disciolti nell'acqua di mare (Squadrone et al. 2016; Sherrell et al. 1988), i fattori di bioconcentrazione calcolati (BCF) vanno da 103 a 107 L kg^{-1} ($V < Cd < Cu < Pb < Fe$), che mostra la capacità del biofilm presente sulla superficie delle Mps di bioconcentrarsi. È importante sottolineare che la bioconcentrazione potrebbe essere sottostimata perché il biofilm rappresenta uno strato sottile sulla superficie delle Mps ed è correlato alla massa delle Mps. Inoltre, la spinta positiva delle Mps può favorire il trasporto di contaminanti metallici e renderlo accessibile ai predatori pelagici, penetrando nella rete



Interreg



UNIONE EUROPEA

MARITTIMO-IT FR-MARITIME

Fondo Europeo di Sviluppo Regionale



Prodotto n. T1.3.4

alimentare (Covernton et al. 2019; Koelmans et al. 2014).

Al fine di valutare l'influenza delle dimensioni sulla concentrazione di contaminanti metallici, le Mps sono state confrontate con le macroplastiche di tutti i siti. Il biofilm analizzato si forma sulla superficie, le concentrazioni sono normalizzate rispetto a questo per un miglior confronto. Le concentrazioni per unità di area per Mps e macroplastiche sono 20.9 ± 18.2 e 1.37 ± 1.56 ng cm⁻² per Pb, $1,732 \pm 4,792$ e 28.9 ± 40.7 ng cm⁻² per Fe, 49.7 ± 42.1 e 9.29 ± 16.4 ng cm⁻² per Cu, 6.57 ± 3.81 e 0.595 ± 0.547 ng cm⁻² per V, 0.952 ± 2.56 e 0.00301 ± 0.00416 ng cm⁻² per Cd e 2.01 ± 1.46 e 0.274 ± 0.360 ng cm⁻² per As (**Fig. 2**).

En comparaison avec les limites recommandées chez un organisme propre à la consommation tel que le mollusque bivalve, le Pb dépasserait dans la presque totalité des échantillons la limite de 1.5 mg kg⁻¹ et le Cd dépasserait dans un seul cas la limite de 1 mg kg⁻¹ (règlement CE No 1881/2006 de la Commission du 19 décembre 2006). Ces concentrations sont dans la gamme retrouvée chez des organismes tels que ceux composant le phytoplancton, le zooplancton ou les bivalves, ce qui pourrait indiquer des mécanismes biologiques à l'origine des niveaux analysés (Chouvelon et al. 2019; Squadrone et al. 2016).

En tenant compte des concentrations de métaux dissous dans l'eau de mer (Squadrone et al. 2016, Sherrell et al. 1988), les facteurs de bioconcentration calculés (BCF) vont de 10³ à 10⁷ L kg⁻¹ (V < Cd < Cu < Pb < Fe), ce qui montre la capacité du biofilm présent à la surface des Mps à bioconcentrer. Il est important de souligner que la bioconcentration pourrait être sous-estimée du fait que le biofilm représente une fine couche à la surface des Mps et qu'il est rapportée à la masse de Mps. De plus, la flottabilité positive des Mps peut favoriser le transport des contaminants métalliques et le rendre accessibles aux prédateurs pélagiques, pénétrant le réseau trophique (Covernton et al. 2019; Koelmans et al. 2014).

Dans le but d'évaluer l'influence de la taille dans la concentration en contaminants métalliques, des Mps ont été comparés à des macroplastiques, tous sites confondus. Le biofilm analysé se formant à la surface, les concentrations sont normalisés par rapport à celle-ci pour une meilleure comparaison. Les concentrations par unité de surface pour les Mps et les macroplastiques sont de 20.9 ± 18.2 et 1.37 ± 1.56 ng cm⁻² pour le Pb, de 1732 ± 4792 et 28.9 ± 40.7 ng cm⁻² pour le Fe, de 49.7 ± 42.1 et

$9.29 \pm 16.4 \text{ ng cm}^{-2}$ pour le Cu, de 6.57 ± 3.81 et $0.595 \pm 0.547 \text{ ng cm}^{-2}$ pour le V, de 0.952 ± 2.56 et $0.00301 \pm 0.00416 \text{ ng cm}^{-2}$ pour le Cd et de 2.01 ± 1.46 et $0.274 \pm 0.360 \text{ ng cm}^{-2}$ pour l'As (**Fig. 2**).

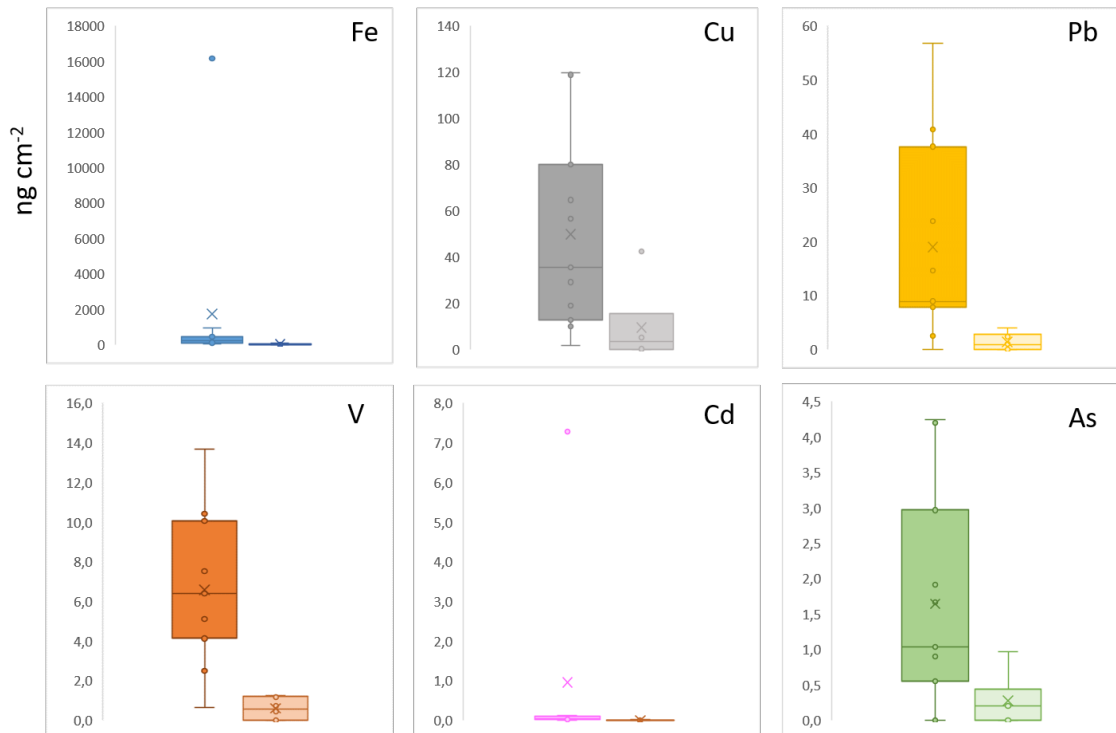


Fig. 2 - Box-plot delle concentrazioni di contaminanti metallici riportati in superficie, analizzati su microplastiche a sinistra e macroplastiche a destra (in ng cm^{-2}) - *Box-plot des concentrations en contaminants métalliques rapportées à la surface, analysées sur des microplastiques à gauche et des macroplastiques à droite (en ng cm^{-2})*

Per tutti gli elementi metallici, le concentrazioni medie sono più elevate nelle Mps. Le classi di piccola dimensione, risultanti dal degrado delle classi di grande dimensione, avrebbero un tempo di esposizione più lungo nell'ambiente.

Diversi fenomeni legati all'esposizione all'ambiente potrebbero essere la causa delle maggiori concentrazioni riscontrate nelle Mps. L'ossidazione della superficie può alterare le proprietà fisico-chimiche della superficie e favorire l'adsorbimento dei cationi metallici e lo sviluppo del biofilm. Tempi di esposizione più lunghi consentono un maggiore sviluppo del biofilm e un aumento della bioconcentrazione (Holmes et al. 2012; Mato et al. 2001).

Le Mps campionate possono quindi presentare un potenziale rischio per gli organismi a causa delle concentrazioni di contaminanti metallici riscontrati, in alcuni casi superiori ai limiti sanitari.

Allo stesso modo, i lunghi tempi di esposizione a cui possono essere esposte aumentano il loro potere di bioconcentrare i contaminanti metallici attraverso il biofilm. Le aree portuali, fortemente antropizzate, possono quindi rappresentare ambienti favorevoli all'associazione tra contaminanti e Mps.

Pour tous les éléments métalliques, les concentrations moyennes sont plus élevées dans les Mps. Les petites classes de taille, issues de la dégradation de grandes classes de tailles, auraient un temps de d'exposition plus important dans le milieu.

Plusieurs phénomènes liés à l'exposition au milieu pourraient être à l'origine des concentrations supérieures retrouvées sur les Mps. L'oxydation de la surface peut modifier les propriétés physicochimiques de la surface et favoriser l'adsorption des cations métalliques et le développement de biofilm. Les temps d'exposition prolongés permettent un développement plus important du biofilm et une augmentation de la bioconcentration (Holmes et al. 2012, Mato et al. 2001).

Les Mps échantillonnés peuvent donc présenter un potentiel risque pour les organismes du fait des concentrations en contaminants métalliques retrouvées, dans certains cas dépassant les limites sanitaires. De même, les temps d'exposition élevés auxquels ils peuvent être exposés, augmentent leur pouvoir de bioconcentrer des contaminants métalliques via le biofilm. Les zones portuaires, fortement anthropisées, peuvent donc représenter des milieux propices à l'association entre contaminants et Mps.

Bibliografia - Bibliographie

Chouvelon, T., Strady, E., Harmelin-Vivien, M., Radakovitch, O., Brach-Papa, C., Crochet, S., Knoery, J., et al. (2019). Patterns of trace metal bioaccumulation and trophic transfer in a phytoplankton-zooplankton-small pelagic fish marine food web. *Marine Pollution Bulletin*, 146, 1013-1030.

Covernton, G. A., Pearce, C. M., Gurney-Smith, H. J., Chastain, S. G., Ross, P. S., Dower, J. F., & Dudas, S. E. (2019). Size and shape matter: A preliminary analysis of microplastic sampling technique in seawater studies with implications for ecological risk assessment. *Science of The Total Environment*, 667, 124-132.

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

Koelmans, A. A., Besseling, E., & Foekema, E. M. (2014). Leaching of plastic additives to marine organisms. *Environmental Pollution*, 187, 49-54.

Mato, Y., Isobe, T., Takada, H., Kanehiro, H., Ohtake, C., & Kaminuma, T. (2001). Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment. *Environmental Science & Technology*, 35(2), 318-324.

Sherrell, R. M., & Boyle, E. A. (1988). Zinc, chromium, vanadium and iron in the Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 35(8), 1319-1334.

Squadrone, S., Brizio, P., Stella, C., Prearo, M., Pastorino, P., Serracca, L., Ercolini, C., et al. (2016). Presence of trace metals in aquaculture marine ecosystems of the northwestern Mediterranean Sea (Italy). *Environmental Pollution*, 215, 77-83.