



PIROLISI ANALITICA DI MICROPLASTICHE

Le micro- e nanoplastiche sono state riscontrate in quasi tutti i compartimenti ambientali. L'articolo descrive lo sviluppo di protocolli avanzati basati su pirolisi analitica per identificare e quantificare microplastiche, contaminanti ad esse associati, e prodotti della loro degradazione in matrici ambientali.

L'inquinamento da plastica deriva non solo dalla sovrapproduzione di materiali plastici, ma anche dalla cattiva gestione dei rifiuti, una parte consistente dei quali finisce per contaminare gli ambienti naturali. Ciò si è trasformato in una minaccia per l'ecosistema.

I rifiuti di plastica nell'ambiente si frammentano in microplastiche (MP, 1 μm - 1 mm) [1] a causa di processi ambientali e biologici. Le MP presentano diversa dimensione, forma, colore, composizione e livello di degrado. Esse possono ulteriormente frammentarsi in nanoplastiche (NP, <1 μm), caratterizzate da un'area superficiale più elevata, che ne aumenta la reattività e le rende potenzialmente più dannose delle MP. Sia MP che NP possono inoltre rilasciare nell'ambiente composti a basso peso molecolare come additivi impiegati nella produzione di plastica. Recentemente, diversi studi hanno iniziato a indagare gli effetti dei composti rilasciati dalle MP sugli organismi viventi.

Gli studi di letteratura riguardanti l'identificazione e la quantificazione di MP e NP in diverse matrici ambientali impiegano un'ampia varietà di pretrattamenti del campione e di tecniche analitiche. Ciò evidenzia la necessità di sviluppare pretrattamenti standardizzati e più sostenibili, in grado di ridurre al minimo la manipolazione del campione, il consumo di reagenti e i tempi di analisi, così da poter essere impiegati per monitoraggi ambientali. Le tecniche basate sulla pirolisi analitica e, in particolare, la pirolisi accoppiata alla gas cromatografia e alla spettrometria di massa (Py-GC-MS), hanno recentemente acquisito un ruolo di primo piano nello studio delle MP. Questa tecnica consente di ottenere informazioni preziose su diversi aspetti dell'inquinamento da MP, da dati quantitativi e informazioni sullo sta-

to di degrado delle MP, fino a caratterizzazione e quantificazione di componenti minoritari, quali additivi e contaminanti organici associati [2] (Fig. 1).

L'obiettivo del progetto di dottorato è stato lo sviluppo e l'applicazione di protocolli basati sulla pirolisi analitica per affrontare le sfide legate alla valutazione dell'inquinamento da MP. L'oggetto della ricerca ha coperto tutte le fasi dell'analisi, dal pretrattamento del campione fino alla quantificazione finale dei polimeri e dei contaminanti organici a basso peso molecolare associati. La ricerca è stata svolta nell'ambito di collaborazioni nazionali (IPCF-CNR di Pisa, Università di Pisa, PRIN2022 PNRR "DIORAMA" 2023-2025) e internazionali (North Atlantic Microplastic Centre, NAMC, <https://namc.no/>).

La degradazione fisica e chimica degli oggetti di plastica dispersi nell'ambiente costituisce la principale causa della formazione di MP e NP e del rilascio di composti organici potenzialmente dannosi, inclusi gli additivi. La prima parte della ricerca è stata dedicata allo studio di polimeri di riferimento e di bioplastiche sottoposti sia ad invecchiamento naturale in ambiente marino, che ad invecchiamento artificiale in acqua di mare sintetica. I risultati

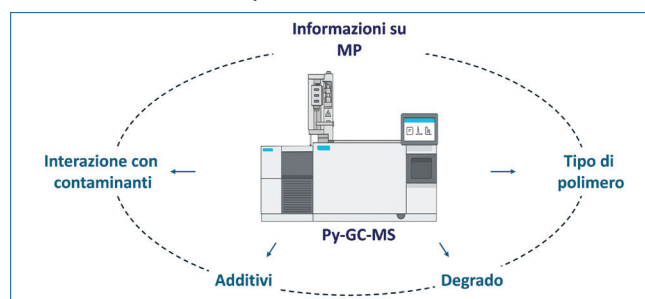


Fig. 1 - Informazioni legate all'inquinamento da MP che si possono ottenere mediante Py-GC-MS

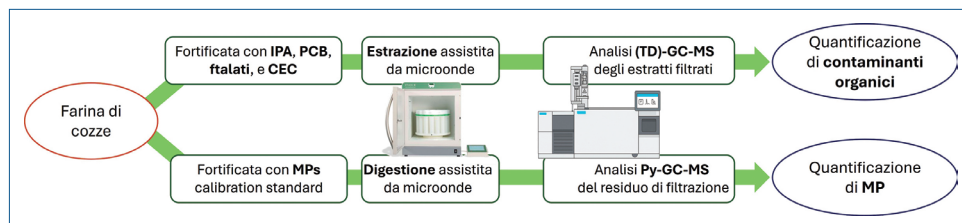


Fig. 2 - Procedimento analitico per la quantificazione di contaminanti organici e MP in matrice organica (farina di cozze)

delle analisi Py-GC-MS sono stati confrontati per ottenere informazioni sui percorsi di degradazione nei diversi pellet e nelle MP. L'analisi Py-GC-MS ha consentito la caratterizzazione dei diversi prodotti di pirólisi e dei prodotti di degradazione a basso peso molecolare per ciascun polimero, permettendo di valutare le variazioni nelle loro abbondanze relative mediante il confronto dei cromatogrammi di campioni invecchiati e non invecchiati.

La caratterizzazione dei composti organici rilasciati dalle MP a seguito dell'invecchiamento è stata condotta sviluppando due diverse metodologie. Nella prima metodologia è stata impiegata un'estrazione su fase solida adsorbente, seguita da analisi mediante desorbimento termico (TD)-GC-MS, per lo studio dei composti organici presenti nei lisciviati acquosi di MP di riferimento e ambientali. Tale metodo si è dimostrato altamente efficiente, caratterizzato da una preparazione del campione relativamente semplice, a basso costo e che non richiede l'uso di solventi organici; il desorbimento termico avviene infatti direttamente all'interno della strumentazione Py-GC-MS. Nella seconda metodologia è stata invece impiegata un'estrazione sequenziale con due solventi organici a diversa polarità seguita da derivatizzazione e analisi GC-MS, per lo studio dei lisciviati rilasciati in acqua da MP di riferimento invecchiate artificialmente, MP ambientali e micro-bioplastiche [3]. Benché meno rapido del primo metodo, lo step di derivatizzazione in questo secondo metodo ha consentito di ottenere informazioni anche sui composti ad alta polarità.

Infine, sono stati sviluppati metodi di estrazione assistita da microonde (MW) per l'identificazione e la quantificazione di contaminanti organici che possono interagire con MP e NP nell'ambiente, quali idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policlorobifenili (PCB), ftalati e contaminanti emergenti (CEC). Il metodo è stato sviluppato utilizzando come riferimento

due matrici fortificate, rappresentative sia di un sistema ambientale (sabbia) che di uno biologico (farina di cozze). La caratterizzazione degli estratti è stata eseguita mediante (TD)-GC-MS.

Parallelamente all'estrazione dei contaminanti, la farina

di cozze è anche stata fortificata con una miscela di MP di riferimento. È stato poi impiegato il MW per digerire la matrice, isolare e quantificare le MP mediante Py-GC-MS. Lo studio ha mostrato che l'uso del MW permette di isolare gli analiti di interesse in sole due fasi, impiegando poco solvente, e in poco meno di un'ora (Fig. 2) [4]. I risultati hanno evidenziato il potenziale del pretrattamento al MW accoppiato alle analisi (TD)-GC-MS e Py-GC-MS per lo studio dei contaminanti e delle MP, rappresentando un approccio analitico all'avanguardia e un'alternativa ottimale ai protocolli più comunemente impiegati.

Ringraziamenti

L'autrice è profondamente grata alla Prof.ssa Francesca Modugno e al Dr. Jacopo La Nasa dell'Università di Pisa, per la guida e il costante supporto durante tutta la ricerca. L'autrice ringrazia la Divisione di Chimica Analitica della SCI e la commissione del Premio Silvio Sammartano per il premio ricevuto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ISO, 24187:2023.
- [2] J. La Nasa *et al.*, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2020, **149**, 104841.
- [3] G. Biale *et al.*, *Water Res.*, 2022, **219**, 118521.
- [4] G. Biale *et al.*, *Environ. Sci.: Adv.*, 2024, **3**, 76.

Analytical Pyrolysis of Microplastics

Micro- and nanoplastics have been detected in nearly all environmental compartments. This article describes the development of advanced protocols based on analytical pyrolysis to detect and quantify microplastics, associated contaminants, and microplastic degradation products in different environmental matrices.