

**ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΚΑΙ ΠΑΡΑΚΤΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ****A. Καρκανοραχάκη<sup>1</sup>, E. Συρανίδου<sup>1</sup>, K. Σάββα<sup>1</sup>, Δ. Μπαρούτα<sup>1</sup>, N. Καλογεράκης<sup>1,2\*</sup>**<sup>1</sup>Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, American University of Sharjah, Sharjah, UAE(\*[nicolas.kalogerakis@enveng.tuc.gr](mailto:nicolas.kalogerakis@enveng.tuc.gr))**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η ρύπανση του θαλάσσιου περιβάλλοντος από πλαστικά, απαιτεί τη κατανόηση των διεργασιών που διέπουν τη μεταφορά, τον μετασχηματισμό και την αλληλεπίδρασή τους με αυτό υπό πραγματικές συνθήκες, αλλά και τον καθορισμό των ρυθμών των διεργασιών αυτών. Το θαλάσσιο και παράκτιο περιβάλλον προσομοιώθηκε για την κατανόηση της αλληλεπίδρασης δυο τύπων πολυμερών (πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας - LDPE, πολυστυρένιο - PS) με την υπεριώδη ακτινοβολία που επηρεάζει την πολυμερική αλυσίδα που μπορεί να οδηγήσει στο θρυμματισμό και τη δημιουργία δευτερογενών μικροπλαστικών. Επιπλέον, εξετάστηκε η επίδραση της παρουσίας αυτόχθονων θαλάσσιων βακτηριακών κοινοτήτων στις μεταβολές αυτές, μέσω μιας σειράς πειραμάτων σε μεσόκοσμος. Χρήση της φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) έδειξε ότι ακτινοβόληση στο παράκτιο περιβάλλον οδηγεί σε εντονότερες μεταβολές της χημικής δομής της επιφάνειας των πολυμερών, ενώ η σταδιακή αύξηση της ταχύτητας καθίζησης των πολυμερών είναι ενδεικτική των κινήσεων των πλαστικών στην υδάτινη στήλη. Επίσης, βρέθηκε ότι η παρουσία θαλάσσιων βακτηριακών κοινοτήτων ικανών να χρησιμοποιήσουν τα πλαστικά ως μοναδική πηγή άνθρακα, ενίσχυσε τις παρατηρούμενες μεταβολές, με τη συνεισφορά τους να εξαρτάται από τον τύπο του εξεταζόμενου πολυμερούς. Έτσι, είναι φανερό ότι η τύχη των πλαστικών επηρεάζεται σημαντικά από την πορεία και την ιστορία τους από τη στιγμή της εισόδου τους στο θαλάσσιο περιβάλλον, μέχρι την κατάληξη στον τελικό τους προορισμό.

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Τα πλαστικά απορρίμματα αποτελούν το κυρίαρχο κλάσμα της θαλάσσιας ρύπανσης (>80% των στερεών), ενώ η διαχείριση και επεξεργασία αυτού του τύπου αποβλήτων κρίνεται προβληματική, λόγω της φύσης και της ποσότητάς τους<sup>[1]</sup>. Εκτιμάται ότι 5,25 τρισεκατομμύρια πλαστικά κομμάτια επιπλέουν στους ωκεανούς<sup>[2]</sup>, ενώ η Μεσόγειος αποτελεί μια από τις πιο ρυπασμένες περιοχές του πλανήτη, με ένα πλαστικό αντικείμενο να εντοπίζεται ανά 4 m<sup>2</sup> και εκτιμώμενο συνολικό όγκο πλαστικών στην επιφάνειά της που κυμαίνεται ανάμεσα σε 1000 και 3000 τόνους<sup>[3]</sup>.

Πλαστικά αντικείμενα μεγέθους μέχρι 5mm ονομάζονται μικροπλαστικά<sup>[4]</sup>. Ως πρωτογενή μικροπλαστικά χαρακτηρίζονται τα σφαιρίδια (pellets) παρθένου υλικού που χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία για την παραγωγή πλαστικών προϊόντων και οι μικρόκοκκοι που περιέχονται σε προϊόντα καθαρισμού και προσωπικής φροντίδας. Τα δευτερογενή μικροπλαστικά δημιουργούνται από το θρυμματισμό των μεγαλύτερων πλαστικών εξαιτίας της επίδρασης περιβαλλοντικών παραγόντων, όπως η υπεριώδης ακτινοβολία, η μηχανική καταπόνηση, η θερμότητα και η δράση μικροοργανισμών<sup>[5]</sup>. Λόγω του μικρού μεγέθους τους, η συλλογή και απομάκρυνσή τους από το νερό είναι δύσκολη, επομένως η μελέτη της συμπεριφοράς τους και η πρόληψη της κατάληξης και δημιουργίας τους σε περιβαλλοντικές συνθήκες είναι καίριας σημασίας για την αντιμετώπιση του φαινομένου της ρύπανσης από πλαστικά. Η χαμηλή πυκνότητα που χαρακτηρίζει πολλούς τύπους πλαστικών πολυμερών επιτρέπει τη συμμεταφορά τους εντός των θαλάσσιων οικοσυστημάτων, ενώ η αλληλεπίδρασή τους με φυσικούς και χημικούς παράγοντες μπορεί να οδηγήσει στη μεταβολή της πλευστότητας και την καθίζηση και

συσσώρευσή τους στα ιζήματα. Αλληλεπιδράσεις με ζωντανούς οργανισμούς οδηγούν τόσο στην παγίδευση, κατάποση και ευκολότερη μετανάστευση αλλοχθόνων ειδών, αλλά και στην, μέχρι πρότινος θεωρούμενη αδύνατη, βιοαποδόμησή τους<sup>[6]</sup>.

## ΣΤΟΧΟΣ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η παρακολούθηση της γήρανσης που υφίστανται τα πλαστικά πολυμερή στο θαλάσσιο και το παράκτιο περιβάλλον με τελικό σκοπό την πρόβλεψη του χρόνου θρυμματισμού τους. Ακόμα, η μελέτη της μεταβολής της πλευστότητάς τους που δύναται να επιφέρει ως αποτέλεσμα τη βύθιση και συσσώρευσή τους στο βένθος, συναρτήσει της παρουσίας θαλάσσιων μικροοργανισμών με την ικανότητα αποικισμού και βιοαποδόμησης των υλικών αυτών.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κομμάτια διαστάσεων 1x1 cm από παρθένο LDPE και PS τοποθετήθηκαν εντός ειδικά κατασκευασμένου θαλάμου για την ακτινοβόλησή τους UV ακτινοβολία για την προσομοίωση του παράκτιου περιβάλλοντος. Ομοίως, δημιουργήθηκαν 4 ενυδρεία-μεσόκοσμοι με θαλασσινό νερό από τον κόλπο της Σούδας, όπου ίδια κομμάτια από τα πολυμερή εκτέθηκαν σε συνθήκες φωτός και θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Η θερμοκρασία και η ακτινοβολία στην οποία ήταν εκτεθειμένα τα πολυμερή καταγραφόταν συνεχώς. Το νερό σε δυο από τα ενυδρεία (Α και Β) φιλτραρίστηκε με δίκτυο πλαγκτού πόρου 250μm για την απομάκρυνση των θαλάσσιων οργανισμών μεγάλου μεγέθους, ενώ στα υπόλοιπα το νερό χρησιμοποιήθηκε ως έχει. Ένα ενυδρείο με φιλτραρισμένο και με ένα αφιλτράριστο νερό (Β και D) εμβολιάστηκαν με αυτόχθονες βακτηριακές κοινότητες, που έχει βρεθεί από την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου ότι διαθέτουν την ικανότητα χρήσης των πολυμερών σε μοναδική πηγή άνθρακα. Το πείραμα σε προσομοιωμένες συνθήκες θαλάσσιου περιβάλλοντος τερματίστηκε μετά από ένα διάστημα 4 μηνών. Προκειμένου να είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων, η εξέταση των δειγμάτων που ακτινοβολούνταν υπό ξηρές συνθήκες δεν λαμβάνει χώρα σε χρόνο 4 μηνών, αλλά σε 8, οπότε και εξισώνεται η ποσότητα της ακτινοβολίας στην οποία έχουν εκτεθεί με αυτή στην οποία εκτέθηκαν τα πολυμερή στα ενυδρεία.

Δειγματοληψίες λάμβαναν χώρα ανά 30 ημέρες. Η εξέλιξη της γήρανσης των πολυμερών εξετάστηκε μέσω αναλύσεων με φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και της παρακολούθησης των τιμών των χαρακτηριστικών δεικτών (πίνακας 1) που μαθηματικοποιούν τα εξηχθέντα φάσματα<sup>[7]</sup>.

**Πίνακας 1:** Ορισμοί χαρακτηριστικών δεικτών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρακολούθηση των πολυμερών

Δείκτης	Ορισμός Δείκτη
Keto-Carbonyl Bond (KCBI)	$KCBI = \frac{I_{1715}}{I_{1465}}$
Ester-Carbonyl Bond (ECBI)	$ECBI = \frac{I_{1745}}{I_{1465}}$
Vinyl Bond (VBI)	$VBI = \frac{I_{1650}}{I_{1465}}$
Internal Bond (IDBI)	$IDBI = \frac{I_{908}}{I_{1465}}$
Carbonyl (CI)	$CI = \frac{I_{1740}}{I_{1460}}$

Ακόμα, χρησιμοποιώντας τα φάσματα, υπολογίστηκε και εξετάστηκε η μεταβολή της κρυσταλλικότητας των πολυμερών, μέσω της σχέσης:

$$\%C = 100 - \left[ \left\{ 1 - \frac{I_{1473}}{1.233 \cdot I_{1463}} \right\} \cdot 100 \right] \quad (1)$$

$$1 + \frac{I_{1473}}{I_{1463}}$$

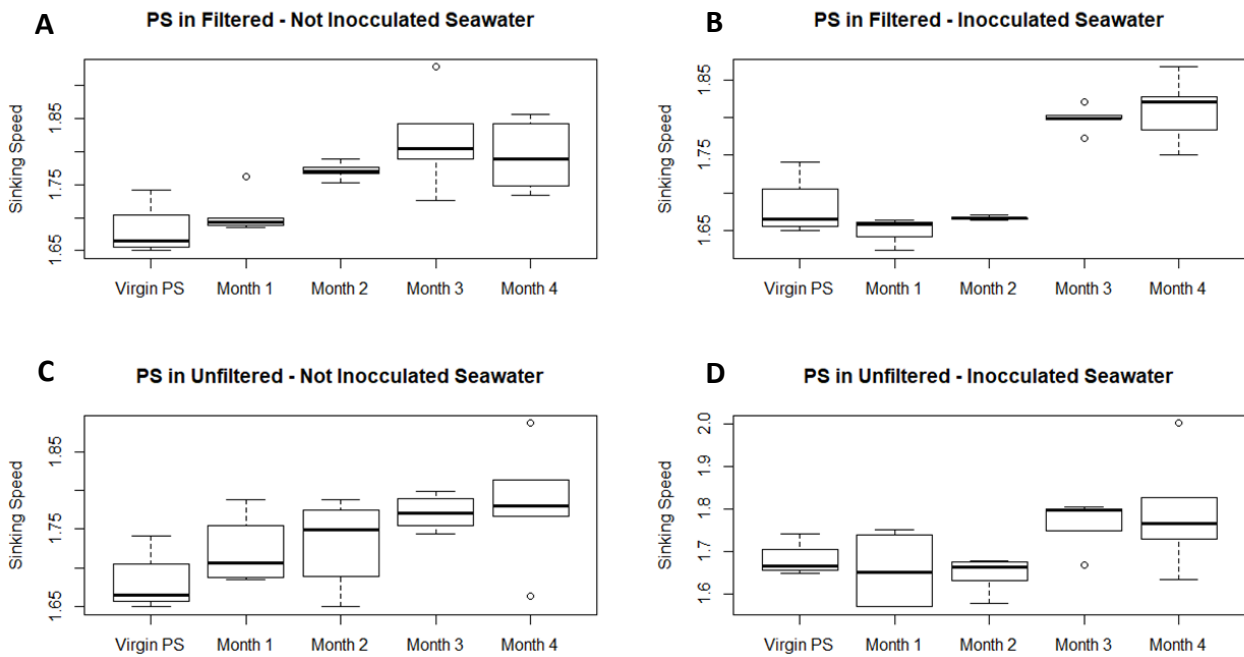
Για την εκτίμηση της ταχύτητας καθίζησης των παρθένων και γηρασμένων κομματιών των πολυμερών ένας ογκομετρικός κύλινδρος όγκου 2 L χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της υδάτινης στήλης<sup>[8]</sup>. Για την πλήρωση του κυλίνδρου σε ύψος ίσο με 40 cm, θαλασσινό νερό διήλθε από φίλτρο πλαγκτού πόρου 250 μm. Τα κομμάτια των πολυμερών αφήνονταν με οριζόντιο προσανατολισμό να βυθιστούν και ο χρόνος που απαιτούνταν για τη βύθισή τους μετρούνταν με χρονόμετρο ανά 5 cm. Οι μετρούμενοι χρόνοι σε γραμμική συνάρτηση με τη διανυόμενη απόσταση έδωσαν τις αντίστοιχες ταχύτητες καθίζησης.

Η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με χρήση της γλώσσας προγραμματισμού R, στο περιβάλλον RStudio version 1.1.463.

#### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

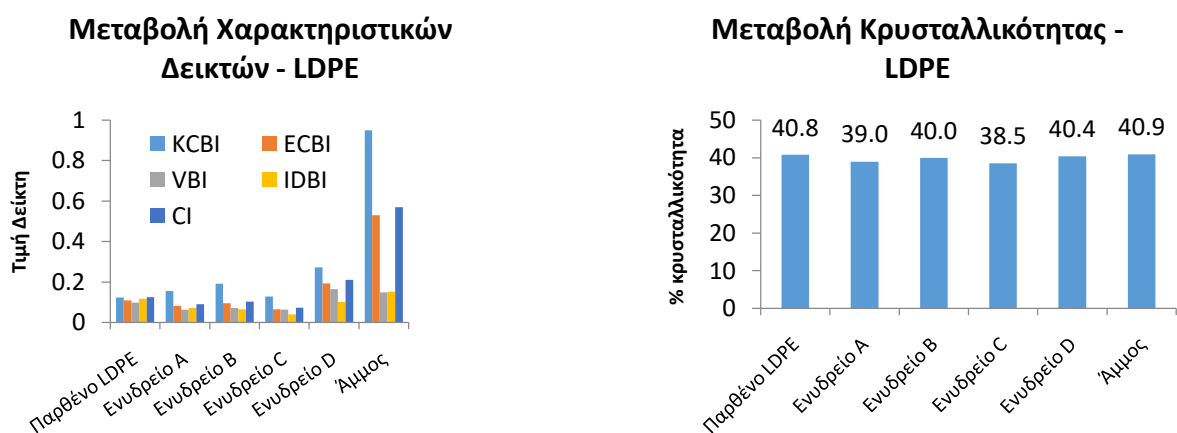
Κατά την παραμονή των πολυμερών στους μεσόκοσμους, παρατηρήθηκε σταθερή ανάπτυξη βιοφίλμ στην επιφάνεια τόσο του LDPE, όσο και του PS, καταδεικνύοντας την ικανότητα των θαλάσσιων κοινοτήτων να επιβιώσουν με τα πολυμερή σα μοναδική πηγή άνθρακα.

Το LDPE χαρακτηρίζεται από μια πυκνότητα  $d_{LDPE} = 0.92 \text{ g/cm}^3$ , σημαντικά χαμηλότερη από αυτή του θαλασσινού νερού ( $d_{\text{θαλασσινού νερού}} = 1.023 \text{ g/cm}^3$ ). Για το λόγο αυτό, τόσο το παρθένο πολυμερές, όσο και αυτά που ακτινοβολήθηκαν υπό ξηρές και υγρές συνθήκες, δεν παρουσίασαν την τάση να βυθιστούν. Για το PS, ωστόσο, παρατηρήθηκε αύξηση της ταχύτητας καθίζησης (Σχήμα 1). Στους μεσόκοσμους που Β και D, όπου είχε προηγηθεί εμβολιασμός με εγκλιματισμένες κοινότητες, η διαφορά στην ταχύτητα καθίζησης των κομματιών του πολυμερούς εμφάνισε στατιστικά σημαντικές διαφορές κατά τον 4<sup>ο</sup> μήνα παραμονής τους, σε σχέση τόσο με το παρθένο υλικό, όσο και με τους πρώτους δυο μήνες, κατά την εξέταση με τη μέθοδο των Kolmogorov-Smirnov. Ειδικά στον μεσόκοσμο Β, ήδη από τον 3<sup>ο</sup> μήνα οι μεταβολές είναι στατιστικά σημαντικές σε σχέση με τους προηγούμενους. Στους μεσόκοσμους που δεν είχαν υποστεί εμβολιασμό, παρά την εμφανή αύξηση της ταχύτητας καθίζησης, οι μεταβολές δεν εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές από μήνα σε μήνα, με μοναδική εξαίρεση το ενυδρείο με φιλτραρισμένο θαλασσινό νερό, στο οποίο η ταχύτητα καθίζησης του PS μεταβάλλεται σημαντικά από τον 1<sup>ο</sup> στο 2<sup>ο</sup> μήνα.



**Σχήμα 1.** Ταχύτητα καθίζησης κομματιών PS σε συνάρτηση με το χρόνο ανά μεσόκοσμο (Μεσόκοσμος A: Φιλτραρισμένο νερό, χωρίς εμβολιασμό, Μεσόκοσμος B: Φιλτραρισμένο νερό με εμβολιασμό, Μεσόκοσμος C: Αφιλτράριστο νερό χωρίς εμβολιασμό, Μεσόκοσμος D: Αφιλτράριστο νερό με εμβολιασμό).

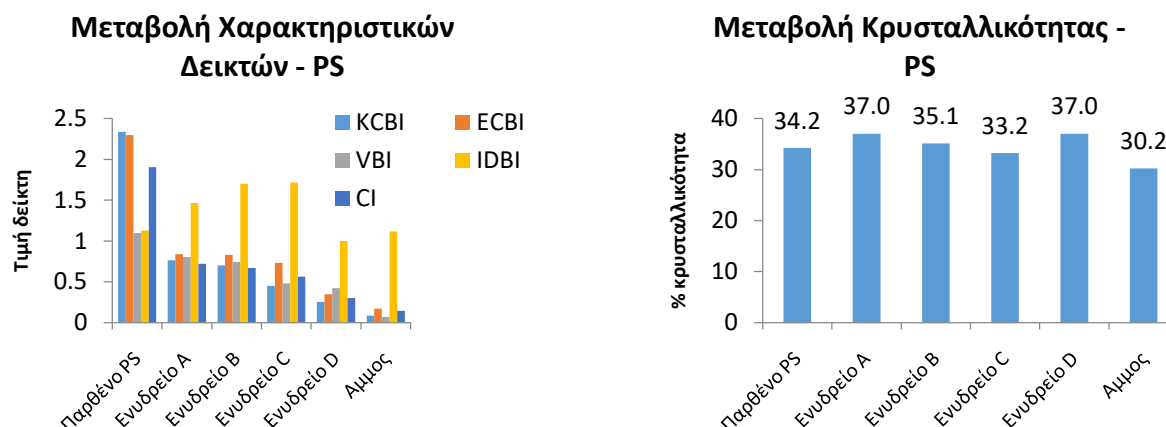
Όσον αφορά τη μεταβολή της χημικής δομής της επιφάνειας των πολυμερών, το ακτινοβολημένο στο τεχνητό παράκτιο περιβάλλον LDPE παρουσίασε εντονότερες μεταβολές σε σχέση με αυτά που παρέμειναν στους μεσόκοσμους, με τον δείκτη του Κετο-καρβονυλικού δεσμού (KCBI) να είναι αυτός που σε κάθε περίπτωση εμφάνισε τη μεγαλύτερη μεταβολή (Σχήμα 2). Η κρυσταλλικότητα του υλικού, ωστόσο, παρέμεινε σχεδόν σταθερή υπό όλες τις συνθήκες ακτινοβόλησης.



**Σχήμα 2.** Τιμές χαρακτηριστικών δεικτών και κρυσταλλικότητας του LDPE για το παρθένο και για τα ακτινοβολημένα επί 4 μήνες κομμάτια LDPE.

Αντιθέτως, το ακτινοβολημένο PS παρουσίασε μείωση των τιμών των χαρακτηριστικών δεικτών του σε σχέση με το παρθένο, τόσο κατά την ακτινοβόληση εντός των ευυδρείων, όσο και στην άμμο, όπου και παρατηρήθηκαν οι εντονότερες μεταβολές. Αξιοσημείωτη στην περίπτωση αυτή είναι, ωστόσο, η αύξηση του δείκτη του εσωτερικού δεσμού (IDBI), υπό οποιοσδήποτε συνθήκες

ακτινοβόλησης. Επιπροσθέτως, η μεταβολή της κρυσταλλικότητας δε φαίνεται να ακολουθεί κάποιο μοτίβο. Άξια αναφοράς είναι ενδεχομένως η μείωσή της κατά την ξηρή ακτινοβόληση.



**Σχήμα 3.** Τιμές χαρακτηριστικών δεικτών και κρυσταλλικότητας του LDPE για το παρθένο και για τα ακτινοβολημένα επί 4 μήνες κομμάτια PS.

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η γήρανση των πλαστικών πολυμερών στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι αποτέλεσμα της συνδυαστικής δράσης της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας, της θερμότητας, της δράσης των θαλάσσιων μικροοργανισμών και της μηχανικής καταπόνησης<sup>[9]</sup>. Τα τρία πρώτα, με έμφαση στην ακτινοβολία και το αναπτυσσόμενο βιοφίλμ, εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία.

Αρχικά, ο τύπος του πολυμερούς φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την εξέλιξη της γήρανσης. Η απλή δομή του LDPE (γραμμική αλυσίδα από άνθρακα και υδρογόνο) ήταν εμφανώς πιο ευάλωτη στην επίδραση των παραπάνω παραγόντων, σε σχέση με το βενζολικό δακτύλιο του PS, που ωστόσο, δεν παρέμεινε ανεπηρέαστος.

Παρατηρήθηκε ότι η γήρανση των πολυμερών πραγματοποιείται με ταχύτερους ρυθμούς κατά την ακτινοβόληση σε συνθήκες παραλίας, σε σχέση με αυτές που επικρατούν στη θάλασσα. Αυτό είναι σχετίζεται αφ' ενός με τις ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες που αναπτύσσονταν στο ξηρό σύστημα (23-48 °C) σε σχέση με το υγρό (17-46 °C), και αφ' ετέρου με την απορρόφηση μέρους της ακτινοβολίας από το νερό που κάλυπτε την επιφάνεια των πλαστικών κομματιών στα ευδρεία. Ακόμα, η ανάπτυξη του στρώματος τα βιοφίλμ συντέλεσε τόσο στην απορρόφηση ενός κλάσματος της ακτινοβολίας, όσο και σε διαφορετικό μηχανισμό γήρανσης, μέσω της τη δράσης των μικροοργανισμών. Στην περίπτωση του LDPE, η ασθενέστερη μεταβολή του κετοκαρβονυλικού δείκτη στα ευδρεία, που αντιπροσωπεύει τη διαδικασία της εισχώρησης οξυγόνου στην πολυμερική αλυσίδα και κατ' επέκταση της οξείδωσης, δείχνει πως η διαθεσιμότητα του οξυγόνου παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στο βαθμό γήρανσης<sup>[10]</sup>.

Όσον αφορά την ταχύτητα καθίζησης, φάνηκε ότι το διάστημα των 4 μηνών δεν ήταν αρκετό για τη μεταβολή της στο LDPE, ώστε να παρατηρηθεί βύθιση στο θαλασσινό νερό. Αντιθέτως, ο χρόνος άρκεσε, ώστε να παρατηρηθεί στατιστική σημαντική διαφορά στη ταχύτητα με την οποία βυθίζεται το ήδη βαρύτερο από το θαλασσινό νερό PS<sup>[8]</sup>. Σημαντική είναι η συμβολή του βιοφίλμ στη διεργασία αυτή, καθώς οι μεταβολές παρατηρούνται ταχύτερα και εντονότερα στους μεσόκοσμους που η ανάπτυξη του βιοφίλμ ενισχύθηκε από εμβολιασμό με εγκλιματισμένες κοινότητες<sup>[11]</sup>.

Συμπεραίνουμε, λοιπόν, πως η παραμονή των πλαστικών στο θαλάσσιο και παράκτιο περιβάλλον έχει σα συνέπειες τόσο την γήρανση και σε επόμενο στάδιο το θρυμματισμό τους σε μικροπλαστικά, αλλά και τη μείωση του χρόνου κατά τον οποίο θα κινηθούν προς μεγαλύτερα

βάθη, όπου και θα παραμείνουν, υπό συνθήκες που θα δυσχεραίνουν τη συλλογή και απομάκρυνση και θα ενισχύουν τη συσσώρευσή τους σε αυτά<sup>[12]</sup>.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το έργο συγχρηματοδοτείται από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» (MIS-5000432), που υλοποιεί το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ).



**Επιχειρησιακό Πρόγραμμα**  
**Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,**  
**Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση**

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M. E. Iñiguez, J. A. Conesa, A. Fullana. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 64 (2016) 394–402
- [2] M. Eriksen, L.C.M. Lebreton, H.S. Carson, M. Thiel, C.J. Moore. *PLoS One* 9(12) (2014) 1-15
- [3] A. Cózar, M. Sanz-Martín, E. Martí, J.I. González-Gordillo, B. Ubeda, et al. *PLoS One* 10(4) (2015) 1-12
- [4] C. Arthur, J. Baker, H. Bamford. *Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris.* Sept 9-11, 2008. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30
- [5] GESAMP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. *Reports Stud. GESAMP* 90 (2015) 96
- [6] J. Wang, T. Zhi, P. Jinping, Q. Qiongquan, L. Meimin. *Marine Environmental Research* 113 (2016) 7-17
- [7] D.Y.A.Z. Dela Torre, L.A. Delos Santos, M.L.C. Reyes, R.Q. Baculi. *Phil. Sci. Lett.* 11 (2018) 1-12
- [8] D. Kaiser, N. Kowalski, J.J. Waniek. *Env. Res. Lett.* 12 (2017) 124003
- [9] A.L. Andrady. *Mar. Pol. Bull.* 119(1) (2017) 12-22
- [10] B. Singh, N. Sharma. *Pol. Deg. And Stab.* 93 (2008) 561-584
- [11] F.M.C. Fazey, P.G. Ryan. *Env. Pol.* 210 (2016) 354-360
- [12] L.C. Woodall, A. Sanchez-Vidal, M. Canals, G.L.J. Paterson, R. Coppock, V. Sleight, A. Calafat, A.D. Rogers, B.E. Narayanaswamy, R. Thompson. *R. Soc. Open Sci.* 1(4) (2014) 140317