



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

«Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική»

Καλαφατά Κωνσταντίνα

Τίτλος Μεταπτυχιακής Διατριβής:

**ΤΑ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ ΩΣ ΜΕΣΟ ΠΡΟΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ
ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΥΔΡΟΦΟΒΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΤΟ ΝΕΡΟ: Η
ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΒΡΩΜΙΩΜΕΝΟΥ ΔΙΦΑΙΝΥΛΑΙΘΕΡΑ
BDE-47**

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια
Ψυλλάκη Ελευθερία

Εξεταστική Επιτροπή
Νικολαΐδης Νικόλαος
Τυροβολά Κωνσταντίνα



Χανιά 2010

*Αφιερώνω τη μεταπτυχιακή διατριβή μου
στην Οικογένειά μου,
που με στήριξε όλα αυτά τα χρόνια*

Κωνσταντίνα Καλαφατά

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

3.1 PBDEs : Ορισμός, Χαρακτηριστικά

3.2 Παρασκευή των PBDEs

3.3 Εφαρμογές των PBDEs

3.4 Ιδιότητες, τοξικότητα

3.5 Έκθεση του ανθρώπου στα PBDEs

3.6 Μεταφορά και διάσπαση των BDEs στο περιβάλλον

3.7 Πλαστικά και μικροπλαστικά πολυμερή

3.8 Χαρακτηριστικά των πλαστικών υλικών (PET, PE, PP, PVC)

3.8.1 PET

3.8.2 PE

3.8.3 PP

3.8.4 PVC

3.9 Πηγές πλαστικών στο περιβάλλον

3.10 Επιπτώσεις των πλαστικών θαλάσσιων απορριμμάτων στο περιβάλλον

3.11 Μικροπλαστικά

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ

4.1 Προετοιμασία δειγμάτων και διαλυμάτων

4.2 Χαρακτηριστικά του θαλασσινού νερού

4.3 Πειράματα Προσρόφησης

4.4 Διαδικασία εκχύλισης SPME (Solid Phase Micro Extraction)

4.5 Ανάλυση Αέριας χρωματογραφίας φασματομετρίας μάζας
(Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC-MS)

4.6 Γραμμικότητα (Linearity)

4.7 Επαναληψιμότητα (Repeatability)

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Προκαταρκτικά πειράματα σχετικά με τον τύπο φασματομετρίας μάζας

5.2 Μελέτες για την προσρόφηση του BDE-47 στην επιφάνεια των μικροπλαστικών

5.2.1 Τύπος μικροπλαστικών

5.2.2 Μάζα μικροπλαστικών στα υδατικά διαλύματα

5.2.3 Τύπος υδατικού υποστρώματος

6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1 Ανίχνευση των PBDEs και των μικροπλαστικών σε οργανισμούς

6.2 Μεταφορά των μακρο- και μικροπλαστικών στο περιβάλλον

6.3 Τα μικροπλαστικά ως μέσο μεταφοράς των υδρόφοβων ρύπων στο νερό και τους οργανισμούς

7. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΕΙΣ

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

9. ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

11. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

11.1 European regulation and brominated flame retardants

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια, οι επιστήμονες συνειδητοποίησαν ότι οι μεγάλοι όγκοι πλαστικών που κατάθρυσματίζονται με αργούς ρυθμούς στους ωκεανούς παίζουν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά θαλάσσιων ρύπων. Ο καινούριος τομέας των μικροπλαστικών, μελετά θραύσματα πλαστικών μεγέθους έως 5 mm, τα οποία προέρχονται είτε από τον τεμαχισμό (weathering) μεγαλύτερων αντικειμένων, είτε από τη χρήση προϊόντων, όπως καλλυντικά και καθαριστικά μετά από χρήσης τους ως λειαντικά μέσα (scrubbers). Υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών υδρόφοβων οργανικών ρύπων έχουν ήδη ανιχνευθεί σε δείγματα μικροπλαστικών που έχουν συλλεχθεί από διάφορες θαλάσσιες περιοχές, ενώ η τύχη τους είναι ακόμα ελάχιστα κατανοητή.

Το αντικείμενο της παρούσας έρευνας, είναι η μελέτη της συμπεριφοράς του βρωμιωμένου διφαινυλαιθέρα BDE-47, ένα κοινό προϊόν διάσπασης της ευρύτερης ομάδας των πολυβρωμιωμένων διφαινυλαιθέρων (PBDEs), σε υδατικά δείγματα παρουσία μικροπλαστικών. Οφείλεται να σημειωθεί ότι η τύχη και η μεταφορά του BDE-47, αποτελούν ένα σύγχρονο περιβαλλοντικό πρόβλημα μιας και ο ρύπος αυτός έχει επανειλημμένα ανιχνευτεί σε πληθώρα περιβαλλοντικών υδατικών δειγμάτων, ακόμα και σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως η Αρκτική. Κατά την παρούσα πειραματική διεργασία, μελετήθηκαν τέσσερα είδη μικροπλαστικών με διάμετρο θραυσμάτων 250 μm: πολυπροπυλένιο (polypropylene, PP), πολυαιθυλένιο (polyethylene, PE), πολύ-βινυλοχλωρίδιο (polyvinylchloride, PVC) και πολύ(τερεφθαλικός εστέρας αιθυλενογλυκόλης (polyethylene terephthalate, PET) σε υδατικά υποστρώματα παρουσία 5 μg/L BDE-47.

Τα αποτελέσματα της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής έδειξαν πως, η ταχύτητα προσρόφησης του εν λόγω ρύπου στην επιφάνεια των μικροπλαστικών είναι πολύ γρήγορη και ακολουθεί την εξής σειρά:

PVC > PE ≈ PP > PET. Πιο συγκεκριμένα, παρουσία 25 mg PVC, το 90% της συγκέντρωσης του BDE-47 προσροφάται στη επιφάνεια του PVC μετά από 5 μόνο λεπτά ανάδευσης του υδατικού διαλύματος, ενώ στην περίπτωση 25 mg PET και στον ίδιο χρόνο ανάδευσης, απομακρύνεται το 60 % της συγκέντρωσης του BDE-47 από το υδατικό διάλυμα. Η επίδραση της

ποσότητας μικροπλαστικών στην ταχύτητα συσσώρευσης του BDE-47 στην επιφάνεια των μικροπλαστικών ήταν επίσης αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας καθώς επίσης και η επιρροή του τύπου του υδατικού υποστρώματος (υπερκάθαρο νερό, θαλασσινό νερό και υδατικό διάλυμα 3,5 % w:v NaCl). Παρατηρήθηκε ότι η ύπαρξη ιόντων ευνοεί την απομάκρυνση του ρύπου από το υδατικό διάλυμα και την προσρόφηση αυτού στην επιφάνεια των μικροπλαστικών.

Από την παρούσα έρευνα προκύπτει, πως τα μικροπλαστικά μπορούν να αποτελέσουν πιθανό μέσο μεταφοράς του υδρόφοβου ρύπου BDE-47 στο νερό, εντείνοντας έτσι το πρόβλημα εμφάνισής τους σε απομακρυσμένες περιοχές, αλλά και την εισαγωγή τους στην τροφική αλυσίδα.

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια παρατηρήθηκε ραγδαία αύξηση των πλαστικών απορριμμάτων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Τα μεγαλύτερα πλαστικά απορρίμματα διαβρώνονται, με αποτέλεσμα των σχηματισμό μικροπλαστικών, με διάμετρο μικρότερη των 5 mm. Η ύπαρξη των μικροπλαστικών στους ωκεανούς, έχει προκαλέσει την ανησυχία των επιστημόνων. Έρευνες έχουν δείξει πως τα μικροπλαστικά ενδεχομένως να αποτελούν μέσο μεταφοράς υδρόφοβων ενώσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον, όπου η τύχη τους δεν μπορεί να προβλεφθεί. Επίσης, μελετάται το ενδεχόμενο τα «ρυπασμένα» μικροπλαστικά να απορροφούνται από τους οργανισμούς, με αποτέλεσμα οι ρυπογόνες ενώσεις να περνούν στην τροφική αλυσίδα. Οι παραπάνω λόγοι, μας οδήγησαν στην μελέτη της προσρόφησης της ένωσης BDE-47 στην επιφάνεια τεσσάρων τύπων μικροπλαστικών, διαμέτρου 250 μm, μέσα σε υδατικά διαλύματα υπερκάθαρου νερού, θαλασσινού νερού και σε υδατικό διάλυμα 3,5 % w/v NaCl .

Τα PBDEs χρησιμοποιούνται τα τελευταία 50 χρόνια ως επιβραδυντές φλόγας. Η ύπαρξή τους σε υδατικά περιβαλλοντικά δείγματα, ακόμα και σε απομακρυσμένες περιοχές όπως η Αρκτική, αλλά και η μεγάλη παραμονή τους στο περιβάλλον, μας οδήγησαν σε περαιτέρω έρευνες για τη μελέτη της συμπεριφοράς τους. Στην παρούσα έρευνα επιλέχθηκε η ένωση BDE-47, η οποία αποτελεί βασικό συστατικό για την παραγωγή των περισσότερο βρωμιωμένων ενώσεων. Επίσης, ανιχνεύεται σε πολλά περιβαλλοντικά δείγματα, καθώς αποτελεί κοινό παραπροϊόν από την διάσπαση των PBDEs.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος μικροεκχύλισης SPME και το όργανο ανάλυσης GC-MS (SIM), τα οποία περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

3.1 PBDEs: Ορισμός, Χαρακτηριστικά

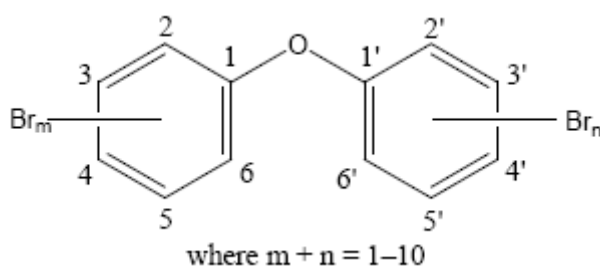
Τα POPs (Persistent Organic Pollutants) είναι οργανικές ενώσεις, οι οποίες έχουν την ικανότητα να παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον, αλλά και να εμφανίζουν ανθεκτικότητα στην περιβαλλοντική διάσπαση μέσω χημικών, βιολογικών και φωτολυτικών διεργασιών. Εξαιτίας αυτών των ιδιοτήτων τους, μπορούν να μεταφέρονται σε μακρινές αποστάσεις μέσω του αέρα και του νερού, με αποτέλεσμα να προκαλούν επιπτώσεις στον άνθρωπο και στο περιβάλλον σε περιοχές απομακρυσμένες από τον τόπο παραγωγής τους. Με την μεγάλη παραμονή τους στο περιβάλλον, δύνανται να βιοσυσσωρεύονται και να περνούν από το ένα είδος στο άλλο μέσω της τροφικής αλυσίδας. Ως εκ τούτου, αυτές οι ενώσεις προκαλούν σημαντικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Χημικές ενώσεις που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία αποτελούν τα PCBs (Polychlorinated biphenyls), τα DDT (Dichloro Diphenyl Trichloroethane), τα PBDEs (Polybrominated diphenyl ethers) και οι διοξίνες [1, 2].

Οι επιβραδυντές φλόγας είναι χημικές ουσίες που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε ποικίλα προϊόντα, όπως στα πλαστικά, τα υφάσματα και σε αφρούς επίπλωσης, ώστε να περιορίζουν τα ατυχήματα φωτιάς, παρεμβαίνοντας με την καύση των πολυμερών υλικών. Η χρήση ανόργανων, αλλά και οργανικών επιβραδυντών φλόγας, έχει επιφέρει υψηλό επίπεδο ασφάλειας από πυρκαγιές. Σημαντική κατηγορία αυτών των χημικών ενώσεων είναι οι Βρωμιωμένοι Επιβραδυντές Φλόγας, γνωστοί ως BFRs (Brominated Flame Retardants), οι οποίοι αποτελούν την φθηνότερη μέθοδο βελτίωσης ως προς την ανθεκτικότητα των υλικών στη φωτιά. Εναλλακτικές λύσεις αποτελούν ο φώσφορος και ενώσεις βασισμένες σε μέταλλα, αλλά αυτές οι μέθοδοι είναι περισσότερο δαπανηρές και μπορεί να επιφέρουν κατασκευαστικά προβλήματα [3].

Τα BFRs εμποδίζουν την ανάφλεξη, είτε επιβραδύνουν την καύση. Ο μηχανισμός της επιβράδυνσης φλόγας είναι, κατά κύριο λόγο, κοινός για όλες της ενώσεις που αφορούν στα BFRs. Με την εφαρμογή θερμότητας,

αποσυντίθενται πριν από τα πολυμερή υλικά, εμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο τον σχηματισμό εύφλεκτων αερίων. Όταν οι επιβραδυντές φλόγας περιέχουν αλογόνο, τότε οι βασικοί μηχανισμοί λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση, κατά τη διάρκεια της καύσης. Τα υψηλής ενέργειας OH και H, που σχηματίζονται κυρίως κατά την καύση, απομακρύνονται από τα Βρωμία, τα οποία αποδεσμεύονται από τα BFRs. Κριτήριο για την επιλογή του κατάλληλου επιβραδυντή φλόγας αποτελεί η θερμική σταθερότητα, λαμβάνοντας υπόψη και το πολυμερές υλικό. Τα BFRs αποσυντίθενται σε περίπου 50 °C χαμηλότερα από το πολυμερές, στο οποίο προστίθενται και ως εκ τούτου, αποτελούν καλούς επιβραδυντές φλόγας. Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις βρωμίου έχουν αυτό το θερμικό χαρακτηριστικό εξαιτίας του ασθενή δεσμού C-Br. Αν ο επιβραδυντής αποσυντίθεται και/ή εξατμίζεται σε θερμοκρασία αρκετά χαμηλότερη ή υψηλότερη από το πολυμερές, τότε είναι αναποτελεσματικός. Γενικά, οι αλιφατικές ενώσεις βρωμίου έχουν χαμηλότερη θερμική σταθερότητα από ότι οι αρωματικές ενώσεις βρωμίου. Επομένως, οι αρωματικές ενώσεις βρωμίου βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως επιβραδυντές φλόγας, σε παγκόσμιο επίπεδο. Κατά συνέπεια, αυτές οι ενώσεις έχουν ανιχνευτεί σε βιολογικά δείγματα και σε ιζήματα, παγκοσμίως. Η διανομή τους στο περιβάλλον, καθώς και η τοξικότητά τους εμφανίζει πολλές ομοιότητες με τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (Polychlorinated biphenyls, PCBs) και τα διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνια (Dichloro Diphenyl Trichloroethane, DDT) [3].

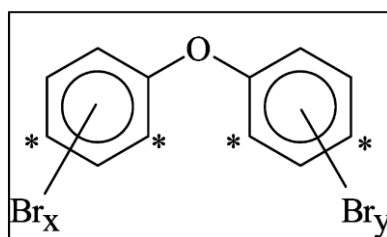
Οι Πολυβρωμιωμένοι Διφαινυλαιθέρες (PBDEs, Polybrominated diphenyl ethers) συγκαταλέγονται στα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια των Βρωμιωμένων επιβραδυντών φλόγας [4]. Τα PBDEs είναι όμοια δομικά με τα PCBs (Polychlorinated biphenyls) και τα PBBs (Polybrominated biphenyls), συνεπώς εμφανίζουν και παρόμοιες ιδιότητες. Υπάρχουν περίπου 209 «συγγενείς» ενώσεις PBDEs, των οποίων ο αριθμός εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων Βρωμίου, καθώς και από την θέση την οποία καταλαμβάνει στον αρωματικό δακτύλιο. Ο αριθμός των ισομερών για τα mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- και deca-BDE είναι 3, 12, 24, 42, 46, 42, 24, 12, 3 και 1 αντίστοιχα [3]. Η αρίθμηση των ενώσεων είναι ανάλογη με το σύστημα IUPAC για την ονοματολογία των PBDEs [6]. Παρακάτω φαίνεται ο γενικός χημικός τύπος των PBDEs:



Εικόνα 1: Γενικός χημικός τύπος PBDEs

3.2 Παρασκευή των PBDEs

Ο σχηματισμός των PBDEs πραγματοποιείται συνήθως με τη βρωμιοποίηση των διφαινυλαιθέρων με βρώμιο, παρουσία καταλυτών. Το αρχικό στάδιο περιλαμβάνει την αντίδραση φαινόλης με βρωμοβενζόλιο. Στην συνέχεια, οι ενώσεις υπόκεινται σε περαιτέρω βρωμιοποίηση, με θέρμανση παρουσίας τριβρωμιδίου του αλουμινίου (Aluminium tribromide) ή βρωμιδίου του σιδήρου III (Iron III bromide), προς σχηματισμό πολυβρωμιωμένων αρωματικών ενώσεων. Η βρωμιοποίηση του διφαινυλίου είναι πιο συγκεκριμένη. Η αντικατάσταση αρχικά, λαμβάνει χώρα στη θέση 4 του δακτυλίου και στη συνέχεια, στη θέση 2 του κάθε φαινυλικού δακτυλίου, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του 2,2',4,4'-tetraBDE [3].



Εικόνα 2: Χημική δομή των PBDEs

* δηλώνει τις πιο ενεργές θέσεις αντικατάστασης

Τα περισσότερα βιομηχανικά παραγόμενα PBDEs περιέχουν μείγματα των BDEs, καθώς και τα ισομερή τους. Τα PBDEs που επικρατούν στο εμπόριο είναι τα penta-BDE (PeBDE), octa-BDE (OBDE) και deca-BDE (DeBDE). Το PeBDE αποτελείται από ένα μείγμα του tetra-BDE (TeBDE), το οποίο

αποτελεί το κύριο συστατικό. Τα PBDEs του εμπορίου είναι σταθερές ενώσεις με σημείο βρασμού εύρους 310-425 °C. Αποτελούν λιπόφιλες και υδρόφοβες ενώσεις, κυρίως τα περισσότερο βρωμιωμένα BDE.

Καθώς οι ιδιότητές τους κάνουν τα PBDEs ιδανικούς επιβραδυντές φλόγας, η ζήτησή τους αυξάνεται ολοένα και περισσότερο, συνεπώς και η παραγωγή τους [3].

3.3 Εφαρμογές των PBDEs

Από το 1970, τα PBDEs χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία ως επιβραδυντές φλόγας. Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται, εκτός των άλλων, σε ρητίνες και πολυμερή. Το DeBDE και το TBBPA (Tetrabromobisphenol A), είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες ενώσεις. Οι κύριες χρήσεις των PBDEs είναι σε υψηλής επίδρασης πολυστυρένιο, σε αφρό πολυουρεθάνιου, υφάσματα καλυμάτων (όχι ένδυσης), σε καλώδια και μονωτικά υλικά, ηλεκτρολογικές συνδέσεις κ.ά. Έχει αναφερθεί πως το τελικό προϊόν, στο οποίο τα PBDEs βρίσκουν μεγαλύτερη εφαρμογή είναι το υλικό PVC (Polyvinyl chloride) [4, 7].

Οι βρωμιωμένοι επιβραδυντές φλόγας (BFRs – Brominated Flame Retardants) είναι ο πιο οικονομικός τρόπος για την βελτίωση της αντίστασης στη φωτιά [5].

Όπως προαναφέρθηκε, οι ενώσεις που επικρατούν στο εμπόριο είναι κυρίως τα DecaBDE, OctaBDE και PentaBDE, των οποίων οι εφαρμογές φαίνονται παρακάτω [5]:

- Το PentaBDE βρίσκει εφαρμογή σε αφρούς πολυουρεθάνιου (polyurethane foam), σε υλικά κατασκευής ταπετσαρίας και σε μικρότερο βαθμό σε άκαμπτα πλαστικά και ουσίες συγκόλλησης, στα οποία καταλαμβάνουν το 10% του τελικού προϊόντος.
- Το OctaBDE χρησιμοποιείται σε πλαστικά υψηλού αντίκτυπου, σε προστατευτικές θήκες υπολογιστών, σε ταπετσαρίες αυτοκινήτων, σε τηλεφωνικές συσκευές και σε οικιακές συσκευές.

- Το DecaBDE βρίσκει κυρίως εφαρμογή σε πλαστικά, σε καλώδια και μονωτικά υλικά, σε κόλλες, σε υφασμάτινα καλύμματα. Επίσης, περιλαμβάνονται και προϊόντα, όπως προστατευτικά καλύμματα τηλεοράσεων, στερεοφωνικών, υπολογιστών και άλλων ηλεκτρονικών συσκευών, καθώς και κασέτες ήχου.

Τα BDEs έλαβαν αρνητικές κριτικές κατά τις προηγούμενες δεκαετίες, εξαιτίας των επιπτώσεων που μπορούν να προκαλέσουν στο περιβάλλον κατά την διάθεσή τους ως απορρίμματα ή κατά την αποτέφρωσή τους, λόγω της τοξικότητάς τους, κυρίως στην Ευρώπη και την Ιαπωνία.

Τα πλαστικά υλικά, τα οποία ως επί το πλείστον περιέχουν PBDEs, αντιπροσωπεύουν ένα ποσοστό 20% του βάρους των ηλεκτρονικών προϊόντων. Σε περιοχές όπου οι ΧΥΤΑ είναι περιορισμένοι, σημαντικά ποσά πλαστικών απορριμμάτων ηλεκτρονικών συσκευών αποτεφρώνονται μετά την διάθεσή τους. Κατά την καύση τους, τα PBDEs έχουν την δυνατότητα σχηματισμού διοξινών, οι οποίες απελευθερώνονται επιφέροντας αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, αλλά και στο περιβάλλον [5].

Στον παρακάτω πίνακα, φαίνονται τα τελικά προϊόντα, στα οποία βρίσκουν εφαρμογή οι ρητίνες και τα πολυμερή υλικά, που περιέχουν PBDEs:

Πίνακας 1: Εφαρμογές πολυμερών που περιέχουν PBDEs [3]

Ρητίνες & Πολυμερή	DeBDE	OBDE	PeBDE	Κύριες εφαρμογές	Τελικό προϊόν
Acrylonitrile-butadiene styrene		X		καλούπια	Τηλεόραση, υπολογιστής, προστατευτικά καλύμματα, στεγνωτήρες μαλλιών, τμήματα αυτοκινήτων
Epoxy-resin	X			Ηλεκτρικά κυκλώματα, προστατευτικά καλύμματα	Υπολογιστής, εσωτερικό πλοίων, ηλεκτρονικά τμήματα
Phenolic resins	X		X	Πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων	Πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων
Polyacrylonitrile	X			Πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων,	Φωτιζόμενοι πίνακες, αποθήκευση ηλεκτρικών εφαρμογών

				πίνακες	
Polyamide	X	X		Ηλεκτρικές συνδέσεις, εσωτερικά τμήματα αυτοκινήτων	Υπολογιστής, συνδέσεις, βιομηχανία αυτοκινήτων, μέσα μεταφοράς
Polybutylene terephthalate	X	X		Ηλεκτρικά στοιχεία, συνδέσεις	Διακόπτες, ηλεκτρικές ασφάλειες, στερεοφωνικά
Polyethylene/ cross-linked polyethylene	X			Καλώδια, αφρώδεις σωληνώσεις, προστατευτικά για υγρασία	Ηλεκτρικά καλώδια, μονωτικά για σωλήνες θέρμανσης, ναυτιλιακά εργαλεία, όργανα ελέγχου για δομικές κατασκευές
Polyethylene terephthalate	X			Ηλεκτρικά στοιχεία	Κιβώτια, ρελέ, πηνία
Polypropylene	X			Σωληνώσεις ηλεκτρικών καλωδίων	Τηλεοράσεις, ηλεκτρονικές διατάξεις, ηλεκτρομηχανικά τμήματα
Polystyrene/ high impact polystyrene	X	X		Κουτιά τηλεοράσεων, αποθήκευση ηλεκτρολογικών τμημάτων	Ανιχνευτές καπνού, συσκευές γραφείου, αποθηκευτικά ηλεκτρικών εργαλείων
PVC	X		X	καλώδια	Καλώδια, χαλιά δαπέδου
Polyurethane			X	Προστατευτικά και υλικά συσκευασίας	Έπιπλα, ηχομονωτικά, απομιμήσεις ξύλου
Ακόρεστοι πολυεστέρες	X		X	Ηλεκτρικά κυκλώματα, καλύμματα	Ηλεκτρολογικός εξοπλισμός, στρατιωτικά/ναυτιλιακά εργαλεία, κατασκευαστικά τμήματα
Λάστιχο	X		X	Μέσα μεταφοράς	Ταινίες μεταφοράς αντικειμένων, αφρώδεις σωλήνες για μόνωση
Βαφές/Βερνίκια	X		X	Καλύμματα	Βιομηχανικά βερνίκια για προστασία των κοντέινερ
Ύφασμα	X		X	Καλύμματα	Μοκέτες, καθίσματα αυτοκινήτων, έπιπλα, τέντες, στρατιωτικά ρούχα ασφαλείας

Τα PBDEs αποτελούν πρόσθετα σε πολυμερή υλικά, αλλά δεν είναι χημικά συνδεδεμένα με τα πλαστικά ή τα υφάσματα. Επομένως, δύνανται να διαχωρίζονται από την επιφάνεια των υλικών αυτών και να απελευθερώνονται στο περιβάλλον, υπό τις κατάλληλες συνθήκες. Ορισμένες φορές, τα PBDEs μπορεί να παραμένουν στο περιβάλλον ή να διασπώνται και να σχηματίζουν άλλες ενώσεις, κάτι που εξαρτάται από τις περιβάλλουσες συνθήκες [8].

3.4 Ιδιότητες, τοξικότητα

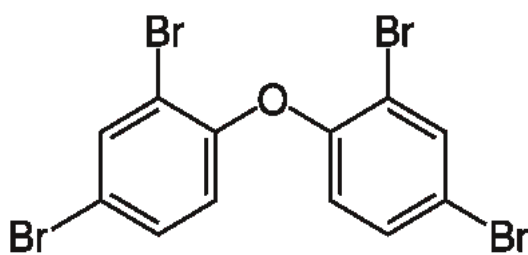
Οι ιδιότητες και η τοξικότητα των PBDEs αποτελούν ενδιαφέροντες τομείς, καθώς έχουν ερευνηθεί οι επιπτώσεις που μπορεί να προκαλέσουν στην υγεία και το περιβάλλον. Τα PBDEs αποτελούν ενώσεις ανθεκτικές ως προς τα οξέα και τις βάσεις, καθώς και στη θερμότητα και το φως. Επίσης, παρουσιάζουν ανθεκτικότητα ως προς την αναγωγή και την οξειδωση ενώσεων. Εξαιτίας αυτών των ιδιοτήτων τους, μπορούν να παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον. Εμφανίζουν παρόμοια δομή με άλλους περιβαλλοντικούς ρύπους, όπως τα PCBs, PBBs (Polybrominated biphenyls), τα DDT, τα φουράνια PCDFs (Polychlorinated dibenzofurans) και τις διοξίνες BDDs (Polychlorinated dibenzodioxins). Εξαιτίας αυτού, εμφανίζουν και παρόμοιες χημικές ιδιότητες, ενώ η κατανομή τους και η παραμονή τους στο περιβάλλον ακολουθούν παραπλήσιες πορείες. Επομένως, πιθανώς να συμπεριφέρονται ως ενδοκρινικοί διασπαστές, να εμποδίζουν την ανάπτυξη του οργανισμού και σε μερικές περιπτώσεις να είναι καρκινογενείς [10]. Εν τούτοις, τα PBDEs είναι πιο ευάλωτα στην περιβαλλοντική διάσπαση από ότι τα PCBs. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως, ο δεσμός C-Br είναι ασθενέστερος από τον δεσμό C-Cl. Οι λιπόφιλες αυτές ενώσεις διαχωρίζονται εύκολα από το υδατικό περιβάλλον, ενώ δύνανται να προσροφούνται σε ιζήματα, σωματιδιακή ή λιπαρή ύλη, με συνέπεια, την ευρύτερη «εξάπλωσή» τους στο περιβάλλον [1, 6, 8, 9, 11]. Τα PBDEs υπόκεινται σε αερόβια και αναερόβια αποικοδόμηση, καθώς και φωτοδιάσπαση, όπου αποτελεί την σημαντικότερη διεργασία αβιοτικής διάσπασης των ενώσεων αυτών [9, 12].

Η παραμονή τους στο περιβάλλον, καθώς και ο υδροφοβικός χαρακτήρας τους προκαλεί ανησυχίες για τις επιπτώσεις που προκαλεί η έκθεση σε αυτού του είδους ενώσεις.

Αποτέλεσμα των παραπάνω ιδιοτήτων των PBDEs, είναι η ικανότητά τους να βιοσυσσωρεύονται και να προκαλούν ανησυχίες για τις επιπτώσεις που προκαλούν στο περιβάλλον, αλλά και την ανθρώπινη υγεία, καθώς πρόκειται για μία ομάδα τοξικών ενώσεων. Οι ενώσεις με τον μικρότερο αριθμό βρωμίων είναι περισσότερο τοξικές και έχουν την τάση να παραμένουν στο περιβάλλον για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

Τα PBDEs παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα, καθώς εμφανίζουν μικρή διαλυτότητα στο νερό και δημιουργούν ισχυρούς δεσμούς συνοχής με σωματίδια. Επίσης, έχουν την τάση να συσσωρεύονται στο έδαφος, σε ιζήματα και λιπαρές ουσίες. Κατ' αυτόν τον τρόπο, μπορούν εύκολα να καταλήγουν σε ζωικούς οργανισμούς και κατ' επέκτασιν στον άνθρωπο, μέσω της τροφικής αλυσίδας [8].

Στην παρούσα έρευνα, χρησιμοποιήθηκε η ένωση BDE-47, που αποτελείται από τέσσερα άτομα βρωμίου και αποτελεί βασικό συστατικό για την Παρασκευή των περισσότερο βρωμιωμένων ενώσεων. Η χημική δομή του BDE-47 είναι η εξής:



Εικόνα 3: Χημική δομή του BDE-47

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται κάποιες φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης αυτής:

Πίνακας 2: Φυσικοχημικές ιδιότητες του BDE-47 [66]

Παράμετρος	Τιμή
Χημικός τύπος	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O
Μοριακό βάρος	485,8
Τάση ατμών (Pa) στους 25 °C	2,5 * 10 ⁻⁴
Σημείο τήξης	79 - 82
Διαλυτότητα στο νερό (μg/L)	11
Σταθερά Henry (Pa m ³ mol ⁻¹) στοις 25 °C	0,85
Συντελεστής κατανομής K _{ow} (Log οκτανόλης/νερού)	6,81
Συντελεστής κατανομής K _{oa} (Log οκτανόλης/αέρα)	10,5

3.5 Έκθεση του ανθρώπου στα PBDEs

Ο συνηθέστερος τρόπος έκθεσης του ανθρώπου στα PBDEs είναι μέσω της τροφής, κυρίως αυτής που είναι υψηλής περιεκτικότητας σε λιπαρά. Σε δείγματα αέρα έχουν ανιχνευθεί ποσότητες BDEs με χαμηλό αριθμό ατόμων βρωμίου, τα οποία μπορεί να εισέρθουν στον οργανισμό μέσω της εισπνοής. Ο τρόπος εισβολής και παραμονής των PBDEs στον οργανισμό εξαρτάται από την χημική δομή των ενώσεων. Οι πολυβρωμιωμένες ενώσεις, κυρίως το DecaBDE, δρουν εντελώς διαφορετικά στον οργανισμό από ότι οι μικρότερες ενώσεις, οι οποίες εισέρχονται ευκολότερα στον οργανισμό μέσω των πνευμόνων και του στομάχου και έπειτα καταλήγουν στο αίμα. Επίσης, ο άνθρωπος εκτίθεται και μέσω της επαφής με υλικά που περιέχουν τις ουσίες αυτές κατά την εξάτμισή τους, λόγω της θερμότητας που αναπτύσσεται στους ηλεκτρονικούς εξοπλισμούς που τα περιέχουν.

Το DecaBDE αποβάλλεται από τον οργανισμό αμετάβλητο, μέσω των κοπράνων και των ούρων εντός ολίγων ημερών. Αντιθέτως, τα Tetra-, Penta- και HexaBDEs έχουν μεγάλο χρόνο παραμονής και συσσωρεύονται στο σωματικό λίπος. Επίσης, τείνουν να συγκεντρώνονται στο λίπος του μητρικού

γάλακτος, περνώντας έτσι στα βρέφη, κατά τον θηλασμό. Τέλος, τα PBDEs εισέρχονται στον οργανισμό των αγέννητων βρεφών, μέσω του πλακούντα.

Η ένωση DecaBDE απορροφάται από την εντερική κοιλότητα των θηλαστικών, λόγω του μεγάλου μοριακού της βάρους και επομένως βιοσυσσωρεύεται δύσκολα. Το PentaBDE ανιχνεύεται σε οργανισμούς, ιζήματα και ιλύ αποβλήτων. Γενικότερα, οι ενώσεις των BDEs με τον μικρότερο αριθμό ατόμων βρωμίου είναι περισσότερο τοξικές και εμφανίζουν μεγαλύτερη τάση να παραμένουν στο περιβάλλον και να βιοσυσσωρεύονται.

Πειράματα που έγιναν σε πειραματόζωα έδειξαν ότι υψηλές δόσεις DecaBDE προκαλούν αυξημένη εμφάνιση καρκινωμάτων στον θυρεοειδή αδένα ποντικών και στο ήπαρ και το πάγκρεας αρουραίων. Τέλος, σε έμβρυα ποντικών προκάλεσαν τοξικές επιδράσεις δόσεις μη επιβλαβείς για πολλές μητέρες, καθώς επίσης, πολύ μικρές δόσεις είχαν ως αποτέλεσμα νευρολογικές επιδράσεις στα ποντίκια [11].

3.6 Μεταφορά και διάσπαση των BDEs στο περιβάλλον

Τα PBDEs που απελευθερώνονται στο περιβάλλον, μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις και καταλήγουν σε μέρη, αρκετά απόμακρα από την πηγή τους. Όπως προαναφέρθηκε, τα PBDEs αποτελούν ημι-πτητικές και αδιάλυτες στο νερό ενώσεις, όπως και τα περισσότερα POPs. Επίσης, αυτές οι ενώσεις δεν μεταφέρονται απευθείας στο περιβάλλον. Η έμμεση διαδικασία μεταφοράς τους στο περιβάλλον περιλαμβάνει την προσρόφησή τους σε στερεή ύλη, αλλά και την τροφική αλυσίδα. Καθώς αποτελούν ημι-πτητικές ενώσεις, μπορούν να ταξιδεύουν μέσω της ατμόσφαιρας σε μακρινές αποστάσεις, πριν την εναπόθεσή τους. Για αυτό τον λόγο, είναι δεδομένη η ύπαρξή τους σε όλο τον κόσμο, συμπεριλαμβανομένων των περιοχών, στις οποίες ουδέποτε έχουν χρησιμοποιηθεί αυτές οι ενώσεις, αλλά και άλλων απομονωμένων περιοχών, όπως στη μέση των ωκεανών ή ακόμα και στους Πόλους.

Ένας από τους τρόπους εκπομπής των PBDEs στο περιβάλλον είναι μέσω της απόθεσης των απορριμμάτων. Προϊόντα που περιέχουν αυτές τις ενώσεις

εναποτίθενται σε χωματερές ως οικιακά απόβλητα ή προορίζονται για καύση, από την οποία παράγονται τοξικές διοξίνες. Αυτή μπορεί να είναι μία συνεχής πηγή εκπομπής αυτών των ενώσεων στο περιβάλλον [1]. Όσο οι ενώσεις αυτές παραμένουν στην ατμόσφαιρα, μπορεί να είναι υπό μορφή σωματιδίων. Τελικά, επιστρέφουν στο έδαφος ή το νερό μέσω καθίζησης και «ξεπλένονται» από το χιόνι και την βροχή [11].

Η διάσπαση των PBDEs στο έδαφος είναι πολύ αργή, επομένως παραμένουν εκεί για πολύ καιρό. Τα PBDEs δεν διαλύονται εύκολα στο νερό και όταν βρίσκονται σε αυτό, προσκολλώνται ισχυρά σε σωματίδια και καταλήγουν στον πάτο υπό μορφή ιζημάτων, επομένως, δεν είναι πιθανή η εξάπλωσή τους στα υπόγεια ύδατα. Τα ιζήματα στο βυθό λιμνών και ποταμών λειτουργούν ως αποθήκες των DecaBDEs, τα οποία παραμένουν εκεί για χρόνια. Κάποιες ενώσεις με μικρό αριθμό ατόμων βρωμίου μπορεί να αυξάνονται σταδιακά στα ψάρια, σε χαμηλές συγκεντρώσεις, περνώντας έτσι στην τροφική αλυσίδα. Ωστόσο, υψηλά βρωμιωμένες ενώσεις, όπως DecaBDE, δεν βρίσκονται στα ψάρια σε ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις [11].

Η ημι-πτητικότητα τους αποτελεί επίσης μία ιδιότητα, κατά την οποία τα PBDEs έχουν την τάση να εξατμίζονται στις θερμές περιοχές, ενώ συσσωρεύονται στις κρύες περιοχές, στις οποίες τείνουν να συμπυκνώνονται και να παραμένουν εκεί. Υποτίθεται πως σε μέτριες και τροπικές θερμοκρασίες, όπου η πλειονότητα των POPs χρησιμοποιείται, οι ενώσεις με υψηλές πιέσεις ατμών εξατμίζονται και μέσω της ατμόσφαιρας μετακινούνται και σταδιακά συμπυκνώνονται στα ψυχρότερα μέρη, καθιζάνοντας στα φυτά, το έδαφος και το νερό. Ο κύκλος της εξάτμισης – καθίζησης μπορεί να επαναληφθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα, με αποτέλεσμα την μετακίνηση των PBDEs σε μεγάλες αποστάσεις κατά την κατεύθυνση του ατμοσφαιρικού αέρα, εντείνοντας έτσι την παραμονή τους στο περιβάλλον και οδηγώντας στην συσσώρευσή τους σε περιοχές πολύ μακριά από αυτές που προέρχονται. Η καθίζησή τους συνδέεται άμεσα με τα χαρακτηριστικά των ψυχρών κλιμάτων, δηλαδή τις χαμηλές θερμοκρασίες, την παρατεταμένη χιονόπτωση, τους παγετώνες και το μόνιμα παγωμένο νερό στο έδαφος. Οι θάλασσες, οι λίμνες και τα ποτάμια μπορεί να παραμείνουν καλυμμένα με πάγο για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η κάλυψη με χιόνι και πάγο περιορίζει την εκτεταμένη άμεση απόθεση των «στεγνών» σωματιδίων, καθώς επίσης και

την διάχυτη ανταλλαγή αερίων με το νερό, το έδαφος και τα φυτά. Το χρονικό διάστημα που παραμένουν τα PBDEs στον αέρα δεν είναι ακόμα γνωστό. Επίσης, το γεγονός ότι αποτελούν ημι-πτητικές ενώσεις, αποδεικνύει το λόγο κατά τον οποίο, σε περιοχές που έχει απαγορευτεί η χρήση των PBDEs, δεν παρουσιάζουν μείωση των συγκεντρώσεών τους, καθώς ο αέρας μπορεί να μεταφέρει τις ενώσεις από άλλες περιοχές, στις οποίες εξακολουθεί η χρήση των PBDEs [3, 12].

Τα PBDEs «αλλοιώνονται» αργά στο περιβάλλον. Ο κύριος μηχανισμός της διάσπασής τους είναι η αποβρωμιωποίηση, η αφαίρεση δηλαδή ατόμων βρωμίου από την ένωση. Όπως προαναφέρθηκε, η βιοσυσσώρευση των ενώσεων που περιέχουν μικρότερο αριθμό ατόμων βρωμίου είναι σημαντικότερη από πολλές περισσότερες βρωμιωμένες ενώσεις. Η αποβρωμιωποίηση του DecaBDE οδηγεί στον σχηματισμό συγγενών ενώσεων με μεγαλύτερη τοξικότητα και βιοδιαθεσιμότητα [11].

Η βιοαποικοδόμηση των ενώσεων αυτών δεν είναι ο σημαντικότερος μηχανισμός διάσπασής τους. Η φωτοδιάσπαση παίζει σημαντικό ρόλο στην εξάλειψη των ουσιών αυτών από το νερό, το έδαφος και τα φυτά. Μέχρι σήμερα, έχουν γίνει έρευνες σχετικά με την φωτοδιάσπαση των BDEs σε διάφορες μήτρες (όπως νερό, πάγο, τολουένιο, silica gel, έδαφος), με χρήση υπεριώδους και ηλιακής ακτινοβολίας. Σε αυτές τις έρευνες παρατηρήθηκε ο σχηματισμός BDEs με μικρότερο αριθμό ατόμων βρωμίου από τις αρχικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις πειραματικές διεργασίες. Όλες οι έρευνες αναφέρουν πως ο κύριος μηχανισμός της φωτοδιάσπασης των PBDEs είναι η «αναγωγική αποβρωμιωποίηση», ενώ σε κάποιες από αυτές παρατηρήθηκε ο σχηματισμός Φουρανίων (PBDF - Polybrominated Dibenzofurane) [13-21].

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις, όπως οι αντιδράσεις που προκύπτουν από το υπεριώδες ή το ορατό φως, παίζουν σημαντικό ρόλο στο περιβάλλον. Η ηλιακή ακτινοβολία είναι υπεύθυνη για μεγάλο αριθμό αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος στην ατμόσφαιρα, τα φυσικά ύδατα, το έδαφος και τους ζωντανούς οργανισμούς, όπου εκεί οι τοξικοί ρύποι μπορούν να τροποποιηθούν σε περισσότερο ή λιγότερο επιβλαβείς ουσίες, είτε απευθείας από την ακτινοβολία, είτε μέσω αντιδράσεων που ενεργοποιούνται από

αυτήν. Το νερό, ο πάγος και το χιόνι αποτελούν ένα μοναδικό περιβάλλον για φωτοχημικές αντιδράσεις [12-13, 16-19].

Στο εργαστήριο της Υδατικής Χημείας του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης, διεξήχθη έρευνα σχετικά με τη φωτοχημική συμπεριφορά των BDE-47 και BDE-100, με τέσσερα και πέντε άτομα βρωμίου αντίστοιχα, στο νερό και τον πάγο σε διάφορες υδατικές περιβαλλοντικές μήτρες (νερό θάλασσας και λίμνης). Η έρευνα αυτή, επικεντρώθηκε στη φωτοδιάσπαση των BDEs στον πάγο, καθώς η συγκέντρωση των ενώσεων αυτών σε απομονωμένες περιοχές, όπως η Αρκτική, αυξάνεται ολοένα και περισσότερο. Από την πειραματική διεργασία διεξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα: Το νερό, σαν μέσο φωτοχημικών αντιδράσεων, επιδρά στον ρυθμό φωτοδιάσπασης των PBDEs και την ενισχύει, λόγω της ύπαρξης διαλυτής οργανικής ύλης και ιόντων, καθώς παρατηρήθηκε πως το βασικό pH αποτελεί ευνοϊκή συνθήκη για την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης της φωτόλυσης. Η στερεή μορφή του πάγου δείχνει να μην περιορίζει, αλλά ούτε να ενισχύει σημαντικά την φωτοδιάσπαση των ρύπων αυτών, η οποία, όμως, λαμβάνει χώρα με σχετικά γρήγορους ρυθμούς. Η παρουσία διαλυτών ουσιών, ιόντων και η αλλαγή του pH δεν φαίνεται να επηρέασαν σημαντικά την φωτόλυση των PBDEs. Ανεξάρτητα από την υδατική μήτρα και την φάση του νερού (υγρή ή στερεή) παρατηρήθηκε πως σχηματίζονται τα ίδια φωτοπροϊόντα, δηλαδή BDEs με μικρότερο αριθμό βρωμίων και επομένως πιο τοξικές ενώσεις, καθώς παρατηρήθηκε και ο σχηματισμός Φουρανίων [12].

3.7 Πλαστικά απορρίμματα

Τα πλαστικά είναι συνθετικά οργανικά πολυμερή και παρόλο που εμφανίστηκαν πριν από έναν αιώνα περίπου, παράγονται ετησίως εκατομμύρια τόνοι πλαστικών, αριθμός που συνεχώς αυξάνεται. Ενδεικτικά αναφέρεται πως στις μέρες μας, η ετήσια παραγωγή πλαστικών υπερβαίνει τα 300 εκατομμύρια τόνους σε παγκόσμιο επίπεδο. Οι πολλαπλές εφαρμογές αυτού του υλικού, έχουν οδηγήσει στην αύξηση της χρήσης τους τις

περασμένες τρεις δεκαετίες και το πλαστικό πλέον θεωρείται από τα πιο «απαραίτητα» υλικά της καθημερινής ζωής. Αποτελεί ένα ελαφρύ, σταθερό, ανθεκτικό και φθηνό υλικό, χαρακτηριστικά που το κάνουν ιδανικό για την κατασκευή προϊόντων μεγάλου εύρους. Για τις ίδιες, όμως, ιδιότητες, τα πλαστικά αποτελούν και πηγή κινδύνου για το περιβάλλον [33].

Μεγάλες ποσότητες των παραγόμενων πλαστικών συσσωρεύονται σε θαλάσσιους οικότοπους παγκοσμίως [31]. Το πλαστικό είναι ένα υλικό που επιπλέει και για αυτό τον λόγο, μεγάλες ποσότητες πλαστικών απορριμμάτων, που συνεχώς αυξάνονται, εξαπλώνεται σε μακρινές αποστάσεις και όταν τελικά αυτά επικάθισουν σε ιζήματα, μπορεί να παραμείνουν εκεί για πάρα πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, ακόμα και για αιώνες [33]. Ακόμα και τα πάρα πολύ μικρά κομμάτια πλαστικών μεταφέρονται στους ωκεανούς και συσσωρεύονται στις ζώνες των πελάγων και στις ιζηματογενείς περιοχές. Τα τεμαχισμένα πλαστικά προέρχονται από την διάσπαση των μεγαλύτερων κομματιών. Οι θαλάσσιοι οργανισμοί καταπίνουν τα μικρά αυτά κομμάτια πλαστικών, αλλά ενδείκνυται η περαιτέρω έρευνα σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκαλούνται [31].

3.8 Χαρακτηριστικά των πλαστικών υλικών (PET, PE, PP, PVC)

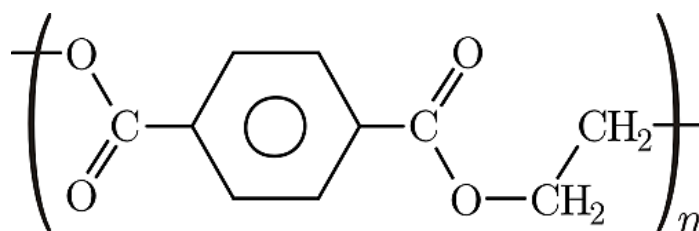
Στην παρούσα έρευνα, χρησιμοποιήθηκαν 4 τύποι πλαστικών ως προσροφητές της ένωσης BDE-47, με τέσσερα άτομα βρωμίου. Τα είδη των πλαστικών που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο πολύ(τερεφθαλικός εστέρας αιθυλενογλυκόλης (poly(ethylene terephthalate), PET), το πολυαιθυλένιο (polyethylene, PE), το πολυπροπυλένιο (polypropylene, PP) και το πολύβινυλοχλωρίδιο (polyvinyl chloride, PVC). Παρακάτω, φαίνονται αναλυτικότερα οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά τους:

3.8.1 PET



Τα PET, είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες. Η χρήση των PET αυξάνεται ταχύτατα και βρίσκει εφαρμογή σε υφάσματα, συσκευασίες, σε ταινίες ήχου και βίντεο (audio, video film), σε ρητίνες, μπουκάλια, καλύμματα καλωδίων κ.ά. Τα PET είναι γνωστά για τη διαύγεια και την ανθεκτικότητά τους, όταν αυτά χρησιμοποιούνται για την παραγωγή φιλμ ή μπουκαλιών. Τα PET μπορούν να ενισχυθούν με ίνες γυαλιού, σχηματίζοντας προϊόντα με μεγάλη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλη ακαμψία.

Παρακάτω φαίνεται η χημική δομή τους:



Εικόνα 4 : Χημική δομή PET

Ένα ομοπολυμερές PET σχηματίζεται από την αντίδραση ενός οξέος, όπως τereφθαλικό οξύ, με μία γλυκόλη ή διόλη, όπως αιθυλενογλυκόλη. Όταν, όμως, ένα μέρος του οξέος αντικατασταθεί από άλλο οξύ, ή ένα μέρος της διόλης αντικατασταθεί από μία άλλη διόλη, τότε σχηματίζεται ένα συμπολυμερές.

Η ανακάλυψη του PET ήταν πατέντα του John Rex Whinfield και του James Tennant Dicson, το 1941 [37]. Το πολυμερές βγήκε στο εμπόριο το 1953 ως ίνα υφασμάτων και στη συνέχεια σε μορφή φιλμ.

Αρχικά τα PET θεωρούνταν ακατάλληλα ως θερμοπλαστικά καλούπια ρητίνης, εξαιτίας του θριματισμού κάποιων τμημάτων που υπόκειντο σε κρυσταλλοποίηση κατά την τήξη. Το 1966, όμως, ο σχηματισμός των PET

βελτιώθηκε, ούτως ώστε να αποτελούν πλέον υλικά με καλές μηχανικές, χημικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, καθώς επίσης, είναι γνωστά για την ασυνήθιστη ικανότητά τους να βρίσκονται σε άμορφη ή κρυσταλλική κατάσταση. Το 1960, η χρήση των PET σε μπουκάλια ανθρακούχου νερού, αποτέλεσε σημαντική πρόοδο.

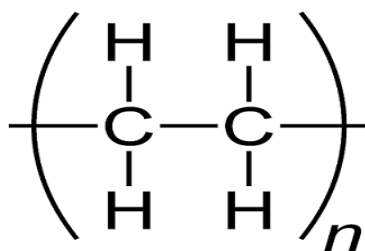
Τα συμπολυμερή PET χαρακτηρίζονται από χαμηλότερο σημείο τήξης. Μερικά συμπολυμερή, όπως τα PETG συμπολυεστέρες, είναι σε εντελώς άμορφη κατάσταση ή μη κρυσταλλική μορφή. Η δυνατότητα των PET να εμφανίζουν αυτά τα χαρακτηριστικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, μειώνει την πιθανότητα μοριακής αποσύνθεσης του πολυμερούς, αυτό, όμως, έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή κάποιων ιδιοτήτων κατά το τελικό στάδιο.

Τα ομοπολυμερή PET είναι γνωστά ως κρυσταλλοποιούμενα πολυμερή. Όταν παραμένουν για κάποιο χρονικό διάστημα σε μία θερμοκρασία περίπου 80 °C, αυτόματα κρυσταλλοποιούνται. Ο μεγαλύτερος βαθμός κρυσταλλοποίησης συμβαίνει σε θερμοκρασία εύρους 140-190 °C, ενώ το σημείο τήξης είναι περίπου 254 °C. Ο ρυθμός κρυσταλλοποίησης δύναται να μειωθεί με χημική τροποποίηση. Από την επαρκή τροποποίηση των PET (συμπολυμερισμός) με την προσθήκη γλυκόλης (ή οξέος) μπορεί να προκύψει ένα πολυμερές που δεν κρυσταλλοποιείται [37-39].

3.8.2 PE



Το PE είναι ο πιο απλός πολυμερής υδρογονάνθρακας και έχει την ακόλουθη δομή:



Εικόνα 5 : Χημική δομή PE

Αποτελεί ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό και παρασκευάστηκε στην Αγγλία το 1933, με πολυμερισμό του μονομερούς αιθυλενίου.

Το αιθυλένιο μπορεί να σχηματιστεί είτε με υδρογόνωση ακετυλενίου, είτε με αφυδάτωση αιθανόλης. Σε ορισμένες χώρες, παράγεται από τη διεργασία πυρόλυσης προϊόντων πετρελαίου. Κατά αυτή τη διεργασία, οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, όπως το αιθάνιο ή το προπάνιο, υπόκεινται σε καταλυτική διάσπαση και αφυδρογόνωση, σχηματίζοντας αιθυλένιο. Το αιθυλένιο είναι σε αέρια μορφή σε θερμοκρασία δωματίου, με σημείο βρασμού -104°C .

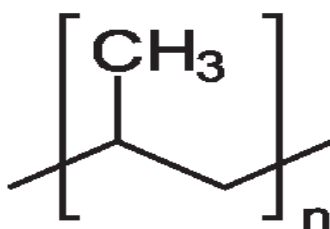
Υπάρχουν δύο κατηγορίες PE, χαμηλής και υψηλής πυκνότητας. Τα PE χαμηλής πυκνότητας αποτελούνται από μόρια με διακλαδώσεις, ενώ τα PE υψηλής πυκνότητας είναι ουσιαστικά γραμμικά.

Τα PE χαμηλής πυκνότητα (LDPE) παράγονται από πολυμερισμό υψηλής πίεσης του αιθυλενίου, με χρήση οξυγόνου ως «εναρκτήριο» αέριο. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα υπό πιέσεις περίπου 1500 atm και σε θερμοκρασιακό εύρος $180-250^{\circ}\text{C}$. Είναι ενδιαφέρον το γεγονός πως μία εξαιρετικά μικρή ποσότητα οξυγόνου (περίπου 0,1%) επαρκεί για να κινήσει τον πολυμερισμό. Άλλα «εναρκτήρια» αέρια αποτελούν τα περοξίδια, υδροπεροξίδια και ενώσεις αζώτου. Το αιθυλένιο μπορεί να πολυμεριστεί από διάλυμα ή από τεχνικές πολυμερισμού με σωματίδια (bulk polymerization techniques). Με τη μέθοδο του διαλύματος, οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι το βενζόλιο, το χλωροβενζόλιο κ.ά [37-39].

3.8.3 PP



Το PP αναπαρίσταιται από τον εξής τύπο:



Εικόνα 6 : Χημική δομή PP

Το PP είναι, ίσως, το λιγότερο γνωστό βιομηχανικό πολυμερές. Προκύπτει από τον πολυμερισμό του προπυλενίου, με χρήση καταλύτη Ziegler-Natta. Το μονομερές προπυλένιο, ανακτάται από τη διύλιση πετρελαίου. Οι συνήθεις καταλύτες πολυμερισμού που χρησιμοποιούνται είναι $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3$ και TiCl_3 , ή $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ και TiCl_3 .

Διακρίνονται τρεις γεωμετρικές μορφές των πολυμερών:

- Ισοτακτικά πολυμερή (Isitactic): όλες οι μέθυλο-ομάδες είναι ευθυγραμμισμένες στη μία μεριά της αλυσίδας
- Συνδυοτακτικά πολυμερή (Syndiotactic): οι μέθυλο-ομάδες εναλλάσσονται
- Ατακτικά πολυμερή (Atactic): οι μέθυλο-ομάδες έχουν τυχαία θέση

Τα πιο συνηθισμένα είναι τα isitactic πολυμερή, όπου λιώνουν στους 208°C και κρυσταλλοποιούνται εύκολα. Για αυτό το λόγο, το πολυπροπυλένιο εμφανίζει υψηλή ακαμψία, σκληρότητα και σταθερότητα, με αποτέλεσμα να βρίσκει πολλές εφαρμογές στο εμπόριο. Είναι αδιάλυτο σε πολλούς γνωστούς διαλύτες, σε θερμοκρασία δωματίου. Παρόλα αυτά, το πολυπροπυλένιο δύναται να διαλυθεί σε αρωματικούς και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες,

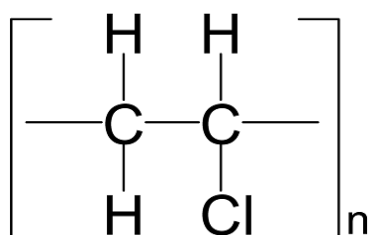
όταν θερμαίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη του σημείου τήξης. Αντέχει σε πολλές χημικές ουσίες, όπως σε όξινες, αλκαλικές ουσίες και έλαια, εμφανίζει, όμως, μικρότερη αντοχή στην οξειδωση, σε σύγκριση με το πολυαιθυλένιο. Παρόλο που η σταθερότητά του στη θερμότητα και το φως είναι χαμηλότερη από εκείνη του πολυαιθυλενίου, το πολυπροπυλένιο έχει εξαιρετικές μηχανικές και διηλεκτρικές ικανότητες και μπορεί εύκολα να συγκριθεί με το πολυαιθυλένιο, όσον αφορά στην αντοχή στην υγρασία.

Το PP βρίσκει εφαρμογή σε οικιακές συσκευές, όπως ψυγεία, ραδιόφωνα, και τηλεοράσεις. Χρησιμοποιείται, επίσης, σε κολλητικές ταινίες, σωλήνες, δοχεία φύλαξης, καλύμματα καθισμάτων, σχοινιά και δίχτυα [37-39].

3.8.4 PVC

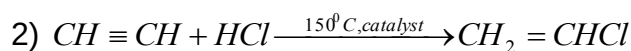
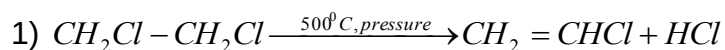


Το PVC έχει την κάτωθι δομή:



Εικόνα 7: Χημική δομή PVC

Αυτό το πολυμερές έχει σημείο βρασμού στους -14°C . Υπάρχουν δύο μέθοδοι για την παρασκευή του βινυλοχλωριδίου: 1) με την διάσπαση του διχλωριδίου του αιθυλενίου (ethylene dichloride) στην φάση ατμού και 2) με αντίδραση του ακετυλενίου (acetylene) με χλωρίδια υδρογόνου (hydrogene chloride), παρουσία καταλύτη:



Ο βιομηχανικός πολυμερισμός του βινυλοχλωριδίου λαμβάνει χώρα είτε σε εναιώρημα είτε σε γαλάκτωμα, με χρήση ενώσεων αζώτου (ως «ενακτήρια» αέρια) και οξειδοαναγωγής αντίστοιχα.

Δομικά, το μόριο του PVC είναι μερικώς συνδιοτακτικό (syndiotactic) και δεν έχει πλήρως μία κανονική δομή. Αυτό εξηγεί το γεγονός, ότι το PVC εμφανίζει χαμηλή δυνατότητα κρυσταλλοποίησης. Τα πολυμερή μόρια είναι είτε γραμμικά είτε ελαφρώς διακλαδωμένα. Το PVC είναι αδιάλυτο σε βινυλοχλωρίδιο, αλκοόλες, νερό και υδρογονάνθρακες. Τα οξέα και οι βάσεις δεν επιδρούν στο PVC, τουλάχιστον πάνω από τους 20 °C. Το PVC, όμως, διαλύεται σε κετόνες, χλωριωμένους υδρογονάνθρακες και σε άλλες παρόμοιες ενώσεις. Ένα μείγμα ακετόνης και δισουλφιδίου του άνθρακα είναι εξαιρετικός διαλύτης του PVC.

Το PVC είναι ένα από τα πιο φθηνά και ευρέως χρησιμοποιούμενα πλαστικά παγκοσμίως. Χρησιμοποιείται για την μεγάλης κλίμακας παραγωγή μονωτικών καλωδίων, τμήματα εξοπλισμού, σωλήνες, πολυστρωματικά υλικά και σε βιομηχανία ινών. Δεν είναι πολύ σταθερό θερμικά και διασπάται σε θερμοκρασίες άνω των 200 °C.

Το PVC είναι ένα υλικό δύσκολο προς επεξεργασία, αλλά προστίθενται σε αυτό πλαστικοποιητές. Ανάλογα με την ποσότητα του πλαστικοποιητή που περιέχει, μπορεί να αποτελέσει ένα εντελώς σκληρό ή ελαστικό τελικό προϊόν. Σε πολλές περιπτώσεις, η περιεκτικότητά του σε πλαστικοποιητές είναι περίπου το 30% του βάρους του πολυμερούς.

Το PVC βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε κάποιους σχηματισμούς που ονομάζονται «πλαστικολύματα» και «οργανολύματα» (plastisols, organosols), όπου είναι πλαστικές και οργανικές ύλες αντίστοιχα, διαμορφωμένες εν θερμώ. Έχουν κολλοειδή σύσταση και παράγονται από σωματίδια ρητινών πολυμερισμένου PVC. Τα plastisols παράγονται από τη διασπορά PVC μέσα σε πλαστικοποιητές, ενώ τα organosols, με διασκορπισμό σωματιδίων PVC σε ένα κατάλληλο μείγμα πτητικών οργανικών ρευστών και πλαστικοποιητών.

Τα plastisols και organosols περιέχουν και άλλες ενώσεις, όπως χρωστικές, πληρωτικά υλικά, διογκωτικά μέσα και σταθεροποιητές.

Το ολικό χλώριο που περιέχεται στο PVC είναι περίπου 56,8% και μπορεί να αυξηθεί περεταίρω σε 60-65 % με διάλυσή του στον κατάλληλο διαλύτη, όπως χλωροβενζόλιο, και χλωρίωση στους 100 °C. Επομένως, το πολυμερές που σχηματίζεται, ονομάζεται χλωριωμένο PVC. Θεωρείται, πως κατά τη χλωρίωση, το χλώριο αντικαθιστά τα άτομα υδρογόνου στο τμήμα $-CH_2-$, αντί για το τμήμα $-CH-Cl-$ του μορίου. Το κύριο πλεονέκτημα της χλωρίωσης είναι το γεγονός πως το πολυμερές εμφανίζει μεγαλύτερη αντίσταση στα οξέα και τις βάσεις. Όμως, η ανθεκτικότητά του στη θερμοκρασία και το φως, φαίνεται να μειώνεται. Η κύρια χρήση του χλωριωμένου PVC εμφανίζεται στη βιομηχανία συγκολλητικών μέσων, καλυμμάτων και ινών [37-39].

3.9 Πηγές πλαστικών απορριμμάτων στο περιβάλλον

Τα θαλάσσια απορρίμματα (Marine debris) αποτελούν μία υποτιμημένη συνιστώσα της θαλάσσιας ρύπανσης και ορίζονται ως κάθε παραγόμενο ή μεταποιημένο στερεό υλικό που εισέρχεται στο θαλάσσιο περιβάλλον. Παρόλο που υπάρχουν πολλά είδη απορριμμάτων, τα πλαστικά (συνθετικά οργανικά πολυμερή) αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των θαλάσσιων απορριμμάτων σε όλο τον κόσμο. Η απειλή των θαλάσσιων απορριμμάτων στη θαλάσσια ρύπανση αγνοήθηκε για πολύ καιρό και μόλις τις τελευταίες δεκαετίες δόθηκε προσοχή σε αυτό το ζήτημα. Η εμπλοκή των θαλάσσιων ειδών, κυρίως θαλάσσιων χελωνών, ψαριών, θηλαστικών και πτηνών, αποτελεί συχνά σημαντικό παράγοντα θνησιμότητας [32].

Πριν από 30 χρόνια, η άποψη που επικρατούσε για την βιομηχανία πλαστικών ήταν πως «τα πλαστικά απορρίμματα αποτελούν πολύ μικρό ποσοστό των απορριμμάτων παγκοσμίως και δεν έχουν βλαβερές συνέπειες στο περιβάλλον, εκτός από την αισθητική υποβάθμιση», ενώ σε παλαιότερες έρευνες, καθώς και το C.B.P.F (Council of the British Plastics Federation) δήλωναν πως «τα πλαστικά απορρίμματα αποτελούν πολύ μικρό μέρος των ολικών απορριμμάτων και δεν προκαλούν κακό στο περιβάλλον, παρά μόνο

ως επικίνδυνα αντικείμενα». Αυτό το σχόλιο, όχι μόνο διευκρινίζει πως οι επιβλαβείς επιπτώσεις στο περιβάλλον έχουν παραβλεφθεί εντελώς, αλλά προφανώς και η βιομηχανία πλαστικών απέτυχε στο να προβλέψει την μεγάλη άνθιση της παραγωγής και της χρήσης των πλαστικών τις τελευταίες δεκαετίες [33, 35].

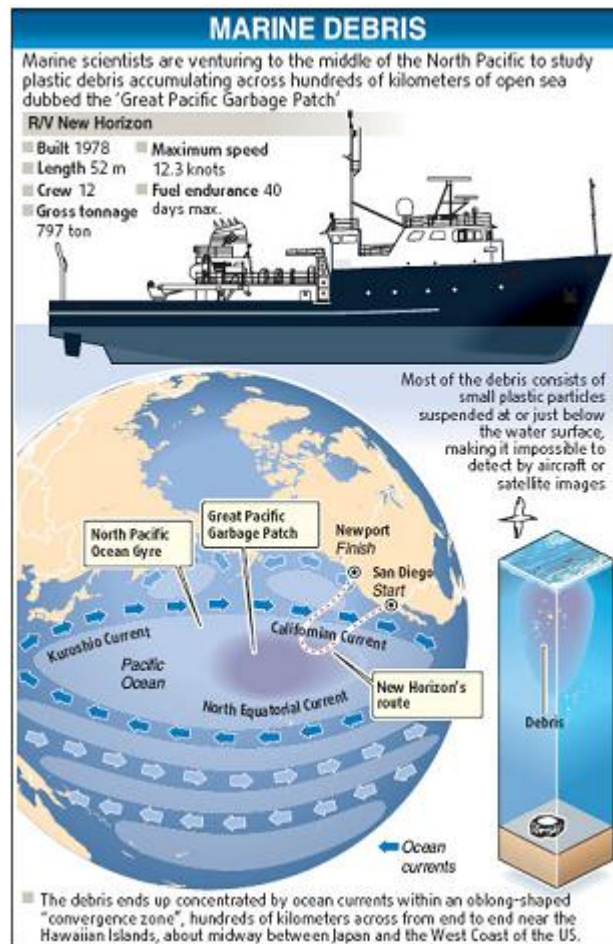
Τα τελευταία 30 χρόνια, ο ρυθμός εναπόθεσής τους υπερέβη τον ρυθμό παραγωγής τους, με αποτέλεσμα, τα πλαστικά να αποτελούν πλέον έναν από τους πιο συνήθεις ρύπους και με μεγάλη παραμονή στα νερά των ωκεανών και στις παραλίες, σε παγκόσμιο επίπεδο. Λόγω του τεράστιου μεγέθους του θαλάσσιου περιβάλλοντος και της αφθονίας της θαλάσσιας ζωής, τα πλαστικά απορρίμματα υποτιμήθηκαν ως επιβλαβή αντικείμενα. Τα τελευταία πενήντα χρόνια, η παραγωγή των πλαστικών αυξήθηκε κατά 25 φορές, ενώ η ανάκτηση του υλικού παρέμενε κάτω από το 5 %. Μεταξύ του 1970 και του 2003, τα πλαστικά αποτελούσαν το μεγαλύτερο τμήμα των δημοτικών απορριμμάτων των ΗΠΑ. Σήμερα, το ποσοστό των απορριμμάτων που καταλήγουν στη θάλασσα είναι 60-80 %, το οποίο φτάνει και το 90-95 % σε ορισμένες περιοχές. Τα πλαστικά απορρίμματα, εκτός από την αισθητική υποβάθμιση, επιφέρουν σημαντικές επιβλαβείς συνέπειες στους θαλάσσιους ζωντανούς οργανισμούς. Πολλά πλαστικά που επιπλέουν, καταλήγουν ως τροφή σε διάφορα είδη θαλάσσιων οργανισμών. Περίπου 267 είδη θαλάσσιων οργανισμών παγκοσμίως, έχουν υποστεί τις επιπτώσεις από τα πλαστικά απορρίμματα, όπου αυτό το νούμερο συνεχώς αυξάνεται, όσο ερευνώνται και μικρότεροι οργανισμοί [33, 35].

Τα πλαστικά αποτελούν πλέον το μεγαλύτερο ποσοστό των απορριμμάτων παγκοσμίως. Τα πλοία αποτελούν σημαντική πηγή των πλαστικών απορριμμάτων. Το 1975 μόνο τα αλιευτικά πλοία, έριξαν στη θάλασσα περίπου 135.400 τόνους πλαστικών εξαρτημάτων ψαρέματος και 23.600 τόνους συνθετικών υλικών συσκευασίας. Τα ερασιτεχνικά ψαροκάικα και οι βάρκες είναι, επίσης, υπεύθυνα για την εναπόθεση αξιοσημείωτης ποσότητας θαλάσσιων απορριμμάτων (περίπου 52 % των συνολικών απορριμμάτων που ρίχνονται στη θάλασσα στις Ηνωμένες Πολιτείες).

Μία ακόμα πηγή των πλαστικών υλικών που καταλήγουν στη θάλασσα, αποτελεί η απόρριψή τους στις παραλίες από τους λουόμενους. Επίσης, φθάνουν στη θάλασσα από τους ποταμούς και τα δημοτικά συστήματα

αποχέτευσης. Τα σκουπίδια πυκνοκατοικημένων ή βιομηχανικών περιοχών αποτελούν κι αυτά πηγή πλαστικών απορριμμάτων για τις θάλασσες, και αποτελούνται ως επί τω πλείστων από πλαστικές συσκευασίες. Αντιθέτως, σε παραλίες απομακρυσμένες από αστικές περιοχές, όπως η Αλάσκα, τα περισσότερα απορρίμματα προέρχονται από δραστηριότητες που σχετίζονται με το ψάρεμα.

Το 2009, επιστήμονες από την Καλιφόρνια επιχείρησαν να μελετήσουν την συσσώρευση των θαλάσσιων απορριμμάτων στον Β. Ειρηνικό ωκεανό, τα οποία εξαπλώνονται εκεί σε εκατοντάδες χιλιόμετρα της ανοιχτής θάλασσας, σε ένα μέρος που πλέον ονομάζεται «Great Pacific Garbage Patch». Τα θαλάσσια απορρίμματα συγκεντρώνονται κυκλικά, παρασυρόμενα από τα θαλάσσια ρεύματα σε μία στενόμακρη ζώνη (ζώνη σύγκλισης) εκατοντάδων χιλιομέτρων, που εκτείνεται από άκρη σε άκρη κοντά στα νησιά της Χαβάης, περίπου στο μέσο μεταξύ της Ιαπωνίας και των Δυτικών παράλιων των Ηνωμένων Πολιτειών. Η έρευνα είχε σκοπό την μελέτη των επιπτώσεων των πλαστικών απορριμμάτων στα μικρούς θαλάσσιους οργανισμούς και στην τροφική αλυσίδα. Τα περισσότερα απορρίμματα, αποτελούνται από μικρά πλαστικά σωματίδια που εξαπλώνονται στην επιφάνεια ή ακριβώς κάτω από την επιφάνεια του νερού. Εκτός από τις επιπτώσεις που μπορεί να επιφέρει η κατάποση ή η απορρόφηση των πλαστικών απορριμμάτων στους θαλάσσιους οργανισμούς, εξετάζεται και το ενδεχόμενο, τα πλαστικά τεμάχια να μεταφέρουν ρυπογόνες ενώσεις στην θάλασσα ή ακόμα και στους οργανισμούς [52].



Εικόνα 8: Κατανομή των πλαστικών στη στήλη ύδατος [52]

3.10 Επιπτώσεις των πλαστικών θαλάσσιων απορριμμάτων στο περιβάλλον

Μέχρι σήμερα, είναι πολύ λίγες οι πληροφορίες σχετικά με την επίδραση της ρύπανσης από πλαστικά στα οικοσυστήματα των ωκεανών. Παρόλα αυτά, συνεχώς αυξάνεται η γνώση σχετικά με τις επιβλαβείς επιπτώσεις στους θαλάσσιους βιότοπους. Οι απειλές στη θαλάσσια ζωή είναι κυρίως μηχανικές, εξαιτίας της κατάποσης των πλαστικών απορριμμάτων [33].

Σήμερα, τα περισσότερα καταναλωτικά προϊόντα περιέχουν ή καλύπτονται από πλαστικά. Αυτό έχει ως συνέπεια, τα υλικά να μην μπορούν να ανακτηθούν εύκολα, ή να μην παρέχουν άλλα προϊόντα για επαναχρησιμοποίηση. Τα πλαστικά απορρίμματα αυξάνονται με πολύ ταχύ ρυθμό σε παγκόσμιο επίπεδο. Μεταφέρονται μέσω των ωκεανών και φτάνουν

σε άλλες περιοχές, που τις υποβαθμίζουν αισθητικά, αλλά δημιουργούν και τα εξής προβλήματα [31-36]:

- Τα πλαστικά απορρίμματα ρυπαίνουν τις παραλίες σε παγκόσμιο επίπεδο, επηρεάζοντας έτσι και τον τουρισμό. Ιατρικά απορρίμματα, βρεφικές πάνες και αντικείμενα υγιεινής χρήσης περιλαμβάνονται στα απορρίμματα, αποτελώντας κίνδυνο της δημόσιας υγείας.
- Οι θαλάσσιοι οργανισμοί εμπλέκονται και πολλές φορές πεθαίνουν από πνιγμό, ασφυξία, είτε ελάττωση της ικανότητας τροφής, εξαιτίας των πλαστικών απορριμμάτων. Αυτό έχει ως συνέπεια τη μείωση, ακόμα και την εξαφάνιση κάποιων ειδών.
- Η κατάποση πλαστικών αντικειμένων που μοιάζουν με πραγματική τροφή, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του βάρους των οργανισμών. Αυτό μπορεί να σκοτώσει και τα θαλασσοπούλια, λόγω αστίας, λανθασμένο αίσθημα κορεσμού της πείνας, ερεθισμό του στομάχου και αποτυχία αποθήκευσης λίπους, που είναι απαραίτητο για την αποδημία τους ή την αναπαραγωγή τους.
- Τα πλαστικά πολυμερή που έχουν ως βάση το πετρέλαιο, δε βιοδιασπώνται άμεσα, αλλά παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον και μετακινούνται αργά μέσω των ωκεανών.
- Τα πλαστικά σωματίδια ρητίνης, καθώς και τα μικρότερα κομμάτια πλαστικών, που προέρχονται από μεγαλύτερα αντικείμενα, αποτελούν πηγή και «δεξαμενή» για οργανικούς ρύπους που παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα (POPs – Persistent Organic Pollutants) στη θάλασσα και το υδατικό περιβάλλον γενικότερα. Οι ασπόνδυλοι οργανισμοί δύνανται να καταπιούν τα σωματίδια πλαστικών και οι ρύποι που προσροφούνται πάνω σε αυτά, μπορεί να περάσουν στην τροφική αλυσίδα.
- Τα περισσότερα πλαστικά που καταναλώνονται είναι πολύ ελαφριά και επιπλέουν στη θάλασσα, που έχει πυκνότητα μόλις 0,1g/ mL. «Κάλυμμα» άμμου μπορεί να κολλήσει στις ενώσεις των πλαστικών αντικειμένων, με αποτέλεσμα αυτά να βυθίζονται στον πάτο της θάλασσας. Πολλά από αυτά τα υλικά αποτελούνται από λεπτές πλαστικές μεμβράνες και ενδέχεται να εμποδίζουν την ανταλλαγή αερίων με το υπερκείμενο νερό, εξαιτίας της απομόνωσης του CO₂. Τα

πλαστικά που καθιζάνουν στον θαλάσσιο βυθό, δύνανται να αλλάζουν τη σύσταση, να οδηγούν σε πνιγμό ή να εμπλέκονται σε αυτά οι οργανισμοί που ζουν στα ιζήματα.

Οι συνέπειες των πλαστικών απορριμμάτων που καταλήγουν στη θάλασσα είναι περισσότερο εμφανείς σε κάποιους οργανισμούς, όπως πλαγκτόν, ψάρια, θαλασσοπούλια, αλλά και μεγαλύτερα ζώα, όπως θαλάσσιοι ελέφαντες, φώκιες και θαλάσσιες χελώνες. Σύμφωνα με έρευνες, τα μεγαλύτερα ζώα εμπλέκονται πολύ συχνά σε πλαστικά απορρίμματα. Επίσης, στην εντερική περιοχή πολλών οργανισμών βρέθηκαν πλαστικά μικροαντικείμενα, προκαλώντας, έτσι τη θανάτωσή τους. Καθώς οι συγκεντρώσεις των πλαστικών θαλάσσιων απορριμμάτων αυξάνεται ολοένα και περισσότερο (αύξηση έως και 90 % σε ορισμένες περιοχές από παλαιότερες ενδείξεις), αυξάνονται ραγδαία και οι οργανισμοί που πλήγονται από αυτά, με αποτέλεσμα ορισμένοι από αυτούς να απειλούνται και με εξαφάνιση (π.χ. θαλάσσιες χελώνες) [31-36, 41].



Εικόνες 9, 10: Επιπτώσεις των πλαστικών στα ζώα [53]

Όπως προαναφέρθηκε, τα πλαστικά απορρίμματα δρουν ως μέσο μεταφοράς των POPs. Σε δείγματα θαλάσσιων πλαστικών απορριμμάτων έχουν βρεθεί υψηλές συγκεντρώσεις υδρόφοβων ρύπων. Το 2007 [45] μελετήθηκε η προσρόφηση και η διαδοχική αποδέσμευση της ένωσης φαινανθρένιο (Phenanthrene) από τρεις τύπους πλαστικών, PE, PP και PVC. Η ταχύτητα προσρόφησης του Phenanthrene από τα πλαστικά ακολουθεί την εξής φορά : PE >> PP > PVC. Μελετήθηκε, επίσης, η εκρόφηση του ρύπου από τα πλαστικά, αλλά και από ίζημα. Η εκρόφηση από το ίζημα είναι ταχύτερη από ότι στα πλαστικά. Τέλος, εκτιμήθηκε πως η προσθήκη μόλις 1

μg ρυπασμένου πλαστικού σε 1 g ιζήματος, μπορεί να αυξήσει σημαντικά την συσσώρευση του Phenanthrene στον ιζηματικό μικροοργανισμό γένους *Arenicola marina*. Επομένως, συμπεραίνεται πως τα πλαστικά μπορεί να αποτελέσουν σημαντικό παράγοντα μεταφοράς υδρόφοβων ρύπων σε ιζήματα και σε μικροοργανισμούς. Αυτή η έρευνα, μας δίνει το κίνητρο να μελετήσουμε την συμπεριφορά μίας άλλης ομάδας υδρόφοβων ενώσεων, των PBDEs, παρουσία αυτών των τύπων πλαστικών υλικών στο νερό.



Εικόνα 11: «Ένας πλαστικός πλανήτης» (A Plastic Planet) [53]

3.11 Μικροπλαστικά

Τα πλαστικά θαλάσσια απορρίμματα χωρίζονται στις εξής κατηγορίες: μάκρο > 5 mm και μικρό < 5 mm. Η προέλευση των μακροπλαστικών δύναται κάποιες φορές να ανιχνεύεται, από κάποια αναγνωρίσιμα αντικείμενα ή από κάποια σήμανση. Αντιθέτως, οι πηγές των μικροπλαστικών είναι κυρίως οι εξής: (i) διάβρωση των μεγαλύτερων πλαστικών αντικειμένων (weathering), που συνήθως επιπλέουν στη θάλασσα, (ii) σωματίδια ρητίνης, που αποτελούν τη σημαντικότερη πρώτη ύλη στη βιομηχανία των θερμοπλαστικών και δεν μπορούν εύκολα να ανιχνευτούν, αλλά καταλήγουν στο περιβάλλον κατά τη διεργασία παραγωγής των πλαστικών ή κατά τη μεταφορά τους και (iii) μικρά πλαστικά σωματίδια που χρησιμοποιούνται ως λειαντικό μέσο (scrubbers) σε προϊόντα, όπως καθαριστικά, αφρόλουτρα και καλλυντικά. Η κατάποση των μικροπλαστικών από κατώτερους οργανισμούς της τροφικής αλυσίδας είναι γνωστό ότι συμβαίνει, αλλά δεν έχει ακόμη ποσοτικοποιηθεί. Καθώς τα πλαστικά αποτελούν καλούς προσροφητές υδροφοβικών ενώσεων, η κατάποσή τους αυξάνει τις ανησυχίες για τοξικότητα [35, 43]. Τα μικροπλαστικά αποτελούν έναν καινούριο τομέα, ο οποίος ακόμα δεν έχει μελετηθεί αρκετά, αλλά φαίνεται πως αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τη μεταφορά ρύπων στο περιβάλλον, αλλά και σε ζωντανούς οργανισμούς, και θα απασχολήσει πολύ τους ερευνητές. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα έρευνα μελετάται η προσρόφηση της υδρόφοβης ένωσης BDE-47 σε τέσσερις τύπους μικροπλαστικών σε διάφορες υδατικές μήτρες.

Όπως προαναφέρθηκε, τις πιθανότερες πηγές των μικροπλαστικών στο περιβάλλον αποτελούν ο κατακερματισμός μεγαλύτερων πλαστικών αντικειμένων, η χρήση μικρών πλαστικών σωματιδίων ως στιλβωτικά σε προϊόντα καθαρισμού και η πρώτη ύλη παρασκευής των πλαστικών. Η διάσπαση των μεγαλύτερων πλαστικών αντικειμένων οφείλεται σε φωτολυτικές, μηχανικές και βιολογικές διεργασίες. Τα πλαστικά υλικά φωτοδιασπώνται αργά και σε πολλά μικρά κομμάτια. Για αυτό τον λόγο, έχει αυξηθεί η εμφάνιση των μικροπλαστικών στα θαλάσσια απορρίμματα. Έχει εκτιμηθεί πως τα πλαστικά σωματίδια αυξάνονται κατά 10 φορές, κάθε 2-3 χρόνια. Κατά τη φωτοδιάσπαση, το φως του ηλίου οξειδώνει τη χημική δομή,

με αποτέλεσμα το σπάσιμο των δεσμών, μειώνοντας έτσι το μοριακό βάρος των πολυμερών, ούτως ώστε τα πλαστικά υλικά να γίνονται εύθραυστα και να αποσυντίθενται. Η διάσπασή τους στο θαλάσσιο περιβάλλον, ενισχύεται από την δράση των κυμάτων και την τριβή τους με ιζηματική ύλη. Επίσης, ορισμένα πλαστικά είναι ευάλωτα στην βιοδιάσπαση από βακτήρια και μύκητες. Σε πολλές περιπτώσεις, είναι εμφανής η προέλευση των μικροπλαστικών από αποσύνθεση μεγαλύτερων αντικειμένων. Αξίζει να αναφερθεί πως έχουν ανιχνευτεί σε διάφορες παραλίες παγκοσμίως, μικροσκοπικά σωματίδια πλαστικών που βρίσκουν εφαρμογή στον ρουχισμό (πολυεστέρες, ακρυλικά), σε συσκευασίες (PE, PP) και σε κάβους (πολυαμίδια) [35, 40].

Πηγή των μικροπλαστικών αποτελούν επίσης, προϊόντα οικιακής χρήσης, απόβλητα από μονάδες επεξεργασίας πλαστικών υλών και σαπούνια, τα οποία περιέχουν μικροσκοπικά σωματίδια πολυαιθυλενίου και πολυστυρενίου, διαμέτρου μικρότερης του 1 mm, ως λειαντικό μέσο (scrubbers). Τα μικροπλαστικά καταλήγουν σε υδατικούς αποδέκτες μέσω των λυμάτων και των υπονόμων, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στο θαλάσσιο περιβάλλον [35, 40].



Εικόνα 12: Σύγκριση μεγέθους μικροπλαστικών πολυαιθυλενίου (αριστερά) με κόκκους άμμου (δεξιά) [54]

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ

4.1 Προετοιμασία δειγμάτων και διαλυμάτων

- Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η ένωση 2,2',4,4'-tetrabromo-diphenylether (BDE-47).
 - Το υπερκάθαρο νερό προέρχεται από σύστημα καθαρισμού ύδατος "Barnstead Easy Pure RF".
 - Το θαλασσινό νερό συλλέχθηκε τον Οκτώβρη από την παραλία των Αγίων Αποστόλων στα Χανιά. Το δείγμα φυλάχθηκε στο ψυγείο σε υάλινα μπουκάλια, καλυμμένα με αλουμινόχαρτο και σφραγισμένα με parafilm, αφού πρώτα είχε φιλτραριστεί με φίλτρο 0,45μm.
 - Τα πλαστικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:
 - PET [poly(ethylene terephthalate) – πολύ(τετραφθαλικός εστέρας αιθυλενογλυκόλης)], όπου χρησιμοποιήθηκαν μπουκάλια εμφιαλωμένου νερού
 - PE [polyethylene - πολυαιθυλένιο], όπου χρησιμοποιήθηκαν σωλήνες κάλυψης καλωδίων
 - PP [polypropylene - πολυπροπυλένιο], όπου χρησιμοποιήθηκαν πλαστικοί συλλέκτες υγρών
 - PVC [polyvinyl chloride πολυβινυλοχλωρίδιο], όπου χρησιμοποιήθηκαν υδραυλικοί σωλήνες
- Όλα τα πλαστικά υλικά τεμαχίστηκαν σε μύλο (FRITSCH pulven sette 19) σε διάμετρο 250 μm.
- Για την ανάδευση των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε οριζόντια τράπεζα ανάδευσης Labnet ORBIT 1000.

4.2 Χαρακτηριστικά του θαλασσινού νερού

Τα χαρακτηριστικά του θαλασσινού νερού που χρησιμοποιήθηκε κατά τις πειραματικές διεργασίες αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3: Ιδιότητες θαλασσινού νερού

SEAWATER	
pH	8,25
Αγωγιμότητα	57,6 mS/cm
Θερμοκρασία	23,7 °C
Salinity	3,95 ‰
DO	5,77 mg/L
TSS	0 mg/L

Πίνακας 4: Ιοντική ανάλυση θαλασσινού νερού

Παράμετροι	Sea water
Br ⁻ (mg/L)	109,2
NO ₂ ⁻ (mg/L)	<1
NO ₃ ⁻ (mg/L)	<5
PO ₄ ⁻³ (mg/L)	6,5
SO ₄ ⁻² (mg/L)	3105
Cl ⁻ (mg/L)	25010

4.3 Πειράματα Προσρόφησης

Κατά τη διεργασία της προσρόφησης του BDE-47 στα μικροπλαστικά, σε 4 φιαλίδια των 50 ml τοποθετήθηκαν 25 ml υδατικού διαλύματος BDE-47 συγκέντρωσης 5 µg/l και 25 mg πλαστικού τεμαχισμένα σε σωματίδια διαμέτρου 250 µm. Στη συνέχεια, τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε τράπεζα οριζόντιας ανάδευσης για 1 min, 5 min, 15 min και 30 min, σε θερμοκρασία 20 °C και ταχύτητα ανάδευσης 200 rpm. Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης, τα φιαλίδια ήταν καλυμμένα με αλουμινόχαρτο, για την αποφυγή σχηματισμού παραπροϊόντων από τη φωτοδιάσπαση του BDE-47. Στη συνέχεια, τα διαλύματα φιλτραρίστηκαν με διήθηση κενού σε χωνί διάτρητου πυθμένα πορώδους 25-50 µm (buchner funnel), πάνω στον οποίο είχε τοποθετηθεί διηθητικό χαρτί, και μεταφέρθηκαν 12 ml σε φιαλίδιο των 22 ml για την διεργασία εκχύλισης HS-SPME (Head Space Solid Phase Microextraction). Τέλος, τα δείγματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο της Αέριας Χρωματογραφίας (Gas Chromatography/Mass Spectrometry – GC/MS). Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για κάθε είδος πλαστικού (PE, PP, PVC και PET). Επίσης, το πείραμα διεξήχθη και για ποσότητα 50 mg πλαστικού, ώστε να μελετηθεί η επίδραση της ποσότητας των μικροπλαστικών στην ταχύτητα της προσρόφησης. Τα υδατικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διεργασία είναι υπερκάρθαρο νερό, θαλασσινό νερό και υδατικό διάλυμα 3,5% w:v NaCl, ούτως ώστε να μελετηθούν οι επιδράσεις από την υδατική μήτρα (matrix effect).

Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν δύο φορές, για την επαλήθευση των αποτελεσμάτων.



Εικόνα 13: Φιαλίδιο προσρόφησης

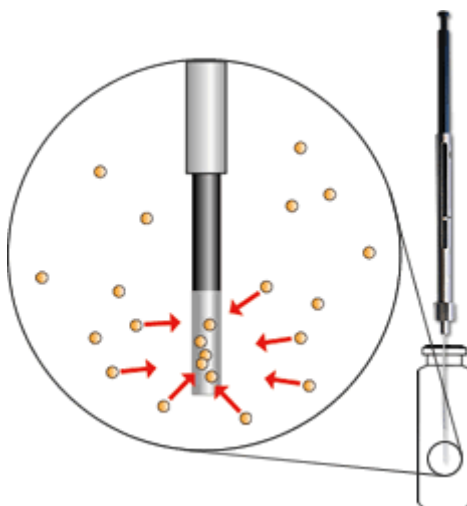


Εικόνα 14: Buchner funnel 25-50 μm porosity

4.4 Διαδικασία εκχύλισης SPME (Solid Phase Micro Extraction)

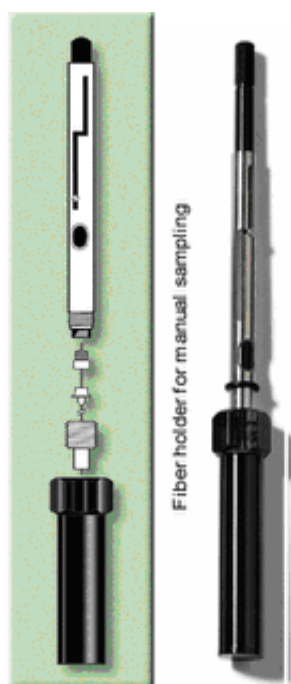
Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων εφαρμόστηκε η δειγματοληψία υπερκείμενης φάσης με τη μέθοδο SPME (Head Space Solid Phase Microextraction [HS-SPME]). Προηγούμενες έρευνες [12, 22, 23] έδειξαν πως αυτή η μέθοδος παρέχει τις καλύτερες συνθήκες για την εκχύλιση των PBDEs. Παρόλο που ανήκουν στις ημι-πτητικές ενώσεις, παρουσιάζουν μικρή διαλυτότητα στο νερό. Στην μέθοδο HS-SPME το υδατικό δείγμα θερμαίνεται στους 100 °C και έτσι τα PBDEs απελευθερώνονται στον υπερκείμενο χώρο, προσροφώνται στην ίνα και μπορεί έτσι να επακολουθήσει η ανάλυσή τους.

Η SPME είναι μια νέα τεχνική προετοιμασίας δείγματος. Στηρίζεται στην κατανομή των πτητικών συστατικών μεταξύ του δείγματος και της στερεάς στατικής φάσης (πολυμερές υλικό), με την οποία είναι επικαλυμμένη η ίνα πηκτής διοξειδίου πυριτίου (fused silica gel) της συσκευής. Η μέθοδος της SPME χρησιμοποιείται για υγρά, αέρια και στερεά δείγματα και απομονώνει πτητικά και ημι-πτητικά συστατικά.



Εικόνα 15: Κατανομή των πτητικών συστατικών μεταξύ του δείγματος και της στερεάς στατικής φάσης της ίνας του SPME [24]

Η συσκευή, που χρησιμοποιήθηκε, αποτελείται από μια τριχοειδή ίνα πηκτής τετηγμένου διοξειδίου πυριτίου 1 cm, η οποία επικαλύπτεται εξωτερικά από τη στατική φάση. Η ίνα είναι συνδεδεμένη με ένα ατσαλένιο έμβολο και μια συσκευή συγκράτησης που μοιάζει με μικροσύριγγα. Το δείγμα τοποθετείται σε φιαλίδιο, με διάτρητο πώμα, που σφραγίζεται με διάφραγμα (septum).



Εικόνα 16: Χειροκίνητη συσκευή συγκράτησης (holder) [24]

Τοποθετώντας την ίνα στον υπερκείμενο χώρο του φιαλιδίου, πραγματοποιείται ισορροπία κατανομής μεταξύ της στατικής φάσης της ίνας και του δείγματος. Η συγκέντρωση της ουσίας που έχει προσροφηθεί από την ίνα είναι ανάλογη με την αρχική της ποσότητα, γεγονός το οποίο επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό πριν επέλθει πλήρης ισορροπία στο σύστημα. Στη συνέχεια, η ίνα εκτίθεται στον εγχυτήρα (injector) του αέριου χρωματογράφου.

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την απομόνωση των ουσιών είναι η στατική φάση της ίνας, η ανάδευση, η θερμοκρασία, η ιοντική ισχύς και το pH του δείγματος, καθώς επίσης και οι συνθήκες εκρόφησης της ίνας και ο όγκος του δείγματος. Στο εμπόριο κυκλοφορούν πολλοί τύποι ινών, οι οποίοι διαφέρουν μεταξύ τους στο πάχος και στο υλικό της στατικής φάσης. Η

επιλογή της στατικής φάσης εξαρτάται από το είδος των προς προσδιορισμό ουσιών. Γενικά, για πολικές ουσίες χρησιμοποιούνται πολικές στατικές φάσεις, ενώ για μη πολικές ουσίες μη πολικές στατικές φάσεις. Έτσι, μια μη πολική ίνα χρησιμοποιείται για την εκχύλιση μη πολικών συστατικών, όπως είναι τα περισσότερα πτητικά αρωματικά συστατικά. Καλύτερη απομόνωση πτητικών συστατικών γίνεται με μεγαλύτερα πάχη επίστρωσης, ενώ τα λεπτότερα προορίζονται για την απομόνωση ημι-πτητικών συστατικών. Όταν χρησιμοποιούνται ίνες με μεγάλο πάχος στατικής φάσης, αυξάνεται ο χρόνος εκχύλισης, αφού αυξάνεται και ο χρόνος αποκατάστασης της ισορροπίας. Ταυτόχρονα, όμως, αυξάνεται και η ευαισθησία της ανάλυσης, καθώς εκχυλίζεται μεγαλύτερη μάζα δείγματος.

Στην παρούσα έρευνα, χρησιμοποιήθηκε μη πολική ίνα polydimethylsiloxane (PDMS - πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο) των 100 μm , η οποία φυλάγεται σε μία χειροκίνητη συσκευή συγκράτησης (holder) (Supelco, Bellefonte, PA, USA). Η ίνα (fiber), πριν τη χρήση της για εκχύλιση, προετοιμάστηκε σύμφωνα με τις συστάσεις του κατασκευαστή, δηλαδή στους 250 $^{\circ}\text{C}$ για 30 λεπτά. Σε ένα φιαλίδιο (vial) 22 ml τοποθετήθηκαν 12 ml από τα υδατικά δείγματα και θερμάνθηκαν για 5 λεπτά στους 100 $^{\circ}\text{C}$. Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε μέσα σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως με νερό που βράζει και το δείγμα σταθεροποιήθηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία, η οποία ελέγχεται από ηλεκτρονικό θερμόμετρο. Η ταχύτητα ανάδευσης του μαγνητικού αναδευτήρα ήταν 1250 rpm. Έπειτα, η ίνα εκτέθηκε στην υπερκείμενη φάση του διαλύματος (headspace) για 30 λεπτά, φροντίζοντας η στάθμη του νερού στο ποτήρι ζέσεως να είναι ίση με την στάθμη του υδατικού δείγματος στο φιαλίδιο. Τέλος, η ίνα τοποθετήθηκε στον εγχυτήρα (injector) του αέριου χρωματογράφου (GC), όπου εκροφήθηκε για 5 λεπτά. Η ταυτοποίηση των ενώσεων έγινε μέσω του χρόνου κατακράτησης (retention time) της κάθε ένωσης, αλλά και τα φάσματα μαζών [12, 24].

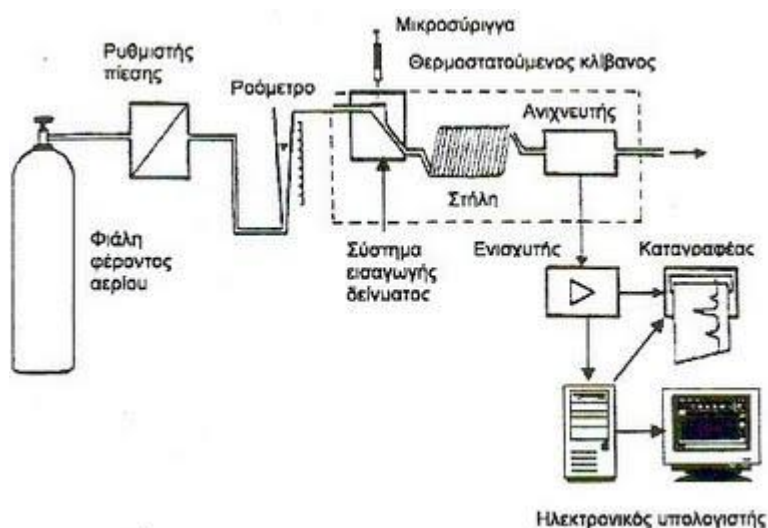


Εικόνα 17: Μικροεκχύλιση SPME

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του BDE-47 με την μέθοδο SPME δεν έχει σημαντικές απώλειες, καθώς τα φιαλίδια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την προσρόφηση της ουσίας στα μικροπλαστικά, αλλά και αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στην SPME ήταν πολύ καλά κλεισμένα. Επίσης, ο υπερκείμενος χώρος ήταν μεγάλος και στις δυο περιπτώσεις και η ένωση δεν είναι πτητική για να διαφύγει από το διάλυμα, επομένως οι απώλειες θεωρούνται αμελητέες.

4.5 Ανάλυση Αέριας χρωματογραφίας φασματομετρίας μάζας **(Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC-MS)**

Η αέρια χρωματογραφία αναπτύχθηκε ως αναλυτική τεχνική τα τελευταία σαράντα χρόνια. Η τεχνική αυτή είναι σχετικά απλή και χρησιμοποιείται για την ανάλυση πτητικών και ημι-πτητικών ουσιών σε τρόφιμα, φάρμακα, προϊόντα πετρελαίου κ.λ.π. Η διάταξη ενός αέριου χρωματογράφου δίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 18: Σχηματική απεικόνιση του GC-MS [24]

Το φέρον αέριο (συνήθως N_2 , He, H_2 , Ar) οδηγείται από τη φιάλη υψηλής πίεσης στη στήλη, μέσα από ρυθμιστές παροχής. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με μικροσύριγγα στη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος στην κορυφή της στήλης (injector). Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. Τα κλάσματα στη συνέχεια, ανιχνεύονται στον ανιχνευτή και τα σήματα ανίχνευσης καταγράφονται από καταγραφικό. Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε αέριο σε υπερκάθαρη κατάσταση, το οποίο μπορεί να διαφοροποιηθεί στον ανιχνευτή, από τα διάφορα συστατικά του μίγματος. Το φέρον αέριο πρέπει να είναι αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις. Επίσης, δεν πρέπει να περιέχει οξυγόνο, γιατί οξειδώνει τη στατική φάση και αυτό σημαίνει καταστροφή της στήλης. Ίχνη υγρασίας, επίσης, απενεργοποιούν τη στατική φάση, για αυτό το φέρον αέριο πρέπει να είναι απαλλαγμένο από υγρασία. Η

επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται κυρίως από τον τύπο του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται. Η καρδιά του χρωματογράφου είναι η στήλη. Υπάρχουν δύο είδη στηλών οι πληρωμένες στήλες και οι τριχοειδείς.

Το δείγμα, συνήθως όγκου 1 μL εισάγεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου στην αρχή της στήλης με μια μικροσύριγγα, διαμέσου μιας ελαστικής πλακέτας ή διαφράγματος (septum). Η στήλη βρίσκεται σε φούρνο ελεγχόμενης θερμοκρασίας.

Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφόρων δυνάμεων συγκράτησης και έκλουσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό πλήρωσης της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου. Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης. Τα σήματα ενισχύονται και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα.

Η αρχή λειτουργίας της φασματομετρίας μαζών στηρίζεται στη δημιουργία ιόντων μιας ένωσης, το διαχωρισμό τους με βάση το λόγο της μάζας προς φορτίο (m/z) και την καταγραφή τους. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος (MB) της ένωσης και ο τρόπος σύνδεσης των διαφόρων ομάδων μεταξύ τους. Τα φασματόμετρα μαζών αποτελούνται από:

- 1.Την πηγή ιοντισμού, όπου μετατρέπεται η ένωση σε ιόντα, συνήθως κατιόντα με απόσπαση ενός ηλεκτρονίου
- 2.Τον αναλυτή μαζών, όπου γίνεται διαχωρισμός των ιόντων με βάση τον λόγο m/z
- 3.Τον ανιχνευτή

Ο χώρος όπου δημιουργούνται και επιταχύνονται τα ιόντα διατηρείται σε κατάσταση υψηλού κενού. Με το υψηλό κενό δημιουργούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες θέρμανσης ατμοί της προς προσδιορισμό ουσίας χωρίς τη διάσπασή της, που οδηγούνται στο θάλαμο ιοντισμού. Επίσης, απομακρύνονται τα μόριά της και τα ουδέτερα προϊόντα της διάσπασης από το χώρο της ανάλυσης μετά από κάθε μέτρηση [12, 24].

Όλες οι αναλύσεις έλαβαν μέρος σε Αέριο Χρωματογράφο Gas Chromatograph – Mass Spectrometer, Shimadzu GC – 17A, Version 3, QP – 5050A (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan), εφοδιασμένο με στήλη HP-

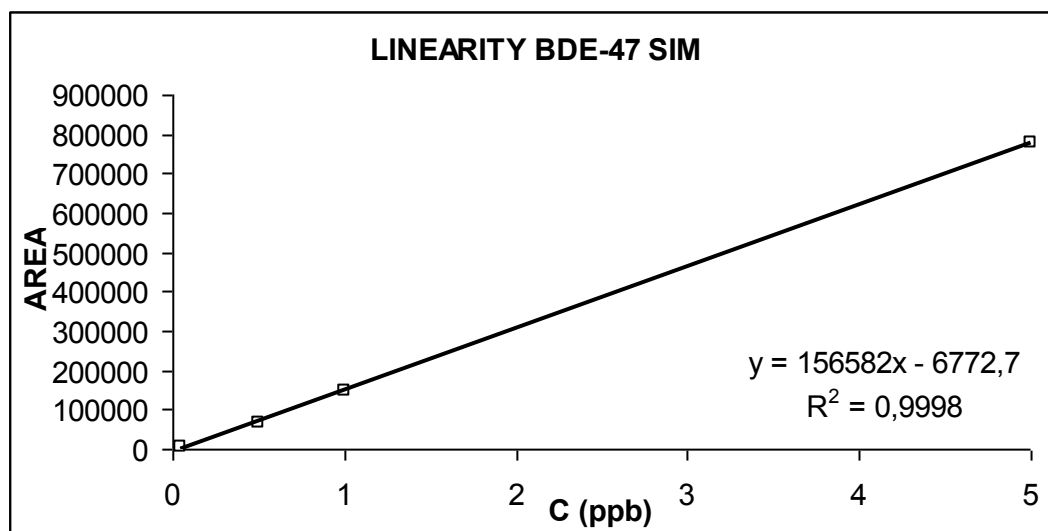
5MS (30m x 0,25mm I.D. καλυμμένη με μία μεμβράνη 0,25μm). Ο εγχυτήρας λειτουργούσε στους 270 °C χωρίς διαχωρισμό (splitless mode) με το διαχωριστήρα (split) κλειστό για 5 λεπτά. Μετά το πέρας των καθημερινών πειραματικών διεργασιών, τοποθετείται στον εκχυλιστήρα (injector) καινούριο διάφραγμα [Thermogreen LB septa (Supelco)], αφού πρώτα έχει τρυπηθεί, αποφεύγοντας με αυτόν τον τρόπο τις διαρροές του φέροντος αερίου. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε He (> 99,999 % καθαρό) με παροχή 1,2 ml·min⁻¹. Οι αναλύσεις στο GC-MS έγιναν με την μέθοδο SIM (Selective Ion Monitoring), κατά την οποία ανιχνεύονται τα ιόντα και κατ' επέκταση οι κορυφές που σχετίζονται με συγκεκριμένες ενώσεις, ενισχύοντας έτσι το σήμα του αναλυτή. Τα ιόντα αναγνώρισης του BDE-47 είναι 324:328 και 484:488.



Εικόνα 19: Όργανο ανάλυσης GC-MS

4.6 Γραμμικότητα (Linearity)

Για τη διερεύνηση της γραμμικότητας της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν οι εξής συγκεντρώσεις της ένωσης BDE-47: 0.05, 0.5, 1 και 5 µg/L, απ' όπου προέκυψε το ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 1: Γραμμικότητα της μεθόδου

Η γραμμικότητα της μεθόδου κρίνεται άριστη για την ένωση BDE-47, με συντελεστή συσχέτισης $R^2=0,9998$.

Πρέπει να σημειωθεί πως οι συγκεντρώσεις του BDE-47 για τον έλεγχο της γραμμικότητας της μεθόδου προσδιορίστηκαν στο GC-MS με την μέθοδο SIM.

4.7 Επαναληψιμότητα (Repeatability)

Για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας της μεθόδου, αναλύθηκαν τέσσερα δείγματα υπερκάθαρου νερού συγκέντρωσης 2,5 µg/L BDE-47 με την μέθοδο μικροεκχύλισης SPME, όπως προαναφέρθηκε, και στη συνέχεια, αναλύθηκαν στο GC-MS.

Συγκέντρωση μg/L	Σχετική Τυπική Απόκλιση RSD (%)
2,5	6,61

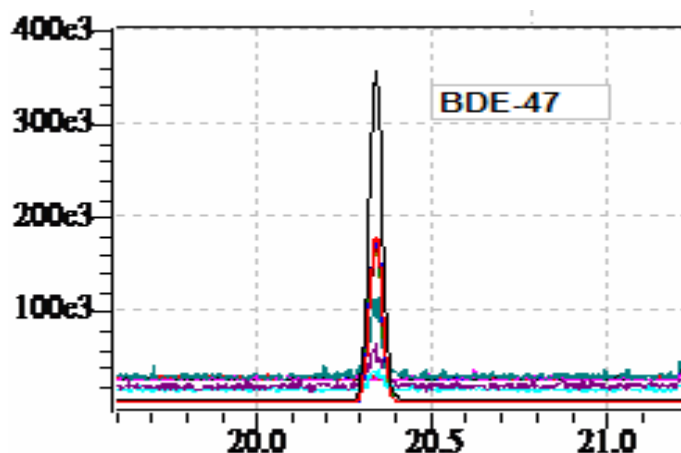
Η σχετική τυπική απόκλιση είναι πολύ μικρή, της τάξης του 6,61%, επομένως η επαναληψιμότητα της μεθόδου θεωρείται πολύ καλή.

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Προκαταρκτικά πειράματα σχετικά με τον τύπο φασματομετρίας μάζας

Αρχικά, τα πειράματα αναλύθηκαν στο GC-MS με την μέθοδο TIC (Total Ion Chromatogram). Κατά τη συλλογή δεδομένων με τη μέθοδο αυτή, προσδιορίζεται το εύρος των μοριακών θραυσμάτων και επομένως, καθορίζεται το εύρος τιμών του λόγου m/z στην μέθοδο του μηχανήματος. Σε αυτό το εύρος τιμών, συμπεριλαμβάνονται και οι λόγοι m/z της ένωσης που θέλουμε να αναλύσουμε (324:328 και 484:488). Με τη μέθοδο ανάλυσης TIC είναι εφικτός και ο προσδιορισμός άγνωστων ενώσεων. Παρατηρήθηκε πως κατά την ανάλυση της ένωσης BDE-47, το σήμα του μηχανήματος δεν ήταν ισχυρό, καθώς το εύρος του m/z που ανιχνευόταν ήταν μεγάλο. Επίσης, παρατηρήθηκε πως κατά την διαδικασία προσρόφησης και μικροεκχύλισης της ένωσης αυτής, σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε παραπάνω, δεν προέκυψαν παραπροϊόντα φωτοδιάσπασης του BDE-47. Επομένως, ήταν επιθυμητή η ανίχνευση μόνο της ένωσης BDE-47. Επίσης, το γεγονός ότι η διαλυτότητα του BDE-47 είναι πολύ χαμηλή, με αποτέλεσμα οι προς ανίχνευση συγκεντρώσεις να είναι πολύ μικρές, αποφασίστηκε να γίνουν οι αναλύσεις στο GC-MS με την μέθοδο SIM (Selective Ion Monitoring), κατά την

οποία ανιχνεύτηκε ο λόγος m/z και κατ' επέκταση οι κορυφές που σχετίζονται με συγκεκριμένες ενώσεις, ενισχύοντας έτσι το σήμα του αναλυτή.



Διάγραμμα 2: Χρωματογράφημα με την μέθοδο SIM

5.2 Μελέτες για την προσρόφηση του BDE-47 στην επιφάνεια των μικροπλαστικών

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 5 $\mu\text{g/L}$ BDE-47, λαμβάνοντας υπόψη τις δυνατότητες ανίχνευσης του συγκεκριμένου ρύπου από τον αέριο χρωματογράφο και την ευαισθησία του μηχανήματος.

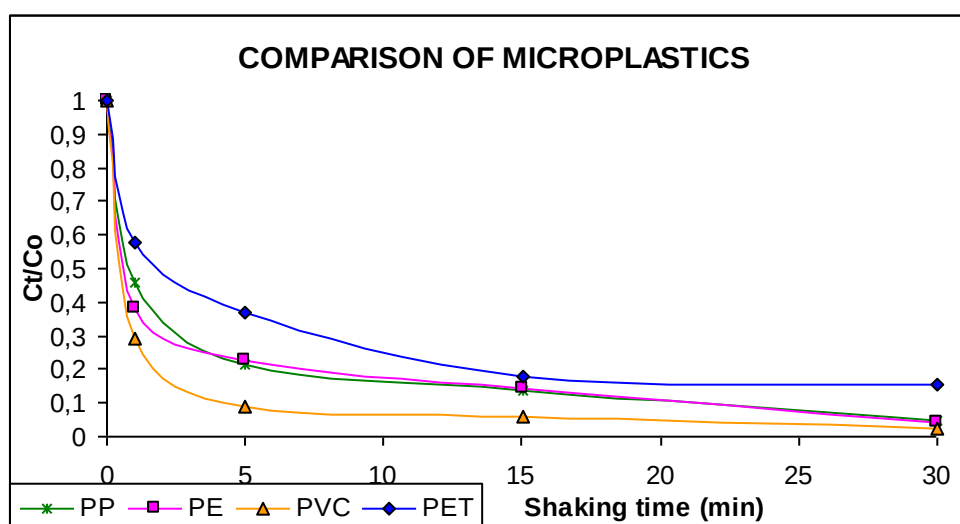
5.2.1 Τύπος μικροπλαστικών

Το 2007 [45] μελετήθηκε η προσρόφηση της ένωσης Φαινανθρένιο (Phenanthrene) σε τρεις τύπους μικροπλαστικών: PVC, PP και PE, διαμέτρου 200-250 μm , σε θαλασσινό νερό. Η έρευνα αυτή, μας ώθησε στην μελέτη της συμπεριφοράς του BDE-47, κατά την προσρόφσή του στην επιφάνεια τεσσάρων τύπων μικροπλαστικών, PET, PVC, PP και PE.

Κατά την παρούσα έρευνα, μελετήθηκε για πρώτη φορά η προσρόφηση του BDE-47 στα μικροπλαστικά PET, PVC, PP και PE, διαμέτρου 250 μm , μέσα σε υδατικά διαλύματα. Στη συνέχεια, ακολουθήθηκε η διεργασία

προσρόφησης, μικροεκχύλισης και ανάλυσης στο GC-MS (SIM), όπως περιγράφηκαν παραπάνω, για κάθε τύπο μικροπλαστικών, σε διαλύματα υπερκάθαρου νερού. Βάσει προηγούμενης έρευνας, κατά την οποία μελετήθηκε η προσρόφηση των PCBs στην επιφάνεια πελλετών PP [43], θεωρήθηκε πως ο μηχανισμός ρόφησης του BDE-47 στα μικροπλαστικά ήταν η προσρόφηση (adsorption), καθώς οι ενώσεις PBDEs και PCBs εμφανίζουν πολλές ομοιότητες στη δομή και τα χαρακτηριστικά τους.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται οι καμπύλες απομάκρυνσης του BDE-47 από το υδατικό διάλυμα για κάθε τύπο μικροπλαστικών που χρησιμοποιήθηκε:



Διάγραμμα 3: Σύγκριση επίδρασης των τύπων των μικροπλαστικών στον ρυθμό απομάκρυνσης του BDE-47

Η ταχύτερη προσρόφηση του BDE-47 παρατηρήθηκε στην περίπτωση του PVC, ενώ η πιο αργή, στην περίπτωση του PET. Συνολικά, η ταχύτητες προσρόφησης του ρύπου ακολουθούν την εξής σειρά: PVC > PE ≈ PP > PET. Συγκεκριμένα, κατά τα 5 πρώτα λεπτά ανάδευσης του υδατικού διαλύματος, προσροφήθηκε στη επιφάνεια του PVC το 90 % της συγκέντρωσης του BDE-47. Στον ίδιο χρόνο ανάδευσης, προσροφήθηκε περίπου το 80 % του ρύπου στην επιφάνεια του PE και PP, ενώ στην περίπτωση του PET, προσροφήθηκε το 60 % της ουσίας. Πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι και ο παράγοντας της αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων (intermolecular interactions) πλαστικού και ρύπου. Λόγω της ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων Br, τα μόρια του BDE-

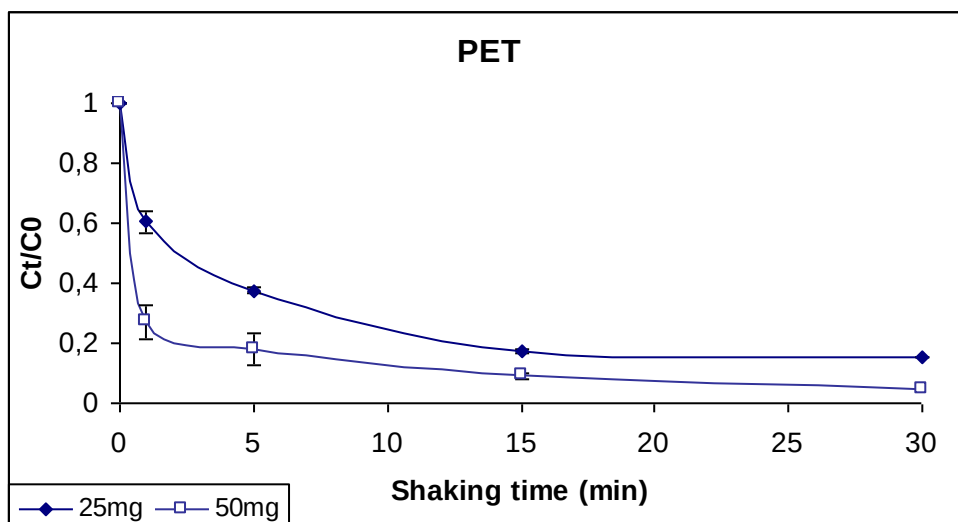
47, αλληλεπιδρούν με τα μόρια του PVC, το οποίο περιέχει ηλεκτραρνητικά άτομα Cl, έχει δηλαδή πολικές άκρες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η προσρόφηση του BDE-47 στην επιφάνεια του PVC να είναι πιο γρήγορη και πιο ισχυρή από ότι στην περίπτωση του PET, που δεν περιέχει ηλεκτραρνητικά άτομα. Εφόσον μεταξύ του ρύπου και του PET δεν γίνονται αλληλεπιδράσεις των μορίων, η ταχύτητα προσρόφησης είναι πιο αργή.

Στην περίπτωση της προσρόφησης του Phenanthrene στα μικροπλαστικά PE, PP και PVC, η ταχύτητα προσρόφησης ακολούθησε διαφορετική σειρά: PE >> PP > PVC, δηλαδή ταχύτερη προσρόφηση παρατηρήθηκε παρουσία του PE, ενώ η πιο αργή, παρουσία PVC. Το Phenanthrene αποτελεί μία μη πολική ένωση και δεν περιέχει ηλεκτραρνητικά άτομα, σε αντίθεση με το BDE-47. Αυτό επηρεάζει την ταχύτητα προσρόφησης της σε κάθε τύπο μικροπλαστικών. Στην προκειμένη περίπτωση, το PVC δεν αλληλεπιδρά με τα μόρια του Phenanthrene, συνεπώς, η προσρόφηση της ουσίας στην επιφάνειά του γίνεται με πιο αργό ρυθμό, ενώ μεγαλύτερη ταχύτητα προσρόφησης παρατηρήθηκε στην επιφάνεια των μη πολικών PP και PE.

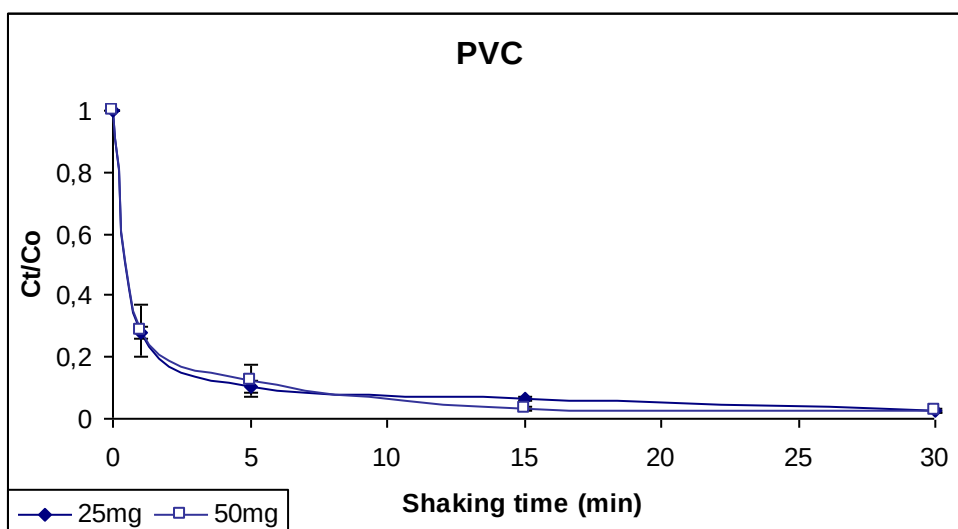
5.2.2 Μάζα μικροπλαστικών στα υδατικά διαλύματα

Στο εργαστήριο μελετήθηκε η περίπτωση μεταβολής της ταχύτητας προσρόφησης του ρύπου, με την αλλαγή της ποσότητας των μικροπλαστικών μέσα στο υδατικό διάλυμα. Για τη διεξαγωγή της έρευνας, ελέχθησαν οι μάζες 25 mg και 50 mg του ίδιου τύπου μικροπλαστικών σε διαλύματα υπερκάθαρου νερού, ίσης συγκέντρωσης BDE-47 (5 $\mu\text{g/L}$). Στη συνέχεια, ακολουθήθηκε η πειραματική διεργασία, όπως έχει περιγραφεί παραπάνω. Η διεργασία αυτή, επαναλήφθηκε για κάθε έναν από τους τέσσερις τύπους μικροπλαστικών.

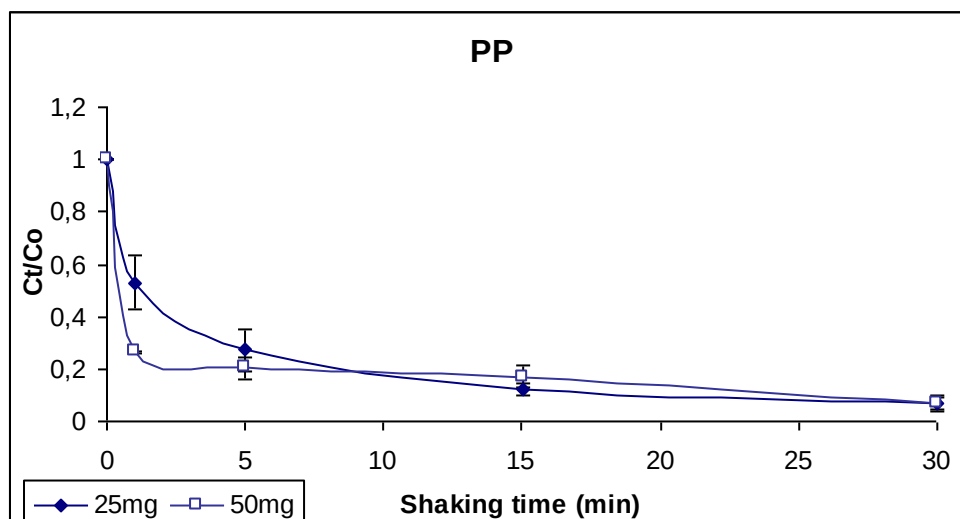
Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται, για κάθε τύπο μικροπλαστικών, η απομάκρυνση του BDE-47 από τα υδατικά διαλύματα υπερκάθαρου νερού, συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης:



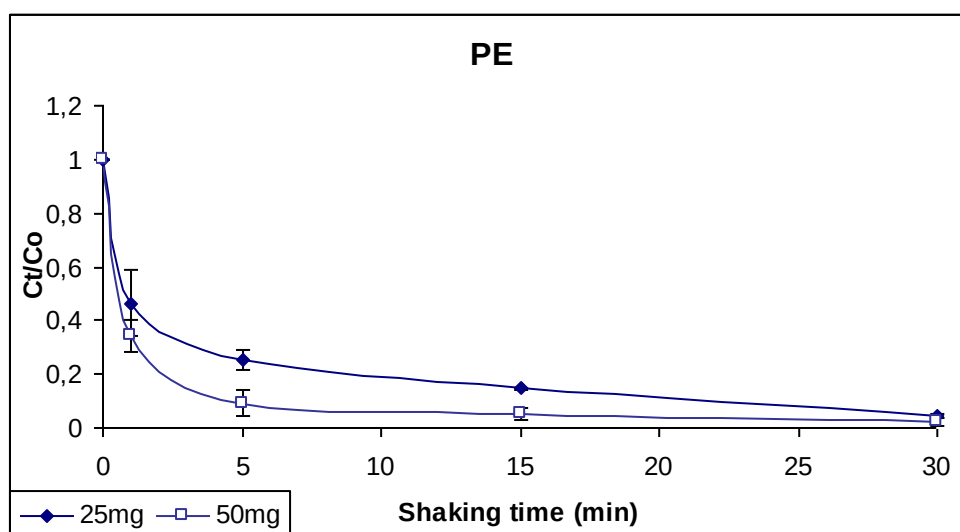
Διάγραμμα 4: Επίδραση μάζας στον ρυθμό απομάκρυνσης του BDE-47 από το υπερκάθαρο νερό παρουσία PET



Διάγραμμα 5: Επίδραση μάζας στον ρυθμό απομάκρυνσης του BDE-47 από το υπερκάθαρο νερό παρουσία PVC



Διάγραμμα 6: Επίδραση μάζας στον ρυθμό απομάκρυνσης του BDE-47 από το υπερκάθαρο νερό παρουσία PP



Διάγραμμα 7: Επίδραση μάζας στον ρυθμό απομάκρυνσης του BDE-47 από το υπερκάθαρο νερό παρουσία PE

Παρατηρήθηκε ότι με την προσθήκη 50 mg μικροπλαστικών, η ταχύτητα προσρόφησης άλλαξε σημαντικά, σε σχέση με την προσθήκη 25 mg, κυρίως στις περιπτώσεις των μικροπλαστικών PET, PE και PP. Ο ρύπος, εξαιτίας της υδρόφοβης συμπεριφοράς του, μετά την προσθήκη των μικροπλαστικών, προσροφήθηκε πολύ γρήγορα στην επιφάνειά τους. Επομένως, με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας μικροπλαστικών στο διάλυμα, παρέχεται μεγαλύτερη επιφάνεια προσρόφησης για την ένωση BDE-47. Εξαιρέση αποτελεί η περίπτωση του PVC, όπου η προσρόφηση του BDE-47 ήταν πολύ γρήγορη, με αποτέλεσμα να μην είναι εμφανής η διαφορά της ταχύτητας προσρόφησης με την προσθήκη περισσότερης μάζας στο διάλυμα. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στη χαμηλή ευαισθησία της αναλυτικής μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε.

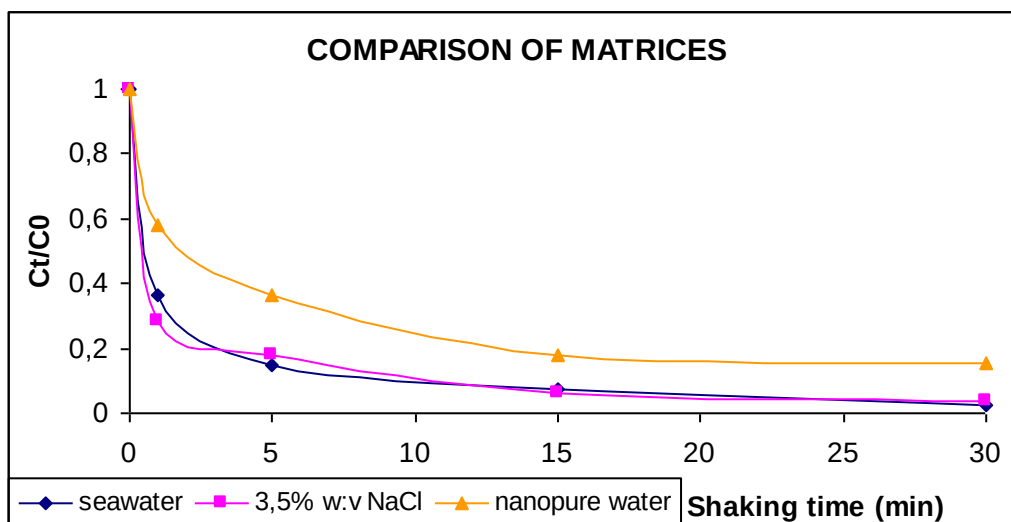
Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, και λόγω ότι η προσρόφηση του ρύπου είναι πιο αργή στην επιφάνεια του PET, για τη διεξαγωγή των υπόλοιπων πειραμάτων, επιλέχθηκε η χρήση 25 mg μικροπλαστικών PET. Καταλήξαμε σε αυτή την επιλογή, ούτως ώστε να γίνεται πιο κατανοητή η συμπεριφορά του ρύπου στα υδατικά διαλύματα, μετά την προσθήκη των μικροπλαστικών αυτών και την ανάδευση των διαλυμάτων στους χρόνους που έχουν επιλεγεί.

5.2.3 Τύπος υδατικού υποστρώματος

Στην παρούσα έρευνα μελετήθηκε η επίδραση του υδατικού υποστρώματος στην ταχύτητα προσρόφησης του BDE-47 στην επιφάνεια των μικροπλαστικών. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις υδατικές μήτρες: υπερκάρθαρο νερό, θαλασσινό νερό και υδατικό διάλυμα 3,5 % w:v NaCl, όπου ακολουθήθηκε η διεργασία προσρόφησης και ανάλυσης που περιγράφηκε. Τα πειράματα σε υδατικό διάλυμα 3,5 % w:v NaCl διεξήχθησαν για να ελέγξουμε την επίδραση του άλατος στην ταχύτητα προσρόφησης του BDE-47 στα μικροπλαστικά. Αυτή η συγκέντρωση άλατος προσομοιώνει την αλατότητα των φυσικών θαλάσσιων υδάτων (η αλατότητα του θαλασσινού νερού που

χρησιμοποιήθηκε είναι 3,95 %). Σε αυτά τα πειράματα, χρησιμοποιήθηκαν 25 mg PET, ενώ η αρχική συγκέντρωση του BDE-47 στα διαλύματα είναι 5 µg/L.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του BDE-47 στις τρεις υδατικές μήτρες, συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης:



Διάγραμμα 8: Σύγκριση επίδρασης των υδατικών υποστρωμάτων στον ρυθμό απομάκρυνσης του BDE-47

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα, η προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια των μικροπλαστικών σε υπερκάθαρο νερό λαμβάνει χώρα με αισθητά πιο αργούς ρυθμούς από ότι στις άλλες δύο μήτρες. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η παρουσία ιόντων ευνοεί την απομάκρυνση του ρύπου από το υδατικό διάλυμα και την προσρόφηση αυτού στην επιφάνεια των μικροπλαστικών.

Εξαιτίας της παρουσίας των ιόντων στο υδατικό διάλυμα, λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της εξαλάτωσης (*salting out effect*). Σύμφωνα με το φαινόμενο αυτό, μετά την προσθήκη άλατος στο διάλυμα, τα μόρια του νερού ασχολούνται με την διαλυτοποίηση του NaCl. Επομένως, αυξάνεται η υδροφοβικότητα του BDE-47, όπου προσκολλάται στην επιφάνεια νερού – μικροπλαστικού.

Συγκρίνοντας το θαλασσινό νερό και το υδατικό διάλυμα 3,5 % w:v NaCl, παρατηρείται ότι η καμπύλη απομάκρυνσης του BDE-47 και από τα δύο διαλύματα ακολουθεί την ίδια σχεδόν ταχύτητα. Επομένως, αποδεικνύεται η

σημασία του αλατιού στην ταχύτητα προσρόφησης του ρύπου στα μικροπλαστικά, καθώς αυξάνει την υδροφοβικότητα της ένωσης.

6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1 Ανίχνευση των PBDEs και των μικροπλαστικών σε οργανισμούς

Τα PBDEs βρέθηκαν στο υδατικό περιβάλλον στα τέλη της δεκαετίας του '70. Η ανησυχία για την τοξικότητα αυτών ενώσεων αυξήθηκε ταχύτατα την τελευταία εικοσαετία, καθώς αυξήθηκε σημαντικά η χρήση τους, με αποτέλεσμα την ευρέως διαδεδομένη εμφάνιση αυτών των ενώσεων στο περιβάλλον και τους ζωντανούς οργανισμούς [34]. Η εμφάνιση των PBDEs σε ψάρια ερευνήθηκε πρώτη φορά στη Σουηδία το 1981 [25], ενώ η πρώτη μαρτυρία για παγκόσμια ρύπανση αναφέρθηκε το 1987, όπου ανιχνεύτηκε η παρουσία των PBDEs σε οργανισμούς της Βαλτικής Θάλασσας [26]. Πρόσφατα, ανιχνεύτηκαν υπολείμματα PBDEs σε άλλους ζωντανούς οργανισμούς και θάλασσες παγκοσμίως, όπως στη Μεσόγειο, ακόμα και σε απόμακρες περιοχές, όπως η Αρκτική και η Ανταρκτική [27-29]. Από αυτό συμπεραίνεται, πως αυτές οι περιοχές αποτελούν «δεξαμενή συσσώρευσης» αυτών των ενώσεων, οι οποίες καταλήγουν στο περιβάλλον και μπορούν να μεταφέρονται σε απόμακρες περιοχές, όπως στις πολικές.

Σε ορισμένες περιοχές, τα επίπεδα των PBDEs έχουν υπερβεί τα επίπεδα των PCBs στα άγρια ζώα, ακόμη και στον άνθρωπο. Επίσης, συνεχώς αυξανόμενες συγκεντρώσεις των PBDEs εμφανίζονται σε πολικές περιοχές. Λόγω κάποιων χημικών ιδιοτήτων των PBDEs, όπως η λιποδιαλυτότητα, η υδροφοβικότητα, αλλά και η παραμονή τους στο περιβάλλον, οι συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών στη θάλασσα και τους ζωντανούς οργανισμούς πρέπει να ελέγχονται, δίνοντας ιδιαίτερη προσοχή στα είδη των ζώων, όπου μέσω της τροφικής αλυσίδας, οι ρύποι αυτοί μπορεί να περάσουν στον άνθρωπο [34]. Οι διαφορές που παρατηρούνται στη μορφή των PBDEs που περιέχονται στα διάφορα είδη ψαριών, οφείλονται στη

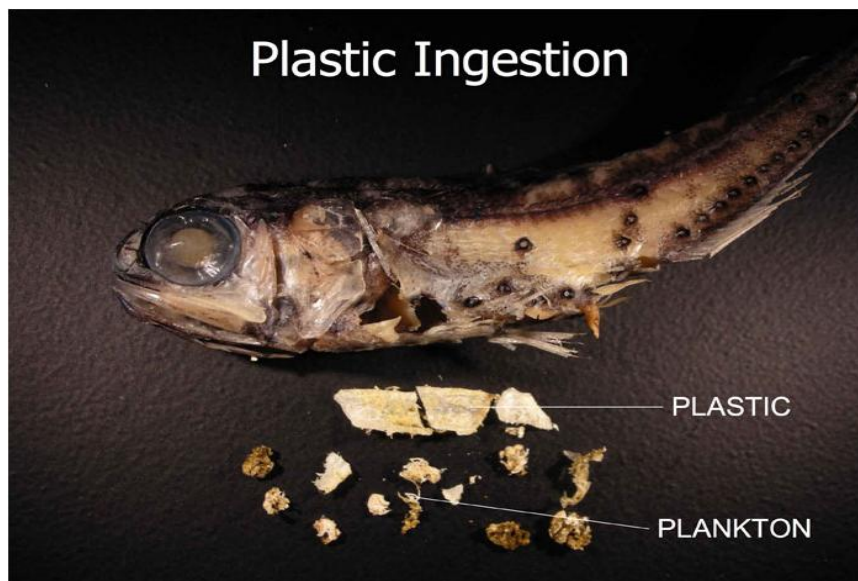
διαφορετική οικολογία του κάθε είδους ψαριού, αλλά και στις διάφορες χημικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται πως, η παραγωγή, η χρήση και η απόρριψη των PBDEs πρέπει συνεχώς να ελέγχεται, αλλά και να κατανοηθεί καλύτερα η φύση και η έκταση της ρύπανσης από αυτές τις ενώσεις [34].

Εκτός από τις ενώσεις PBDEs, μεγάλο εύρος οργανισμών δύναται να απορροφήσει και μικροπλαστικά (< 5 mm). Χαρακτηριστικά των μικροπλαστικών, όπως το μέγεθος, το σχήμα και η πυκνότητά τους, αποτελούν τις παραμέτρους που καθορίζουν τη θέση τους στη στήλη νερού και κατ' επέκταση τη διαθεσιμότητά τους. Για δεδομένο μέγεθος, τα μικροπλαστικά χαμηλής πυκνότητας (low-density) επιπλέουν και είναι διαθέσιμα σε οργανισμούς που τρέφονται με πλαγκτόν (planktivores) και όστρακα (filter feeders), ενώ μικροπλαστικά υψηλής πυκνότητας (high-density), όπως το PVC, έχουν την τάση να βυθίζονται και να συσσωρεύονται στα ιζήματα, όπου εκεί είναι πιθανότερο να απορροφούνται από ιζηματικούς οργανισμούς (deposit feeders) [40].

Η λήψη και η παραμονή των μικροπλαστικών στους οργανισμούς στο φυσικό τους περιβάλλον δεν έχει μελετηθεί αρκετά, εξαιτίας της δυσκολίας που εμφανίζεται κατά την πειραματική ποσοτικοποίηση των μικροπλαστικών που έχουν απορροφηθεί από τους οργανισμούς. Μελέτες σε δείγματα πλαγκτόν του Ν. Ατλαντικού έδειξαν πως έχει σημειωθεί σημαντική αύξηση των μικροπλαστικών στο νερό τα τελευταία 40 χρόνια. Αυτό αντικατοπτρίζει την αύξηση των μικροπλαστικών στα υδατικά περιβάλλοντα παγκοσμίως και τη συσσώρευσή τους σε μεγάλο εύρος μικροοργανισμών.

Εργαστηριακές δοκιμές έδειξαν πως αμφίποδα (detritivores), στρείδια (filter feeders) και σκουλήκια γένους *Arenicola* (deposit feeders) απορροφούν μικροπλαστικά PVC, μέσης διαμέτρου 230 μm [31]. Επίσης, άλλοι οργανισμοί, όπως εχινόδερμα, πολυχαίτες, βρυόζωα, απορροφούν μικροσφαιρίδια πολυστυρενίου διαμέτρου 10 μm [46]. Πρόσφατα, μελετήθηκε η απορρόφηση και η συσσώρευση μικροπλαστικών πολυστυρενίου 2 μm στην εντερική κοιλότητα μυδιών (*Mytilus edulis*). Δεδομένου ότι τα μικροπλαστικά συσσωρεύονται στο περιβάλλον, οι εργαστηριακές δοκιμές που αναφέρθηκαν υποδηλώνουν πιθανώς πως οι οργανισμοί απορροφούν τα μικροπλαστικά σωματίδια και στο φυσικό τους περιβάλλον [40].

Τέλος, τα μικροπλαστικά δεν απορροφούνται μόνο από τους θαλάσσιους οργανισμούς. Ποσότητες μικροπλαστικών σωματιδίων ανιχνεύτηκαν και σε θαλασσοπούλια. Οι οργανισμοί που απορροφούν αυτά τα υλικά, δεν απειλούνται μόνο από τις επιπτώσεις που προκαλούν τα μικροπλαστικά αυτά καθαυτά, αλλά και από τις βλάβες που μπορεί να προκαλέσουν στους οργανισμούς αυτούς οι προσροφημένοι στα μικροπλαστικά ρύποι, όπως τα PBDEs [43].



Εικόνα 20: Απορρόφηση μικροπλαστικών από θαλάσσιους οργανισμούς [55]



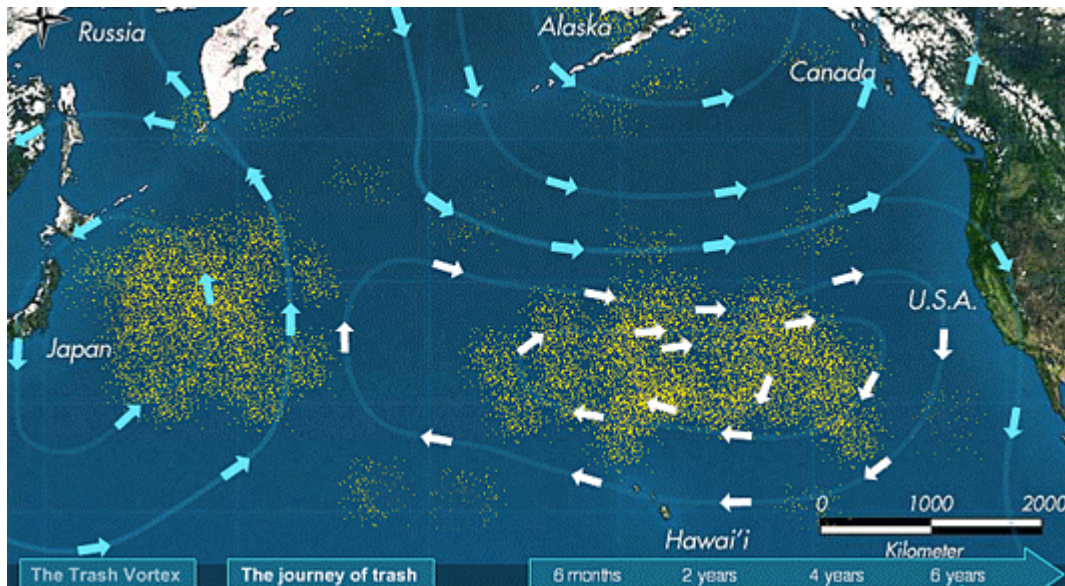
Εικόνα 21: Απορρόφηση μικροπλαστικών [55]

6.2 Μεταφορά των μακρο- και μικροπλαστικών στο περιβάλλον

Πέρα από την αισθητική υποβάθμιση, τα πλαστικά απορρίμματα, που συνήθως καταλήγουν να είναι μικρά σωματίδια, αποτελούν απειλή για τη θαλάσσια χλωρίδα και πανίδα. Τα μικρά τεμάχια πλαστικών, που αποτελούν πρώτη ύλη για την παραγωγή πλαστικών, απαντώνται σε μεγάλες ποσότητες σε παραλίες, όπου καταλήγουν εκεί κατά την μεταφορά τους και όχι ως απορρίμματα. Τα μέγεθός τους κυμαίνεται από 2-6 mm, αλλά ενίοτε μπορεί να βρεθούν και μεγαλύτερα.

Μικρά πλαστικά σωματίδια μπορεί να βρεθούν στον ΝΔ Ειρηνικό σε εκπληκτικά μεγάλες ποσότητες σε απομακρυσμένες και μη βιομηχανικές περιοχές, όπως Tonga, Rarotonga και Fiji. Σε παραλίες της Ν. Ζηλανδίας, έχουν βρεθεί αξιοσημείωτες ποσότητες, μεγέθους 100.000 τεμάχια πρώτης ύλης πλαστικών ανά μέτρο ακτής, με μεγαλύτερη συγκέντρωση κοντά σε σημαντικές βιομηχανικές περιοχές. Η ανθεκτικότητα των πλαστικών σε θαλάσσιο περιβάλλον είναι ακόμη αβέβαιη, αλλά φαίνεται πως διαρκεί για 3-10 χρόνια, ενώ με προσθετικά υλικά ο μέσος όρος ζωής τους μπορεί να φτάσει τα 30-50 χρόνια.

Δυστυχώς, η ρίψη πλαστικών απορριμμάτων στη θάλασσα αποτελεί πρόβλημα που συνεχώς αυξάνεται. Για παράδειγμα, έρευνες έδειξαν πως σε παραλίες της Ν. Αφρικής, η πυκνότητα των πλαστικών απορριμμάτων έχει αυξηθεί σημαντικά. Ακόμα και κάποια νησιά της Ανταρκτικής επηρεάζονται ολοένα και περισσότερο από τα πλαστικά απορρίμματα, κυρίως από τις αλιευτικές δραστηριότητες. Εκτιμάται πως, σε απομακρυσμένες περιοχές έχουν βρεθεί ποσότητες πλαστικών απορριμμάτων συγκρίσιμες με παραλίες σε βιομηχανικές περιοχές [33].



Εικόνα 22: Μεταφορά των πλαστικών απορριμμάτων μέσω των θαλάσσιων ρευμάτων του Ειρηνικού ωκεανού [42]

Στην παραπάνω φωτογραφία, φαίνεται η δραστηριότητα των θαλάσσιων ρευμάτων του Ειρηνικού Ωκεανού και πως αυτά επιδρούν στη μεταφορά των απορριμμάτων. Ένα μεγάλο ποσοστό των παγκόσμιων πλαστικών απορριμμάτων καταλήγει στον Ειρηνικό και οφείλεται κυρίως στις περιοχές γύρω από αυτόν (Ιαπωνία, Καναδά), αλλά ακόμα και την Αυστραλία. Ο Ειρηνικός θεωρείται ως μία τεράστια «δεξαμενή» απορριμμάτων που επιπλέουν. Αυτή η κατάσταση ανακαλύφθηκε το 1997 και συνεχίζει μέχρι σήμερα, με έναν αυξανόμενο ρυθμό. Καθώς η Χαβάη βρίσκεται σχεδόν στη μέση, πολλά από τα απορρίμματα καταλήγουν σε κάποιες παραλίες του νησιού. Τα ρεύματα που δρουν ακριβώς κάτω από την επιφάνεια του νερού, συσσωρεύουν μεγάλες συγκεντρώσεις των μακρο- και μικροπλαστικών απορριμμάτων που επιπλέουν. Η φωτοδιάσπαση των μεγαλύτερων αντικειμένων συνεχώς οδηγεί στο σχηματισμό μικρών σωματιδίων, τα οποία «παγιδεύουν» ενώσεις, όπως PCBs και DDE, με αποτέλεσμα να μεταφέρονται σε απομακρυσμένες περιοχές, αλλά και να περνούν στην τροφική αλυσίδα [42-43].

Για την τύχη των θαλάσσιων απορριμμάτων στη Μεσόγειο, ερευνήθηκαν δείγματα της Ανατολικής Μεσογείου και συγκεκριμένα από παράλιες περιοχές της Ελλάδας. Η συγκέντρωση των θαλάσσιων απορριμμάτων στον πυθμένα των ελληνικών παράλιων είναι υψηλότερη από εκείνες που έχουν εκτιμηθεί

από άλλες έρευνες, οι οποίες διεξήχθησαν κυρίως στην ΝΔ Μεσόγειο. Η πυκνότητα των θαλάσσιων απορριμμάτων στις ρηχές παράλιες περιοχές, φαίνεται πως είναι μεγαλύτερη από τις υφαλοκρηπίδες ή στο ρηχό πυθμένα της θάλασσας. Η συγκέντρωση των απορριμμάτων στα παράλια είναι αναμενόμενη, εφόσον εκεί είναι έντονη η ανθρώπινη δραστηριότητα. Υπάρχουν, όμως, και ζώνες συσσώρευσης των απορριμμάτων στην ανοιχτή θάλασσα, που ίσως είναι αποτέλεσμα της επίδρασης της υδροδυναμικής. Σε περιπτώσεις, όμως, που τα θαλάσσια ρεύματα είναι ασθενή (π.χ. σε κλειστούς κόλπους), τότε είναι δυσκολότερο για τα απορρίμματα να καταλήξουν μακριά από το σημείο διάθεσης τους, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στον πυθμένα [32].

Επίσης, οι άνεμοι και τα ρεύματα ασκούν πιέσεις στο θαλάσσιο νερό, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται περιοχές συσσώρευσης, όπου παρασύρουν τα πλαστικά στο κέντρο αυτών των περιοχών. Εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση ισχυρής βροχής, κατά την οποία παρασύρονται τα πλαστικά προς τις αστικές περιοχές, με αποτέλεσμα η ποσότητα των πλαστικών να είναι μεγαλύτερη κοντά στις αστικές παράλιες ζώνες [35].

Η δράση των κυμάτων, η ηλιακή ακτινοβολία, οι άνεμοι, οι βιολογική δραστηριότητα, είναι παράγοντες που επιφέρουν τη διάβρωση των μακροπλαστικών και κατά συνέπεια, των σχηματισμό των μικροπλαστικών. Τα μικροπλαστικά έχουν την ίδια τύχη με τα πλαστικά απορρίμματα κατά τη μετακίνησή τους στη θάλασσα, μεταφέροντας με αυτόν τον τρόπο και υδρόφοβες ενώσεις που έχουν προσροφηθεί σε αυτά, σε περιοχές απομακρυσμένες από την πηγή τους. Η δράση των κυμάτων και οι καιρικές συνθήκες εμποδίζουν τους ερευνητές να προβλέψουν την τύχη των μικροπλαστικών στους ωκεανούς, αυξάνοντας έτσι την ανησυχία για την μοίρα των χημικών ενώσεων που μεταφέρουν, οι οποίες μπορεί να είναι τοξικές και επικίνδυνες για τους οργανισμούς.

6.3 Τα μικροπλαστικά ως μέσο μεταφοράς των υδρόφοβων ρύπων στο νερό και τους οργανισμούς

Έχει αποδειχθεί ότι ένα μεγάλο εύρος σπονδυλωτών και ασπόνδυλων οργανισμών απορροφούν και συσσωρεύουν πλαστικά απορρίμματα. Δεν έχουν ερευνηθεί, όμως, περαιτέρω οι βιολογικές συνέπειες. Τα μικροπλαστικά προκαλούν βλάβη σε οργανισμούς, εξαιτίας της τοξικότητάς τους και της μεγάλης επιφάνειάς τους. Για παράδειγμα, η εισπνοή σκόνης PVC από τον άνθρωπο μπορεί να προκαλέσει βλάβη στους πνεύμονες και το συκώτι, ακόμα και καρκίνο [47].

Όπως έχει αναφερθεί, τα πολυμερή αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες υπομονάδες μονομερών. Το PVC και το πολυστυρένιο έχουν αποδειχθεί ότι απελευθερώνουν μονομερή που σχετίζονται με καρκίνο και γενετικές ανωμαλίες στον άνθρωπο, σε τρωκτικά και ασπόνδυλα [48-49]. Έχει, επίσης, μελετηθεί η προσρόφηση υδρόφοβων ρύπων σε πελλέτες ρητίνης πολυπροπυλενίου, όπως σε PCBs, DDE και NP, που προέρχονται από θαλασσινό νερό. Κατά την πειραματική διεργασία, παρατηρήθηκε σταθερή αύξηση της συγκέντρωσης του PCBs και DDE στις πελλέτες PP, σε σχέση με τον χρόνο. Η προσρόφηση των ρύπων αυτών στην επιφάνεια των πελλετών αποτελεί μηχανισμό εμπλουτισμού (enrichment). Εφόσον οι πελλέτες PP αποτελούνται από κορεσμένους υδρογονάνθρακες, η επιφάνειά τους είναι μη πολική και προσροφά υδροφοβικούς ρύπους, όπως PCBs και DDE. Έχει αποδειχθεί παλαιότερα, πως οι κόκκοι PP εμφανίζουν παρόμοια πολικότητα με αυτή του διαλύτη υδρογονανθράκων. Επομένως, η επιφάνεια των πελλετών PP αναμένεται να είναι μη πολική. Οι υδρόφοβοι ρύποι προσροφώνται στις πλαστικές πελλέτες μέσω της διεργασίας της ρόφησης, όπου περισσότερο υδρόφοβα συστατικά (π.χ. περισσότερο χλωριωμένες συγγενείς ενώσεις), προτιμούν να κατανέμονται στην μη πολική επιφάνεια των πλαστικών. Επίσης, παρατηρήθηκε μεγαλύτερος συντελεστής προσρόφησης για τις πελλέτες PP με την μικρότερη επιφάνεια. Όσο μεγαλύτερος είναι ο προσροφητής, τόσο πιο αργά έρχεται σε ισορροπία η ρόφηση, καθώς είναι μακρύτερα τα βήματα της διάχυσης του ρύπου στον προσροφητή. Επομένως, με τη μικρότερη διάμετρο των πελλετών,

επιτυγχάνεται γρηγορότερα η διεργασία της ρόφησης, μέχρι να έρθει σε ισορροπία [43].

Στην παρούσα έρευνα, παρατηρήθηκε πως η υδρόφοβη ένωση BDE-47, προσροφάται πολύ γρήγορα στα μικροπλαστικά που χρησιμοποιήθηκαν (PVC, PET, PP και PE). Αυτοί οι τύποι μικροπλαστικών χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα, καθώς καταλαμβάνουν την πρώτη θέση στην παραγωγή πολυμερών στη Δ. Ευρώπη [50]. Επίσης, αυτά τα πολυμερή αντιπροσωπεύουν σημαντικό ποσοστό των πλαστικών απορριμμάτων στο περιβάλλον, παγκοσμίως. Για παράδειγμα, το PP και PE αποτελούν το 97 % των πλαστικών που ανιχνεύονται στα περιττώματα της φώκιας [51]. Η διάμετρος των μικροπλαστικών που χρησιμοποιήθηκαν είναι 250 μm . Τα μικροπλαστικά εύρους 200-250 μm παρέχουν μεγάλη προσροφητική επιφάνεια. Αποτελούν, επίσης, αντιπροσωπευτικό δείγμα για την μελέτη των μικροπλαστικών απορριμμάτων στο περιβάλλον [31]. Η προσρόφηση πάνω στην επιφάνεια των μικροπλαστικών πραγματοποιείται πολύ γρήγορα. Αυτό προκύπτει και από τα αποτελέσματα των πειραμάτων, όπως για παράδειγμα με την προσθήκη μικροπλαστικών PVC (όπου παρατηρήθηκε η πιο γρήγορη προσρόφηση του ρύπου) μετά από 5 λεπτά ανάδευσης του διαλύματος, προσροφήθηκε το 90 % της συγκέντρωσης του ρύπου. Με την αύξηση της παραγωγής των πλαστικών σε παγκόσμιο επίπεδο, αυξάνονται παράλληλα και οι συγκεντρώσεις των μικροπλαστικών που έχουν βρεθεί σε διάφορα περιβαλλοντικά υδατικά δείγματα, ακόμα και σε απομακρυσμένες περιοχές [31, 33]. Οφείλεται, επίσης, να σημειωθεί ότι η τύχη και η μεταφορά του BDE-47, αποτελούν ένα σύγχρονο περιβαλλοντικό πρόβλημα μιας και ο ρύπος αυτός έχει επανειλημμένα ανιχνευτεί σε πληθώρα περιβαλλοντικών υδατικών δειγμάτων, ακόμα και στην Αρκτική [12].

Οι συγκεντρώσεις των ρύπων που παρατηρούνται σε διαφορετικούς γεωγραφικούς χώρους, καθώς και η πιθανή συσχέτιση των ρύπων αυτών με τα επίπεδα της ρύπανσης σε κοντινά περιβαλλοντικά δείγματα, οδηγούν στη δυνατότητα χρήσης των μικροπλαστικών ως εργαλείο για την παρακολούθηση της μεταφοράς των οργανικών μικρορύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Όταν τα μικροπλαστικά μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις, οι ρύποι που προσροφώνται σε αυτά απεικονίζουν τη συνολική ρύπανση καθ' όλη τη μεταφορά των μικροπλαστικών από την πηγή τους, και όχι μόνο τη

ρύπανση στην συγκεκριμένη περιοχή απ' όπου συλλέγονται. Η ανίχνευση συγκεκριμένων ρύπων σε συγκεκριμένη περιοχή, μπορεί να υποδηλώνει την πηγή ή τη διαδρομή μεταφοράς των μικροπλαστικών. Η λεπτομερής ανάλυση των προσροφημένων ρύπων πιθανόν να παρέχει πληροφορίες για την πηγή τους ή για την διασπορά και μεταφορά τους [43].

Τα μικροπλαστικά έχουν μικρότερη πυκνότητα από αυτή του νερού, με αποτέλεσμα να επιπλέουν σε αυτό. Επομένως, επιτυγχάνεται η γεωγραφική μεταφορά τους από τους ποταμούς και τους ωκεανούς. Αυτό, ενδεχομένως να συνοδεύεται και με την εναπόθεση και ενσωμάτωση των μικροπλαστικών και κατ' επέκταση των προσροφημένων ρύπων, σε παράκτια ιζήματα. Επίσης, ο σχηματισμός στρωμάτων από τα μικροπλαστικά στη στήλη νερού, είναι αποτέλεσμα της συνεχούς καταβύθισης των μικροπλαστικών που επιπλέουν. Μεγάλη σημασία στην μεταφορά των μικροπλαστικών και την καθίζησή τους στα ιζήματα των ωκεανών παίζει η δράση των κυμάτων και των ανέμων [35, 45].

Τα PBDEs δε διαλύονται εύκολα στο νερό και όταν βρίσκονται σε αυτό, προσκολλώνται σε σωματίδια και καταλήγουν στον πάτο υπό μορφή ιζημάτων, λόγω της υδροφοβικότητάς τους. Η ύπαρξη των μικροπλαστικών στα περιβαλλοντικά δείγματα προσφέρει έναν καλό προσροφητή για τις υδρόφοβες ενώσεις, όπως το BDE-47, λόγω της μη πολικότητας της επιφάνειάς τους [43]. Η παρουσία των ρυπασμένων μικροπλαστικών στα θαλάσσια περιβαλλοντικά δείγματα, μπορεί να επιφέρει σημαντική αύξηση στη συγκέντρωση υδρόφοβων ενώσεων (PBDEs) στα ιζήματα, μετά την καταβύθιση των μικροπλαστικών [45].

Τα PBDEs ανιχνεύονται σε υδατικά περιβαλλοντικά δείγματα μεγάλου γεωγραφικού εύρους και κυρίως οι ενώσεις που βρίσκονται στα εμπορικά μείγματα, ή εκείνα που αποτελούν παράγωγα των μεγαλύτερων ενώσεων που διασπώνται [57]. Τέτοια ένωση αποτελεί και το BDE-47. Πειραματικές μελέτες απέδειξαν την παρουσία των PBDEs σε περιβαλλοντικά δείγματα, σε απομακρυσμένες περιοχές από τα σημεία παραγωγής και χρήσης τους. Η Αρκτική αποτελεί «δεξαμενή αποθήκευσης» των ενώσεων αυτών [12, 56, 63]. Επίσης, οι ρύποι αυτοί έχουν ανιχνευτεί σε δείγματα από τον Ν. Ειρηνικό ωκεανό (North Pacific Gyre), τον Καναδά, την Χαβάη, το Μεξικό και την Α.

Ασία [58, 61-63], αλλά και στον Ατλαντικό ωκεανό (Φιλανδία, Νορβηγία, Σκωτία, Ισπανία) [59, 63].

Όπως προαναφέρθηκε, στον Ν. Ειρηνικό ωκεανό καταλήγει ένα μεγάλο ποσοστό των πλαστικών και μικροπλαστικών απορριμμάτων σε παγκόσμιο επίπεδο, που πιθανώς προέρχονται από τις γύρω χώρες [41-42, 58, 65]. Επίσης, μικροπλαστικά έχουν βρεθεί και σε απομονωμένες περιοχές, όπως η Αρκτική [31, 44]. Τα μικροπλαστικά που συλλέχθηκαν από τον Ειρηνικό αποτελούσαν «φορείς» υδρόφων ενώσεων και POPs [43, 58]. Οι ενώσεις αυτές προσροφούνται στην επιφάνεια των μικροπλαστικών και μεταφέρονται στους ωκεανούς.

Λαμβάνοντας υπόψη την παρουσία των μικροπλαστικών και των PBDEs στις ίδιες γεωγραφικές περιοχές, προκύπτει το σενάριο μεταφοράς των ενώσεων αυτών στα περιβαλλοντικά ύδατα μέσω των μικροπλαστικών. Όπως παρατηρήθηκε κατά τις πειραματικές διεργασίες που διεξήχθησαν, τα μικροπλαστικά αποτελούν καλό προσροφητή του BDE-47. Εφόσον οι συγκεντρώσεις των μικροπλαστικών στους ωκεανούς συνεχώς αυξάνονται, μεγαλώνει και η πιθανότητα προσρόφησης των PBDEs πάνω στην επιφάνειά τους. Μέσω των θαλάσσιων ρευμάτων και των ανέμων, οι ενώσεις αυτές πιθανώς να μεταφέρονται προσροφημένες στα υλικά αυτά. Επομένως, η τύχη των προσροφημένων στα μικροπλαστικά ρύπων στο περιβάλλον εξαρτάται άμεσα από τη μεταφορά των μικροπλαστικών στις περιβαλλοντικές μήτρες. Η περαιτέρω έρευνα και η ανάλυση δειγμάτων που προέρχονται από τις περιοχές που μας ενδιαφέρουν (π.χ. Ειρηνικός ωκεανός), μπορεί να αποδείξει την ισχύ του σεναρίου αυτού.

Εφόσον τα μικροπλαστικά έχουν τη δυνατότητα να απορροφούνται από τους οργανισμούς [40, 43], μπορεί να αποτελέσουν και μέσο μεταφοράς υδρόφοβων ρύπων στους θαλάσσιους οργανισμούς, όπως το BDE-47. Ενώσεις όπως τα BDEs, εξαιτίας της λιποφιλικότητάς τους και της αργής διάσπασής τους στο περιβάλλον, έχουν τη δυνατότητα να βιοσυσσωρεύονται [60]. Η περιβαλλοντική τύχη των PBDEs είναι ανάλογη με την τύχη όμοιων ενώσεων, όπως τα PCBs. Επομένως, η εισαγωγή των ενώσεων αυτών στον άνθρωπο, γίνεται πιθανώς μέσω της τροφής [64]. Ωστόσο, υπάρχουν επαρκή δεδομένα για την συσσώρευση των PBDEs σε ζωντανούς οργανισμούς, όπου αναφέρονται αναλυτικότερα παρακάτω. Επομένως, είναι δυνατή η

συσσώρευση τέτοιων ενώσεων στους οργανισμούς. Μέσω της τροφικής αλυσίδας, είναι πιθανό, οι ενώσεις αυτές να μεταφέρονται και στους οργανισμούς που βρίσκονται ψηλότερα στην τροφική αλυσίδα και να προκαλούν βλάβες στον οργανισμό τους.

7. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΕΙΣ

Ο τομέας των μικροπλαστικών αποτελεί έναν καινούριο επιστημονικό κλάδο, που μέχρι σήμερα, δεν έχει ερευνηθεί αρκετά. Εργαστηριακές μελέτες αφορούν στην προσρόφηση συγκεκριμένων ρύπων στα μικροπλαστικά. Επίσης, η μεταφορά μικροπλαστικών στο θαλάσσιο περιβάλλον δεν έχει μελετηθεί πλήρως. Για να μπορέσουμε να έχουμε μια πιο πλήρη εικόνα για την τύχη των μικροπλαστικών και κατ' επέκταση των υδρόφοβων ρύπων στα μικροπλαστικά, προτείνεται η διεξαγωγή περαιτέρω πειραμάτων.

Επίσης, το ενδεχόμενο μεταφοράς των ρύπων σε «ανώτερους» οργανισμούς μέσω της τροφικής αλυσίδας αποτελεί τομέα που πρέπει να διερευνηθεί αναλυτικά.

Τα PBDEs χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα για την επιβράδυνση της φλόγας και βρίσκουν πολλές εφαρμογές σε διάφορα υλικά, όπως, υφάσματα, ταπετσαρίες, μοκέτες, πλαστικά. Η αλόγιστη εναπόθεση των υλικών αυτών, χωρίς να υπόκεινται σε ειδική επεξεργασία, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των ενώσεων αυτών σε υδατικά περιβαλλοντικά δείγματα. Επομένως, για τον περιορισμό των ενώσεων αυτών στο περιβάλλον, πρέπει να ενισχυθεί η ασφαλής διάθεση και επεξεργασία των απορριμμάτων και να εξασφαλιστεί η ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση των υλικών που τα περιέχουν. Επίσης, ιδανική περίπτωση θα αποτελούσε η χρήση αντικαταστατών των PBDEs φιλικών προς το περιβάλλον.

Τέλος, σημαντική είναι η μείωση της συγκέντρωσης των μικροπλαστικών στα περιβαλλοντικά δείγματα. Αυτό μπορεί, αρχικά, να επιτευχθεί με την μείωση στην πηγή, δηλαδή να σταματήσει η αλόγιστη απόθεση των πλαστικών σε μη ελεγχόμενες χωματερές. Επίσης, η ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση των πλαστικών υλικών μπορεί να επιφέρει μείωση της

παραγωγής των πλαστικών υλικών και κατ' επέκταση των απορριμμάτων. Εναλλακτική λύση μπορεί να παρέχει η χρήση βιοδιασπώμενων πλαστικών. Τα πλαστικά που παράγονται μετά από κάποιες τροποποιήσεις (π.χ. οξείδωση, εστεροποίηση), μπορούν να εκτιμηθούν για την ικανότητα βιοδιάσπασης, με τον ίδιο τρόπο, όπως και τα αγνά συνθετικά πολυμερή. Τέλος, η θέσπιση νομοθεσίας για την απαγόρευση ή τον περιορισμό χρήσης ορισμένων υλικών (όπως πολύ λεπτές πλαστικές σακούλες, εύκολα διασπώμενα υλικά, αφρώδη πλαστικά), μπορεί να επιφέρει σημαντική μείωση των πλαστικών απορριμμάτων, τα οποία μετά τη διάβρωσή τους, αποτελούν μία από τις πηγές των μικροπλαστικών.

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας έρευνας, ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς της υδρόφοβης ένωσης BDE-47, κατά την προσρόφησή της στην επιφάνεια των μικροπλαστικών, καθώς και η πιθανότητα της μεταφοράς της στο θαλάσσιο περιβάλλον, μέσω των μικροπλαστικών. Ελέγχθηκε η προσρόφηση του BDE-47 στην επιφάνεια τεσσάρων τύπων μικροπλαστικών PVC, PET, PP και PE διαμέτρου 250 μm . Επίσης, μελετήθηκαν οι επιπτώσεις στην ταχύτητα προσρόφησης του ρύπου, όταν αυτή λαμβάνει χώρα σε διαφορετικά υδατικά υποστρώματα: υπερκάθαρο νερό, θαλασσινό νερό και υδατικό διάλυμα 3,5 % w:v NaCl.

Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση του τύπου των μικροπλαστικών στην ταχύτητα προσρόφησης του BDE-47. Παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση του εν λόγω ρύπου είναι πολύ γρήγορη αλλά επηρεάζεται από το είδος των μικροπλαστικών και ακολουθεί την εξής σειρά:

$$\text{PVC} > \text{PE} \approx \text{PP} > \text{PET}$$

Ταχύτερη προσρόφηση του BDE-47 πραγματοποιείται στην επιφάνεια του PVC, ενώ η πιο αργή στην επιφάνεια του PET., όπου σε 5 λεπτά χρόνου ανάδευσης των διαλυμάτων, απομακρύνθηκε το 90 % και 60 % της συγκέντρωσης του BDE-47 στις περιπτώσεις του PVC και του PET αντίστοιχα. Η προσρόφηση στα PE και PP ακολουθεί την ίδια περίπου

ταχύτητα. Η σειρά των τύπων των μικροπλαστικών που προέκυψε, οφείλεται στην πυκνότητα του κάθε υλικού, αλλά και στην ύπαρξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων της ένωσης και των πολυμερών.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της μάζας των μικροπλαστικών στην ταχύτητα προσρόφησης του BDE-47. Κατά την πειραματική διεργασία, χρησιμοποιήθηκαν 50 mg και 25 mg από κάθε τύπο μικροπλαστικών. Με την προσθήκη της μεγαλύτερης μάζας (50 mg), η ταχύτητα προσρόφησης είναι μεγαλύτερη, καθώς είναι μεγαλύτερος και ο όγκος των μικροπλαστικών, με αποτέλεσμα να παρέχεται μεγαλύτερη επιφάνεια προσρόφησης.

Στην παρούσα έρευνα, μελετήθηκε και η επίδραση στην ταχύτητα προσρόφησης από τα διαφορετικά υδατικά υποστρώματα. Η προσρόφηση του ρύπου σε υπερκάθαρο νερό λαμβάνει χώρα με αισθητά πιο αργούς ρυθμούς από ότι στις άλλες δύο μήτρες. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η ύπαρξη ιόντων ευνοεί την απομάκρυνση του ρύπου από το υδατικό διάλυμα και την προσρόφηση αυτού στην επιφάνεια των μικροπλαστικών, εξαιτίας του «salting out effect» που λαμβάνει χώρα. Τα πειράματα σε υδατικό διάλυμα 3,5 % w:v NaCl διεξήχθησαν για τον έλεγχο της επίδρασης του άλατος στην ταχύτητα προσρόφησης του BDE-47 στα μικροπλαστικά, καθώς αυτή η συγκέντρωση αλατιού προσομοιώνει την αλατότητα των φυσικών θαλάσσιων υδάτων.

Από τη διεξαγωγή της έρευνας αυτής προκύπτει, πως τα μικροπλαστικά μπορούν να αποτελέσουν πιθανό μέσο μεταφοράς του υδρόφοβου ρύπου BDE-47 στο νερό, εντείνοντας έτσι το πρόβλημα εμφάνισής τους σε απομακρυσμένες περιοχές, αλλά και την εισαγωγή τους στην τροφική αλυσίδα.



9. ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα Καθηγήτρια κα Ε. Ψυλλάκη, για την καθοδήγηση και την βοήθειά της, καθώς και την εξεταστική επιτροπή κο Ν. Νικολαΐδη και κα Κ. Τυροβολά.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το «Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος» του κυρίου Διαμαντόπουλου, το «Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών» και ειδικά την κα Κουκουράκη Βέτα, καθώς και την κα Ανδρουλάκη Άννα για την πολύτιμη βοήθειά τους.

10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] http://en.wikipedia.org/wiki/Persistent_organic_pollutant
- [2] <http://www.epa.gov/international/toxics/pop.htm#pops>
- [3] «Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants», F. Rahman, K.H. Langford, M.D. Scrimshaw, J.N. Lester, The science of the total environment, 275 (2001) 1-17
- [4] «Photodegradation of polybrominated diphenyl ethers in water, wastewater», L. Sanchez-Prado, C. Garcia-Jares, M. Llompарт, M. Lores, E. Psillakis
- [5] <http://www.b2bweee.com/files/electronicUseBrominatedFlameRetardant.pdf>
- [6] <http://www.iupac.org/reports/1996/6812verhoeven/P.htm>
- [7] «Photochemistry of a major commercial polybrominated diphenyl ether flame retardant congener: 2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether (BDE153)», Sierra Rayne, Peter Wan, Michael Ikononou, Environmental Int, (2006) 32(5):575-85
- [8] «Determination of polybrominated diphenyl ethers in water and soil samples by cloud point extraction-ultrasound-assisted back-extraction-gas chromatography-mass spectrometry», A.R.Fontana, M.F.Silva, L.D.Martinez, R.G.Wuilloud, J.C.Altamirano, (2009) 1216(20):4339-46
- [9] «Levels and trends of brominated flame retardants in Arctic», Cynthia A. de Wit, Mehran Alaee and Derek C.G. Muir, (2006) 209-233
- [10] «Estudio de la Fotodegradación de Compuestos Orgánicos Mediante Microextracción en Fase Sólida, Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas», PhD Thesis Dr Lucia Sanchez Prado, Universidad de Santiago de Compostela, Facultad de Química Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Instituto de Investigación y Análisis Alimentario
- [11] «Toxicological Profile for Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers», U.S. Department Of Health And Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, September 2004

- [12] «Φωτόλυση βρωμιωμένων επιβραδυντών φλόγας σε διάφορα δείγματα πάγου», Διπλωματική εργασία της Καλαφατά Κωνσταντίνας, τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης, εργαστήριο Υδατικής Χημείας, 2008
- [13] «Investigation of photodegradation products generated after UV-irradiation of five polybrominated diphenyl ethers using photo solid-phase microextraction», Lucia Sanchez-Prado, Maria Llompart, Marta Lores, Carmen Garcia-Jares, Rafael Cela, (2005) 1071(1-2):85-92
- [14] «Environmental Ice Photochemistry: Monochlorophenols», J. Klanova, P. Klan, J. Nosek, Iv. Holoubek, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37 (8), 1568–1574
- [15] «The effect of snow and ice on the environmental behaviour of hydrophobic organic chemicals», F. Wania, J.T. Hoff, C.Q. Jia, D. Mackay, *Environmental Pollution*, (1998) 102, Issue 1 25-41
- [16] «Ice (photo)chemistry. Ice as a medium for long-term (photo)chemical transformations – environmental implications», P. Klan, Iv. Holoubek, *Chemosphere* (2002) 46(8):1201-10
- [17] «Photochemistry of a major commercial polybrominated diphenyl ether flame retardant congener: 2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether (BDE153)», Sierra Rayne, Peter Wan, Michael Ikononou, *Environ Int.* (2006) 32(5):575-85
- [18] «Natural sunlight and sun simulator photolysis studies of tetra- to hexa brominated diphenyl ethers in water using solid-phase microextraction», Lucia Sanchez-Prado, Marta Lores, Maria Llompart, Carmen García-Jares, Josep M. Bayona, Rafael Cela, *J Chromatogr A.* (2006) 1124(1-2):157-66. 2006
- [19] «Photolytic Debromination of Decabromodiphenyl Ether (BDE 209)», G. Soderstrom, Ul. Sellstrom, C. A. De Wit, M. Tysklind, *Environ. Sci. Technol.*, (2004) 38 127–132 2004
- [20] «Photochemical Degradation of PCBs in Snow», N. Matykiewiczova, J. Klanova, P. Klan, *Environ. Sci. Technol* (2007) 41 (24), 8308–8314 2007
- [21] «Photochemical studies of a polybrominated diphenyl ethers (PBDES) technical mixture by solid phase microextraction (SPME)», L. Sanchez-Prado, C. Gonzalez-Barreiro, M. Lores, M. Llompart, C. Garcia-Jares, R. Cela, (2005) 60(7):922-8
- [22] «Solid-phase Microextraction», Helena Prosen, Lucija Zupančič-Kralj, *Trends in Analytical Chemistry*, 1999

- [23] «Optimalization and validation of a solid-phase microextraction method for simultaneous determination of different types of pesticides in water by gas chromatography-mass spectrometry», E. Beceiro-Gonzales, E. Concha-Grana, A. Guimaraes, C. Gonsalves, S. Muniategui-Lorenzo, M. F. Alpendurada, Journal of Chromatography, 2007
- [24] <http://chimikoergastirio.blogspot.com/2009/11/solid-phase-microextraction-spme.html>
- [25] «Polybrominated aromatic pollutants found in fish in Sweden», O. Andersson, G. Blomqvist, Chemosphere (1981) 10, Issue 9, 1051-1060
- [26] «Brominated flame retardants-ubiquitous environmental pollutants?», B. Jansson, L. Asplund, M. Olsson, Chemosphere (1987) 16, Issues 10-12, 2343-2349
- [27] «Exponential increases of the brominated flame retardants, polybrominated diphenyl ethers, in the Canadian arctic from 1981 to 2000», M.G. Ikonomou, S. Rayne, R.F. Addison, Environ. Sci. Technol. (2002) 36 (9), 1886–1892
- [28] «Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated dibenzo-dioxins, -furans, and -biphenyls in three species of Antarctic penguins», S. Corsolini, N. Borghesi, A. Schiavone, S. Focardi, 2006a
- [29] «Occurrence of organochlorine pesticides (OCPs) and their enantiomeric signatures, and concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Adélie penguin food web, Antarctica», S. Corsolini, A. Covaci, N. Ademollo, S. Focardi, P. Schepens, Environ Pollut. (2006) 140(2):371-82
- [30] «Development of a Solid-Phase Microextraction Gas Chromatography /Tandem Mass Spectrometry Method for Polybrominated Diphenyl Ethers and Polybrominated Biphenyls in Water Samples», M. Polo, G. Gomez-Noya, J.B. Quintana, M. Llompart, C. Garcia-Jares, R. Cela, 2004 Anal. Chem. (2004) 76 (4) 1054–1062
- [31] «Lost at Sea: Where Is All the Plastic?», R.C. Thompson, Y. Olsen, R.P. Mitchell, A. Davis, S.J. Rowland, A.W.G. John, D. McGonigle, A.E. Russel, (2004) 304

- [32] «Influences on the distribution of marine debris on the seafloor of shallow coastal areas in Greece (eastern Mediterranean)», S. Katsanevakis, A. Katsarou, 2004
- [33] «The pollution of marine environment by plastic debris: a review», Jose G.B. Derreck, Marine Pollution Bulletin 44 (2002) 842–852
- [34] «Polybrominated diphenyl ether contamination levels in fish from the Antarctic and the Mediterranean Sea», N. Borghesi, S. Corsolini, P. Leonards, S. Brandsma, J. de Boer, S. Focardi, Chemosphere (2009) 77(5):693-8
- [35] «Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat», Charles James Moore, Environmental Research (2008) 108, Issue 2, 131-139 2008
- [36] «Potential for Plastic to Transport Hydrophobic Contaminants», E.L. Teuten, S.J. Rowland, T.S. Galloway, R.C. Thompson, Environ. Sci. Technol. (2007) 41 (22), 7759–7764
- [37] «Handbook of Plastic Materials and Technology», I. I. Rubin, 1990
- [38] «Polymer Science», V.R. Gowariker, N.V. Viswanathan, J. Sreedhar, 1986
- [39] www.wikipedia.org
- [40] «Microplastic—An Emerging Contaminant of Potential Concern?», M.A. Browne, T. Galloway, R. Thompson, Integr Environ Assess Manag. (2007) 3(4):559-61
- [41] http://www.dtsc.ca.gov/PollutionPrevention/GreenChemistryResources/upload/moore_GC_II.pdf
- [42] <http://astronationoftheunitedworlds.blogspot.com/2008/02/floating-rubbish-dump-in-pacific-ocean.html>
- [43] «Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment», Y. Mato, T. Isobe, H. Takada, H. Kahnehiro, C. Ohtake, T. Kaminuma, Environ. Sci. Technol. (2001) 35, 318-324
- [44] «Why small plastic particles may pose a big problem in the oceans», Kellyn Betts, 2008
- [45] «Potential for Plastics to Transport Hydrophobic Contaminants», E.L. Teuten, S.J. Rowland, T.S. Galloway, R.C. Thompson, Environ. Sci. Technol. 2007 41 (22), 7759–7764

- [46] «Separating the grain from the chaff: Particle selection in suspension- and deposit-feeding bivalves» J. Ward, S. Shumway, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* (2004) 300, 1-2, 83-130 2004
- [47] «Toxicity of vinyl chloride and poly(vinyl chloride): A critical review», J.K. Wagoner, *Environ Health Perspect.* (1983) 52: 61–66
- [48] «Study of the migration of PVC plasticizers», A. Marcilla, S. Garia, J.C. Garcia-Quesada, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2004) 71, Issue 2, 457-463
- [49] «Determination of residual styrene monomer in polystyrene granules by gas chromatography-mass spectrometry», M.C. Garrigos, M.L. Marin, A. Canto, A. Sanchez, *Journal of Chromatography A* (2004) 1061, Issue 2, 211-216
- [50] «An analysis of Plastics Production, Demand, and Recovery in Europe», Association of Plastics Manufacturers, 2006
- [51] «Origins and biological accumulation of small plastic particles in fur seals from Macquire Island», C. Eriksson, H. Burton, *Ambio* (2003) 32 No. 6,
- [52] <http://www.chinadaily.com.cn/world/images/attachement/jpg/site1/20090805/00221917dead0be327e30f.jpg>
- [53] «Synthetic polymers in the marine environment, What we know, What we need to know, What can be done», C. Moore, Algalita Marine Research Foundation, International Seminar On Nuclear War And Planetary Emergencies 36th Session (pp 197-211)
- [54] <http://ausmepa.blogspot.com/2010/04/microplastic-pollution-in-ocean-washing.html>
- [55] <http://www.algalita.org/bispap-ingestion-update-9-09.html>
- [56] «Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: Results from a decade of monitoring» H.Hung, P. Blanchard, C.J. Halsall, T.F. Bidleman, G.A. Stern, P.Fellin, D.C.G. Muir, L.A. Barrie, L.M. Jantunen, P.A. Helm, J. Ma, A. Konoplev, *Sci Total Environ.* (2005) 342(1-3):119-44
- [57] «Occurrence and congener profiles of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental samples from coastal British Columbia, Canada»,

M.G. Ikonomou, S. Rayne, M. Fischer, M.P. Fernandez, W. Cretney, Chemosphere (2002) 46(5):649-63

[58] «Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in ocean environment», L.M. Rios, C. Moore, P.R. Jones, Marine Pollution Bulletin (2007) 54, Issue 8, 1230-1237

[59] «Persistent organic pollutants (PCB, DDT, HCH, HCB & BDE) in eels (*Anguilla anguilla*) in Scotland: Current levels and temporal trends», K. Macgregor, I.W. Oliver, L. Harris, I.M. Ridgway, Environ Pollut. (2010) 158(7):2402-11

[60] «Determination of brominated flame retardants in environmental samples», T. Hyötyläinen, K. Hartonen, TrAC Trends in Analytical Chemistry (2002) 21, Issue 1, 13-30

[61] «Analysis and Occurrence of Polybrominated Diphenyl Ethers in Washington State Freshwater Fish», A. Johnson, N. Olson, 2001

[62] «Polybrominated diphenyl ether in the East Asian environment: A critical review», Yawei Wang, Guibin Jiang, Paul K.S. Lam, An Li, Environ Int. (2007) 33(7):963-73

[63] «Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) over the open Indian Ocean», O. Wurl, J.R. Potter, C. Durville, J.P. Obbard, 2006

[64] «Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Foodstuffs: Human Exposure through the Diet», A. Bocio, J.M. Llobet, J. L. Domingo, J. Corbella, A. Teixidoä, C. Casas, J. Agric. Food Chem. (2003) 51 (10), 3191–3195

[65] «Plastic and beaches: A degradating relationship», P.L. Corcoran, M.C. Biesinger, M. Grifi, Marine Pollution Bulletin (2009) 58, Issue 1, 80-84

[66] «Toxicological Review Of 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether (Bde-47)», U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC, 2008

[67] www.bsef.com

11. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

11.1 European regulation and brominated flame retardants [67]

Legal basis	Content	Deadline for compliance	BFR substance concerned
WEEE Directive	Separation of BFR plastics from E&E equipment prior to recovery and recycling	December 2006	All BFRs used in E&E
RoHS Directive	Ban of use in E&E applications	1 July 2006	Penta-BDE Octa-BDE PBB
	Ban in E&E applications	1 July 2008	Deca-BDE
EU Directive establishing the list of priority substances in the field of water policy	Establishment of controls of emissions, discharges and losses in the Environment and water quality standards	Not applicable	Deca-BDE Octa-BDE
	Cessation of emissions in the Environment	2020	Penta-BDE
24th amendment to the marketing and use Directive 76/769/EEC	Ban of use in all applications for the EU Market	15 August 2004	Penta-BDE Octa-BDE
4th amendment to the marketing and use Directive 76/769/EEC	Ban from textile applications in the EU Market	November 1984	PBB (not produced since 2000)
REACH	Scientific evaluation of all chemical substances placed in the EU market	Registration substances produced or imported with volumes over 1000 tonnes/year and CMR or R50/R53 substances with	TBBA, HBCD, Deca-BDE

			over 1 tonne/year: 1 December 2010	
BFR substance	Content	Legal basis	Deadline for compliance	EU scientific risk assessment status
Deca-BDE	Separation of BFR plastics from E&E equipment prior to recovery and recycling	WEEE Directive	December 2006	Finalised in May 2004, now integrated into REACH
	Ban for use in all E&E applications	RoHS Directive	1 July 2008	
	Establishment of controls of emissions, discharges and losses in the Environment and water quality standards	EU Directive establishing the list of priority substances in the field of water policy	Not applicable	
Octa-BDE	Separation of BFR plastics from E&E equipment prior to recovery and recycling	WEEE Directive	December 2006	Finalised
	Ban of use in E&E applications	RoHS Directive	July 2006	
	Ban of use in all applications for the EU Market	24th amendment to the marketing and use Directive 76/769/EEC	15 August 2004	
	Establishment of controls of emissions, discharges and losses in the Environment and water quality	EU Directive establishing the list of priority substances in the field of water policy	Not applicable	

	standards			
Penta-BDE	Separation of BFR plastics from E&E equipment prior to recycling	WEEE Directive	December 2006	Finalised
	Ban of use in E&E applications	RoHS Directive	July 2006	
	Cessation of emissions in the Environment	EU Directive establishing the list of priority substances in the field of water policy	2020	
	Ban of use in all applications for the EU Market	24th amendment to the marketing and use Directive 76/769/EEC	15 August 2004	
PBB (no longer produced since 2000)	Ban from textile applications in the EU Market	4th amendment to the marketing and use Directive 76/769/EEC	November 1984	Not applicable
	Ban from E&E applications in the EU Market	RoHS Directive	July 2006	
TBBPA	Separation of BFR plastics from E&E equipment prior to recycling; separation of printed circuit boards	WEEE Directive	December 2006	Finalised, now integratd into REACH
HBCD	Separation of BFR plastics from E&E equipment prior to recycling	WEEE Directive	December 2006	Finalised, now integratd into REACH