ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Διπλωματική εργασία:

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΙΤΑΣ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ

Σπουδαστής: Μαρία Κωστάκη

Επιβλέπων καθηγητής: Συμεών Μαλαμής

Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2020

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Διπλωματική εργασία:

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΙΤΑΣ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ

Σπουδαστής: Μαρία Κωστάκη

Επιβλέπων καθηγητής: Συμεών Μαλαμής

Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2020

Πρόλογος

Έχοντας ολοκληρώσει την παρούσα διπλωματική εργασία θα επιθυμούσα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα, Επίκουρο Καθηγητή της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κύριο Συμεών Μαλαμή, για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, για την άριστη συνεργασία καθώς και για τη βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της, μέσω της συνεχούς καθοδήγησής του.

Επιπλέον, δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Ελένη Κουμάκη, η οποία συνέβαλε στην επίλυση των απορριών και των ερωτημάτων που μου δημιουργούνταν, ενώ παράλληλα μου παρείχε χρήσιμες συμβουλές και παρατηρήσεις για την ολοκλήρωση της συγκεκριμένης διπλωματικής.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου, την αδελφή μου και στους φίλους μου, που στάθηκαν στο πλευρό μου, με υποστήριξαν, ενώ μου έδωσαν αισιοδοξία και θάρρος να συνεχίσω την πορεία μου.

Περίληψη

Τα μικροπλαστικά είναι πλαστικά σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από 5 mm, ενώ τα νανοπλαστικά έχουν μέγεθος μικρότερο από 1 μm. Η ευρεία παρουσία των εν λόγω σωματιδίων στο περιβάλλον εγείρει παγκόσμιες ανησυχίες για τις πιθανές επιπτώσεις τους στα οικοσυστήματα και στην ανθρώπινη υγεία. Η προσρόφηση ποικίλων ρύπων, όπως βαρέων μετάλλων, ανθεκτικών οργανικών ρύπων και παθογόνων μικροοργανισμών στην επιφάνεια των πλαστικών σωματιδίων συνιστά μια επιπλέον αιτία της τοξικότητάς τους.

Τα πλαστικά σωματίδια συναντώνται σε διάφορα σχήματα: θραύσματα, ίνες, κόκκοι, αφροί, μεμβράνες και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τα πρωτογενή και τα δευτερογενή, ανάλογα με την προέλευσή τους. Πρωτογενή μικροπλαστικά είναι εκείνα, που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στις βιομηχανίες παραγωγής πλαστικών ειδών και ως συστατικό σε προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής και σε καλλυντικά. Οι συνθετικές ίνες, που προέρχονται από τα οικιακά πλυντήρια και τα προϊόντα φθοράς ελαστικών και βαφών, ανήκουν στα δευτερογενή μικροπλαστικά.

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) δέχονται λύματα, τα οποία περιέχουν οργανική ύλη, θρεπτικές ουσίες, ρύπους, παθογόνους μικροοργανισμούς αλλά και μικροπλαστικά, δεδομένου της ευρείας χρήσης τους σε προϊόντα καθημερινής χρήσης. Οι ΕΕΛ λειτουργούν ως συλλέκτες των μικροπλαστικών αλλά και ως πηγές τους για το περιβάλλον. Η μέση συγκέντρωση εισερχόμενων μικροπλαστικών στις ΕΕΛ είναι 1,000 έως 10,044,000 σωματίδια/m^3, ενώ των εξερχομένων είναι 0-447,000 σωματίδια/m^3. Επομένως, η αποτελεσματική ανίχνευση των μικροπλαστικών και η κατανόηση της δίαιτάς τους στις ΕΕΛ είναι εξαιρετικά σημαντικές για τον έλεγχο της ρύπανσης από τα μικροπλαστικά.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εξετάζεται διεξοδικά η μέχρι τώρα βιβλιογραφία σχετικά με τις τεχνολογίες ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των μικροπλαστικών, τις σημαντικότερες πηγές μικροπλαστικών στο περιβάλλον και τις ΕΕΛ και τις κυριότερες μεθόδους αφαίρεσής τους μέσω των ΕΕΛ. Συγκεκριμένα, εξετάζονται και αναλύονται οι διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη λήψη δειγμάτων μικροπλαστικών από τα λύματα και την ιλύ καθώς και οι μέθοδοι διαχωρισμού, ποσοτικοποίησης και χαρακτηρισμού τους. Επίσης, διερευνάται και αξιολογείται η αποτελεσματικότητα των συμβατικών μεθόδων

επεξεργασίας λυμάτων αλλά και καινοτόμων, απόλυτα στοχευμένων τεχνικών στην απομάκρυνση των μικρών πλαστικών σωματιδίων.

Η απομάκρυνση εξαρτάται από το μέγεθος και τη μορφολογία των σωματιδίων. Τα μικροπλαστικά, που καταλήγουν στις ΕΕΛ, είναι κυρίως συνθετικές ίνες (80%) και σφαιρίδια-θραύσματα (17%). Οι ΕΕΛ, κατά κανόνα, είναι αναποτελεσματικές στην απομάκρυνση πλαστικών σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο από 100 μm, αφού ακόμα και με το σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR), που επιτυγχάνει τη μέγιστη ποσοστιαία απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων (έως 99.9%) σε σύγκριση με τις άλλες διεργασίες, εντοπίζονται σωματίδια στην εκροή. Το σύστημα ενεργού ιλύος, που είναι η πιο συχνά εφαρμοζόμενη διεργασία, απομακρύνει μόνο 28.1% έως 66.7% των μικροπλαστικών. Συνεπώς, εφόσον τα μικροπλαστικά στις ΕΕΛ δε βιοαοκοδομούνται, αλλά συμπεριφέρονται ως αιωρούμενα στερεά, οι διεργασίες μεμβρανών επιτυγχάνουν την πιο αποτελεσματική κατακράτησή τους.

Η επιτακτική ανάγκη εξάλειψης της ρύπανσης, που οφείλεται στα μικροπλαστικά, έχει οδηγήσει σε ποικίλες έρευνες και δοκιμές αποτελεσματικότητας νέων διεργασιών, που στοχεύουν αποκλειστικά στην απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων από τα λύματα. Σε αυτές τις διεργασίες συμπεριλαμβάνονται, η χρήση βιοπολυμερών από μικροάλγη, η βιοαποικοδόμηση με ζώα και φυτά, τα φίλτρα από βλέννα μεδουσών, το σφουγγάρι από χιτίνη και οξείδιο του γραφενίου αλλά και το αυτοκαθαριζόμενο διηθητικό φίλτρο. Το ζήτημα των μικροπλαστικών είναι σχετικά πρόσφατο και απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση σε επίπεδο παρακολούθησης των εφαρμόσιμων τεχνολογιών υπό συνθήκες κανονικής λειτουργίας των ΕΕΛ ώστε να καλυφθούν πλήρως όλες οι πτυχές του.

Abstract

Microplastics are plastic particles with a size smaller than 5 mm while nanoplastics are less than 1 μm in size. The occurrence of these particles in the environment raises global concerns for the potential impacts on the ecosystems and human health. The adsorption of various pollutants such as heavy metals, permanent organic pollutants (POPs) and pathogenic microorganisms on the surface of plastic particles recommends an additional cause of their toxicity.

Plastic particles could be found in various shapes: fragments, fibres, granules, foams, filters and are divided into two categories: primary and secondary, depending on their origin. Primary microplastics are those that are used as raw materials in the plastic production industry, and as an ingredient in personal care products and cosmetics. Synthetic fibres that derive from household washing machines and products of wear and tear of tires and paints belong to secondary microplastics.

Wastewater treatment plants (WWTPs) accept wastewater that contains organic matter, nutrients, pollutants, pathogenic microorganisms but also microplastics due to their excessive use in everyday products. WWTPs act as sinks for microplastics and as their pathway to the environment. The average concentration of incoming microplastics in the WWTPs is 1,000 to 10,044,000 particles/m^3, while the outgoing ones are 0-447,000 particles/m^3. Therefore, successful detection of microplastics and understanding of their fate in the WWTPs are crucial for controlling microplastics pollution.

In the present Thesis, up to date bibliography is thoroughly examined concerning detection and quantification technologies of microplastics, the essential sources of microplastics in the environment and WWTPs and the main methods of removing them through WWTPs. In particular, various techniques of sampling microplastics from wastewater and sewage sludge are examined and analyzed, also methods for their segregation, quantification and characterization. Besides, the effectiveness of conventional wastewater treatment methods and innovative targeted methods for removing microplastics are investigated and assessed.

Removal of microplastics is depended on the size and morphology of the particles. Microplastics that end up in WWTPs are mostly synthetic fibres (80%) and pellets-fragments

(17%). WWTPs, as a general rule, are ineffective at removing microplastic particles smaller than 100 μm, even with the membrane bioreactor system (MBR) that achieves maximum percentile removal of plastic particles (up to 99.9%) in comparison with other methods; still, particles are found in the effluent. The activated sludge system, which is the most commonly used process, removes only 28.1% to 66.7% of microplastics. Therefore, since the microplastics in the WWTPs are not biodegradable, but they behave as suspended solids, membrane methods achieve the most effective retention of them.

The urgent need for eradicating pollution that is derived from microplastics has led to various researches and tests about the efficacy of new techniques that aim exclusively to the removal of plastic particles from wastewater. Biopolymers from microalgae, bioremediation with animals and plants, filters based on jellyfish mucus, chitin and graphene oxide sponges but also self-cleaning filtering system are included in these processes. The matter of microplastics is relatively recent, and further investigation is required to be done in terms of monitoring the applied technologies under the regular operation of the WWTPs in order to cover all its aspects.

Περιεχόμενα

Περίληψη i

Abstract iii

Περιεχόμενα v

Λίστα πινάκων x

Λίστα εικόνων xiii

Πίνακας Συντομογραφιών xv

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 1

1.1. Το πρόβλημα των μικροπλαστικών 1

1.2. Σκοπός εργασίας και διάρθρωση κεφαλαίων 6

2. ΣΥΣΤΑΣΗ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ, ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΗΓΕΣ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ 7

2.1. Σύσταση και χαρακτηριστικά των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών και παρουσία στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων 8

2.1.1. Σύσταση, φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών και τυπικές χρήσεις τους 8

2.1.2. Μικροπλαστικά και νανοπλαστικά στα υγρά απόβλητα 19

2.2. Επιπτώσεις μικροπλαστικών και νανοπλαστικών 21

2.2.1. Βιοδιαθεσιμότητα και βιοσυσσώρευση 23

2.2.2. Τοξικότητα 25

2.2.3. Επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων 27

2.2.4. Κοινωνικοοικονομικές επιπτώσεις 28

2.3. Προέλευση μικροπλαστικών 30

2.3.1. Προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής και καλλυντικά 31

2.3.2. Συνθετικές ίνες που προέρχονται από τα οικιακά πλυντήρια 38

2.3.3. Φθορά και καταστροφή των ελαστικών οχημάτων 44

2.3.4. Λοιπά προϊόντα φθοράς ελαστικών 52

2.3.5. Απώλεια πρωτογενών μικροπλαστικών από τη βιομηχανία πλαστικών προϊόντων 55

2.3.6. Αμμοβολή 61

2.3.7. Βαφές και επιστρώσεις 62

2.3.8. Πρόσληψη και αποβολή μικροπλαστικών από τον άνθρωπο 65

2.3.9. Άλλες δευτερεύουσες πηγές 72

2.3.10. Είσοδος μικροπλαστικών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων 73

3. ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΙΛΥ 80

3.1. Λήψη δείγματος και προ-επεξεργασία 82

3.1.1. Συνήθεις πρακτικές για τη δειγματοληψία λυμάτων και ιλύος 83

3.1.2. Ειδική συσκευή δειγματοληψίας λυμάτων και ιλύος 84

3.1.3. Προ-επεξεργασία με χρήση κόσκινου 85

3.1.4. Προστασία του δείγματος 86

3.2. Μέθοδοι διαχωρισμού μικροπλαστικών από άλλες ουσίες και ρύπους 87

3.2.1. Διαχωρισμός βάσει πυκνότητας 89

3.2.2. Χημική χώνευση 90

3.2.3. Διήθηση 97

3.2.4. Έκλουση 97

3.2.5. Αξιολόγηση των διαδικασιών διαχωρισμού των μικροπλαστικών στα δείγματα 99

3.2.6. Παράδειγμα πειραματικού πρωτοκόλλου δειγματοληψίας και επεξεργασίας δείγματος 101

3.3. Ποσοτικοποίηση μικροπλαστικών και νανοπλαστικών 102

3.3.1. Φυσικές μέθοδοι 103

3.3.2. Θερμική μέθοδος 105

3.3.3. Χημική μέθοδος 107

3.3.4. Σύγκριση και αξιολόγηση μεθόδων ποσοτικοποίησης 110

3.4. Τεχνικές ταυτοποίησης μικροπλαστικών και νανοπλαστικών 111

3.4.1. FTIR φασματοσκοπία και Raman φασματοσκοπία 112

3.4.2. Μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) 114

3.4.3. Θερμοαναλυτικές μέθοδοι 115

3.4.4. Αξιολόγηση των μεθόδων ταυτοποίησης 116

4. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΙΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ 117

4.1. Προ-επεξεργασία και Πρωτοβάθμια επεξεργασία 121

4.1.1. Εσχάρωση 122

4.1.2. Εξάμμωση-Απολίπανση 122

4.1.3. Πρωτοβάθμια καθίζηση 124

4.1.4. Συνολική συμβολή της προ-επεξεργασίας και πρωτοβάθμιας επεξεργασίας στη μείωση των μικροπλαστικών και των νανοπλαστικών 126

4.2. Δευτεροβάθμια επεξεργασία 128

4.2.1. Σύστημα ενεργού ιλύος 129

4.2.2. Σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR) 133

4.2.3. Βιολογικά φίλτρα 136

4.2.4. Συμβατικός αντιδραστήρας ανοδικής ροής ιλύος (UASB) 137

4.2.5. Αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των δευτεροβάθμιων διεργασιών στην απομάκρυνση των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών 140

4.3. Απολύμανση 143

4.3.1. Χλωρίωση 144

4.3.2. Απολύμανση με όζον 146

4.3.3. Απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία 146

4.3.4. Διάθεση και επαναχρησιμοποίηση της επεξεργασμένης εκροής 147

4.4. Επεξεργασία ιλύος 148
4.4.1. Πάχυνση 151
4.4.2. Χώνευση 152
4.4.3. Αφυδάτωση 154
4.4.4. Διάθεση και επαναχρησιμοποίηση ιλύος 154
4.5. Τριτοβάθμια επεξεργασία 157
4.5.1. Διύλιση Βαρύτητας σε Αμμόφιλτρο (RSF) 158
4.5.2. Φίλτρο δίσκων (DF) 160
4.5.3. Διεργασίες μεμβρανών 161
4.5.4. Κροκίδωση 163
4.5.5. Προχωρημένες Διεργασίες Οξείδωσης (AOP) 165
4.5.6. Αξιολόγηση αποτελεσματικότητας τριτοβάθμιων διεργασιών 167
4.6. Επιδράσεις των μικροπλαστικών και των νανοπλαστικών στις διεργασίες και πιθανές βελτιώσεις 169
4.6.1. Τοξικότητα σε αερόβιους και αναερόβιους μικροοργανισμούς 170
4.6.2. Έμφραξη και φθορά μεμβρανών 171
4.6.3. Τεχνικές για τον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών 173
4.7. Αξιολόγηση συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας για την απομάκρυνση μικροπλαστικών και νανοπλαστικών από τα λύματα και την ιλύ 175
5. ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ 183
5.1. Βιοπολυμερές παραγόμενο από μικροάλγη 184
5.1.1. Συμπεριφορά μικροαλγών στην παρουσία μικροπλαστικών και νανοπλαστικών 185
5.1.2. Σχηματισμός βιοκροκίδων με τα πλαστικά σωματίδια 185
5.2. Σφουγγάρι από χιτίνη και οξείδιο του γραφενίου 187

5.3. Βιοαποικοδόμηση από ζώα και φυτά υψηλότερων τροφικών επιπέδων..... 189

5.4. Βλεννώδη φίλτρα από μέδουσες 193

5.5. Αυτοκαθαριζόμενο διηθητικό φίλτρο για μικροπλαστικά και νανοπλαστικά 195

5.6. Σύγκριση προηγμένων διεργασιών 198

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 202

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ 205

Λίστα πινάκων

Πίνακας 2.1: Θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή (PlasticsEurope, 2020)... 10
Πίνακας 2.2: Λίστα κύριων τύπων πολυμερών, παραδείγματα των τυπικών χρήσεών τους και βασικά χαρακτηριστικά κάθε πολυμερούς (Plastics Europe, 2013; Hann et al., 2018)..... 12
Πίνακας 2.3: Πυκνότητα των πιο συχνών τύπων πολυμερών (Lassen et al., 2015; Picó and Barceló, 2019). 15
Πίνακας 2.4: Αποτελέσματα ερευνών για την αποδόμηση διαφόρων απορριμμάτων, σύμφωνα με την ανασκόπηση των Sundtl et al. (2014) 18
Πίνακας 2.5: Εκτίμηση του χρόνου αποδόμησης για είδη πλαστικών αντικειμένων στον ωκεανό (Lassen et al., 2015). 19
Πίνακας 2.6: Πρόσληψη μικροπλαστικών μέσω της τροφής από θαλάσσιους οργανισμούς (Wright et al., 2013). 26
Πίνακας 2.7: Παραδείγματα πολυμερών που χρησιμοποιούνται σε μορφή μικροπλαστικών σε προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής και στα καλλυντικά (Leslie, 2014)..... 34
Πίνακας 2.8: Ποσότητα, μέγεθος και τύπος πολυμερούς των πλαστικών μικροσφαιριδίων σε προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής (Lassen et al., 2015). 35
Πίνακας 2.9: Πωλήσεις υφασμάτων ανά είδος στην Ε.Ε. (Hann et al., 2018)..... 39
Πίνακας 2.10: Εκτίμηση των ινών που απελευθερώνονται σε ένα μέσο φορτίο πλύσης 5.4 kg (Hann et al., 2018)..... 42
Πίνακας 2.11: Σύνθεση των ελαστικών των επιβατικών οχημάτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση (OECD, 2014). 46
Πίνακας 2.12: Η ποσότητα προϊόντων φθοράς των ελαστικών αυτοκινήτων (Πληθυσμός για τον Ιούλιο 2020 (Central Intelligence Agency, 2020)). 51
Πίνακας 2.13: Σύνθεση μιας τυπικής βαφής με εφαρμογή στην οδική σήμανση από κατασκευαστή στη Δανία (Lassen et al., 2015). 54
Πίνακας 2.14: Ζήτηση πλαστικών και απώλειες πλαστικών σφαιριδίων προπαραγωγής ανά χώρα της ΕΕ, ενδεικτικά (Hann et al., 2018)..... 60
Πίνακας 2.15: Συγκέντρωση μικροπλαστικών ανά προϊόντα και τρόφιμα (Cox et al., 2019). 66
Πίνακας 2.16: Λύματα ανά άτομο ημερησίως. 72

Πίνακας 2.17: Σύνοψη πηγών πρωτογενών και δευτερογενών μικροπλαστικών που δέχονται οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Duis and Coors, 2016). 74
Πίνακας 2.18: Συγκέντρωση μικροπλαστικών στα υγρά απόβλητα που εισέρχονται στις Σουηδικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και κατηγοριοποίηση κατά μέγεθος και μορφή σωματιδίου (μέσος όρος για τρία δείγματα) (Magnusson and Wahlberg, 2014)..... 76
Πίνακας 2.19: Εισροή μικροπλαστικών σε ΕΕΛ και απόρριψη σε επιφανειακά ύδατα ανά πηγή για το έτος 2017 σε χώρες της ΕΕ που φαίνεται πως μολύνουν συγκεκριμένες υδάτινες περιοχές (HELCOM—Baltic Sea, Bucharest Convention—Black Sea, Barcelona Convention—Mediterranean Sea, OSPAR—North East Atlantic) (Hann et al., 2018). 78
Πίνακας 3.1: Τεχνικές διαχωρισμού για τα μικροπλαστικά από δείγματα υγρών αποβλήτων και ιλύος. 88
Πίνακας 3.2: Σύγκριση διαδικασιών χημική χώνευσης για δείγματα λυμάτων και ιλύος..... 96
Πίνακας 4.1: Ποσοστιαία απομάκρυνση μικροπλαστικών με τις διάφορες διεργασίες της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας. 141
Πίνακας 4.2: Μικροπλαστικά στην ιλύ από διάφορες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. 150
Πίνακας 4.3: Συγκέντρωση του καδμίου σε διάφορα είδη μικροπλαστικών (Liu et al., 2019a). 157
Πίνακας 4.4: Παράγοντες, που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα των διεργασιών μεμβρανών και παράμετροι των διεργασιών, που πρέπει να εξεταστούν για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών και των νανοπλαστικών με τη χρήση μεμβρανών (Poerio et al., 2019)..... 162
Πίνακας 4.5: Μέγιστη ποσοστιαία απομάκρυνση μικροπλαστικών και νανοπλαστικών που μπορούν να επιτύχουν οι τριτοβάθμιες διεργασίες και παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα..... 168
Πίνακας 4.6: Ποσοστιαία απομάκρυνση μικροπλαστικών σε διάφορες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. 175
Πίνακας 4.7: Αξιολόγηση κάθε διεργασίας μιας συμβατικής εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων. 180
Πίνακας 5.1: Απορρόφηση μικροπλαστικών από PS για σφουγγάρια με διαφορετικές ποσότητες οξειδίου του γραφενίου (Sun et al., 2020). 189

Πίνακας 5.2: Οργανισμοί που μπορούν να αποικοδομήσουν τα πλαστικά σωματίδια. 192
Πίνακας 5.3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της εφαρμογής του φίλτρου από βλέννα μεδουσών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Freeman et al., 2020). 195
Πίνακας 5.4: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα προτεινόμενων διεργασιών για την απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων από τα υγρά απόβλητα. 199

Λίστα εικόνων

Εικόνα 1.1: Ο όγκος της παραγωγής πλαστικών σε παγκόσμιο και ευρωπαϊκό επίπεδο από το 1950 έως το 2018 (Global plastic production | Statista, 2020). 2
Εικόνα 1.2: Επιπλέοντα πλαστικά με διάμετρο >0.5cm στους ωκεανούς, από το 1950 έως το 2025 (Lebreton et al., 2019). 2
Εικόνα 1.3: Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την ρύπανση από μικροπλαστικά και νανοπλαστικά συνοδεύεται από την αύξηση των σχετικών επιστημονικών δημοσιεύσεων. Τα στοιχεία προέρχονται από την βάση δεδομένων Scopus για το λήμμα “microplastics” και “nanoplastics” (τελευταία αναζήτηση: 04/2020). 4
Εικόνα 2.1: Παραγωγή πλαστικών παγκοσμίως ανά έτος και πολυμερικό τύπο (Geyer et al., 2017). 11
Εικόνα 2.2: Επιπλέοντα μικροπλαστικά στους ωκεανούς (Lebreton et al., 2019). 23
Εικόνα 2.3: Πηγές πρωτογενών και δευτερογενών μικροπλαστικών και νανοπλαστικών. 31
Εικόνα 2.4: Ποσοστό πρωτογενών μικροπλαστικών που απελευθερώνονται από καλλυντικά προϊόντα ανά ήπειρο (Boucher and Friot, 2017). 37
Εικόνα 2.5: Πλήθος συνθετικών ινών από πολυεστέρα που απελευθερώνονται στα αστικά λύματα κατά τη χρήση πλυντηρίων που περιέχουν πολυεστερικές κουβέρτες, φλις και πουκάμισα (Browne et al., 2011). 40
Εικόνα 2.6: Ποσοστά φθοράς ελαστικών ανά κατηγορία χρήσης και συγκεκριμένα από φθορά φρένων, ελαστικών αεροπλάνων, ελαστικών οχημάτων, οδικής σήμανσης και τεχνητών χλοοτάπητων. 55
Εικόνα 2.7: Ροή και απώλεια μικροπλαστικών στην βιομηχανία παραγωγής. 58
Εικόνα 2.8: Συνεισφορά επαγγελματικών και ερασιτεχνικών δραστηριοτήτων στον τομέα των κατασκευών, στην απελευθέρωση μικροπλαστικών από τις βαφές που χρησιμοποιούνται (Verschoor et al., 2016). 64
Εικόνα 2.9: Σχηματισμοί μικροπλαστικών στα λύματα που δέχονται οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Sutton et al., 2016). 75
Εικόνα 3.1: Πειραματικό πρωτόκολλο για την ποσοτικοποίηση των μικροπλαστικών. 82
Εικόνα 3.2: Σύνολο δειγματοληπτικών μεθόδων. 83

Εικόνα 3.3: Διαδικασίες που προηγούνται της ποσοτικοποίησης των μικροπλαστικών από δείγματα λυμάτων και ιλύος. 88
Εικόνα 3.4: Ο σχεδιασμός της συσκευής έκλουσης των Claessens et al. (2013). 99
Εικόνα 3.5: Πειραματικό πρωτόκολλο μεθόδου ποσοτικοποίησης μικροπλαστικών από δείγματα ιλύος και λυμάτων με Nile Red. 110
Εικόνα 4.1: Κατηγοριοποίηση των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων μεθόδων επεξεργασίας λυμάτων (Poerio et al., 2019). 119
Εικόνα 4.2: Ροϊκό διάγραμμα συμβατικής εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων (Προεπεξ.: Προ-επεξεργασία, Πρωτοβάθμια επεξεργασία ΔΠΚ: Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης, Β.Ε.: Βιολογική Επεξεργασία, ΔΤΚ: Δεξαμενή Τελικής Καθίζησης, Απολύμ.: Απολύμανση, Π.Π.Ι.: Πάχυνση Πρωτοβάθμιας Ιλύος, Χ.Ι.: Χώνευση Ιλύος, Μ.Π.Ι.: Μεταπάχυνση Ιλύος, Π.Β.Ι.: Πάχυνση Βιολογικής Ιλύος, ΑΦ.Ι.: Αφυδάτωση Ιλύος)..... 121
Εικόνα 4.3: Μηχανισμοί απομάκρυνσης μικροπλαστικών με το σύστημα ενεργού ιλύος (Zhang et al., 2020a)..... 131
Εικόνα 4.4: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (Poerio et al., 2019)..... 134
Εικόνα 4.5: Απομάκρυνση μικροπλαστικών με χρήση βιολογικού φίλτρου (Zhang et al., 2020a)..... 137
Εικόνα 4.6: Σχεδιασμός αντιδραστήρα ανοδικής ροής ιλύος (Innes, 2019). 139
Εικόνα 4.7: Σχεδιασμός ενός τυπικού συστήματος διύλισης βαρύτητας σε διστρωματικό αμμόφιλτρο (Enfrin et al., 2019)..... 159
Εικόνα 5.1: Διαδικασία κατασκευής σφουγγαριών από χιτίνη και οξείδιο του γραφενίου (Sun et al., 2020)..... 188
Εικόνα 5.2: Σχεδιασμός συστήματος διήθησης των Beljanski et al. (2016). 196
Εικόνα 5.3: Κάτοψη έκπλυσης (Beljanski et al., 2016). 197
Εικόνα 5.4: Κάτοψη διήθησης (Beljanski et al., 2016)..... 197

Πίνακας Συντομογραφιών

ΠΛΗΡΕΣ ΟΝΟΜΑ	ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ
Άζωτο	N
Αιωρούμενα στερεά	SS
Ακριλονιτρίλιο βουταδενίου – στυρολίου	ABS
Αναερόβια ιλύ	AGS
Ανάμικτο υγρό	MLSS
Ανθεκτικοί οργανικοί ρύποι	POPs
Άνθρακας	C
Αντιδραστήρας ανοδικής ροής ιλύος	UASB
Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο	BOD
Δεξαμενή τελικής καθίζησης	ΔΤΚ
Διύλιση βαρύτητας σε αμμόφιλτρο	RSF
Εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων	ΕΕΛ
Εξωκυτταρικές πολυμερείς ουσίες	EPS
Εποξική ρητίνη	EP
Θείο	S
Ιωδιούχο Νάτριο	NaI
Κάδμιο	Cd
Καουτσούκ από στυρένιο βουταδιένιο	SBR
Μικροπλαστικά	MPs
Μόλυβδος	Pb
Νανοπλαστικά	NPs

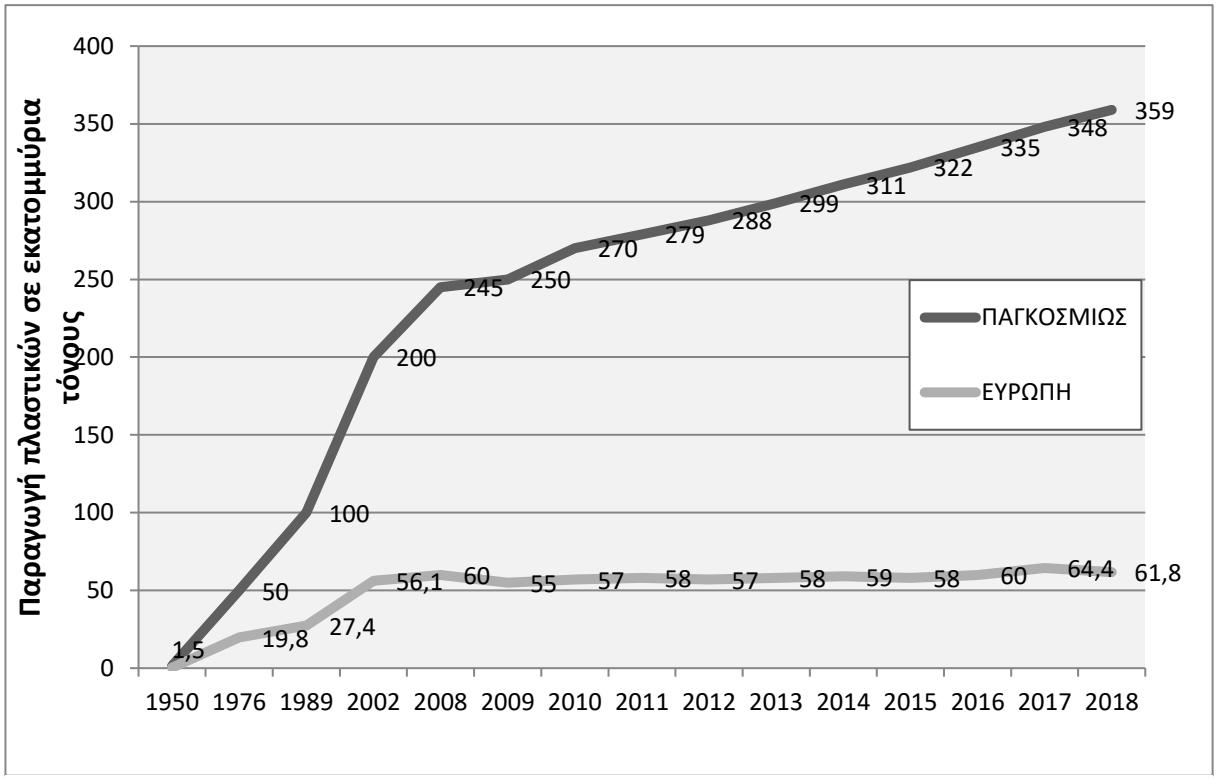
Οξείδιο του γραφενίου	GO
Οξικό αιθυλενοβινύλιο	EVA
Οξυγόνο	O
Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας	ΠΟΥ
Πολυαιθυλένιο	PE
Πολυαμίδιο	PA
Πολυανθρακικό	PC
Πολυβινυλοχλωρίδιο	PVC
Πολυεστέρας	PES
Πολυοξυμεθυλένιο	POM
Πολυουρεθάνη	PUR
Πολυπροπυλένιο	PP
Πολυστυρένιο	PS
Πολυσύνθετο Νάτριο	SPT
Πολυτετραφθοροαιθυλένιο	PTFE
Σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών	MBR
Τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο	PET
Υδρογόνο	H
Υδροξείδιο του νατρίου	NaOH
Υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο	HDPE
Φίλτρο δίσκων	DF
Χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο	LDPE
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο	COD

Χιτίνη	Ch
Χλωριούχο Νάτριο	NaCl
Χλωριούχος Ψευδάργυρος	$ZnCl_2$
Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων	ΧΥΤΑ

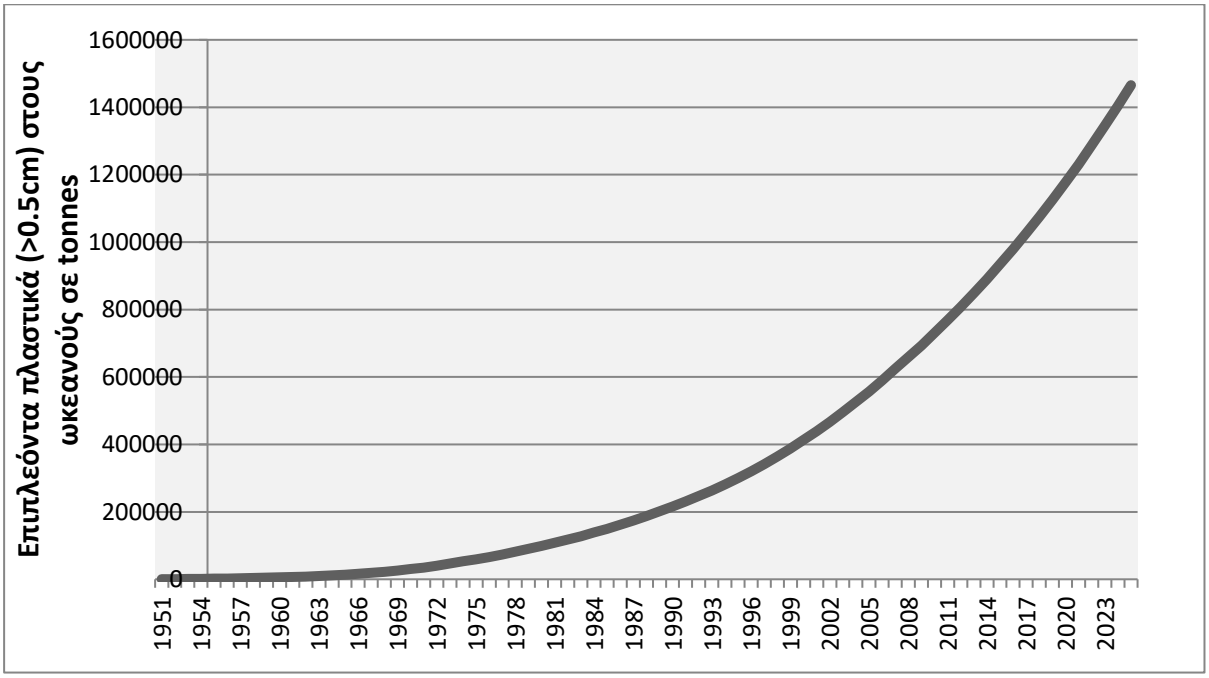
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Το πρόβλημα των μικροπλαστικών

Η παραγωγή πλαστικών σε μεγάλη κλίμακα ξεκίνησε τη δεκαετία του 1950 (Hale et al., 2020). Η παραγωγή αυξήθηκε ταχέως υπακούοντας στη διαρκώς αυξανόμενη ζήτηση βιομηχανοποιημένων προϊόντων και συσκευασιών για την προστασία φαγητών και αγαθών. Αυτό συνοδεύτηκε από αύξηση στην ποικιλία των ειδών και των εφαρμογών των συνθετικών πολυμερών. Τα πλαστικά έγιναν αδιάσπαστο μέρος της βιομηχανίας λόγω των προηγμένων ιδιοτήτων τους - μειωμένο βάρος, ανθεκτικότητα στη διάβρωση, διάρκεια στο χρόνο και πλαστικότητα - σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παραγωγής και επεξεργασίας τους. Όπως αποδεικνύεται στην Εικόνα 1.1, η παραγωγή παρουσιάζει εκθετική αύξηση από το 1950, με την παγκόσμια παραγωγή το 2018 να υπολογίζεται σε 359 εκατομμύρια τόνους, με 62 εκατομμύρια εξ αυτών να προέρχονται μόνο από την Ευρώπη. Η ρύπανση του περιβάλλοντος από τα πλαστικά απορρίμματα δεν άργησε να επέλθει και πλέον αποτελεί ένα παγκόσμιο ζήτημα με πολλές προεκτάσεις. Η συσσώρευση των επιπλεόντων πλαστικών στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι αυξανόμενη, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.2 και αποτελεί μόνο ένα μέρος του προβλήματος της ρύπανσης από τα πλαστικά. Τα πλαστικά, που παράγονται παγκοσμίως κατά μέσο όρο, εκτιμώνται σε 300 εκατομμύρια τόνους ανά έτος, 13 από τους οποίους, απελευθερώνονται στο σύνολο των ωκεανών και των ποταμών (Foerster, 2017) και 8 εκατομμύρια τόνοι αποκλειστικά σε θαλάσσιους αποδέκτες (Rodrigues et al., 2019), συμβάλλοντας σε μια προβλεπόμενη σωρευτική ποσότητα 250 εκατομμυρίων τόνων πλαστικών μέχρι το 2025 (Jambeck et al., 2015).

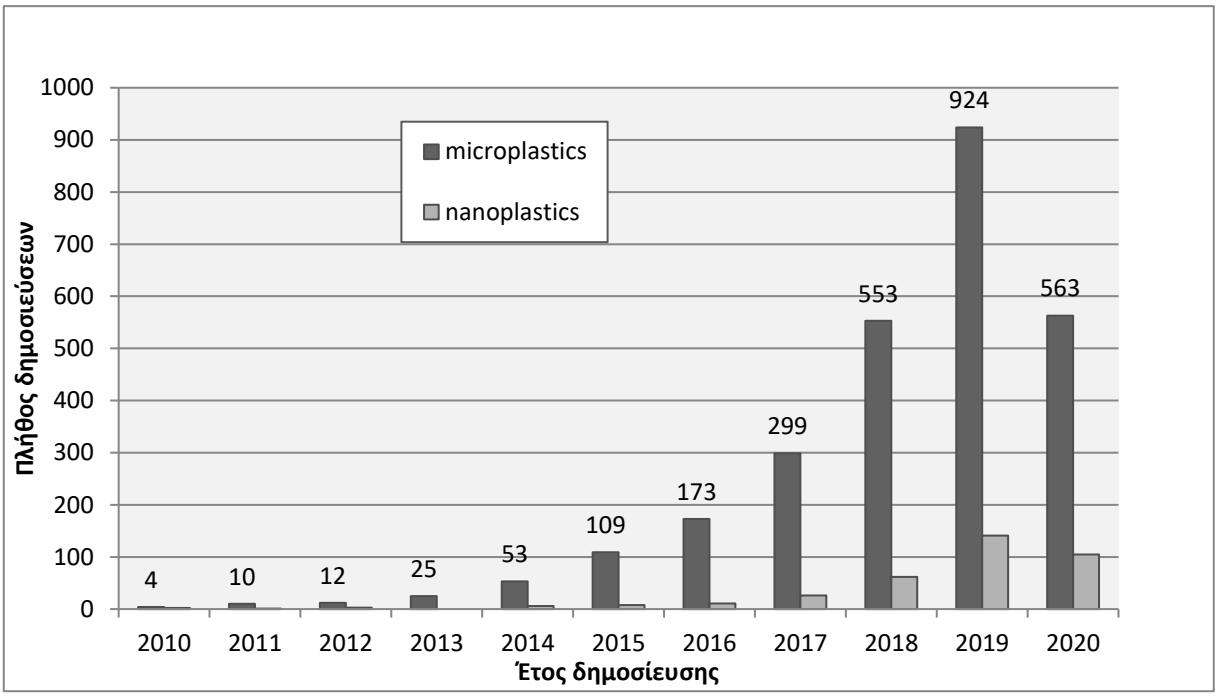


Εικόνα 1.1: Ο όγκος της παραγωγής πλαστικών σε παγκόσμιο και ευρωπαϊκό επίπεδο από το 1950 έως το 2018 (Global plastic production | Statista, 2020).



Εικόνα 1.2: Επιπλέοντα πλαστικά με διάμετρο >0.5cm στους ωκεανούς, από το 1950 έως το 2025 (Lebreton et al., 2019).

Ενώ τα ορατά πλαστικά απορρίμματα στους ωκεανούς θεωρούνται σοβαρός περιβαλλοντικός κίνδυνος εδώ και μεγάλο χρονικό διάστημα, τα μικροαπορρίμματα και ειδικότερα τα μικροπλαστικά έχουν λάβει διαστάσεις περιβαλλοντικού προβλήματος και έχουν προκαλέσει ανησυχία μόνο κατά την τελευταία δεκαετία. Αξίζει να σημειωθεί, ότι ήδη από τη δεκαετία του 1970 (Carpenter and Smith, 1972; Colton et al., 1974) αναφέρονται οι πρώτες δημοσιεύσεις, που εισάγουν τον όρο μικροπλαστικά, αλλά η συζήτηση ξεκίνησε μετά από ένα πρωτοποριακό άρθρο από τους Thompson et al. (2004), όπου παρουσιάστηκαν δεδομένα για μικροπλαστικά σε δείγματα ζωοπλαγκτόν από τον Ατλαντικό ωκεανό. Ο όρος «μικροπλαστικά» πρωτοαναφέρθηκε από τους Thompson et al. (2004), με σκοπό την περιγραφή της συσσώρευσης πλαστικών θραυσμάτων με μέγεθος ελάχιστων χιλιοστών στο υδάτινο περιβάλλον και στον πυθμένα των ευρωπαϊκών θαλασσών. Από τότε, ολοένα και αυξάνονται οι μελέτες, που αποδεικνύουν την ύπαρξη μικροπλαστικών στο περιβάλλον και στους οργανισμούς. Κατά τις τελευταίες δύο δεκαετίες, το επιστημονικό ενδιαφέρον για το θέμα έχει ενταθεί και έως σήμερα σημειώνονται πολλές δημοσιεύσεις για τα μικροπλαστικά (και τα νανοπλαστικά) καθώς και πολυάριθμες ανασκοπήσεις (Browne et al., 2007; Arthur et al., 2009; Andrady, 2011; Cole et al., 2011; Wright et al., 2013; Ivar do Sul and Costa, 2014; Law and Thompson, 2014), όπως φαίνεται και από μια βιβλιογραφική έρευνα στη βάση δεδομένων Scopus (Εικόνα 1.3). Οι έρευνες καλύπτουν ζητήματα, όπως οι πηγές μικροπλαστικών, η αφθονία τους, η δυνητική κατάποση από τους οργανισμούς και οι συνέπειες, που επιφέρουν σε αυτούς και στο περιβάλλον. Παράλληλα, διευρύνεται το ενδιαφέρον των μέσων μαζικής ενημέρωσης, του κοινού και των πολιτικών ιθυνόντων, εξαιτίας των σημαντικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων των μικροπλαστικών.



Εικόνα 1.3: Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την ρύπανση από μικροπλαστικά και νανοπλαστικά συνοδεύεται από την αύξηση των σχετικών επιστημονικών δημοσιεύσεων. Τα στοιχεία προέρχονται από την βάση δεδομένων Scopus για το λήμμα "microplastics" και "nanoplastics" (τελευταία αναζήτηση: 04/2020).

Ο όρος μικροπλαστικά περιγράφει τα σωματίδια πλαστικών με διάμετρο 1 μm έως 5 mm, υποομάδα των οποίων είναι τα νανοπλαστικά με διάμετρο μικρότερη του 1 μm (Andrady, 2017; Hale et al., 2020). Τα μικρά σωματίδια πλαστικών σήμερα αποτελούν δείκτες ρύπανσης στον αποδέκτη που βρίσκονται και συναντώνται ευρέως στη θάλασσα, στο γλυκό νερό (ποτάμια, λίμνες, πηγές), στην ατμόσφαιρα και στο χερσαίο περιβάλλον. Η ρύπανση που οφείλεται στα μικροπλαστικά έχει αναφερθεί σε παγκόσμιο επίπεδο (Barnes et al., 2009; Browne et al., 2011; Hidalgo-Ruz et al., 2012) ακόμα και στους πάγους της Αρκτικής (Lusher et al., 2015; Bergmann et al., 2017; Bergmann et al., 2019). Η ρύπανση εντοπίζεται στα επιφανειακά ύδατα (Law et al., 2010; Collignon et al., 2012; Goldstein et al., 2012; Ivar do Sul et al., 2013; Sutton et al., 2016) και στα ιζήματα (Browne et al., 2011; Peng et al., 2017) των ωκεανών και των θαλασσών (Van Cauwenberghe et al., 2013; Woodall et al., 2014; Isobe et al., 2017) αλλά και στα ποτάμια (Mani et al., 2015) και τις λίμνες (Eriksen et al., 2013; Fischer et al., 2016; Su et al., 2016; Anderson et al., 2017). Παράλληλα, στις παραθαλάσσιες (Ng and Obbard, 2006; Browne et al., 2011), τις παραλίμνιες και τις παραποτάμιες ακτές (Imhof et al., 2013) συναντώνται μεγάλες ποσότητες πλαστικών σωματιδίων, που καταλήγουν μέσω των κυμάτων από τα ύδατα ή μέσω του ανέμου από τη στεριά.

Έχει παρατηρηθεί, πως το σχήμα των μορίων διαφέρει ανάλογα με την προέλευσή τους και συνήθως συναντώνται θραύσματα, ίνες ή κόκκοι. Τα μικροπλαστικά συναντώνται ως συστατικό σε προϊόντα αλλά και ως απόρροια της χημικής, βιολογικής και μηχανικής διάβρωσης μεγαλύτερων πλαστικών τεμαχίων. Η επίδραση του ανέμου, των κυμάτων, της ηλιακής ακτινοβολίας, της θερμότητας, της τριβής αλλά και τα διάφορα βακτήρια και άλγη μπορούν να προκαλέσουν βαθμιαία την φθορά και τον κατακερματισμό των μεγαλύτερων πλαστικών τεμαχίων. Κατακερματισμός μπορεί να συμβεί και λόγω της χρήσης προϊόντων, που περιέχουν μικροπλαστικά στην σύστασή τους, με συνέπεια τη δημιουργία μικρότερων πλαστικών σωματιδίων, των νανοπλαστικών. Εξαιτίας της ποικιλίας μεγεθών, σχημάτων και σύστασης, που συναντώνται στα μικροπλαστικά, δυσχεραίνεται η κατηγοριοποίηση και η ποσοτικοποίηση τους, ώστε να επιτευχθεί η μείωση της ρύπανσης, που επιφέρουν.

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) λειτουργούν ως σημαντικές οδοί εισόδου στο θαλάσσιο περιβάλλον για πολλά είδη ανθρωπογενών σωματιδίων, συμπεριλαμβανομένων των μικροπλαστικών. Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων δέχονται αστικά λύματα από νοικοκυριά, ιδρύματα, εμπορικά κέντρα και βιομηχανίες και μερικές φορές δέχονται την απορροή όμβριων υδάτων από αστικές περιοχές. Η επεξεργασία περιλαμβάνει φυσικές, χημικές και κυρίως βιολογικές διεργασίες και επικεντρώνεται στην απομάκρυνση μεγάλων αντικειμένων και στη μείωση των συγκεντρώσεων οργανικών ουσιών, ολικών αιωρούμενων στερεών και σε αρκετές περιπτώσεις του αζώτου και του φωσφόρου από τα λύματα. Υπάρχουν, επίσης, ΕΕΛ, όπου η επεξεργασμένη εκροή υφίσταται τριτοβάθμια επεξεργασία με τη διέλευσή της διαμέσου φίλτρων/μεμβρανών και απολύμανση πριν από τη τελική της διάθεση σε υδάτινους αποδέκτες. Εντούτοις, η πλειοψηφία των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων δεν μπορούν να συγκρατήσουν το σύνολο των μικρών πλαστικών σωματιδίων, προερχόμενων από φαρμακευτικά προϊόντα, καλλυντικά κ.ά., που φθάνουν σε αυτές.

Το ζήτημα των μικροπλαστικών χαίρει ιδιαίτερης αναφοράς το τελευταίο χρονικό διάστημα. Το 2008 στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (ΗΠΑ) πραγματοποιήθηκε, με πρωτοβουλία της National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), το πρώτο εργαστήριο με θέμα την πολιτική για τα μικροπλαστικά (Arthur et al., 2009). Η οδηγία (ΕΕ) 2019/904 αναφέρεται στα μικροπλαστικά ως πηγή χερσαίας και θαλάσσιας ρύπανσης και παροτρύνει τους παραγωγούς

να μειώσουν στα προϊόντα τους, κατά το πλείστον, τη χρήση μικροπλαστικών. Ωστόσο, ακόμα και αν η οδηγία εφαρμοστεί και μειωθεί ο όγκος των εισερχόμενων μικροπλαστικών στο περιβάλλον, υπάρχουν παλαιότερα πλαστικά αντικείμενα, που κατατεμαχίζονται διαρκώς, αυξάνοντας την ποσότητα των σωματιδίων. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να υπάρξει εις βάθος κατανόηση των πηγών, των συνεπειών και της δίαιτας των μικροπλαστικών.

1.2. Σκοπός εργασίας και διάρθρωση κεφαλαίων

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της παρουσίας των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών στα αστικά λύματα καθώς και η απομάκρυνσή τους στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Η μείωση της ρύπανσης, που οφείλεται στα μικροπλαστικά, μπορεί να επιτευχθεί με καλή γνώση της σύστασης και με κατηγοριοποίηση των διαφόρων σωματιδίων. Η εργασία περιλαμβάνει πληροφορίες και δεδομένα για εργαστηριακές μεθόδους ποσοτικοποίησης και διεργασίες απομάκρυνσης των μικροπλαστικών. Επίσης, δίνονται στοιχεία για την προέλευση και τη σύσταση των μικρών πλαστικών σωματιδίων, που καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

Συγκεκριμένα:

- Στο Κεφάλαιο 1 δίνονται γενικά εισαγωγικά στοιχεία για τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά.
- Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών, οι οδοί εισόδου τους στο φυσικό περιβάλλον και οι δυνητικές επιπτώσεις τους στους οργανισμούς, στο περιβάλλον και στην οικονομία.
- Στο Κεφάλαιο 3 εξετάζονται οι εργαστηριακές μέθοδοι ποσοτικοποίησης των μικρών πλαστικών σωματιδίων.
- Στο Κεφάλαιο 4 αναλύονται οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας λυμάτων και η συμβολή τους στην απομάκρυνση των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών.
- Στο Κεφάλαιο 5 αξιολογούνται οι προτεινόμενες μέθοδοι που στοχεύουν στην απομάκρυνση των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών.
- Στο Κεφάλαιο 6 συνοψίζονται τα βασικά συμπεράσματα της παρούσας εργασίας.

2. ΣΥΣΤΑΣΗ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ, ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΗΓΕΣ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

Ο όρος «μικροπλαστικά» χρησιμοποιείται για να περιγράψει ένα ετερογενές μίγμα σωματιδίων, τα οποία ποικίλουν σε μέγεθος, καθώς έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από λίγα μικρόμετρα (μm) έως μερικά χιλιοστά (mm) και σε σχήμα, αφού συναντώνται από εντελώς σφαιρικά έως επιμήκεις ίνες. Τυπικά τα μικροπλαστικά έχουν μέγεθος 1 μm έως 5 mm, ενώ τα νανοπλαστικά έχουν μέγεθος μικρότερο του 1 μm. Οι χρωματισμοί των μικροπλαστικών, επίσης, διαφοροποιούνται και σχετίζονται με την εφαρμογή τους.

Τα μικροπλαστικά προέρχονται από διάφορες πηγές, αλλά μπορούν να ταξινομηθούν ευρέως ως πρωτογενή, που προέρχονται από άμεση απελευθέρωση μικρών σωματιδίων, σφαιριδίων ή σκονών και ως δευτερογενή, που προκύπτουν από την κατάτμηση μεγαλύτερων πλαστικών αντικειμένων (Andrady, 2011; Cole et al., 2011; Hidalgo-Ruz et al., 2012). Τα πρωτογενή μικροπλαστικά χρησιμοποιούνται αυτούσια σε προϊόντα, όπως προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή πλαστικών βιομηχανικών προϊόντων. Τα δευτερογενή μικροπλαστικά προκύπτουν μέσω της μηχανικής (τριβή) ή φυσικής (άνεμος, κύματα, υπεριώδης ακτινοβολία, θερμότητα) φθοράς και του κατατεμαχισμού μεγαλύτερων πλαστικών αντικειμένων.

Τα μικροπλαστικά συνδέονται με ποικιλία χρήσεων και κατά συνέπεια πηγών. Τα μικρά πλαστικά σωματίδια δύναται να απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα, στο έδαφος, στα επιφανειακά ύδατα αλλά και στα υγρά απόβλητα. Τα σωματίδια φθάνουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων μέσω των αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων και συχνά από τις απορροές των όμβριων υδάτων. Έτσι, οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων λειτουργούν ως αποδέκτες μικροπλαστικών και ως πηγές, όσον αφορά στην απελευθέρωσή τους στα επιφανειακά ύδατα.

Η ευρεία παρουσία μικροπλαστικών (MPs) σε διαφορετικά μεγέθη, υλικά και συγκεντρώσεις στο υδάτινο περιβάλλον συνιστά παγκόσμιο πρόβλημα λόγω των δυνητικών τοξικών επιπτώσεων, που δύνανται να προκαλέσουν στους υδρόβιους οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων των θηλαστικών (Bretas Alvim et al., 2020). Τα μικροπλαστικά εξαιτίας της τοξικότητάς της σύστασής τους και της ιδιότητάς τους να απορροφούν στην

επιφάνειά τους παθογόνους μικροοργανισμούς και ανθεκτικούς οργανικούς ρύπους (POPs), επιβαρύνουν την υγεία των οργανισμών, που ακούσια τα καταναλώνουν. Είναι γνωστό, πως η ρύπανση, που οφείλεται στα μικροπλαστικά, επηρεάζει τη γονιμότητα, την ανάπτυξη και την βιωσιμότητα της θαλάσσιας ζωής Επιπλέον, η βιοσυσσώρευση αυτών των ενώσεων οδηγεί στην κατάποσή τους από τον άνθρωπο μέσω της κατανάλωσης θαλασσινών αλλά και μέσω της χερσαίας τροφικής αλυσίδας (Bretas Alvim et al., 2020). Συνεπώς, από τα χαμηλότερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας έως και τον άνθρωπο, τα μικροπλαστικά επηρεάζουν την ομαλή λειτουργία των οργανισμών.

Τα χαρακτηριστικά των μικροπλαστικών ταυτίζονται με αυτά των πλαστικών. Η σύσταση των μικροπλαστικών αποτελεί την ταυτότητα της προέλευσής τους. Με στόχο την κατανόηση της συμπεριφοράς των μικροπλαστικών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και την εφαρμογή μεθόδων ποσοτικοποίησης και αποτελεσματικής απομάκρυνσής τους, απαραίτητη προϋπόθεση είναι η ανάλυση της σύστασης και των χαρακτηριστικών τους και ο προσδιορισμός των πηγών προέλευσής τους.

2.1. Σύσταση και χαρακτηριστικά των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών και παρουσία στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

2.1.1. Σύσταση, φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών και τυπικές χρήσεις τους

Σε μοριακό επίπεδο, παρατηρείται πλήρης ομοιότητα ανάμεσα στη σύσταση των πλαστικών και σε αυτή των μικροπλαστικών. Αναλυτικότερα, τα πλαστικά και συνεπώς τα μικροπλαστικά είναι συνθετικά οργανικά πολυμερή, που προέρχονται από τον πολυμερισμό των μονομερών, τα οποία εξάγονται από το πετρέλαιο ή το φυσικό αέριο. Τα πολυμερή δημιουργούνται από την ένωση μονομερών με ομοιοπολικούς δεσμούς με τη μέθοδο του πολυμερισμού. Με τη συγκεκριμένη διαδικασία παρασκευάζονται ουσίες που έχουν την ίδια σύσταση με τα αρχικά μονομερή, αλλά με πολλαπλάσιο μοριακό βάρος (Mr). Τα πολυμερή αποτελούνται είτε από όμοιες μεταξύ τους ομάδες δομής είτε από διαφορετικές εναλλασσόμενες ομάδες. Στη δεύτερη περίπτωση, τα πολυμερή ονομάζονται και

συμπολυμερή. Τα πλαστικά συνήθως παράγονται από ορυκτά καύσιμα, αλλά πλέον προτιμάται σε μεγάλο βαθμό η βιομάζα για την παραγωγή βιοπλαστικών. Έχει εκτιμηθεί, ότι οι πλαστικές κατασκευές καταναλώνουν 8% του παγκόσμιου πετρελαίου, το 4% χρησιμοποιείται ως συστατικό και το υπόλοιπο 4% ως ενέργεια για τη διαδικασία παραγωγής τους (Hopewell et al., 2009).

- Τα πολυμερή είναι μεγάλα οργανικά μόρια που συντίθενται από επαναλαμβανόμενες ενώσεις ή αλυσίδες με βάση τον άνθρακα, που προκύπτουν φυσικά ή χημικά.
- Τα μονομερή είναι μόρια ικανά να συνδυάζονται κατά τη διαδικασία που ονομάζεται πολυμερισμός για να σχηματίσουν ένα πολυμερές.

Βασικά πλεονεκτήματα των πολυμερών και κατά συνέπεια των πλαστικών υλικών είναι η ανθεκτικότητα, το χαμηλό κόστος, η αντίσταση στη διάβρωση, η ευκολία παραγωγής τους και επεξεργασίας τους και η ιδιότητα τους να είναι ελαφριά και μονωτικά υλικά. Αντίθετα, τα κύρια μειονεκτήματα των πολυμερών είναι η δυσκολία βιοδιάσπασής τους, η οποία προκαλεί περιβαλλοντική ρύπανση και το γεγονός ότι είναι εύφλεκτα υλικά.

Τα πλαστικά δεν συντίθενται μόνο από πολυμερή, αλλά και από πρόσθετα υλικά, τα οποία βελτιώνουν την επεξεργασιμότητα, την ασφάλεια, την αντοχή, την απόδοση ή την εμφάνιση, την αίσθηση και γενικά τα χαρακτηριστικά των πλαστικών προϊόντων. Οι κύριες κατηγορίες των πρόσθετων υλικών είναι μεταξύ άλλων οι ενισχυτικές ίνες, τα πληρωτικά και οι παράγοντες σύζευξης, οι πλαστικοποιητές, οι χρωστικές, οι σταθεροποιητές (σταθεροποιητές αλογόνου, αντιοξειδωτικά, απορροφητές υπεριώδους ακτινοβολίας και βιολογικά συντηρητικά), τα βοηθητικά μέσα επεξεργασίας (λιπαντικά), τα επιβραδυντικά φλόγας. Το κλάσμα των πρόσθετων υλικών κυμαίνεται από < 1% έως > 50% του πλαστικού προϊόντος. Τα πρόσθετα ποικίλουν από φυσικά αβλαβή (μεταξύ άλλων ασβεστόλιθο ή κυτταρίνη) σε πιο επικίνδυνες ουσίες (μεταξύ άλλων πολυβρωμιωμένα επιβραδυντικά φλόγας ή βαρέα μέταλλα) (Verschoor, 2015).

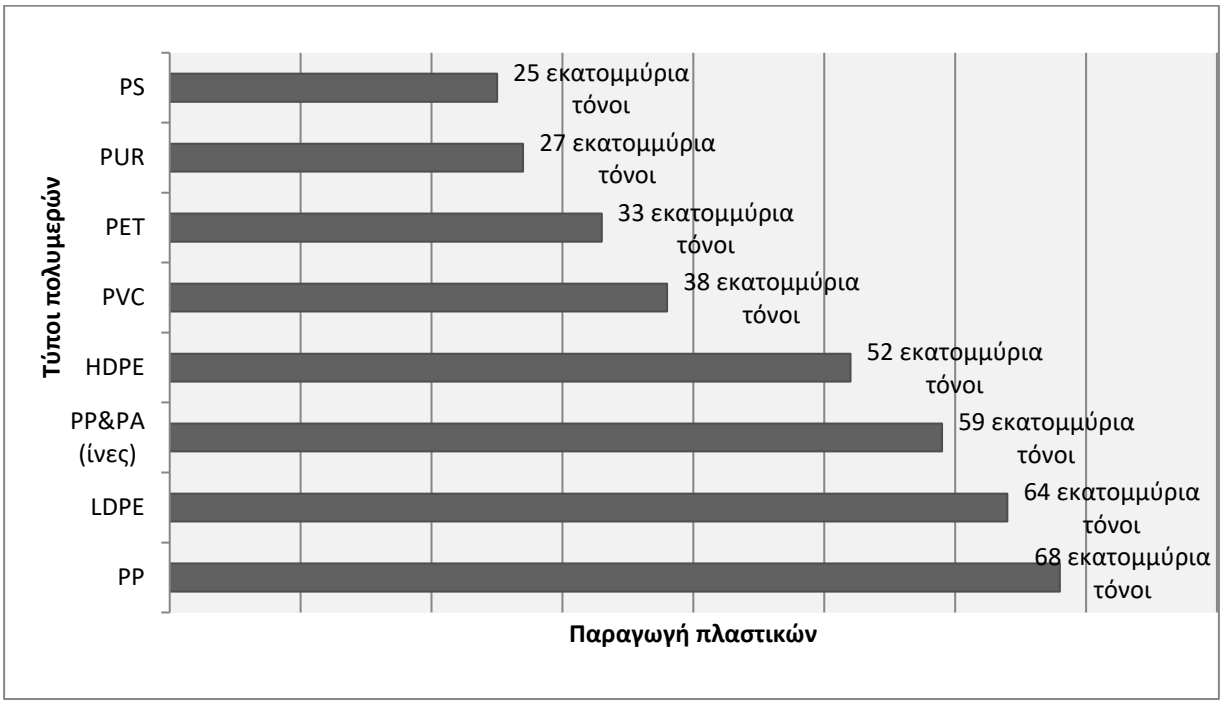
Πλαστικοποιητές είναι ουσίες που αποτελούνται από μικρά οργανικά μόρια που προστίθενται στα πολυμερή σε αναλογίες από 1 έως 50%, καθιστώντας τα πιο μαλακά και εύκαμπτα με στόχο να μορφοποιηθούν και να αποκτήσουν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά.

Τα πλαστικά, που παράγονται, ταξινομούνται σε δύο τύπους: θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα (Πίνακας 2.1). Τα θερμοπλαστικά δεν υφίστανται χημική αλλαγή στη σύνθεσή τους, όταν θερμαίνονται. Κατά τη μετατροπή των θερμοπλαστικών ενώσεων σε τελικά προϊόντα, τα υλικά μορφοποιούνται χρησιμοποιώντας χύτευση, εξώθηση και άλλες διεργασίες υπό την επίδραση θερμότητας και πίεσης. Παραδείγματα θερμοπλαστικών είναι το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυστυρόλιο (PS), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE). Οι θερμοπλαστικές πρώτες ύλες (σφαιρίδια προπαραγωγής) είναι συνήθως σφαιρίδια μεγέθους 1 - 5 μm ή σκόνη (Lassen et al., 2015). Τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά μπορούν να λιώσουν και να μορφοποιηθούν μόνο μία φορά, καθώς μετά την στερεοποίησή τους, διατηρούν ακέραιη τη μορφή τους. Κατά τη διαδικασία παραγωγής θερμοσκληρυνόμενων πλαστικών, πραγματοποιείται μια χημική αντίδραση, που συνδέει τα πλαστικά μόρια μεταξύ τους και είναι μη αναστρέψιμη. Παραδείγματα θερμοσκληρυνόμενων πλαστικών είναι οι πολυουρεθάνες (PUR), οι ακόρεστοι πολυεστέρες, οι φαινολικές και εποξικές ρητίνες. Οι πρώτες ύλες για αυτά είναι συνήθως σε υγρή μορφή (Lassen et al., 2015).

Πίνακας 2.1: Θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή (PlasticsEurope, 2020).

ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΑ	ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΑ
Πολυαιθυλένιο (PE)	Πολυουρεθάνη (PUR)
Πολυπροπυλένιο (PP)	Εποξική ρητίνη (EP)
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	Ρητίνη φορμαλδεΰδης (MF)
Τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET)	Τεχνητή ρητίνη (PF)
Πολυστυρένιο (PS)	Ρητίνη ουρίας(UF)
Πολυαμίδιο (PA)	Σιλικόνη (SI)
Ακρυλονιτρίλιο βουταδιένιο - στυρόλιο (ABS)	Ακόρεστος πολυεστέρας (UP)
Πολυανθρακικό (PC)	
Πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE)	
Πολυγαλακτικό οξύ (PLA)	
Πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA),	

Σύμφωνα με την Εικόνα 2.1, τα πλαστικά που κυριαρχούν στην αγορά παγκοσμίως ανήκουν στην κατηγορία των θερμοπλαστικών και είναι τα εξής: πολυπροπυλένιο (PP), πολυαιθυλένιο (PE), πολυβινιλοχλωρίδιο (PVC) και τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET). Υπάρχουν, ακόμα, σημαντικές ποσότητες από πολυουρεθάνη – PUR και πολυστυρένιο - PS. Εκτός από τις κύριες κατηγορίες πολυμερών, πολλαπλασιάζονται νέα πολυμερή και συμπολυμερή για την ικανοποίηση νέων προσδοκιών και αγορών, κυρίως λόγω νέων συνδυασμών υφιστάμενων μονομερών. Οι τυπικές εφαρμογές, τα χαρακτηριστικά των πιο κοινών τύπων πολυμερών και οι μηχανισμοί δημιουργίας μικροπλαστικών από κάθε τύπο παρατίθενται στον Πίνακα 2.2.



Εικόνα 2.1: Παραγωγή πλαστικών παγκοσμίως ανά έτος και πολυμερικό τύπο (Geyer et al., 2017).

Πίνακας 2.2: Λίστα κύριων τύπων πολυμερών, παραδείγματα των τυπικών χρήσεών τους και βασικά χαρακτηριστικά κάθε πολυμερούς (Plastics Europe, 2013; Hann et al., 2018).

ΤΥΠΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ		ΤΥΠΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ	ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΜΙΚΡΟ-ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ
ΠΛΗΡΕΣ ΟΝΟΜΑ	ΣΥΝΤΟ-ΜΕΥΣΗ			
Πολυαιθυλένιο	PE	κυρίως προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής, πλαστικές σακούλες, δοχεία, συσκευασίες,	πιο παραγόμενο υλικό για μικροπλαστικά (29% της παγκόσμιας παραγωγής), διαφανές υλικό, δερματική ανοχή	
Υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο	HDPE	πλαστικές σακούλες, μπουκάλια, συσκευασίες, σωλήνες ύδρευσης και άρδευσης		Θραύσματα και νιφάδες λόγω φθοράς και κατακερματισμού
Χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο	LDPE	πλαστικές σακούλες, μεμβράνες, δοχεία, στεγανωτικά υλικά		Νιφάδες λόγω φθοράς και κατακερματισμού
Πολυπροπυλένιο	PP	φίλτρα νερού, σχοινιά, μπουκάλια νερού, εφαρμογές στη φαρμακοβιομηχανία, σωληνάρια οδοντοκρεμών, καλλυντικά, υφάσματα	ακαμψία, σκληρότητα, αντοχή, αοσμία, δερματική ανοχή	Συνθετικές ίνες λόγω πλυσίματος, φθοράς και κατακερματισμού
Πολυβινιλοχλωρί-διο	PVC	πλαστικοί σωλήνες αποχέτευσης, σόλες υποδημάτων	εύθραυστο και σκληρό υλικό	Θραύσματα κατά την εγκατάσταση, την

				αντικατάσταση και την φθορά
Πολυστυρένιο	PS	δοχεία, πλαστικά ποτήρια, μπουκάλια, καπάκια, υλικά συσκευασίας και μόνωσης, συσκευασίες τροφίμων, καλλυντικά	είδος λευκού αφρώδους υλικού	Θραύσματα και νιφάδες λόγω φθοράς και κατακερματισμού ή καταστροφής
Πολυουρεθάνη	PUR	σφουγγάρια, μονωτικό υλικό, συνθετικές ίνες, βερνίκια, σόλες υποδημάτων, αμμοβολή	σκληρότητα, ελαστικότητα, αντοχή	Ίνες και θραύσματα από φθορά και κατακερματισμό
Τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο	PET	συνθετικές ίνες, μπουκάλια, σχοινιά, φακελάκια τσαγιού	αντοχή στη θερμότητα	Συνθετικές ίνες λόγω πλυσίματος, ίνες και νιφάδες λόγω φθοράς
Πολυαμίδιο	PA	συνθετικές ίνες, υλικό ραφής στη χειρουργική, κάλτσες, σχοινιά, συσκευασίες, οδοντόνημα, καλώδια, δίχτυα ψαρέματος, στην αμμοβολή, οδοντόβουρτσες	αντοχή στη θερμότητα	Ίνες από φθορά
Ακρυλονιτρίλιο βουταδιενίου – στυρολίου	ABS	Αποχευτικοί σωλήνες, υγρό για 3-D εκτύπωση	Σκληρότητα, αντοχή, εύφλεκτο	Θραύσματα από καταστροφή ή μηχανική τριβή
Πολυανθρακικό	PC	Γυαλί στις κατασκευές, στην αμμοβολή, δοχεία		Θραύσματα και νιοφάδες λόγω της φθοράς

Τα μικροπλαστικά βρίσκουν εφαρμογή ως συστατικό σε προϊόντα, όπως καλλυντικά, προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής, υφάσματα (συνθετικές ίνες), βαφές και ως λειαντικά μέσα στην αμμοβολή. Απαντώνται σε ποικίλες μορφές, όπως σφαιρίδια, ίνες, νιφάδες, σκόνη και θραύσματα. Τα μικροπλαστικά συνήθως διαχωρίζονται σε μικροσωματίδια και μικροΐνες για την κατάταξή τους σε μελέτες. Ως εκ τούτου, μελέτες όπως και αυτή των Lares et al. (2018), από την οποία αντλούνται τα παρακάτω στοιχεία, δείχνουν πως οι μικροΐνες αποτελούνται από πολυεστέρα σε ποσοστό 96.3% από το συνολικό δείγμα μικροϊνών και αντίστοιχα 79.1% του συνόλου των μικροπλαστικών. Οι περισσότερες από τις υπόλοιπες μικροΐνες συντίθενται από πολυαμίδιο (3.1% όλων των μικροϊνών). Επιπρόσθετα, όσον αφορά στα μικροσωματίδια, το πολυαιθυλένιο είναι το πιο κοινό πολυμερές και υπολογίζεται σε 63.9% των μικρομορίων (11.4% του συνόλου των μικροπλαστικών). Τα υπόλοιπα μικροσωματίδια (36.1%) αποτελούνται από πολυεστέρα και πολυπροπυλένιο (Lares et al., 2018).

Οι πηγές των μικροπλαστικών προσδιορίζονται από τον τύπο του πολυμερούς (Takada and Tanaka, 2016). Πολυαιθυλένιο (PE), πολυπροπυλένιο (PP) και πολυστυρένιο (PS) είναι τα πιο συχνά αναφερόμενα είδη πολυμερών στα επιφανειακά ύδατα παγκοσμίως (Frias et al., 2014; Suaria et al., 2016), όπως επιβεβαιώνεται και από τους Lares et al. (2018). Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει και η μελέτη των Hidalgo-Ruz et al. (2012), η οποία βασίστηκε στην εξέταση των τύπων των μικροπλαστικών σε δείγματα θαλάσσιων ιζημάτων και υδάτων. Αυτό συμβαδίζει με την παγκόσμια παραγωγή πλαστικών με 62% της παγκόσμιας ζήτησης να είναι το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυπροπυλένιο (PP) (Andrady, 2015).

Η διάμετρος και το σχήμα των σωματιδίων διαφοροποιούνται και επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους στο περιβάλλον. Η συμπεριφορά των μικροπλαστικών στο νερό σχετίζεται άμεσα με το μέγεθος του σωματιδίου, καθώς επηρεάζει τη σταθερότητά του σε σχέση με τη συσσωμάτωση και τη διασπορά. Τα πιο άφθονα πλαστικά στο νερό, το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυπροπυλένιο (PP) (Mintenig et al., 2017), είναι υδρόφοβα υλικά, τα οποία θεωρητικά τείνουν να συσσωματώνονται στο νερό. Παρόλα αυτά, το μέγεθος νανομέτρων και μικρομέτρων των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών έχει σημαντική επίδραση στη σταθερότητα αυτών των συσσωματωμάτων στο νερό (Enfrin et al., 2019). Εκτός από το

μέγεθος και το σχήμα, η πυκνότητα του πολυμερούς αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη διασπορά των μικροπλαστικών στο περιβάλλον. Τα διάφορα πολυμερή έχουν πυκνότητα που παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.3 .Το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυπροπυλένιο (PP) έχοντας χαμηλή πυκνότητα επιπλέουν στο νερό (Andrady, 2017). Το πολυστυρένιο (PS), το πολυβινιλοχλωρίδιο (PVC), το πολυαμίδιο (PA) και το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) είναι τύποι πολυμερών με υψηλή πυκνότητα, με αποτέλεσμα να καταβυθίζονται ακόμα και στο θαλασσινό νερό (Hann et al., 2018).

Πίνακας 2.3: Πυκνότητα των πιο συχνών τύπων πολυμερών (Lassen et al., 2015; Picó and Barceló, 2019).

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (kg / m^3)
PET	1,410
PE	910 – 960
LDPE	910 – 940
HDPE	920 – 990
PVC	1,390 – 1,430
PP	900 – 910
PA	1,060 – 1,390
PS	1,040 – 1,130
ABS	1,040 – 1,060
PC	1,200
PUR	1,300
EP	960 – 2,100
PTFE	2,280 – 2,290

Τα πλαστικά έχουν χαμηλή διαλυτότητα που συνεπάγεται, ότι το υλικό δεν «εξαφανίζεται» με διάλυση και αραίωση στο υδάτινο περιβάλλον. Η διαλυτότητα των πολυμερών εξαρτάται από την πολικότητα, το μοριακό βάρος, την σύνθεση και την κρυσταλλικότητα. Σωματίδια με μεγάλη πολικότητα είναι διαλυτά στο νερό, ενώ σωματίδια με χαμηλή πολικότητα (PS, PVC)

παραμένουν αδιάλυτα. Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν την υδατοδιαλυτότητα μιας ουσίας, όπως η θερμοκρασία, το pH και η σύσταση του υδάτινου περιβάλλοντος (Verschoor, 2015).

- Πολικότητα είναι χαρακτηριστικό ή εγγενής κατάσταση σε ένα σώμα, που εμφανίζει αντίθετες ιδιότητες ή δυνάμεις σε αντίθετα μέρη ή κατευθύνσεις
- Μοριακό βάρος (Mr) χημικής ουσίας ονομάζεται ο αριθμός που δείχνει πόσες φορές είναι μεγαλύτερη η μάζα του μορίου του στοιχείου ή της χημικής ένωσης από το 1/12 της μάζας του ατόμου του άνθρακα - 12 (^{12}C).
- Η κρυσταλλικότητα ενός πολυμερούς αναφέρεται στον βαθμό, στον οποίο υπάρχουν περιοχές, όπου οι πολυμερείς αλυσίδες ευθυγραμμίζονται μεταξύ τους (Crawford and Quinn, 2019).

Η κρυσταλλικότητα είναι σημαντικό χαρακτηριστικό των πολυμερών, διότι η κρυσταλλική περιοχή απαρτίζεται από πιο διατεταγμένες και σφιχτά δομημένες αλυσίδες πολυμερούς. Ως αποτέλεσμα, επηρεάζονται η πυκνότητα και η διαπερατότητα των σωματιδίων, οι οποίες επιδρούν στην ενυδάτωση και στη διόγκωσή τους. Η κρυσταλλικότητα των MPs και NPs αλλάζει με το χρόνο διάσπασης. Η διάσπαση του πολυμερούς προκαλεί την αύξηση της συνολικής κρυσταλλικότητας (Chen et al., 2000), καθώς το μικρό πλαστικό σωματίδιο μειώνεται σε μέγεθος. Το πολυμερές είναι κρυσταλλικό (crystalline) όταν χαρακτηρίζεται από υψηλή τάξη κρυσταλλικότητας, ενώ στην αντίθετη περίπτωση χαρακτηρίζεται ως άμορφο (amorphous). Τα πλαστικά, όπως τα PE, PP και PET, έχουν εν μέρει κρυσταλλική μορφολογία με μερικά μικρά τμήματα των επιμήκων πολυμερών αλυσίδων να συγκεντρώνονται σε προσανατολισμένες παράλληλες δέσμες για την απόκτηση κρυσταλλικών περιοχών μικρής εμβέλειας. Η μερική κρυσταλλικότητα γενικά καθιστά το πλαστικό σκληρότερο, ενώ η υψηλή κρυσταλλικότητα δύναται να καταστήσει το υλικό εύθραυστο. Αυτό το μορφολογικό μοντέλο των πλαστικών είναι σημαντικό λόγω του ότι επηρεάζει την ευκολία σχηματισμού ρωγμών και τον φυσικό κατακερματισμό των ημι-κρυσταλλικών πλαστικών, όπως τα PE, PP και PET (Andrady, 2017). Οι αλλαγές στην κρυσταλλικότητα επηρεάζουν και άλλα φυσικά (π.χ. επιφάνεια, σχήμα σωματιδίου, μέγεθος σωματιδίων και πυκνότητα) και χημικά χαρακτηριστικά των μικροπλαστικών (Lambert et al., 2017).

Τα πλαστικά έχουν μεγάλο μοριακό βάρος και κατά συνέπεια μεγάλη αντοχή και πολύ μικρή δυνατότητα διάσπασης (Moore, 2008). Η διάσπαση σχετίζεται με τη μοριακή δομή και τα χαρακτηριστικά των πλαστικών (μηχανική αντοχή, κρυσταλλική δομή) (Liu et al., 2019b). Οι διαδικασίες διάβρωσης αλλάζουν σημαντικά τις ιδιότητες της επιφάνειας των πλαστικών σωματιδίων, δημιουργώντας ρωγμές. Επιπροσθέτως, τροποποιούν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μικροπλαστικών, τα οποία πιθανόν να παρουσιάσουν διαφοροποίηση σε σχέση με τα αρχικά (Liu et al., 2020). Η αποικοδόμηση των συνθετικών πολυμερών μπορεί να είναι φυσική (τριβή, θερμοκρασιακές μεταβολές), χημική (οξείδωση, υδρόλυση), φωτοαποικοδόμηση (UV ακτινοβολία) και βιοαποικοδόμηση (βακτήρια, άλγη) (Barceló et al., 2006). Η υδρόλυση, η ηλιακή ακτινοβολία και η οξείδωση μπορούν να οδηγήσουν στον κατακερματισμό των πλαστικών, αλλά είναι εξαιρετικά χρονοβόρες διαδικασίες (Gorycka, 2009). Γενικά, τα πλαστικά παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στη φυσική διάβρωση και στην αποικοδόμηση, αφού ο χρόνος που χρειάζονται ξεπερνά πολλές φορές τον αιώνα. Στον Πίνακα 2.4 και Πίνακα 2.5 και σύμφωνα με τους Sundtl et al., 2014 και Lassen et al., 2015, αντίστοιχα, δίνονται παραδείγματα από αποτελέσματα ερευνών, που αφορούν τον κατατεμαχισμό απορριμμάτων. Στον Πίνακα 2.4 τα αντικείμενα συνοδεύονται από τον πολυμερικό τύπο τους, ενώ στον Πίνακα 2.5 παρατίθενται κατηγορίες πλαστικών αντικειμένων και ο χρόνος αποδόμησής τους.

Πίνακας 2.4: Αποτελέσματα ερευνών για την αποδόμηση διαφόρων απορριμμάτων, σύμφωνα με την ανασκόπηση των Sundtl et al. (2014)

ΤΥΠΟΣ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟΥ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ	ΣΧΟΛΙΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ
Κομμάτι αφρού πολυουρεθάνης (PUR) (π.χ. στρώμα)	Εύθραυστο και μερική αποδόμηση μετά από 4 εβδομάδες έκθεσης.	Έκθεση σε ηλιακή αντινοβολία κατά τους καλοκαιρινούς μήνες.
Τεμάχιο από πολυστυρόλιο (PS)	Ανάλογα με το σχήμα του τεμαχίου, περισσότερο από 10% αποδόμηση ανά έτος.	Εντός 1 έτους η εξωτερική επιφάνεια (πάχος 5cm) ενδέχεται να είναι πλήρως κατακερματισμένη.
Πλαστικές μεμβράνες (σακούλες) από πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο	Έυθραυστες εντός 1 έτους. Η ετήσια απώλεια μάζας είναι 1% έως 5% υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας και ανέμου. Η απόθεση ρύπων ή μικροοργανισμών στην επιφάνειά τους, έπειτα από μικρό χρονικό διάστημα σε θαλάσσιο περιβάλλον, επηρεάζει την φωτοαποικοδόμηση. Χρειάζονται 300 έτη για ολική αποδόμηση στο έδαφος.	Σταθερά αποτελέσματα από διάφορες μελέτες για έκθεση στον άνεμο, στον ήλιο ή στα επιφανειακά ύδατα.
Εύκαμπτος αφρός πολυουρεθάνης (PUR)	Σε 40 έτη παρατηρείται ολική απώλεια συνοχής με αποτέλεσμα τον θρυμματισμό.	Επένδυση βαλίτσας εκτεθειμένης σε μουσείο
Σχοινιά από πολυπροπυλένιο (PP) και δίχτυα ιχθυοκαλλιεργειών από πολυαμίδιο (PA)	Απώλεια του 50% της αντοχής σε 180 μέρες στην Ινδία (μεγαλύτερο ποσοστό στο Ομάν). Η σχέση του κατακερματισμού με το χρόνο είναι γραμμική.	Έκθεση σε ηλιακή ακτινοβολία στην Ινδία ή στο Ομάν. Στην Βόρεια Ευρώπη η ηλιακή ακτινοβολία είναι χαμηλότερη.

Πίνακας 2.5: Εκτίμηση του χρόνου αποδόμησης για είδη πλαστικών αντικειμένων στον ωκεανό (Lassen et al., 2015).

ΠΛΑΣΤΙΚΟ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ (έτη)
Πλαστική βάση ποτού	400
Πλαστική σακούλα	1 - 1,000
Πλαστικά μπουκάλια	100 - 1,000
Συνθετικό ύφασμα	500
Πλαστικό ποτήρι	50
Πετονιά ψαρέματος	600
Θήκη από πολυστυρένιο	100 - 1,000
Τηλεφωνικές κάρτες	1,000

2.1.2. Μικροπλαστικά και νανοπλαστικά στα υγρά απόβλητα

Τα μικροπλαστικά, που καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, κατηγοριοποιούνται σε έξι βασικές μορφές: συνθετικές ίνες, κόκκοι , σφαιρίδια, μεμβράνες (πολύ λεπτά σωματίδια), αφρός (αφρώδης μάζα) και θραύσματα (μικρά τεμαχισμένα σωματίδια). Τα θραύσματα και οι συνθετικές ίνες είναι οι κυρίαρχες μορφές μικροπλαστικών στα αστικά λύματα (Lassen et al., 2015; Ngo et al., 2019).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα παρουσίας μικροπλαστικών στα υγρά απόβλητα είναι μία μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην Αυστραλία για τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων του Σύδνεϋ και έδειξε, ότι το πολυαιθυλένιο (PE) και το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) είχαν την υψηλότερη συγκέντρωση, ίση με 42% και 36%, αντίστοιχα (Ziajahromi et al., 2017). Κατά κανόνα, τα πιο κοινά πολυμερή, που καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων μέσω των αστικών λυμάτων με μορφή μικροσφαιριδίων, ήταν το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυπροπυλένιο (PP), που εμφανίζονται σε ποσοστό από 11% έως 42% και από 3% έως 32% αντίστοιχα και έχουν εφαρμογή στα προϊόντα οικιακής χρήσης και ατομικής φροντίδας, όπως προϊόντα απολέπισης, μπουκάλια νερού, δοχεία, πλαστικές σακούλες και μεμβράνες συσκευασίας τροφίμων (Lares et al., 2018; Mintenig et al., 2017; Ziajahromi et al., 2017). Επιπλέον, τα μικροπλαστικά σε υγρά απόβλητα από τη βιομηχανία

κλωστοϋφαντουργίας, που εμφανίζονταν σε μορφή μικροϊνών, ήταν κυρίως από τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (έως 42.26%), πολυεστέρα (79.1%) και πολυαμίδιο (61.2%), που χρησιμοποιούνται ευρέως στα συνθετικά ρούχα (Lares et al., 2018; Mintenig et al., 2017; Ziajahromi et al., 2017).

Τα πλαστικά τεμάχια και τα μικροπλαστικά υπό συνθήκες σπάνε, δημιουργώντας νανοπλαστικά. Επιπροσθέτως, κατά τη διάρκεια της χρήσης ή της κατασκευής τους τα πλαστικά και τα μικροπλαστικά μπορεί να θρυμματιστούν (Hernandez et al., 2017). Όταν τα μικροπλαστικά έρχονται σε επαφή με το νερό, αποδυναμώνεται η επιφάνειά τους κι έτσι σπάνε σε νανοπλαστικά. Αυτή η διαδικασία εξαρτάται ,κυρίως, από το μέτρο ελαστικότητας του υλικού. Τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά τείνουν να συσσωματώνονται στο υδάτινο περιβάλλον, εάν δεν ασκούνται διατμητικές δυνάμεις (Sumitomo et al., 2018), ενώ τα μικρά πλαστικά σωματίδια μπορούν, επίσης, να αλληλεπιδράσουν με οργανικό υλικό και με βακτήρια (Summers et al., 2018). Η χρήση πρόσθετων ουσιών στα πλαστικά υλικά και η απορρόφηση των χημικών ουσιών, που γίνεται παρουσία νερού, αλλάζει τη χημεία της επιφάνειας των σωματιδίων επηρεάζοντας τις διαδικασίες συσσώρευσης και διάλυσης (Hahladakis et al., 2018). Η απορρόφηση των ανθεκτικών οργανικών ρύπων (POPs) λόγω της λιποφιλίας των πλαστικών έχει ως συνέπεια την δημιουργία νέων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των MPs και NPs και την αλλαγή της πυκνότητας της επιφάνειάς τους (Enfrin et al., 2019).

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων σχεδιάζονται, για να απομακρύνουν από τα υγρά απόβλητα ογκώδη αντικείμενα, λίπη και έλαια, άμμο, οργανικό φορτίο, αιωρούμενα στερεά, άζωτο, φώσφορο, ενώ δεν υπάρχει σχεδιασμός για την απομάκρυνση μικροπλαστικών και νανοπλαστικών. Τα μικροπλαστικά, που εισέρχονται στις ΕΕΛ μέσω των διεργασιών, δύναται να κατακερματιστούν, να συσσωρεύσουν στην επιφάνειά τους μικροοργανισμούς, οι οποίοι γίνονται ανθεκτικότεροι και να εμποδίσουν διεργασίες των ΕΕΛ, όπως απολύμανση και διήθηση. Γενικά, μπορεί να προκύψουν ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διεργασιών επεξεργασίας λυμάτων και των MPs και NPs, όπως η επίδραση στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων και στην απόδοση των διεργασιών επεξεργασίας.

2.2. Επιπτώσεις μικροπλαστικών και νανοπλαστικών

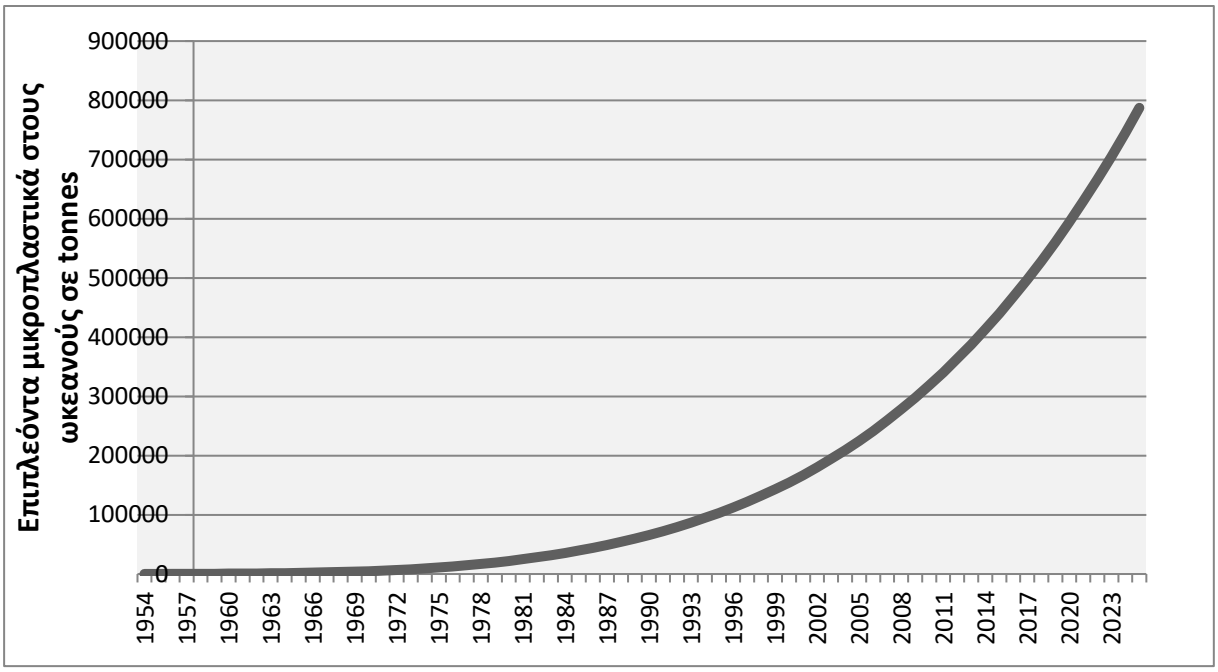
Η συσσώρευση των πλαστικών στους ωκεανούς εκτιμάται σε 10 εκατομμύρια τόνους παγκοσμίως (Jambeck et al., 2015; Geyer et al., 2017; Lebreton et al., 2017) και αποτελεί μείζον ζήτημα για πολλές δεκαετίες. Η σύγκλιση των επιφανειακών θαλάσσιων ρευμάτων και οι στρόβιλοι, που δημιουργούνται, ευθύνονται για την παγκόσμια κατανομή των πλαστικών στην επιφάνεια των ωκεανών (Eriksen et al., 2014; van Sebille et al., 2015). Αυτοί οι στρόβιλοι συγκεντρώνουν αποτελεσματικά τα επιπλέοντα πλαστικά, με δεδομένα να δείχνουν, ότι το 1% των εκτιμώμενων πλαστικών, που βρίσκονται στους ωκεανούς, συναντώνται στην επιφάνειά τους (Thompson et al., 2004; van Sebille et al., 2015; Koelmans et al., 2017), ενώ το 99% παγιδεύονται στα ιζήματα του πυθμένα (Thompson et al., 2004; Koelmans et al., 2017; Choy et al., 2019). Το 13.5% των πλαστικών είναι μικροπλαστικά και συγκεκριμένα θραύσματα (<1 mm) και ίνες, που προέρχονται από θρυμματισμό μεγαλύτερων πλαστικών τεμαχίων ή από συνθετικά υφάσματα (Andrady, 2011).

Τα μικροπλαστικά είναι φορείς μιας αναδυόμενης ανησυχίας στους πολίτες και στους φορείς διαχείρισης και λήψης αποφάσεων εξαιτίας της άγνοιας των συνεπειών, που επιφέρουν στο οικοσύστημα και στο περιβάλλον. Τα πλαστικά σωματίδια, που καταλήγουν στα υγρά απόβλητα και στα επιφανειακά ύδατα, δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα υπό φυσιολογικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Ο ρυθμός διάσπασης των συνθετικών πολυμερών είναι εξαιρετικά χαμηλός (εξαρτάται από το είδος του πλαστικού και τις συνθήκες περιβάλλοντος και κυμαίνεται από μερικές δεκαετίες έως κάποιους αιώνες), με αποτέλεσμα τη συσσώρευση μικροπλαστικών στο υδάτινο περιβάλλον σε βάθος χρόνου. Ο κίνδυνος των μικροπλαστικών οφείλεται, κυρίως, στο συνδυασμό της ανθεκτικότητας αυτών των υλικών και στη συσσώρευσή τους στην τροφική αλυσίδα. Τα μικροπλαστικά είναι δυνητικά διαθέσιμα σε ένα ευρύ φάσμα οργανισμών (θαλάσσια και χερσαία πανίδα) κυρίως λόγω του μικρού τους μεγέθους. Οι επιπτώσεις που προξενούν και οι πιθανοί κίνδυνοι που εγκυμονούν τα μικροπλαστικά, οφείλονται κατά κύριο λόγο στη βιοδιαθεσιμότητα, στη βιοσυσσώρευση και στην τοξικότητά τους.

- *Βιοδιαθεσιμότητα* είναι το ποσοστό απορρόφησης μιας προσλαμβανόμενης ουσίας από έναν οργανισμό και διαφοροποιείται από άτομο σε άτομο.
- *Βιοσυσσώρευση* ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο αυξάνεται στους ιστούς των οργανισμών η συγκέντρωση μη μεταβολιζόμενων χημικών ουσιών, κατά την πρόοδο της τροφικής αλυσίδας προς την κορυφή. Η βιοσυσσώρευση εξαρτάται από παράγοντες, όπως το είδος και η συγκέντρωση του ρύπου, ο χρόνος έκθεσης και ο βιολογικός κύκλος του οργανισμού (ηλικία, είδος, ιστός, όργανο).
- *Τοξικότητα* είναι η διαβάθμιση της δυνατότητας μιας ουσίας να προκαλέσει βλάβη σε έναν οργανισμό. Ουσίες με χαμηλή τοξικότητα δύνανται να προκαλέσουν σημαντικές επιπτώσεις όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις ή μεγάλη ποσότητα.

Είναι γνωστό, ότι τα MPs υπάρχουν στα επιφανειακά ύδατα αλλά και στον πυθμένα των ωκεανών. Η συσσώρευση των μικροπλαστικών στους ωκεανούς είναι αυξανόμενη, όπως αποδεικνύεται από την Εικόνα 2.2. Συγκεκριμένα, το 1954 η παρουσία των μικροπλαστικών στα επιφανειακά ύδατα των ωκεανών υπολογίζονταν σε 100 τόνους, ενώ σήμερα εκτιμώνται 594,000 τόνοι μικροπλαστικών παγκοσμίως (Lebreton et al., 2019). Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις και η διασπορά των MPs στον πυθμένα των ωκεανών είναι άγνωστες. Σύμφωνα με τους Kane et al. (2020), τα MPs συναντώνται στον πυθμένα λόγω της καθίζησης επιφανειακών συσσωρεύσεων αλλά και της μεταφοράς και συγκέντρωσής τους μέσω θαλάσσιων ρευμάτων. Τα ισχυρά θαλάσσια ρεύματα, που επικρατούν, μπορούν να συμβάλουν σε υψηλές συγκεντρώσεις MPs σε συγκεκριμένες τοποθεσίες. Τα ρεύματα έχουν ως κινητήρια δύναμη τις μεταβολές της θερμοκρασίας και της αλατότητας. Αυτά τα ρεύματα μεταφέρουν οξυγόνο και θρεπτικά συστατικά στους οργανισμούς που κατοικούν στα βαθιά ύδατα. Τα MPs μπορούν να συσσωρευτούν σε σημεία βιοποικιλότητας αυξάνοντας την πιθανότητα κατάποσής τους από τους οργανισμούς. Η μεγαλύτερη ποσότητα MPs που έχει καταγραφεί παγκοσμίως βρίσκεται στη Μεσόγειο θάλασσα, συγκεκριμένα στο Τυρρηνικό πέλαγος, στο δυτικό τμήμα της Ιταλίας και ισούται με 1.9 εκατ. MPs/m^2 (Kane et al., 2020). Τα μικροπλαστικά, που βρέθηκαν, ήταν κυρίως συνθετικές ίνες (0 - 30%) από ενδύματα ή άλλα υφάσματα και θραύσματα (70 - 100%) από μεγαλύτερα πλαστικά τεμάχια, που κατακερματίστηκαν με την πάροδο του χρόνου (Kane et al., 2020). Είναι κατανοητό, πως ο

προσδιορισμός του τόπου συγκέντρωσης των MPs και της διαθεσιμότητάς τους για ενσωμάτωση στην τροφική αλυσίδα είναι θεμελιώδης για την κατανόηση των απειλών για τα οικοσυστήματα στον παγκόσμιο θαλάσσιο πυθμένα (Thurber et al., 2014).



Εικόνα 2.2: Επιπλέοντα μικροπλαστικά στους ωκεανούς (Lebreton et al., 2019).

2.2.1. Βιοδιαθεσιμότητα και βιοσυσσώρευση

Πολλοί οργανισμοί μπορούν να καταναλώσουν μικροπλαστικά, συμβάλλοντας στη διακίνηση και συσσώρευσή τους στην τροφική αλυσίδα. Οι πιο ευάλωτοι οργανισμοί είναι οι διηθηματοφάγοι και οι οργανισμοί στα κατώτερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας (Thompson et al., 2004; Moore, 2008). Είναι δεδομένο, πως οι οργανισμοί και τα μικροπλαστικά αλληλεπιδρούν εξαιτίας της ευρείας παρουσίας των πλαστικών σωματιδίων στο περιβάλλον. Η συσσώρευση των MPs στους οργανισμούς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (μέγεθος, σχήμα) των σωματιδίων (Barceló et al., 2006). Μελέτες έχουν ανιχνεύσει μικροπλαστικά στο στομάχι (Hall et al., 2015; Romeo et al., 2015; Taylor et al., 2016) και στις αναπνευστικές οδούς οργανισμών (Watts et al., 2014). Εκτός από τη βιοσυσσώρευση των μικροπλαστικών στην πεπτική οδό, πειράματα διατροφής έχουν δείξει, ότι τα μικροπλαστικά μπορούν να μετακινηθούν και να συσσωρευτούν σε συγκεκριμένους ιστούς και κύτταρα (Wu et al., 2019).

Η συσσώρευση πλαστικών θραυσμάτων στο βυθό της θάλασσας συνιστά το σημαντικότερο περιβαλλοντικό πρόβλημα στον πλανήτη. Οι κατακόρυφες ροές οργανικής και ανόργανης σωματιδιακής ύλης επηρεάζονται από την κίνηση των μικροπλαστικών στη στήλη ύδατος. Τα μικροπλαστικά δύνανται να παγιδευτούν στην επιφάνεια, σε κάποιο βάθος ή να επικαθίσουν στον πυθμένα. Αυτό μπορεί να επιβραδύνει την ανταλλαγή αερίων, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει το απαιτούμενο οξυγόνο. Τα μικροπλαστικά επηρεάζουν τους οργανισμούς που διαβιώνουν στον πυθμένα, καθώς δεν επιτρέπουν τη διαφυγή του διοξειδίου του άνθρακα, που απελευθερώνεται κατά την αναπνοή και την ανανέωση του οξυγόνου. Συμπερασματικά, η έλλειψη οξυγόνου ή η υπερβολική συγκέντρωση τοξικών αερίων μπορεί να διαταράξει ή να καταπνίξει τους οργανισμούς (προκαλώντας υποξία ή ανοξία) και γενικά να μεταβάλει την κανονική λειτουργία του θαλάσσιου οικοσυστήματος και τη ζωή στο βυθό (Gorycka, 2009).

Οι συνολικές επιπτώσεις των μικροπλαστικών στους οργανισμούς οφείλονται, επίσης, στη βιοδιαθεσιμότητα τους, η οποία βασίζεται πρωτίστως στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους, όπως το μέγεθος των σωματιδίων και η πυκνότητα του πολυμερούς. Το μικρό τους μέγεθος τα καθιστά διαθέσιμα σε οργανισμούς χαμηλών τροφικών επιπέδων (π.χ. ζωοπλαγκτόν και ασπόνδυλα), πολλοί από τους οποίους παρουσιάζουν περιορισμένη επιλεκτικότητα ανάμεσα στα σωματίδια, που καταναλώνουν, αρκεί να έχουν το κατάλληλο μέγεθος. Το χρώμα των μικροπλαστικών μπορεί δυνητικά να συμβάλλει στην πιθανότητα κατάποσης από οργανισμούς, λόγω της χρωματικής ομοιότητας των μικρών σωματιδίων και του θηράματος. Επιπρόσθετα, καθώς το κλάσμα μεγέθους τους είναι παρόμοιο με εκείνο των ιζημάτων και των πλαγκτονικών οργανισμών, οργανισμοί που ανήκουν σε υψηλότερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας, μπορεί να καταναλώσουν παθητικά μικροπλαστικά κατά τη διάρκεια της φυσιολογικής διατροφικής συμπεριφοράς.

Η πυκνότητα των πλαστικών σωματιδίων καθορίζει τη βιοδιαθεσιμότητα στο υδάτινο περιβάλλον, με αποτέλεσμα το είδος του πλαστικού που προσλαμβάνεται να διαφέρει μεταξύ των οργανισμών (Wu et al., 2019). Οι οργανισμοί που απαντώνται σε ρηχά νερά είναι πιθανό να συναντήσουν επιπλέοντα πλαστικά χαμηλής πυκνότητας, όπως πολυαιθυλένιο (ειδικό βάρος 0.91 - 0.94), το οποίο παραμένει στην επιφάνεια της θάλασσας. Η ιδιότητα του πλαστικού να επιπλέει επηρεάζεται από τη βιοσυσσώρευση, αφού με το πέρας του χρόνου στην επιφάνεια των πολυμερών σχηματίζεται ένα βιοφίλμ, που σταδιακά αναπτύσσεται,

οδηγώντας στη βύθισή τους κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας. Επομένως, τα μικροπλαστικά ενδέχεται να συνεχίσουν να βυθίζονται, όπως και τα πλαστικά υψηλής πυκνότητας (PVC) (Lagarde et al., 2016, Rummel et al., 2017).

2.2.2. Τοξικότητα

Τα μικροπλαστικά έχουν υψηλή τοξικότητα, η οποία οφείλεται στη σύνθεσή τους και συγκεκριμένα στα μονομερή και τα πρόσθετα υλικά αλλά και στην μεγάλη τους ειδική επιφάνεια. Ειδικότερα, η τοξικότητα οφείλεται στη φυσική βλάβη και έκπλυση των χημικών ουσιών που υπάρχουν στα πλαστικά, καθώς και στην ικανότητά τους να προσροφούν ρύπους και παθογόνους μικροοργανισμούς (Barceló and Picó, 2019). Κατά τη διαδικασία παραγωγής πλαστικών χρησιμοποιούνται, ως πρόσθετα σε αυτά, ουσίες, όπως αντιοξειδωτικές, αντιμικροβιακές και καταλύτες. Τα προσροφημένα μονομερή, που απελευθερώνονται από τα μικροπλαστικά, μπορούν να είναι ιδιαίτερα καρκινογόνα, προκαλώντας ανωμαλίες στον άνθρωπο, τα ασπόνδυλα και τα τρωκτικά. Παράλληλα, τα μικροπλαστικά έχοντας την ικανότητα να προσροφούν και να συσσωρεύουν υδροφοβικούς ρύπους, όπως ανθεκτικούς οργανικούς ρύπους (POPs) (πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες ή οργανοχλωριωμένες ενώσεις), αποτελούν τοξικές πηγές για τους οργανισμούς που τα προσλαμβάνουν (Rodrigues et al., 2019; Gorycka, 2009).

Υδρόβιοι οργανισμοί μπορούν να προσλάβουν μικροπλαστικά από το νερό και τα ιζήματα (Πίνακας 2.6). Οι επιπτώσεις των μικροπλαστικών στα υδρόβια οικοσυστήματα έχουν επιβεβαιωθεί από μελέτες σε μικροφύκη, ψάρια, νηματώδη κ.ά.. Έχει καταγραφεί, πως η κατάποση μικρών πλαστικών θραυσμάτων από τους οργανισμούς προκαλεί δυσλειτουργίες, οι οποίες είναι μεταξύ άλλων η μηχανική απόφραξη της εντερικής οδού, τα μειωμένα επίπεδα στεροειδών ορμονών και η αναπαραγωγική ανικανότητα (Avio et al., 2017). Κατά κανόνα, ο συνδυασμός των χαρακτηριστικών των μικροπλαστικών (μέγεθος, ειδική επιφάνεια) με την αυξημένη συγκέντρωση ρύπων και χημικών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον επιτρέπει την προσρόφηση των τελευταίων στην επιφάνεια των σωματιδίων (Avio et al., 2017).

Πίνακας 2.6: Πρόσληψη μικροπλαστικών μέσω της τροφής από θαλάσσιους οργανισμούς (Wright et al., 2013).

ΕΙΔΟΣ	ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ
Θαλάσσιο μικροάλγος π.χ. Scenedesmus	προσρόφηση μικροπλαστικών
Μικροζωοπλαγκτόν π.χ. θαλάσσιο βλεφαριδοφόρο Strombidium sulcatum	πρόσληψη μικροπλαστικών με κατάλληλο μέγεθος
Βενθικοί αποικοδομητές π.χ. θαλάσσιος δακτυλιοσκώληκας Arenicola marina και ολοθούριο Holothurio floridana	οι δακτυλιοσκώληκες προσλαμβάνουν μικροπλαστικά με κατάλληλο μέγεθος, ενώ τα ολοθούρια προσλαμβάνουν μικροπλαστικά και ειδικά μικροΐνες αντί της φυσιολογικής τους τροφής
Βενθικά πτωματοφάγα π.χ. καρκινοειδές Nephrops norvegicus	παθητική κατάποση μέσω της τροφής
Μεσοζωοπλαγκτόν π.χ. προνύμφες εχινόδερμων, κωπήποδα, χαϊτόγναθα	επιλεκτική κατανάλωση σύμφωνα με το μέγεθος με πιθανή κατανάλωση μικροπλαστικών
Βενθικοί διηθηματοφάγοι π.χ. δίθυρο Mytilus edulis	κατανάλωση καθιζανόντων μικροπλαστικών

Τα μικροπλαστικά και οι προσροφημένοι στην επιφάνειά τους ρύποι προκαλούν βλάβες στους οργανισμούς. Συγκεκριμένα, οι Li et al. (2016b) ανέφεραν ότι τα μικροπλαστικά διαφόρων τύπων πολυμερών (PET, HDPE, PVC, LDPE, PP, PS και PC) προκάλεσαν αυξημένη θνησιμότητα στο Amphibalanus amphitrite, ενώ οι Bhargava et al. (2018) εντόπισαν τροποποιήσεις και βλάβες σε ιστούς και όργανα των προνυμφών του. Άλλες έρευνες εντοπίζουν MPs στους ιστούς του πεπτικού συστήματος των μυδιών Mytilus edulis, τα οποία επηρεάζουν τη φλεγμονώδη απόκριση (von Moos et al., 2012; Farell and Nelson, 2013) αλλά και στο κυκλοφορικό σύστημα με συνέπεια βλάβες στους αγγειακούς ιστούς και στην καρδιά (Browne et al., 2008). Το ψάρι ζέβρα (Danio rerio), επίσης, επηρεάζεται από την πρόσληψη μικροπλαστικών, τα οποία σε συνδυασμό με τους προσροφημένους στην επιφάνειά τους ρύπους μεταβάλλουν την ομοιόσταση των οργάνων (Rainieri et al., 2018).

Επιπρόσθετα, τα μικροπλαστικά δύνανται να δημιουργήσουν ένα προσφιλές περιβάλλον και μέσο μεταφοράς για μικροοργανισμούς. Οι μικροοργανισμοί αποικούν και αναπτύσσονται σε πλαστικά αντικείμενα, τα οποία εμφανίζουν πολύ υψηλότερες πυκνότητες απ' ότι το περιβάλλον νερό ή ένα επιπλέον κομμάτι από ξύλο. Πάνω στην επιφάνεια των μικροπλαστικών επικάθονται μικροοργανισμοί, που αποκτούν ανθεκτικότητα εκμεταλλευόμενοι τις ιδιότητες των πολυμερών (Kettner et al., 2019). Όλοι οι ρύποι, που μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια των μικρών πλαστικών μορίων, έχουν μεγάλη πιθανότητα να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα μέσω της κατανάλωσής τους.

2.2.3. Επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων

Τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά είναι παρόντα σε ποικιλία προϊόντων και στην ατμόσφαιρα. Η επαφή του ανθρώπου με αυτά είναι αναπόφευκτη και γίνεται μέσω της κατάποσης, της εισπνοής και της δερματικής επαφής. Τα μικροπλαστικά εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό και ανάλογα με το μέγεθός τους είτε αποβάλλονται (>150 μm) είτε απορροφώνται από τους ιστούς (<150 μm) (Lusher et al., 2017). Η ευνοϊκή συνθήκη της αποβολής των μικροπλαστικών μέσω των κοπράνων δεν συμβαίνει για όλα τα προσλαμβανόμενα μικρά πλαστικά σωματίδια. Κατά συνέπεια, υπό συνθήκες υψηλής συγκέντρωσης ή υψηλής ευαισθησίας του οργανισμού, τα μικροπλαστικά μπορεί να προκαλέσουν φλεγμονώδεις αλλοιώσεις, οι οποίες οφείλονται στη δυνατότητα της επιφάνειάς τους να αλληλεπιδρά με τους ιστούς. Οι Leslie et al. (2011) κατέληξαν στο συμπέρασμα, ότι τα μικροσωματίδια πολυαιθυλενίου (μεγέθους 150 μm) μπορούν να απορροφηθούν από τη γαστρεντερική λέμφο και το κυκλοφορικό σύστημα ανθρώπων που έχουν έρθει σε επαφή με αυτά. Η αύξηση της συχνότητας εμφάνισης των νευροεκφυλιστικών νόσων, των αυτοάνοσων νοσημάτων και των καρκίνων δύναται, επίσης, να σχετίζεται με την αυξημένη έκθεση σε περιβαλλοντικούς ρύπους, συμπεριλαμβανομένων των μικροπλαστικών. Επίσης, λόγω των φθαλικών ενώσεων ή ορμονικών διαταρακτών, που απελευθερώνονται από τα μικροπλαστικά, μπορεί να προκληθεί υπογονιμότητα και θηλυκοποίηση στους άνδρες αλλά και αποβολές στις γυναίκες (Καραπαναγιώτη, 2019).

Εξαιτίας της έκθεσης στην τοξικότητα των μικροπλαστικών, μπορεί να διαταραχτεί ο ανθρώπινος μεταβολισμός (Wu et al., 2019). Οι ανθεκτικοί οργανικοί ρύποι που συσσωρεύονται στην επιφάνεια των πλαστικών σωματιδίων επηρεάζουν τον ανθρώπινο

οργανισμό, καθώς μπορεί να πολλαπλασιάσουν τον κίνδυνο καρκίνου, αναπαραγωγικών διαταραχών, διαταραχών του ανοσοποιητικού συστήματος και ενδοκρινικής δυσλειτουργίας, ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (Bretas Alvim et al., 2020). Τα μικροπλαστικά μετά την κατάποση από τον άνθρωπο φθάνουν στο πεπτικό σύστημα, το οποίο συχνά διαταράσσεται λόγω φλεγμονών, που οφείλονται στην εισαγωγή ρύπων και χημικών ουσιών. Περαιτέρω, πολλές από τις πρόσθετες ουσίες, που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή των πλαστικών και εφαρμόζονται στον τομέα των κατασκευών, της αυτοκινητοβιομηχανίας και των ηλεκτρονικών, έχουν τοξική επίδραση. Ανησυχητικές θεωρούνται οι ενώσεις που μπορούν να επηρεάσουν τη νευρολογική ανάπτυξη και το ενδοκρινικό σύστημα. Αυτό διαφοροποιείται για τα πλαστικά που χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία τροφίμων και εμφιαλωμένου νερού, για τα οποία υπάρχουν ρυθμιστικά πλαίσια για τον έλεγχο της έκθεσης σε δυνητικά επιβλαβή χημικά (UNEP, 2016). Ωστόσο, οι γνώσεις σχετικά με τις επιπτώσεις της έκθεσης στα μικροπλαστικά, στην ανθρώπινη υγεία είναι περιορισμένες (Prata et al., 2019a).

2.2.4. Κοινωνικοοικονομικές επιπτώσεις

Τα πλαστικά απορρίμματα και ως εκ τούτου τα μικροπλαστικά συναντώνται ευρέως στους ωκεανούς (Lee, 2015). Τα πλαστικά έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον, στους οργανισμούς, στην ανθρώπινη υγεία αλλά και στην οικονομία (UNEP, 2005). Τα πλαστικά βυθίζονται στον πυθμένα, επιπλέουν στα επιφανειακά ύδατα ή καταλήγουν στις ακτές. Εξαιτίας της διαδομένης χρήσης και απόρριψης πλαστικών, παρατηρείται αύξηση των συγκεντρώσεών τους, στις ακτές, σε ποσοστό 140% από το 1994 (Lee, 2015). Τα MPs απαντώνται ευρέως στα ενδιαιτήματα στη θάλασσα και στα ιζήματα, με συγκέντρωση που κυμαίνεται από 150 έως 2,400 MPs/m^3 (OSPAR, 2009).

Η ρύπανση από πλαστικά και ταυτόχρονα από μικροπλαστικά πιθανόν να οδηγήσει σε σημαντικές οικονομικές απώλειες, όπως μείωση της τουριστικής κίνησης και αυξημένο κόστος καθαρισμού ακτών (UNEP, 2014; Mouat et al., 2010; Leggett et al., 2014). Χαρακτηριστικό παράδειγμα, συνιστά η περίπτωση του Ηνωμένου Βασιλείου, όπου ξοδεύονται 18 εκατ. €/έτος για τον καθαρισμό των πλαστικών απορριμμάτων από τις ακτές, ενώ 10.4 εκατ. €/έτος διατίθενται για τον ίδιο σκοπό από τις Κάτω Χώρες και το Βέλγιο (Mouat et al., 2010). Οι υποβαθμισμένες ακτές και η επακόλουθη οπτική όχληση επηρεάζουν

αρνητικά την τουριστική κίνηση (Mcllgorm et al., 2011; Ofiara, 2001). Προορισμοί, όπου ο καθαρισμός των παραλιών και των ακτών δεν είναι τακτικός, αποκτούν αρνητική φήμη και αποφεύγονται από τους τουρίστες και τα τουριστικά γραφεία (Galgani et al., 2010). Σύμφωνα με τους Ballance et al. (2000), η αύξηση απορριμμάτων στις παραλίες σε 10 τεμάχια/m^2, συνεπάγεται μείωση της έλευσης 40% για ξένους τουρίστες και 60% για εγχώριους τουρίστες. Εκτός από τις παραλίες, υψηλές συγκεντρώσεις πλαστικών στο βυθό και στους κοραλλιογενείς υφάλους δύνανται να προξενήσουν αρνητική επίδραση στη βιομηχανία καταδύσεων, αφού οι καταδυτικοί χώροι με έντονη ρύπανση απωθούν τους δύτες (Galgani et al., 2010).

Η συσχέτιση της τοξικότητας των μικροπλαστικών με τη διατάραξη της ανθρώπινης υγείας προκαλεί προβληματισμό στους επισκέπτες και τους κατοίκους των περιοχών, κυρίως ακτών και παραλιών, στις οποίες συναντάται έντονη ρύπανση. Τα πλαστικά θραύσματα, που απαντώνται συχνά σε μεγάλες ποσότητες στις παραλίες, είναι δυνητικά επικίνδυνα για τα παιδιά λόγω της πιθανής τους κατάποσης (Galgani et al., 2010).

Η έκθεση στην τοξικότητα των MPs έχει αρνητικές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία και στους θαλάσσιους οργανισμούς, ιδίως στα οστρακοειδή (Van Cauwenberghe, 2014; Wegner et al., 2012). Λόγω της αποδεδειγμένης συσσώρευσης μικροπλαστικών στα θαλάσσια είδη και στα οστρακοειδή, επηρεάζονται οι τομείς της αλιείας και των ιχθυοκαλλιεργειών. Η ζημία στις καλλιέργειες των οστρακοειδών είναι μια αναμενόμενη απόρροια. Παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση της νοτιοδυτικής Αγγλίας, όπου συναντώνται τα περισσότερα MPs στη χώρα. Στη συγκεκριμένη περιοχή, η καλλιέργεια στρειδιών και μυδιών είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένη, με αποτέλεσμα η οικονομία της περιοχής να είναι πιο ευάλωτη στη ρύπανση από μικροπλαστικά. Το 85% των υδατοκαλλιεργειών οστρακοειδών στο Ηνωμένο Βασίλειο για το 2012 ήταν τα μύδια (Lee, 2015) και ως εκ τούτου, τα MPs και τα NPs πιθανόν ευθύνονται για σημαντικές οικονομικές απώλειες. Οι περιοχές, στις οποίες γίνεται καλλιέργεια οστρακοειδών, χρειάζονται ταχεία πρόληψη με εφαρμογή νομοθεσίας και προτύπων στην βιομηχανία, ώστε να επιτευχθεί μείωση στα θαλάσσια απορρίμματα συμπεριλαμβανομένων και των μικροπλαστικών.

Το εκτιμώμενο κόστος που οφείλεται στα θαλάσσια απορρίμματα και παράλληλα στα μικροπλαστικά κυμαίνεται από 38 εκατ.£ έως 56 εκατ.£ για το Ηνωμένο Βασίλειο. Το κόστος

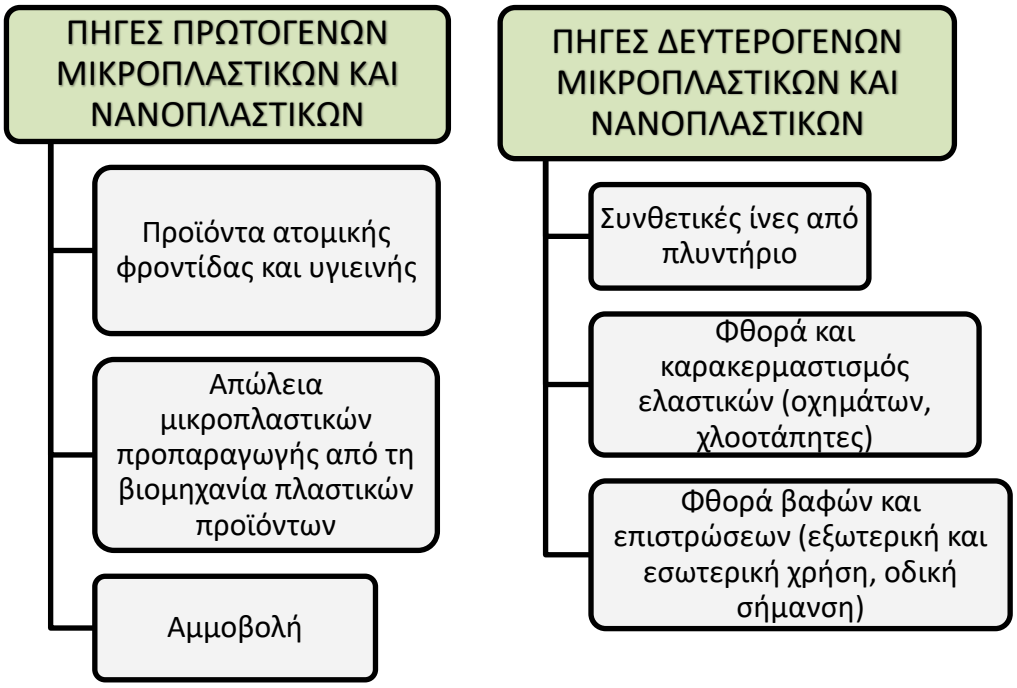
ελέγχου της ρύπανσης περιλαμβάνει την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και την απομάκρυνση των πλαστικών απορριμμάτων από τις ακτές και ανέρχεται σε 31.4 εκατ.£ ετησίως, σύμφωνα με τη μελέτη του Lee (2015). Παραταύτα, τα ποσά αυτά βασίζονται στη συνολική ποσότητα πλαστικών στις ακτές και καθώς τα μικροπλαστικά συνήθως βρίσκονται κατά την διάρκεια του καθαρισμού, αποτελούν έναν επιπλέον δαπανηρό παράγοντα (Karlsson et al., 2018).

2.3. Προέλευση μικροπλαστικών

Η σύσταση και η προέλευση των μικροπλαστικών διαφοροποιούνται σε κάθε εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων λόγω του τρόπου συλλογής των λυμάτων (Ziajahromi et al., 2016; Dyachenko et al., 2017). Ανάλογα με το είδος του συστήματος αποχέτευσης, οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων μπορούν να λαμβάνουν μόνο αστικά λύματα, εφόσον εφαρμόζονται ξεχωριστά αποχετευτικά συστήματα. Αντιθέτως, εάν χρησιμοποιούνται παντορροϊκά αποχετευτικά συστήματα, οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είναι αποδέκτες αστικών λυμάτων και της απορροής των όμβριων υδάτων. Ωστόσο, ανεξάρτητα από το είδος των λυμάτων, τα μικροπλαστικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τα πρωτογενή και τα δευτερογενή που παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.3.

Τα πρωτογενή μικροπλαστικά είναι σφαιρίδια ρητίνης και μικροσφαιρίδια ποικίλων μεγεθών, τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή άλλων πλαστικών προϊόντων. Πλαστικά σφαιρίδια (διαμέτρου περίπου 5 mm) και σκόνες (λιγότερο από 0.5 mm) χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή μεγαλύτερων ειδών και η παρουσία αυτών των σφαιριδίων έχει αναφερθεί ως συνέπεια διαρροής από την βιομηχανία πλαστικών προϊόντων (Hays and Cormons, 1974; Bourne and Imber, 1982; Harper and Fowler, 1987; Shiber, 1987, Blight and Burger, 1997). Επίσης, μικρά πλαστικά σωματίδια, συνήθως περίπου 0.25 mm, χρησιμοποιούνται σε καλλυντικά και προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής και συγκεκριμένα οδοντόκρεμες, αφρόλουτρα, καθαριστικά προσώπου και φάρμακα (Chang, 2015; Eriksen et al., 2013; Browne et al., 2007; Gouveia et al., 2018; Magni et al., 2019) αλλά και ως βιομηχανικά λειαντικά που εφαρμόζονται με εκτόξευση (αμμοβολή). Τα πρωτογενή μικροπλαστικά μεταφέρονται με τα λύματα μέσω των αγωγών αποχέτευσης και καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

Τα δευτερογενή μικροπλαστικά που επικρατούν ποσοτικά στο υδάτινο περιβάλλον δημιουργούνται από τη διαδικασία κατακερματισμού ή φθοράς άλλων πλαστικών προϊόντων, όπως συσκευασίες, κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, ελαστικά, βαφές (Sun et al., 2019). Πηγή δευτερογενών μικροπλαστικών είναι η αστική σκόνη που περιέχει τα προϊόντα φθοράς των ελαστικών αυτοκινήτων, της ασφάλτου και των χρωμάτων οδικής σήμανσης που απελευθερώνονται στους αυτοκινητόδρομους. Τα μικροσκοπικά σωματίδια πλαστικών είναι παρόντα σε σημαντική ποσότητα στην ατμόσφαιρα (Kole et al., 2017), απορρίπτονται από αυτήν με βροχοπτώσεις και μεταφέρονται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων μέσω της απορροής των όμβριων υδάτων, σε περίπτωση που το δίκτυο είναι παντορροϊκό. Επίσης, οι μικροΐνες, που αποκολλώνται από συνθετικά υφάσματα κατά την πλύση τους, αποτελούν δευτερογενή μικροπλαστικά και απορρίπτονται στα οικιακά λύματα, από τα οποία μέσω του αποχετευτικού συστήματος, φθάνουν στις ΕΕΛ (Thompson et al. 2004, Browne et al. 2007).



Εικόνα 2.3: Πηγές πρωτογενών και δευτερογενών μικροπλαστικών και νανοπλαστικών.

2.3.1. Προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής και καλλυντικά

Η εκθετική χρήση πλαστικών από τη δεκαετία του '60 έως τη δεκαετία του '90 του περασμένου αιώνα αφορούσε όλους τους βιομηχανικούς τομείς, συμπεριλαμβανομένων των καλλυντικών, της ατομικής υγιεινής και της φροντίδας κατ' οίκον. Οι πρώτες χρήσεις των μικροπλαστικών στα καλλυντικά και στα προϊόντα ατομικής φροντίδας εμφανίστηκαν κατά

τη διάρκεια των δεκαετιών του '60 και του '70, αλλά περιορίστηκαν σε ορισμένα σαπούνια χεριών για ειδικές εφαρμογές, σπάνια χρησιμοποιούμενα από τον κοινό καταναλωτή (Zitko and Hanlon, 1991). Από την κατοχύρωση των μικροπλαστικών ως υλικό των καλλυντικών στη δεκαετία του 1980, η χρήση προϊόντων απολέπισης, στα οποία εμπεριέχονται μικροπλαστικά, αυξήθηκε δραματικά. Τα προϊόντα απολέπισης αναπτύχθηκαν, όταν οι άνθρωποι συνειδητοποίησαν, ότι η μηχανική απολέπιση - η διαδικασία απομάκρυνσης του εξωτερικού περιβλήματος του δέρματος με λειαντικό υλικό - δημιουργεί ομαλότερη και πιο λεία επιδερμίδα. Τα πλαστικά μικροσφαιρίδια, που χρησιμοποιούνται σε προϊόντα απολέπισης χεριών και προσώπου, έχουν αντικαταστήσει παραδοσιακά χρησιμοποιούμενα φυσικά συστατικά, όπως αμύγδαλα, πλιγούρι, βρόμη και ελαφρόπετρα σε πολλά καλλυντικά προϊόντα. Ο μέσος καταναλωτής προμηθεύεται και χρησιμοποιεί ένα τέτοιο προϊόν σε καθημερινή ή τουλάχιστον εβδομαδιαία βάση με αποτέλεσμα την αύξηση της κατανάλωσής τους (Fendall and Sewell, 2009).

Τα μικροσφαιρίδια, που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση των προϊόντων απολέπισης, είναι κυρίως κατασκευασμένα από πολυαιθυλένιο και παρουσιάζουν διάφορους σχηματισμούς που ποικίλουν από ομαλά και σφαιρικά έως εντελώς ακανόνιστα θραύσματα (Fendall and Sewell, 2009). Η διάσταση, εξαρτώμενη αυστηρά από τη λειτουργία τους, έδειξε ένα τυποποιημένο μέγεθος, όχι μεγαλύτερο από 0.5 mm και συχνά πιο κοντά στα 0.1 – 0.2 mm (Chang, 2015; Fendall and Sewell, 2009). Επομένως, τα μικροπλαστικά ποικίλουν σε σχήμα, μέγεθος και σύνθεση ανάλογα με το προϊόν, στο οποίο χρησιμοποιούνται. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η παρουσία κόκκων πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου (< 5 mm) και σφαιριδίων πολυστυρενίου (< 2 mm) σε ένα καλλυντικό προϊόν (Cole et al., 2011). Σύμφωνα με την Αμερικανική Ακαδημία Δερματολογίας, οι κόκκοι από πολυαιθυλένιο χρησιμοποιούνται συνήθως, επειδή η ομαλότητά τους προκαλεί λιγότερη ερυθρότητα και βλάβη στο δέρμα από κάποια άλλα φυσικά υλικά (Chang, 2015). Η συγκέντρωση στα προϊόντα ποικίλει σημαντικά: μπορεί να είναι μόλις 0.4% ή να φτάσει το 10.5% των συστατικών σύνθεσης του προϊόντος (Strand, 2014).

Τα προϊόντα απολέπισης δεν είναι οι μόνες πηγές μικροπλαστικών. Τα διάφορα πολυμερή εξυπηρετούν ποικιλία εφαρμογών για τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας και υγιεινής, όπως δίνεται στον Πίνακα 2.7. Τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά χρησιμοποιούνται ευρέως

ως λειαντικά μέσα και υλικά πλήρωσης σε ένα ευρύ φάσμα καλλυντικών προϊόντων και προϊόντων ατομικής φροντίδας και υγιεινής, όπως αφρόλουτρα, σαμπουάν, προϊόντα μακιγιάζ, βερνίκια νυχιών, κρέμες ξυρίσματος, βρεφικά προϊόντα, βαφές μαλλιών, εντομοαπωθητικά, οδοντόκρεμες, αντηλιακά, υγρά καθαρισμού φακών επαφής (Gregory, 1996; Conkle et al., 2018; Lei et al., 2017; Lassen et al., 2015; Hintersteiner et al., 2015; Leslie, 2014). Τα μικροπλαστικά στις οδοντόκρεμες αφαιρούν την πλάκα και τα υπολείμματα φαγητού, χωρίς να φθείρουν το σμάλτο του δοντιού. Τα πλαστικά συστατικά σε καλλυντικές φόρμουλες προστίθενται ως ρυθμιστές ιξώδους, παράγοντες αδιαφανοποίησης, συνδετικά απορροφητικά υγρά και υλικά πλήρωσης ρυτίδων (UNEP, 2015). Επιπλέον, η χρήση των μικροπλαστικών είναι διαδεδομένη για την παροχή φαρμάκων σε κάποιες ιατρικές εφαρμογές (Browne et al., 2007). Τα μικροσφαιρίδια στη φαρμακοβιομηχανία χρησιμοποιούνται ως φορείς χημικών ενώσεων και δραστικών ουσιών, που μπορούν να προστεθούν σε μικροπόρους στην επιφάνεια των σφαιριδίων. Αυτή η τεχνολογία παρέχει τη δυνατότητα ελέγχου της απελευθέρωσης δραστικών ουσιών ή παράτασης της διάρκειας ζωής των αποικοδομήσιμων δραστικών συστατικών (UNEP, 2015). Τα προϊόντα που περιέχουν μικροσφαιρίδια, όπως τα προαναφερθέντα, υφίστανται μηχανική κατεργασία με χρήση αναμικτήρων υψηλής διάτμησης. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η φυσική υποβάθμιση και διάσπαση των μικροσφαιριδίων κατά τη διάρκεια της παρασκευής τους ή κατά τη χρήση των προϊόντων στα οποία εμπεριέχονται, μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό νανοπλαστικών (Hernandez et al., 2017).

Πίνακας 2.7: Παραδείγματα πολυμερών που χρησιμοποιούνται σε μορφή μικροπλαστικών σε προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής και στα καλλυντικά (Leslie, 2014).

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΦΡΟΝΤΙΔΑΣ ΚΑΙ ΥΓΙΕΙΝΗΣ ΚΑΙ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ
PA	Διογκωτικός παράγοντας, έλεγχος ιξώδους, παράγοντας αδιαφανοποίησης (π.χ. αντιρυτιδικές κρέμες)
PET	Συγκολητικό μέσο, σχηματισμός λεπτών στρωμάτων (φιλμ), στερεοτική ουσία μαλλιών, έλεγχος ιξώδους, αισθητικός παράγοντας (π.χ. χρυσόσκονη σε αφρόλουτρο, προϊόντα μακιγιάζ κ.ά.)
PE	Λειαντικό μέσο, σχηματισμός λεπτών στρωμάτων (φιλμ), έλεγχος ιξώδους, συνδετικό μέσο για σκόνη – πούδρα
PP	Διογκωτικός παράγοντας και παράγοντας αύξησης ιξώδους
PS	Σχηματισμός λεπτών στρωμάτων (φιλμ)
Συμπολυμερές αιθυλενίου/προπυλενίου/στυρολίου	Έλεγχος ιξώδους

Ο συνολικός αριθμός μικροπλαστικών σε ένα τυπικό καλλυντικό προϊόν μπορεί να είναι αρκετά μεγάλος. Για παράδειγμα, έχει εκτιμηθεί, ότι 4,600 – 94,500 μικροσφαιρίδια μπορούν να απελευθερωθούν ανά εφαρμογή ενός προϊόντος απολέπισης δέρματος (Napper et al., 2015), ενώ η χρήση οδοντόκρεμας επιφέρει απελευθέρωση 4,000 μικροπλαστικών κάθε φορά (Carr et al., 2016). Σύμφωνα με την αμερικανική αγορά, τα σωματίδια πολυολεφίνης (μέγεθος 74 - 420 μm και άμορφο σχήμα χωρίς αιχμηρές άκρες) θεωρούνται προϊόντα κατάλληλα για απολέπιση, τα οποία ωστόσο είναι μικροπλαστικά. Οι χρησιμοποιούμενες πολυολεφίνες περιλαμβάνουν πολυαιθυλένιο (PE), πολυπροπυλένιο (PP) και πολυστυρένιο (PS) (Gouin et al., 2015). Εκτιμάται, ότι το 2012 περίπου το 6% των υγρών προϊόντων καθαρισμού του δέρματος, που κυκλοφορούσαν στην Ευρωπαϊκή Ένωση, τη Νορβηγία και την Ελβετία, περιείχαν μικροπλαστικά. Σύμφωνα με μια έρευνα που πραγματοποιήθηκε από την Cosmetics Europe (2012), το πολυαιθυλένιο αντιπροσώπευε το 93% των μικροπλαστικών που χρησιμοποιούνταν σε προϊόντα καθαρισμού του δέρματος στις χώρες αυτές. Τα

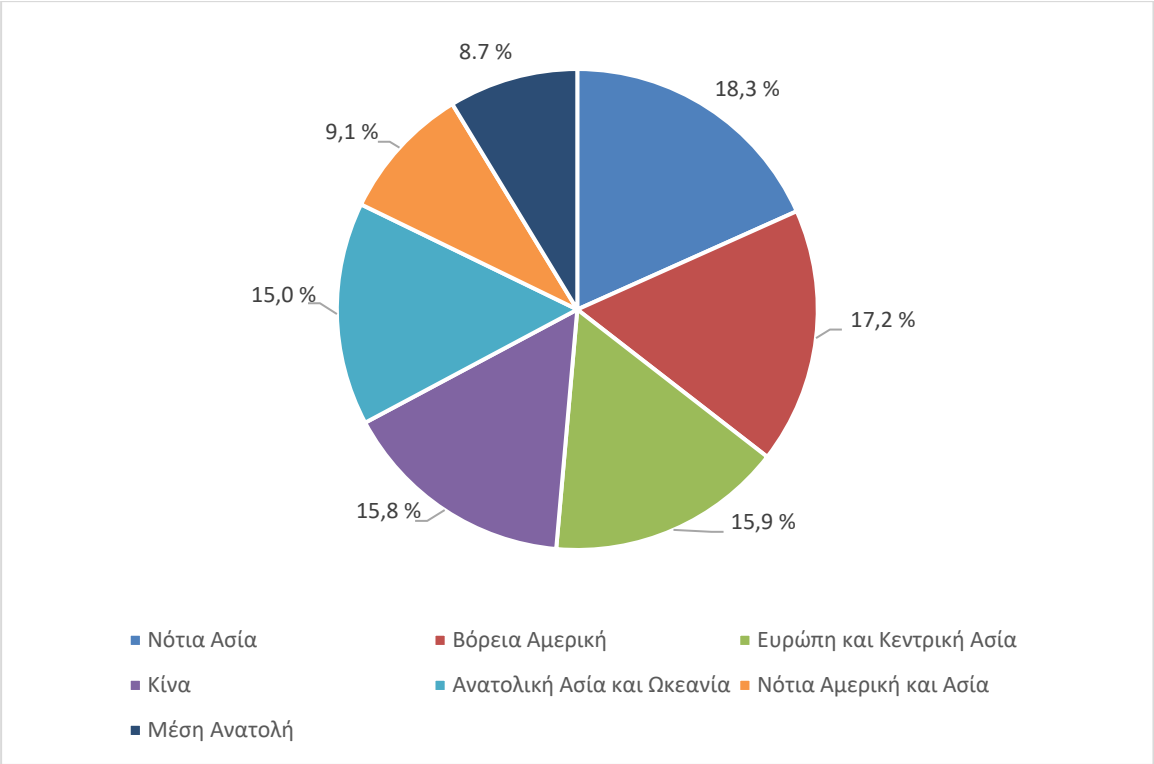
προϊόντα περιείχαν συνήθως μεταξύ 0.05% και 12% μικροπλαστικά, με το μέγεθος των περισσότερων σωματιδίων να κυμαίνεται από 450 μm έως 800 μm. Γενικά, τα χαρακτηριστικά των μικροπλαστικών διαφοροποιούνται ανά εφαρμογή, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.8, όπου παρουσιάζεται το ποσοστό των μικροπλαστικών ως προς το βάρος του προϊόντος, το μέγεθος και ο πολυμερικός τύπος των σωματιδίων.

Πίνακας 2.8: Ποσότητα, μέγεθος και τύπος πολυμερούς των πλαστικών μικροσφαιριδίων σε προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής (Lassen et al., 2015).

ΕΙΔΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ	ΒΑΡΟΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΜΙΚΡΟΣΦΑΙΡΙΔΙΩΝ·% ΤΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ	ΜΕΓΕΘΟΣ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΣΦΑΙΡΙΔΙΩΝ	ΤΥΠΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ
Οδοντόκρεμα	0.1 - 5.0	2 – 600	PE (πολυαιθυλένιο)
Προϊόν απολέπισης προσώπου	1.6 - 3.0	100 – 200	PE (πολυαιθυλένιο)
Προϊόν καθαρισμού προσώπου	-	4 - 1240 (τα περισσότερα <100)	PE (πολυαιθυλένιο)
Προϊόν απολέπισης	0.4 - 10.5	40 – 800	PE (πολυαιθυλένιο)
Σαπούνι χεριών	0.2 - 6.9	100-1000	PE (πολυαιθυλένιο)
Αφρός ξυρίσματος	0.1 - 2.0	5 – 15	PTFE (πολυτετραφθοροαιθυλένιο)
Προϊόν απολέπισης σώματος	2.1 - 7.5	>200	PE (πολυαιθυλένιο)
Αφρόλουτρο	0.5 - 3.0	>300 (μπλε επιμήκη) >100 (λευκά σφαιρικά)	PE (πολυαιθυλένιο)

Υπολογίζεται, ότι συνολικά 4,360 τόνοι μικροπλαστικών χρησιμοποιούνται στην παραγωγή προϊόντων ατομικής φροντίδας και υγιεινής, ως πρόσθετα υλικά, κάθε χρόνο σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, τη Νορβηγία και την Ελβετία (Gouin et al., 2015). Μέσω της καθημερινής χρήσης τέτοιων προϊόντων, η μέση ποσότητα μικροπλαστικών, που χρησιμοποιείται, είναι περίπου 2.4 mg MPs / άτομο / ημέρα (Gouin et al., 2011), ίσο με μέσο όρο 212 g / κάτοικο / έτος, που αντιστοιχεί σε 1.53 εκατομμύρια τόνους πρωτογενών μικροπλαστικών / έτος (Boucher and Friot, 2017). Παρόμοιες τιμές έχουν ληφθεί από μελέτη βασισμένη σε έρευνα των καταναλωτ, η οποία ποσοτικοποιεί τη συμβολή στη ρύπανση από μικροπλαστικά, του συνόλου των φοιτητικών κατοικιών του Berkeley σε περίπου 5 kg/έτος (Chang, 2015). Λαμβάνοντας υπόψη τις συνήθειες της μέσης γυναίκας στο Ηνωμένο Βασίλειο, αντιστοιχεί σε καθημερινή απόρριψη μεταξύ 4,594 και 94,500 μικροπλαστικών (Napper et al., 2015). Μια πιο εκτεταμένη ανάλυση, βασισμένη στις γερμανικές συνήθειες, εκτιμά συνολικά 6.2 g/έτος κατά κεφαλήν κατανάλωση και συγκεκριμένα σε αφρόλουτρα και υγρά σαπούνια 1.9 g/έτος, καθαριστικά 2.2 g/έτος, προϊόντα φροντίδας δέρματος και αντηλιακά 0.5 g/έτος, προϊόντα οδοντικής υγιεινής 1.2 g/έτος και άλλα είδη περιποίησης σώματος 0.4 g/έτος (Essel et al., 2015).

Η συμβολή στην απελευθέρωση πρωτογενών μικροπλαστικών από καλλυντικά προϊόντα είναι παγκόσμια και περιγράφεται από την Εικόνα 2.4. Αν και οι εκτιμώμενες εισροές μπορεί να διαφέρουν μεταξύ των χωρών λόγω των διαφορετικών προσεγγίσεων που χρησιμοποιούνται για τους υπολογισμούς, η κύρια διαφορά που αναμένεται είναι μεταξύ των διαφορετικών πληθυσμιακών συνηθειών που εμφανίζονται ανάλογα με την χρήση γης της περιοχής - βιομηχανική ή αγροτική (Cheung and Fok, 2017).



Εικόνα 2.4: Ποσοστό πρωτογενών μικροπλαστικών που απελευθερώνονται από καλλυντικά προϊόντα ανά ήπειρο (Boucher and Friot, 2017).

Τα μικροσφαιρίδια, που χρησιμοποιούνται στα αναφερόμενα προϊόντα, αναπόφευκτα θα καταλήξουν στο αποχετευτικό δίκτυο κατά την οικιακή χρήση ή απευθείας σε υδρόβια περιβάλλοντα (θάλασσα, λίμνες, ποτάμια, πηγές) μέσω της κολύμβησης. Θεωρείται δεδομένο ότι σημαντικός αριθμός μικροπλαστικών, που χρησιμοποιούνται σε καλλυντικά και προϊόντα ατομικής φροντίδας, εισέρχεται μέσω των εκροών των ΕΕΛ στο υδάτινο περιβάλλον, καθώς λόγω του μικρού τους μεγέθους είναι πιθανό να μην απομακρυνθούν αποτελεσματικά από αυτές (Carr et al., 2016). Ωστόσο, ορισμένες σύγχρονες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στη Σουηδία και την Αγία Πετρούπολη, για παράδειγμα, αναφέρθηκαν ότι κατακρατούν πάνω από το 96% των μικροπλαστικών με διήθηση. Επίσης, χώρες στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, στον Καναδά και στην Ευρώπη, λαμβάνουν μέτρα για την απαγόρευση των μικροσφαιριδίων στα καλλυντικά και σε άλλα οικιακά προϊόντα (Lam et al., 2018).

Αν και η χρήση μικροπλαστικών σε προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής μπορεί να φαίνεται ότι αντιπροσωπεύει σημαντική πηγή, είναι σχετικά μικρή σε σύγκριση με άλλες πηγές πρωτογενών και δευτερογενών μικροπλαστικών. Επομένως, παρά την ιδιαίτερη μνεία

στα καλλυντικά και στα προϊόντα ατομικής υγιεινής ως πηγές μικροπλαστικών και νανοπλαστικών, άλλες πηγές όπως οι συνθετικές ίνες, που απελευθερώνονται κατά την χρήση του πλυντηρίου, υπερτερούν ποσοτικά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι, πως τα μικροπλαστικά που προέρχονταν από καλλυντικά προϊόντα αντιπροσωπεύουν μόνο το 0.1% έως 1.5% της συνολικής ποσότητας πλαστικών απορριμμάτων στο θαλάσσιο περιβάλλον της Βόρειας Θάλασσας (Gouin et al., 2015).

2.3.2. Συνθετικές ίνες που προέρχονται από τα οικιακά πλυντήρια

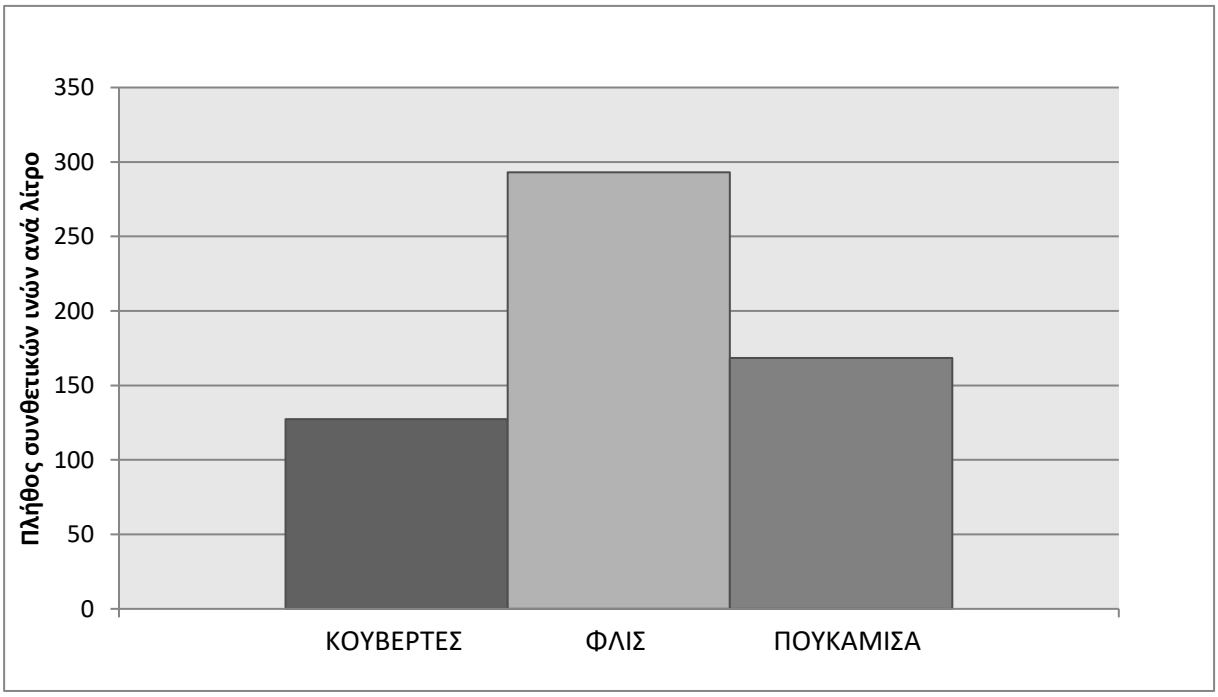
Τα συνθετικά υφάσματα απελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες ινών κατά την πλύση, οι οποίες καταλήγουν σε υδάτινους αποδέκτες (Galafassi et al., 2019). Η απελευθέρωση των ινών από τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και τα ρούχα αναγνωρίζεται ως κύρια πηγή μικροπλαστικών, ειδικά κατά τη μηχανική πλύση (De Falco et al., 2019). Οι εκπομπές βαμβακερών ινών δεν έχουν μελετηθεί, αλλά η σημασία τους έχει επισημανθεί (Ladewig et al., 2016; Browne, 2015). Αξιοσημείωτο είναι, ότι ο πολυεστέρας και το βαμβάκι αποτελούν τις συνηθέστερες ίνες ύφανσης με παγκόσμια ετήσια ζήτηση 46 και 24 εκατομμύρια τόνους, αντίστοιχα (Carmichael, 2015). Σύμφωνα με τον Πίνακα 2.9, επόμενο σε πωλήσεις ύφασμα είναι η βισκόζη και έπειτα το ακρυλικό και το πολυακρυλαμίδιο. Επομένως, σύμφωνα με τον Hann et al. (2018) και τα στοιχεία του Πίνακα 2.9, ένα μέσο φορτίο πλύσης αποτελείται από 45% τεχνητά υφάσματα (συμπεριλαμβανομένης της βισκόζης) και 34% πλήρως συνθετικά.

Πίνακας 2.9: Πωλήσεις υφασμάτων ανά είδος στην Ε.Ε. (Hann et al., 2018).

ΕΙΔΟΣ ΥΦΑΣΜΑΤΟΣ	ΠΟΣΟΣΤΟ ΤΩΝ ΠΩΛΗΣΕΩΝ ΥΦΑΣΜΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ
Μαλλί	8%
Βαμβάκι	47%
Μετάξι	0%
Λινό	0%
Βισκόζη	11%
Πολυακρυλαμίδιο (νάιλον)	7%
Ακρυλικό	9%
Πολυπροπυλένιο	1%
Πολυεστέρας	17%

Οι εκπομπές πολυεστερικών μικροϊνών έχουν αναφερθεί σε πέντε επιστημονικές μελέτες, οι οποίες αναφέρονται ακολούθως. Οι Browne et al. (2011) διερεύνησαν τις ίνες που απελευθερώθηκαν από διαφορετικά πολυεστερικά ρούχα και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.5. Τα πειράματα έγιναν με τη χρήση τριών διαφορετικών πλυντηρίων ρούχων χωρίς απορρυπαντικό ή μαλακτικό. Τα υγρά απόβλητα, που συλλέχθηκαν μετά από πλύση με συνθετικές κουβέρτες, φλις και πουκάμισα στο πλυντήριο, περιείχαν περισσότερες από 100 ίνες ανά λίτρο νερού. Τα φλις ρούχα απελευθέρωσαν 180% περισσότερες ίνες από τις κουβέρτες ή τα πουκάμισα. Το τελικό αποτέλεσμα ήταν, ότι κατά μέσο όρο, πάνω από 1,900 ίνες μικροπλαστικών μπορούν να απελευθερωθούν σε κάθε κύκλο πλύσης από ένα μόνο συνθετικό ρούχο (Browne et al., 2011). Οι Dubais και Liebezeit (2013) ανέφεραν την απελευθέρωση συνθετικών ινών από 0.033 έως 0.039% w/w από πολυεστερικό ένδυμα ανά πλύση. Αυτές οι δύο μελέτες δεν δίνουν λεπτομέρειες για τις μεθόδους και τις τεχνικές συνθήκες. Οι Hartline et al. (2016) μελέτησαν συγκριτικά τα καινούργια και παλιά ρούχα από πολυεστέρα, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η μάζα των ινών που απελευθερώθηκε υπερβαίνει το 0.3% w/w της μάζας του ενδύματος πριν την

πλύση. Τα πειράματα αυτών των τριών ερευνών πραγματοποιήθηκαν χωρίς τη χρήση απορρυπαντικού και μαλακτικού. Οι Pirc et al. (2016) βρήκαν ότι έπειτα από ήπιες, διαδοχικές πλύσεις υφάσματος από πολυεστέρα, η απελευθέρωση ινών σταθεροποιήθηκε σε περίπου 0.0012% w/w. Παρατηρήθηκε ότι η χρήση απορρυπαντικού και μαλακτικού δεν επηρέασε σημαντικά την ποσότητα των απελευθερωμένων ινών και ότι η χρήση στεγνωτηρίου συνέβαλε στην απελευθέρωση σχεδόν τετραπλάσιων ινών από το πλυντήριο (Pirc et al., 2016). Τέλος, σύμφωνα με τους Sillanpää και Sainio (2017), ο αριθμός και η μάζα των μικροϊνών που απελευθερώνονται από τα υφάσματα από πολυεστέρα και βαμβάκι κατά την πρώτη πλύση, χρησιμοποιώντας απορρυπαντικό, κυμαίνονταν από 0.12% έως 0.33% w/w, αντίστοιχα. Οι ποσότητες των απελευθερωμένων μικροϊνών έδειξαν μια πτωτική τάση στις διαδοχικές πλύσεις**.** Η εκπομπή μικροϊνών από πολυεστέρα και βαμβάκι από οικιακά πλυντήρια στη Φινλανδία εκτιμήθηκε σε 28 g MPs/κατ./d και 75 g MPs/κατ./d, αντίστοιχα (Sillanpää and Sainio, 2017).



Εικόνα 2.5: Πλήθος συνθετικών ινών από πολυεστέρα που απελευθερώνονται στα αστικά λύματα κατά τη χρήση πλυντηρίων που περιέχουν πολυεστερικές κουβέρτες, φλις και πουκάμισα (Browne et al., 2011).

Η ποσότητα των συνθετικών ινών που απελευθερώνονται ποικίλει και σχετίζεται με το υλικό (Napper and Thompson, 2016), τον τύπο του πλυντηρίου, την παλαιότητα των ρούχων (Hartline et al., 2016), το μήκος των ινών που συνθέτουν το νήμα, την ύφανση και τον τύπο του απορρυπαντικού (De Falco et al., 2018). Στον Πίνακα 2.10 και σύμφωνα με τη μελέτη του

Hann et al. (2018), δίνεται το ποσό των ινών που απελευθερώνονται ανά τύπο υφάσματος και ύφανσης. Η απελευθέρωση των συνθετικών ινών από ένα ένδυμα εκτιμάται σύμφωνα με τον Browne et al. (2011) σε 1,900 και σύμφωνα με τον Carney Almroth et al. (2017) σε 110,000 μικροΐνες. Συνολικά, ένα κανονικό φορτίο ρούχων περίπου 5 - 6 kg μπορεί να απελευθερώσει από 137,951 έως 6,000,000 ίνες από πολυεστερικά υφάσματα (De Falco et al., 2018) και 700,000 ίνες από ακρυλικά υφάσματα (Napper and Thompson, 2016). Επίσης, σύμφωνα με νεότερη έρευνα των De Falco et al. (2019) και έπειτα από συλλογή υγρών αποβλήτων πλυντηρίων, όπου πλένονταν διαφορετικά υφάσματα, οι μικροΐνες κυμαίνονταν από 124 έως 308 mg/kg υφάσματος που αντιστοιχεί σε 640,000 έως 1,500,000 μικροΐνες ανά πλύση. Οι Pirc et al. (2016) εκτίμησαν, ότι η ετήσια απελευθέρωση ανά άτομο θα μπορούσε να είναι περίπου 70 mg μικροΐνες/άτομο/έτος. Με βάση τον πληθυσμό μιας μικρής χώρας, όπως η Σλοβενία, δημιουργούνται μικροΐνες ίσες με 144 kg/έτος, που αντιστοιχούν σε περίπου 41,700 m^2 επιφάνεια συνθετικού υφάσματος (Pirc et al., 2016). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε σύμφωνα με τους Pirc et al. (2016), για τον υπολογισμό των μικροπλαστικών, δεν συμπεριέλαβε τη χρήση του απορρυπαντικού, μια κατάσταση που δεν αντανακλά τη συμπεριφορά του καταναλωτή και που οδηγεί σε 30 φορές μικρότερη απώλεια φθοράς (De Falco et al., 2018). Σε αντιδιαστολή και σύμφωνα με την μελέτη των Sillanpää και Sainio (2017), βρέθηκαν μεγαλύτερες τιμές, οι οποίες εκτιμούσαν ότι η μέση απώλεια βάρους κατά την πρώτη πλύση ήταν 0.12% w/w και είχε ως αποτέλεσμα φορτίο 154 τόνων για ολόκληρο τον πληθυσμό της Φινλανδίας.

Πίνακας 2.10: Εκτίμηση των ινών που απελευθερώνονται σε ένα μέσο φορτίο πλύσης 5.4 kg (Hann et al., 2018).

ΤΥΠΟΣ ΥΦΑΣΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΥΦΑΝΣΗΣ		ΑΠΕΛΕΥΘΕΡΩΣΗ ΙΝΩΝ (mg) ΑΝΑ kg ΠΛΥΣΗΣ	ΑΠΕΛΕΥΘΕΡΩΣΗ ΙΝΩΝ (mg) ΚΑΤΑ Μ.Ο. 5.4 kg ΠΛΥΣΗΣ
Βισκόζη	Υφαντό	12	64
	Πλεκτό	15	80
Πολυαμίδιο	Υφαντό	4	20
	Πλεκτό	8	45
Ακρυλικό	Υφαντό	1	4
	Πλεκτό	14	73
Πολυπροπυλένιο	Υφαντό	0.2	1
	Πλεκτό	1	4
Πολυεστέρας	Υφαντό	15	80
	Πλεκτό	28	149
		ΣΥΝΟΛΟ ΙΝΩΝ (mg) ΣΕ 5.4 kg ΠΛΥΣΗΣ	**520**
		ΣΥΝΟΛΟ ΙΝΩΝ (mg) ΣΕ 5.4 kg ΠΛΥΣΗΣ	**0.52**

Σύμφωνα με τους Hernandez et al. (2017), διαπιστώθηκε ότι η ποσότητα των ινών, που απελευθερώθηκαν από πέντε διαφορετικά προγράμματα πλύσης, ήταν σχεδόν πάντα σταθερή, ενώ τα μέσα πλύσης και τα απορρυπαντικά αύξησαν την ποσότητα των μικροϊνών που απελευθερώθηκαν σε σύγκριση με το απλό νερό. Επίσης, αποδείχτηκε ότι η διάρκεια του κύκλου πλύσης δεν είναι ανάλογη με τις απελευθερωμένες μικροΐνες, καθώς δεν ισχύει ότι μεγάλη διάρκεια πλύσης συνεπάγεται μεγαλύτερη ποσότητα μικροϊνών. Το συνολικό προφίλ μήκους των συνθετικών ινών παρέμεινε όμοιο ανεξάρτητα από την κατάσταση πλύσης ή τη δομή του υφάσματος. Η πλειονότητα των ινών είχε μήκος μεταξύ 100 και 800 μm,

ανεξάρτητα από τη διάρκεια της πλύσης. Αυτό υποδεικνύει ότι το μήκος της δέσμης των ινών ή / και τα θραύσματα που είναι ενθυλακωμένα στο εσωτερικό του υφάσματος από την κλώση του νήματος μπορούν να ευθύνονται για την απελευθέρωση των συνθετικών ινών (Hernandez et al., 2017).

Η απελευθέρωση μικροπλαστικών από συνθετικά ρούχα προκαλείται κυρίως από τις μηχανικές και χημικές καταπονήσεις που υφίστανται τα υφάσματα κατά τη διαδικασία της μηχανικής πλύσης, η οποία οδηγεί στην αποκόλληση των μικροϊνών από τα νήματα που συνθέτουν το κλωστοϋφαντουργικό προϊόν. Τόσο οι μηχανικές όσο και οι χημικές δράσεις κατά τη διάρκεια του πλυσίματος επηρεάζουν ομάδες ινών, αποδυναμώνοντας τη δομή τους, προκαλώντας προοδευτική βλάβη στη μοριακή αλυσίδα και μείωση του βαθμού πολυμερισμού (Salvador Cesa et al., 2017). Παραδείγματα με βαμβακερά και μεταξωτά υφάσματα δείχνουν ότι, όταν είναι βρεγμένα, η διόγκωση διευκολύνει τα ινίδια (μικρότερες μοριακές δομές) να απελευθερωθούν με την επίδραση των φυσικών δυνάμεων (Goynes and Rollins, 1971; Van Amber et al., 2010; Salvador Cesa et al., 2017). Σε αυτές τις περιπτώσεις, όσο μεγαλύτερη είναι η επαφή μεταξύ του υφάσματος και του νερού, τόσο πιο έντονη είναι η διάσπαση (Maluf and Kolbe, 2003). Σύμφωνα με μελέτη του Mcintyre (2005), οι συνθετικές ίνες είναι κυρίως υδρόφοβες. Για όλα τα είδη ινών η θερμοκρασία μπορεί να αποτελέσει παράγοντα για την απελευθέρωσή τους. Όταν η θερμοκρασία του νερού είναι υψηλότερη από 70°C είναι δυνατόν να υπάρξουν μη αναστρέψιμες μετατροπές στο ύφασμα και κατά συνέπεια, μεγαλύτερη αλλοίωση της δομής του (Laitala et al., 2011; St Laurent et al., 2007). Συμπεραίνεται, ότι η απελευθέρωση των μικροϊνών εξαρτάται από παράγοντες που σχετίζονται με το πλυντήριο ρούχων, τις επιλογές λειτουργίας από τον καταναλωτή (πρόγραμμα πλύσης, θερμοκρασία) ή και τα δύο. Επιπλέον, αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν άμεσα τη δομή των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων και τα είδη των ινών που απελευθερώνονται στο περιβάλλον.

Όπως και στην περίπτωση των καλλυντικών, οι ΕΕΛ απομακρύνουν μόνο μερικώς τα μικροπλαστικά που προέρχονται από τα υφάσματα/ρούχα ανάλογα με την ύπαρξη και την αποτελεσματικότητα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων. Λόγω των διαστάσεών τους, οι απελευθερωμένες μικροΐνες μπορούν να διαφύγουν, σε ένα ποσοστό, από τις ΕΕΛ και να φτάσουν απευθείας στους υδάτινους αποδέκτες. Συνεπώς, ένας σημαντικός αριθμός

συνθετικών ινών εισέρχονται στο υδρόβιο περιβάλλον και βρίσκονται σε σχετικά μεγάλες ποσότητες σε ιζήματα κοντά σε αστικά κέντρα (Browne et al., 2013). Περίπου 35% των μικροπλαστικών που βρίσκονται στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι συνθετικές ίνες που απελευθερώνονται κατά τη χρήση του πλυντηρίου ή ως απώλειες από τη βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας (Boucher and Friot, 2017). Τέλος, αναμένονται σημαντικές διαφοροποιήσεις λόγω διαφορών στην επιλογή των υφασμάτων (συνθετική έναντι φυσικής ίνας, μήκος νημάτων), τον τύπο απορρυπαντικών που χρησιμοποιούνται και τη συχνότητα πλύσης.

2.3.3. Φθορά και καταστροφή των ελαστικών οχημάτων

Η φθορά των ελαστικών είναι αναπόφευκτη συνέπεια της χρήσης τους και συμβάλλει σημαντικά στην ροή μικρο/νανοπλαστικών στο περιβάλλον. Η εκπομπή σκόνης πλαστικών σωματιδίων (κυρίως <80 μm) από τη φθορά των ελαστικών αυτοκινήτων έχει αναγνωριστεί πρόσφατα, στη Νορβηγία, τις Κάτω Χώρες και τη Γερμανία, ως δυνητικά σημαντική πηγή μικροπλαστικής ρύπανσης στο θαλάσσιο περιβάλλον (UNEP, 2016). Οι εκπομπές από ελαστικά αυτοκινήτων (40%) είναι σημαντικά υψηλότερες από εκείνες άλλων πηγών μικροπλαστικών από ελαστικά, π.χ. ελαστικά αεροπλάνων (2%), τεχνητοί χλοοτάπητες (12 - 50%), φθορά φρένων (8%) και οδικά σήματα (5%) (Kole et al., 2017). Η απελευθέρωση μικροπλαστικών εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του οδικού δικτύου. Μέρος της «πλαστικής» σκόνης βρίσκεται ως σωματιδιακό υλικό στον αέρα, το υπόλοιπο καταλήγει στο έδαφος γύρω από τους δρόμους και μαζί με το νερό της βροχής απορρέει στο αποχετευτικό δίκτυο και καταλήγει σε υδάτινα σώματα. Η σχετική συμβολή της φθοράς των ελαστικών στη συνολική παγκόσμια ποσότητα πλαστικών που καταλήγουν στους ωκεανούς, εκτιμάται ότι είναι 5 - 10% και στην ατμόσφαιρα το 3 - 7% των αιωρούμενων σωματιδίων.

Τα ελαστικά παλιότερα κατασκευάζονταν μόνο από φυσικό καουτσούκ. Σήμερα, τα ελαστικά αυτοκινήτων αποτελούνται από σύνθετα πολυμερή διαφόρων τύπων συνθετικών ενώσεων και φυσικών ελαστικών, με διάφορα προστιθέμενα χημικά ανάλογα με τις ανάγκες της εφαρμογής (Wagner et al., 2018). Τα συνθετικά ελαστικά είναι πολυμερή από πετρέλαιο. Περίπου 1 - 4% θείου προστίθεται στο ελαστικό προκειμένου να γίνει η διαδικασία του βουλκανισμού και να αποκτήσει ελαστικότητα και 1% οξείδιο ψευδαργύρου που χρησιμεύει ως καταλύτης. Επιπλέον, προστίθεται 22 - 40% αιθάλη ως υλικό πλήρωσης και για να

διασφαλιστεί η ανθεκτικότητα του προϊόντος στην υπεριώδη ακτινοβολία. Τα τελευταία χρόνια, η αιθάλη έχει μερικώς υποκατασταθεί από πυρίτιο (Okel et al., 2016). Το πυρίτιο μειώνει την τριβή με το οδόστρωμα, αλλά δυσκολεύει τον σχηματισμό ενός σωστού δεσμού με το καουτσούκ. Σε τελικό στάδιο, προστίθεται πετρέλαιο για να μειωθεί η ακαμψία του ελαστικού και να βελτιωθεί η απόδοση πρόσφυσης σε υγρό οδόστρωμα. Παραδοσιακά, χρησιμοποιούνται αρωματικοί υδρογονάνθρακες λόγω της χαμηλής τιμής τους και της συμβατότητάς τους με το καουτσούκ (Kole et al., 2017).

Η σύνθεση του πέλματος των ελαστικών του αυτοκινήτου διαφέρει από εκείνη του ελαστικού: ένα τυπικό πέλμα αποτελείται από 50% ελαστικά πολυμερή με ενισχυτικά και ανακουφιστικά υλικά πλήρωσης (25 και 20% αντίστοιχα) (ως βάρος πέλματος%) (Winther and Slentø, 2010). Άλλα δευτερεύοντα συστατικά πέλματος είναι ενεργοποιητές (ZnO), μαλακτικό (στεατικό οξύ), θείο (S), επιταχυντές και αντιοξειδωτικά. Η ακριβής σύνθεση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο του οχήματος. Οι Grigoratos και Martini (2014) ανέφεραν στην μελέτη τους, ως κύρια συστατικά στα πέλματα των ελαστικών, μίγματα διαφορετικού καουτσούκ (41%), πληρωτικά (30%) και ενισχυτικά υλικά (15%). Συνήθως, τα πέλματα των ελαστικών περιέχουν μια ποικιλία από καουτσούκ, συμπεριλαμβανομένων συμπολυμερών από φυσικό καουτσούκ (NR), καουτσούκ πολυβουταδιενίου (PBR), καουτσούκ από στυρένιο και βουταδιένιο (SBR) και άλλες ενώσεις καουτσούκ. Η γενική σύνθεση του καουτσούκ που χρησιμοποιείται συνήθως στα επιβατικά οχήματα καθορίζεται περαιτέρω: φυσικό καουτσούκ (40%), καουτσούκ από στυρόλιο και βουταδιένιο (30%), καουτσούκ βουταδιενίου (20%) και άλλο καουτσούκ (10%) (Grigoratos and Martini, 2014). Τα πληρωτικά υλικά προστίθενται στο ελαστικό για να βελτιώσουν τα χαρακτηριστικά του σε όρους σκληρότητας και αντοχής στη φθορά. Η τυπική σύνθεση ελαστικών επιβατικών οχημάτων για την Ευρωπαϊκή Ένωση δίνεται στον Πίνακα 2.11.

Πίνακας 2.11: Σύνθεση των ελαστικών των επιβατικών οχημάτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση (OECD, 2014).

ΥΛΙΚΑ ΣΤΑ ΕΠΙΒΑΤΙΚΑ ΟΧΗΜΑΤΑ	ΜΕΣΟ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΕΜΠΟΡΙΟ (kg/ελαστικό)
Συνθετικό καουτσούκ	2.14
Φυσικό καουτσούκ	1.46
Αιθάλη	1.54
Υψηλά διασπειρόμενο διοξείδιο του πυριτίου	1.0
Θείο	0.09
Οξείδιο ψευδαργύρου (ZnO)	0.13
Στεατικό οξύ	0.055
Επιταχυντές και βουλκανιστές	0.079
Αντιαποικοδομητικά	0.13
Άλατα κοβαλτίου	0.016
Ατσάλι	1.03
Ρεγιόν (τεχνητό μετάξι)	0.093
Ενισχυτικές ρητίνες	0.081
Πολυαμίδιο (Νάιλον)	0.11
Πλαστικοποιητές	0.58
Πολυεστέτρας (PES)	0.17
Σιλάνιο[1]	0.093
Ολικό αναφερόμενο βάρος ελαστικού (kg)	8.79

[1] Το σιλάνιο είναι χημικό συζευτικό μέσο που διευκολύνει την απορρόφηση των ρητινών.

Τα ελαστικά αυτοκινήτων απελευθερώνουν μικρά πλαστικά σωματίδια λόγω της φθοράς, απόρροια της μηχανικής τριβής που παράγεται στην διεπαφή του οδοστρώματος και του πέλματος κατά την κύλιση του οχήματος. Τα σωματίδια, που δημιουργούνται κατά τη φθορά ενός ελαστικού, είναι μίγμα του οδοστρώματος και του ελαστικού. Το μέγεθος, η σύνθεση και η τύχη των σωματιδίων είναι το αποτέλεσμα μιας σύνθετης διαδικασίας, που επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες. Συγκεκριμένα, η συνολική ποσότητα του υλικού του πέλματος του ελαστικού που απελευθερώνεται ανά χιλιόμετρο εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, όπως: α) χαρακτηριστικά ελαστικών, με σημαντικότερα το μέγεθος (ακτίνα / πλάτος), το βάθος αυλακώσεων, την κατασκευή, την πίεση, τη θερμοκρασία, την περιοχή επαφής, τη χημική σύνθεση, τη συσσωρευμένη κατανάλωση/διαδρομή και την ευθυγράμμιση, β) χαρακτηριστικά οχήματος, όπως βάρος, κατανομή φορτίου, θέση κινητήριων τροχών, ισχύς κινητήρα, ηλεκτρονικά συστήματα πέδησης, τύπος ανάρτησης και κατάσταση συντήρησης, γ) χαρακτηριστικά της επιφάνειας του δρόμου, με τα σημαντικότερα να είναι το υλικό (άσφαλτος / σκυρόδεμα), η υφή, το πορώδες, η κατάσταση, η υγρασία και το οδόστρωμα, δ) λειτουργία του οχήματος, όπως η ταχύτητα, η γραμμική επιτάχυνση, η κεντρομόλος επιτάχυνση, η συχνότητα, το μήκος πέδησης και οι στροφές και ε) καιρικές συνθήκες, όπως θερμοκρασία, υγρασία, βροχή, χιόνι και άλλα (Verschoor et al., 2016).

Η επαφή μεταξύ του ελαστικού και της επιφάνειας του οδοστρώματος προκαλεί διάτμηση και θερμότητα στο ελαστικό και οι δύο αυτές διεργασίες οδηγούν στη φθορά του ελαστικού. Οι διατμητικές δυνάμεις έχουν ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση αναλογικά μεγαλύτερων σωματιδίων ελαστικών. Η θερμότητα συσσωρεύεται, δημιουργώντας θερμά σημεία στην επιφάνεια του ελαστικού, φθάνοντας σε θερμοκρασίες που προκαλούν την εξάτμιση του πτητικού περιεχομένου, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση σχετικά μικρών σωματιδίων. Εκτός της φθοράς των ελαστικών, οι διατμητικές δυνάμεις και η θερμότητα στο ελαστικό προκαλούν συγκόλληση των σωματιδίων φθοράς του δρόμου με εκείνα που προκύπτουν από τη φθορά του ελαστικού. Μερικοί ερευνητές αναφέρουν ότι τα περισσότερα σωματίδια φθοράς των ελαστικών είναι συσσωματώματα με εκείνα της φθοράς του δρόμου (Kreider et al., 2010; Grigoratos et al., 2014).

Το μέγεθος των σωματιδίων προερχόμενων από τη φθορά των ελαστικών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως ο τύπος του οδοστρώματος, η θερμοκρασία, η ταχύτητα, η

παλαιότητα και η σύνθεση του ελαστικού. Ποικίλες μελέτες έχουν ασχοληθεί με το μέγεθος των προϊόντων φθοράς των ελαστικών που ανήκουν στο φάσμα των μικρο/νανοπλαστικών. Οι Kreider et al. (2010) μέτρησαν το μέγεθος των σωματιδίων σε προσομοιωτή ασφαλτοστρωμένου δρόμου και κατέληξαν σε ένα εύρος μεγέθους σωματιδίων 4 έως 350 μm, για μετρήσεις κοντά στην επιφάνεια επαφής οδοστρώματος και ελαστικού. Οι Aatmeeyata et al. (2009) χρησιμοποίησαν προσομοιωτή ασφαλτοστρωμένου δρόμου και κατέληξαν σε μέγεθος αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα από 0.3 έως 20 μm. Η μάζα των σωματιδίων μικρότερων από 10 μm συγκρίθηκε με την μάζα του συνόλου των σωματιδίων και βρέθηκε μικρότερη από 0.1% κ.β.. Σχεδόν το 50% της μάζας των σωματιδίων με μέγεθος ≤10 μm βρέθηκε να έχει διαστάσεις 0.3 και 1 μm (Aatmeeyata et al., 2009). Οι Dahl et al. (2006) μελέτησαν το μέγεθος των μικροπλαστικών από ελαστικά αυτοκινήτων σε προσομοιωτή της Σουηδικής εθνικής οδού και επικεντρώθηκαν στο εύρος μεγεθών 15 έως 700 μm. Το μέγεθος των σωματιδίων τα οποία συνέλεξαν ήταν μεταξύ 15 και 50 μm με μέση διάμετρο 27 μm. Οι Mathissen et al. (2011) πραγματοποίησαν μετρήσεις για τα αιωρούμενα σωματίδια ανάμεσα στον τροχό και το όχημα κατά την οδήγηση σε υπάρχουσα ασφαλτοστρωμένη οδό και κατέληξαν στο συμπέρασμα, ότι κατά τη χρήση φρένου σε συνδυασμό με υψηλή ταχύτητα και στροφές το μέγεθος των σωματιδίων ήταν 30 και 60 nm. Καταληκτικά, το σύνολο των μελετών δείχνει ότι η φθορά των ελαστικών είναι αξιόλογη πηγή μικροπλαστικών στο περιβάλλον και τα μικροπλαστικά αυτά απαντώνται σε μέγεθος από 10 nm έως 100 μm.

Όσον αφορά στις εκτιμήσεις των εκπομπών μικροπλαστικών από ελαστικά ανά χώρα, έχουν γίνει μετρήσεις με διαφορετικές παραμέτρους, όπως είναι ο αριθμός οχημάτων, ο τύπος οχήματος και κατά συνέπεια ο αριθμός τροχών, η διανυόμενη απόσταση σε μίλια (mileage) και οι συντελεστές εκπομπών πλαστικών σωματιδίων από ελαστικά αυτοκινήτων. Μετρήσεις έχουν γίνει και αναφέρονται στη συνεχεία, σε χώρες της Ευρώπης, της Ασίας αλλά και στις ΗΠΑ. Στις περισσότερες μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές για συντελεστές εκπομπών μικροπλαστικών από ελαστικά που προτείνει η Οικονομική Επιτροπή των Ηνωμένων Εθνών για την Ευρώπη (UNECE) και αντιστοιχούν σε 0.033 g/km για επιβατικά οχήματα, 0.051 g/km για ελαφριού τύπου επαγγελματικά οχήματα και 0.178 g/km για βαρέως τύπου επαγγελματικά οχήματα (UNECE, 2013). Στην Ολλανδία, σύμφωνα με τους Kole et al. (2017)

εκτιμήθηκαν κατά μέσο όρο 8,768 t/y μικροπλαστικών που απελευθερώνονται από τα ελαστικά αυτοκινήτων, ενώ οι Verschoor et al. (2016) υπολόγισαν 8,900 t/y, με μέσο όρο των δύο εκτιμήσεων για την χώρα ίσο με 8,834 t/y. Στην Σουηδία, ύστερα από τις μελέτες των Magnusson et al. (2016) και Swedish National Chemicals (2003), εξάχθηκε μέσος όρος εκπομπών προϊόντων φθοράς ελαστικών 11,619 t/y. Στην Νορβηγία, σύμφωνα με τους Sundtl et al. (2014) οι εκπομπές κυμαίνονται από 6,560 έως 9,571 t/y με μέσο όρο 9,571 t/y. Η ετήσια απώλεια σε βάρος των ελαστικών λόγω φθοράς, υπολογίστηκε στην Νορβηγία 12.5%, ενώ στη Σουηδία 17%. Στη Δανία, υπολογίστηκε μια μέση τιμή απελευθέρωσης μικροπλαστικών από τα ελαστικά αυτοκινήτων ίση με 6,721 t/y (Fauser et al., 2002; Luhana et al., 2004; Lassen et al., 2015). Για τη Γερμανία, οι Hillenbrand et al. (2005) εκτίμησαν εκπομπές 125,188 t/y. Σύμφωνα με το United Kingdom Environmental Agency (1999), στο Ηνωμένο Βασίλειο καταγράφονται 63,000 t/y εκπομπές προϊόντων φθοράς ελαστικών. Οι Milani et al. (2004) εκτίμησαν εκπομπές 50,000 t/y για την Ιταλία και για την Αυστραλία υπολόγισαν 20,000 t/y. Στην Ιαπωνία, οι Yamashita και Yamanaka (2013) υπολόγισαν 239,762 t/y, ενώ στην Κίνα, σύμφωνα με τους Aatmeeyata et al. (2009), Huo et al. (2011), UNECE (2013) και τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) (2015), η αντίστοιχη τιμή ανέρχεται σε 756,240 t/y. Στην Ινδία, οι Aatmeeyata et al. (2009), Baidya και Borken-Kleefeld (2009), UNECE (2013) και ο ΠΟΥ (2015) εκτίμησαν εκπομπές 292,674 t/y. Στις ΗΠΑ, ο αντίστοιχος μέσος όρος για τις εκπομπές ανέρχεται σε 1,524,740 t/y (Aatmeeyata et al., 2009; UNECE, 2013; WHO, 2015). Τέλος, για την Βραζιλία, σύμφωνα με μετρήσεις των Aatmeeyata et al. (2009), Tadano et al. (2011), UNECE (2013) και ΠΟΥ (2015), οι εκπομπές μικροπλαστικών από ελαστικά οχημάτων είναι 294,011 t/y. Στον Πίνακα 2.12, για τον πληθυσμό που καταγράφηκε τον Ιούλιο του 2020 και για τις εκτιμώμενες εκπομπές προϊόντων φθοράς από ελαστικά αυτοκινήτων ανά χώρα, δίνονται οι τιμές της κατά κεφαλήν εκπομπής μικροπλαστικών. Συμπερασματικά, η εκτιμώμενη κατά κεφαλήν εκπομπή μικροπλαστικών από ελαστικά κυμαίνεται από 0.22 (Ινδία) έως 1.9 kg / έτος (Ιαπωνία) (εκτός από τις ΗΠΑ με 4.6 kg / έτος), με παγκόσμιο μέσο όρο 1.3 kg / έτος. Οι Hann et al. (2018) εκτίμησαν ότι, συνολικά 503,583 t/y παράγονται εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης και υπολογίζεται ότι ένα ποσό μεταξύ 52,000 και 136,000 t ανά έτος μπορεί πράγματι να καταλήξει σε επιφανειακά ύδατα.

Κατά τη χρήση και μέσω της δράσης της τριβής, τα ελαστικά παράγουν ένα ευρύ φάσμα σκονών και θραυσμάτων, που κυμαίνονται σε διαστάσεις από λίγα νανόμετρα έως μερικά εκατοντάδες μικρόμετρα. Τα μικροπλαστικά που παράγονται στους δρόμους μπορούν να μεταφερθούν με τη βροχή στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων εάν η απορροή καταλήγει σε παντορροϊκό αγωγό αποχέτευσης. Έχει αναφερθεί για την Ολλανδία ότι από το σύνολο των προϊόντων φθοράς των ελαστικών των αυτοκινήτων, ένα αξιόλογο ποσό της τάξης των 8.9% καταλήγει μέσω των όμβριων υδάτων στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Kole et al., 2017). Η απορροή από τις οδούς στα περιβάλλοντα εδάφη μπορεί να συμβάλλει στην περαιτέρω εξάπλωση των μικροπλαστικών στο έδαφος της περιοχής και στο υδάτινο περιβάλλον υπό τη δράση της βροχής και του ανέμου (Unice et al., 2019a, Unice et al., 2019b). Η πυκνότητα των σωματιδίων, παραγόμενων από τη φθορά των ελαστικών, είναι περίπου 1.2 - 1.3 g / cm^3. Η πυκνότητα επηρεάζει την κατανομή των σωματιδίων στο περιβάλλον και την ικανότητά τους να επιπλέουν στο νερό (Besseling et al., 2017). Καθώς τα σωματίδια είναι βαρύτερα από το νερό, τείνουν να βυθίζονται στα ιζήματα. Σε συνθήκες με υψηλές ταχύτητες ροής και στροβιλισμό, τα σωματίδια είναι παρόντα ως αιωρούμενη ύλη.

Πίνακας 2.12: Η ποσότητα προϊόντων φθοράς των ελαστικών αυτοκινήτων (Πληθυσμός για τον Ιούλιο 2020 (Central Intelligence Agency, 2020)).

ΧΩΡΕΣ	ΠΛΗΘΥΣΜΟΣ (Ιούλιος 2020)	ΟΛΙΚΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΠΟ ΕΛΑΣΤΙΚΑ (t/y)	ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΝΑ ΚΑΤΟΙΚΟ (kg/y)
Ολλανδία	17,280,397	8,834[1]	0.51
Νορβηγία	5,467,439	7,884[2]	1.44
Σουηδία	10,202,491	11,619[3]	1.14
Δανία	5,869,410	6,721[4]	1.15
Γερμανία	80,159,662	125,188[5]	1.56
Ην. Βασίλειο	65,761,117	63,000[6]	0.96
Ιταλία	62,402,659	50,000[7]	0.8
Ιαπωνία	125,507,472	239,762[8]	1.9
Κίνα	1,394,015,977	756,240[9]	0.54
Ινδία	1,326,093,247	292,674[10]	0.22
Αυστραλία	25,466,459	20,000[11]	0.76
ΗΠΑ	332,639,102	1,524,740[12]	4.6
Βραζιλία	211,715,973	294,011[13]	1.4
ΣΥΝΟΛΟ	**3,662,581,405**	**3,400,673**	**1.3**

[1] (Verschoor et al., 2016; Kole et al., 2017)
[2] (Swedish National Chemicals, 2003; Magnusson et al., 2016)
[3] (Sundtl et al., 2014)
[4] (Fauser et al., 2002; Luhana et al., 2004; Lassen et al., 2015)
[5] (Hillenbrand et al., 2005)
[6] (United Kingdom Environmental Agency, 1999)
[7] (Milani et al., 2004)
[8] (Yamashita and Yamanaka, 2013)
[9] (Aatmeeyata et al., 2009; Huo et al., 2011; UNECE, 2013; WHO, 2015)
[10] (Aatmeeyata et al., 2009; Baidya and Borken-Kleefeld, 2009; UNECE, 2013; WHO, 2015)
[11] (Milani et al., 2004)
[12] (Aatmeeyata et al., 2009; UNECE, 2013; WHO, 2015)
[13] (Aatmeeyata et al., 2009; Tadano et al., 2011; UNECE, 2013; WHO, 2015)

2.3.4. Λοιπά προϊόντα φθοράς ελαστικών

Εκτός από τα ελαστικά οχημάτων, παρόμοια προϊόντα φθοράς ελαστικών απελευθερώνονται από αεροπλάνα και δομικά μηχανήματα (φορτωτές, εκσκαφείς κ.ά.). Στην Ολλανδία, η μέση τιμή προϊόντων φθοράς από ελαστικά αεροπλάνων κατά την απογείωση και προσγείωσή τους, ανέρχεται σε 158 τόνους μικροπλαστικών ετησίως. Συγκρίνοντας την τιμή αυτή με τους 8,834 τόνους που απελευθερώνονται ετησίως στην Ολλανδία από ελαστικά αυτοκινήτων, συμπεραίνεται πως η φθορά ελαστικών από αεροπλάνα είναι το 2% (Kole et al., 2017).

Δευτερεύουσες συνέπειες από την κύλιση των οχημάτων είναι η φθορά των φρένων και των βαφών που χρησιμοποιούνται για την οδική σήμανση. Οι τιμές συγκρινόμενες με αυτές των εκπομπών μικροπλαστικών από ελαστικά είναι σαφώς υποδεέστερες, ωστόσο αποτελούν μέρος του προβλήματος. Κοινό χαρακτηριστικό όλων των πηγών μικροπλαστικών από ελαστικά είναι η πορεία τους. Μέσω των κατακρημνισμάτων καταλήγουν στα όμβρια ύδατα και εφόσον το δίκτυο συλλογής είναι παντορροϊκό, στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Κατά συνέπεια, είναι απαραίτητη η αναφορά των διεργασιών φθοράς και των τιμών των εκπεμπόμενων προϊόντων της.

Τα αυτοκίνητα μειώνουν ταχύτητα και ακινητοποιούνται με την πίεση ενός μοχλού πεδήσεως. Κατά τη διάρκεια αυτής της ενέργειας, τα φρένα και οι επενδύσεις τους φθείρονται. Αυτές οι επενδύσεις (τακάκια) περιέχουν συνδετικές ουσίες (ρητίνες φαινόλης - φορμαλδεΰδης), ίνες (χαλκού, χάλυβα, ορείχαλκου, τιτανικού καλίου, γυαλιού, οργανικού υλικού και Kevlar), υλικά πληρώσεως (θειικό βάριο και αντιμόνιο, οξείδια μαγνησίου και χρωμίου, πυριτικά άλατα, σκόνες), λιπαντικά (γραφίτης, τριμμένο καουτσούκ, μεταλλικά σωματίδια, μαύρος άνθρακας) και λειαντικά (οξείδιο αλουμινίου, οξείδια σιδήρου, χαλαζία και ζιργκόν). Οι Hillenbrand et al. (2005) εκτιμούν ότι η ετήσια ποσότητα φθοράς των φρένων στη Γερμανία είναι 12,350 τόνοι / έτος. Η εκτιμώμενη ποσότητα φθοράς των φρένων είναι 11% της εκτιμώμενης ποσότητας φθοράς των ελαστικών στη Γερμανία. Οι Grigoratos και Martini (2015) εξέτασαν τις εκπομπές σωματιδίων φθοράς φρένων και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι περίπου το 50% της συνολικής μάζας φθοράς πέδησης είναι σωματίδια κάτω των 10 mm. Γενικά, τα εκπεμπόμενα μεγέθη σωματιδίων γίνονται μικρότερα με αυξημένη ισχύ πεδήσεως. Η μετρούμενη εκπομπή ανά όχημα για αυτοκίνητα με 4 τροχούς κυμαίνεται μεταξύ 3 – 8 mg / km σωματιδίων με μέγεθος ≤10 mm και 2.1 - 5.5 mg / km

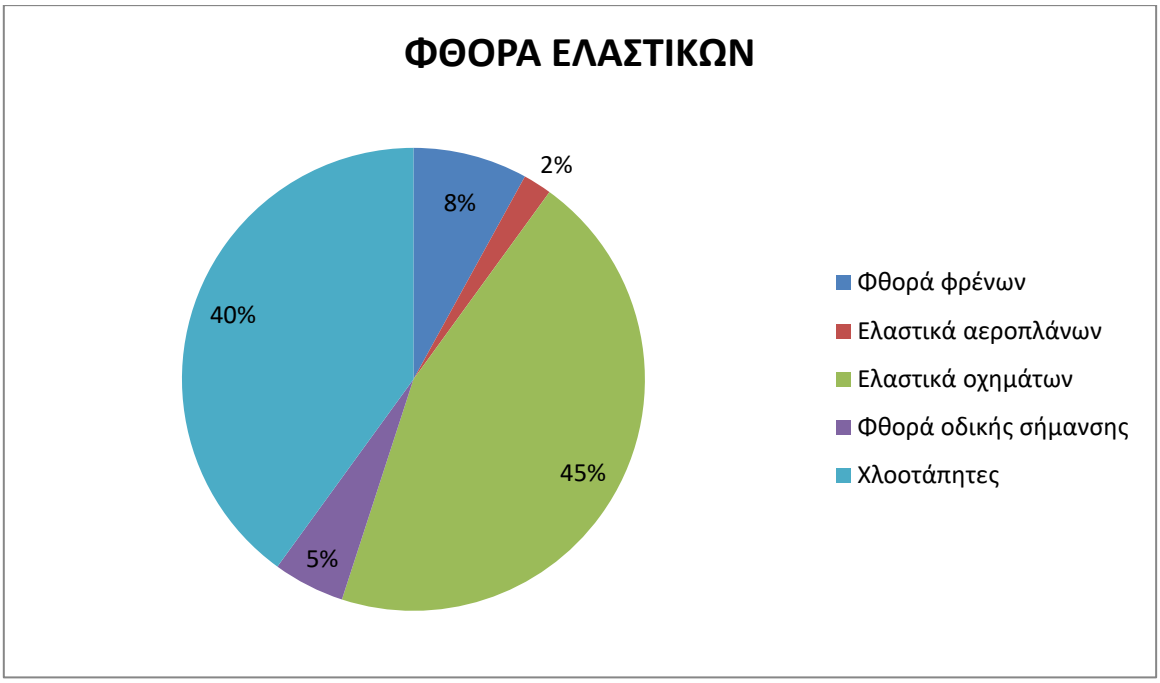
σωματιδίων με μέγεθος ≤2.5 mm (Grigoratos and Martini, 2015). Εάν θεωρηθεί ότι τα 3 - 8 mg / km σωματιδίων με μέγεθος ≤10 mm είναι το ήμισυ της συνολικής εκπομπής από τα φρένα και συγκρίνεται με την εκπομπή φθοράς ελαστικών που αντιστοιχεί σε 132 mg / km (UNECE, 2013), τότε τα προϊόντα φθοράς πέδησης είναι περίπου 8% εκείνων της φθοράς των ελαστικών. Για την Ευρώπη, τα μικροπλαστικά που παράγονται από την εν λόγω φθορά είναι μεταξύ 505 και 17,161 τόνων / έτος. Η φθορά των φρένων εξαρτάται από την συμπεριφορά οδήγησης και το είδος του οδοστρώματος (Grigoratos and Martini, 2014).

Η τριβή, που αναπτύσσεται μεταξύ των ελαστικών με την επιφάνεια των δρόμων, έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση σωματιδίων από τους ίδιους τους δρόμους και ειδικά από τις βαφές που χρησιμοποιούνται ευρέως για τη σήμανση του οδοστρώματος, τη διάβαση πεζών και τον προσδιορισμό των λωρίδων κυκλοφορίας (Horton et al., 2017, Lassen et al., 2015). Η σύνθεση μια τυπικής βαφής με εφαρμογή στην οδική σήμανση από κατασκευαστή στη Δανία δίνεται στον Πίνακα 2.13. Στις περισσότερες Ευρωπαϊκές χώρες, τα θερμοπλαστικά είναι τα πλέον χρησιμοποιούμενα υλικά για τις βαφές στους δρόμους (Lassen et al , 2015). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διασπορά των σωματιδίων ακανόνιστου σχήματος που ξεχωρίζουν λόγω του χαρακτηριστικού χρωματισμού τους (φωτεινό κίτρινο ή κόκκινο για παράδειγμα). Τα σωματίδια, που παράγονται από τη φθορά των βαφών των οδικών σημάνσεων, αποτελούν την πλειοψηφία των πλαστικών υπολειμμάτων στις δειγματοληψίες που γίνονται στο νερό των απορροών σε αστικές περιοχές (Horton et al., 2017). Στη Νορβηγία, το 5% των προϊόντων φθοράς ελαστικών οφείλεται στην φθορά των βαφών της οδικής σήμανσης. Εκτιμάται ένας συνολικός αριθμός 94,358 t/y φθοράς οδικής σήμανσης για κάποιες χώρες της ΕΕ που φαίνεται πως μολύνουν συγκεκριμένες υδάτινες περιοχές (HELCOM—Baltic Sea, Bucharest Convention—Black Sea, Barcelona Convention—Mediterranean Sea, OSPAR—North East Atlantic) (Hann et al., 2018).

Πίνακας 2.13: Σύνθεση μιας τυπικής βαφής με εφαρμογή στην οδική σήμανση από κατασκευαστή στη Δανία (Lassen et al., 2015).

ΥΛΙΚΟ	ΠΟΣΟΣΤΟ
Πολυμερές (LDPE, EVA)	0.5 - 2.0%
Ρητίνη (με βάση το ξύλο ή με βάση το αργό πετρέλαιο)	10 - 15%
Πληρωτικά υλικά (π.χ. άμμος, δολομίτης, πυρόλιθος)	50%
Γυάλινα σφαιρίδια (περίπου 100 μm - 1.5 mm)	30%
Διοξείδιο τιτανίου	5 - 10%

Τα ελαστικά αποτελούν πηγή μικροπλαστικών όχι μόνο κατά την χρήση τους αλλά και στις ανακυκλωμένες μορφές τους. Η διαδικασία ανακύκλωσης περιλαμβάνει τον τεμαχισμό των ελαστικών σε κόκκους μεγέθους μεταξύ 0.7 mm και 3 mm για να χρησιμοποιηθεί ως συμπλήρωμα στους τεχνητούς χλοοτάπητες, ως πρόσθετο για την επίστρωση σε παιδικές χαρές ή ως υλικό για την άσφαλτο (Lassen et al., 2015). Η φθορά των προϊόντων αυτών μπορεί να οδηγήσει στην απελευθέρωση μικροπλαστικών στο περιβάλλον. Οι κόκκοι που απελευθερώνονται εκτιμώνται σε 18,000 έως 72,000 t/έτος στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Εντούτοις, η συνολική συμβολή είναι μικρότερη από την απελευθέρωση σωματιδίων από την φθορά ελαστικών οχημάτων (Hann et al., 2018; Lassen et al., 2015). Χαρακτηριστικά, στη Γερμανία με σύνολο μικροπλαστικών από φθορά ελαστικών ίσο με 8,834 t/έτος, η φθορά από τεχνητούς χλοοτάπητες συνιστά το 30 - 50% (Kole et al., 2017). Στην Εικόνα 2.5 φαίνεται ότι το 85% της φθοράς ελαστικών οφείλεται στα ελαστικά των οχημάτων και τους τεχνητούς χλοοτάπητες.



Εικόνα 2.6: Ποσοστά φθοράς ελαστικών ανά κατηγορία χρήσης και συγκεκριμένα από φθορά φρένων, ελαστικών αεροπλάνων, ελαστικών οχημάτων, οδικής σήμανσης και τεχνητών χλοοτάπητων.

2.3.5. Απώλεια πρωτογενών μικροπλαστικών από τη βιομηχανία πλαστικών προϊόντων

Η ύπαρξη πλαστικών σφαιριδίων συνδέθηκε με τη βιομηχανική λειτουργία ήδη από τη δεκαετία των ’70, όταν και οι επιστήμονες πρώτη φορά πρότειναν τη λήψη προληπτικών μέτρων στις βιομηχανίες (Hays and Cormons, 1974). Οι εταιρείες παραγωγής πλαστικών προϊόντων χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη μικρά πλαστικά σφαιρίδια, τα οποία υφίστανται επεξεργασία για να διαμορφώσουν τα πλαστικά προϊόντα. Τα πλαστικά σφαιρίδια, που λειτουργούν ως παραγωγικά ενδιάμεσα (πλαστικά σφαιρίδια προπαραγωγής), υφίστανται τήξη μαζί με άλλες χημικές ουσίες για να φτάσουν στην επιθυμητή σύνθεση, πριν δοθεί το τελικό σχήμα, και έπειτα το υλικό μπορεί να επεξεργαστεί περαιτέρω. Μετά την παραγωγή τους, τα πλαστικά μικροσφαιρίδια μεταφέρονται σε άλλες εγκαταστάσεις, όπου υφίστανται επεξεργασία και τελικά χρησιμοποιούνται στην κατασκευή είτε ενός τελικού προϊόντος είτε ενός συστατικού για ένα πιο περίπλοκο προϊόν (UNEP, 2016). Τα πλαστικά σφαιρίδια προπαραγωγής είναι κατά κύριο λόγο σφαιρικά ή κυλινδρικά με διάμετρο μεταξύ 2 mm και 5 mm και αποτελούν την αρχική μορφή των πολυμερών που παράγονται και διακινούνται στον τομέα της βιομηχανίας πλαστικών προϊόντων. Η πρώτη ύλη έχει μορφή μικρών

σφαιριδίων, αν και συχνά χρησιμοποιούνται μορφές νιφάδων ή σκόνης. Η σύνθεση των σφαιριδίων, που βρίσκονται στο περιβάλλον, αντανακλά τους ρυθμούς παραγωγής των διαφόρων τύπων πολυμερών με κυρίαρχα τα μικροσφαιρίδια ρητίνης.

Τα εν λόγω πλαστικά σφαιρίδια μεταφέρονται συνήθως μεταξύ μονάδων παραγωγής σε εμπορευματοκιβώτια ή δεξαμενόπλοια. Η απώλεια των σφαιριδίων μπορεί να συμβεί κατά τη διάρκεια της μεταφοράς, της φόρτωσης / εκφόρτωσης, της αποθήκευσης ή της ανακύκλωσης (Essel et al , 2015). Κατά μήκος της αλυσίδας παραγωγής πλαστικών, απελευθερώνονται πλαστικά σφαιρίδια προπαραγωγής άμεσα ή έμμεσα. Η άμεση απελευθέρωση μικροσφαιριδίων οφείλεται σε απώλεια από βιομηχανικές μονάδες που βρίσκονται σε κανάλια ή λιμάνια ή λόγω φόρτωσης και εκφόρτωσης και καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον. Η έμμεση απελευθέρωση των πρωτογενών μικροπλαστικών οφείλεται στις απώλειες μικροσφαιριδίων στην στεριά (κατά την επεξεργασία τους, τη μεταφορά τους και τη διαχείριση αποβλήτων) που καταλήγουν στο περιβάλλον μέσω των υγρών αποβλήτων και των κατακρημνισμάτων (Hann et al., 2018).

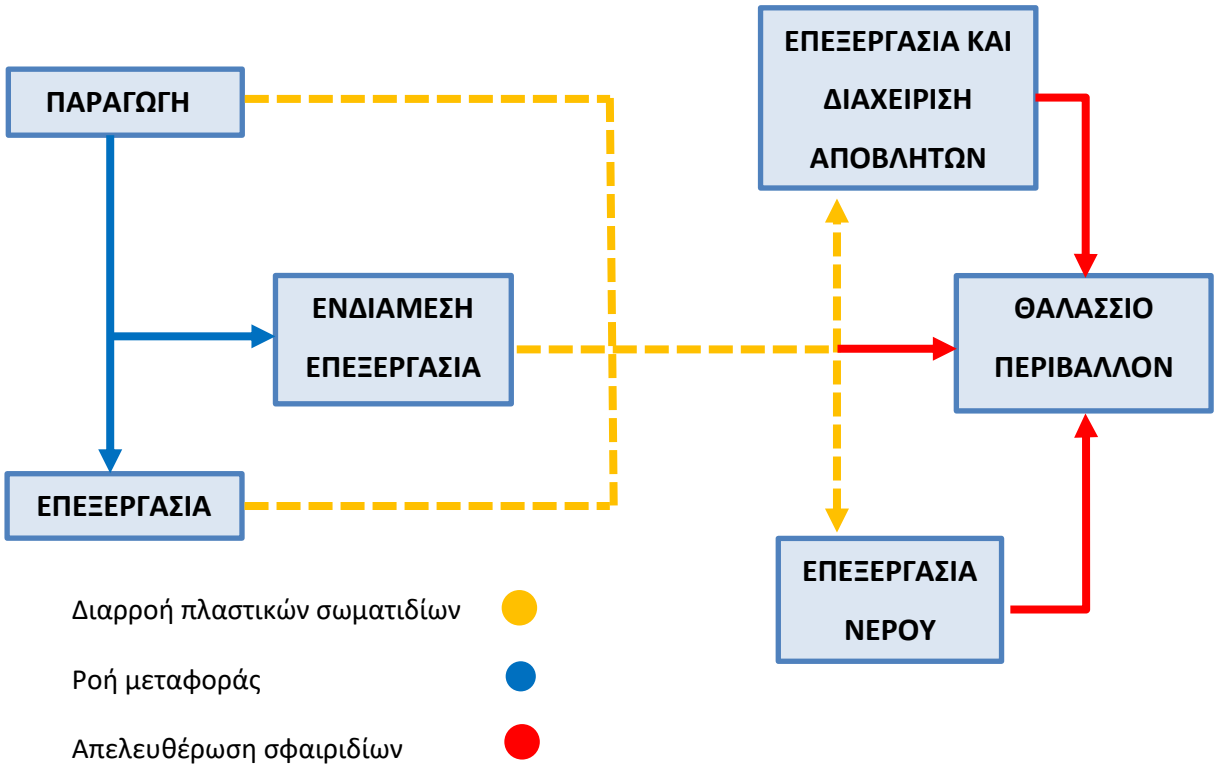
Η παραγωγή των πλαστικών ακολουθεί μια προδιαγεγραμμένη πορεία, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.7 . Η ροή από τα πλαστικά σφαιρίδια προπαραγωγής έως το τελικό πλαστικό προϊόν έχει διάφορα στάδια, στα οποία παρατηρείται διαφυγή μικροσφαιριδίων. Τα στάδια και οι διαρροές μεταξύ αυτών κατηγοριοποιούνται ως εξής:

1) Παραγωγή: δημιουργούνται τα πολυμερή και τα σφαιρίδια προπαραγωγής από πετρέλαιο, φυσικό αέριο και άλλες πρώτες ύλες. Τα σφαιρίδια μπορούν να χαθούν σε αυτό το στάδιο λόγω διαρροών κατά τη διάρκεια της διαχείρισης, της φόρτωσης / εκφόρτωσης και της διαρροής από δοχεία και σιλό αποθήκευσης.
2) Ενδιάμεσες εγκαταστάσεις επεξεργασίας: επεξεργασία του υλικού με πρόσθετες χημικές ουσίες. Τα σφαιρίδια μπορούν να χαθούν σε αυτό το στάδιο κατά τη διάρκεια της διαχείρισης, της μεταφοράς και της αποθήκευσης.
3) Επεξεργασία: τα πλαστικά σφαιρίδια υφίστανται τήξη και μορφοποίηση ώστε να μετατραπούν σε βιομηχανικά πλαστικά προϊόντα. Κατά τη διάρκεια της διαχείρισης, της μεταφοράς και της αποθήκευσης των σφαιριδίων μπορεί να υπάρξει απώλειά τους.
4) Διαχείριση στερεών αποβλήτων εκτός εγκαταστάσεων: διαχείριση των βιομηχανικών στερεών αποβλήτων από τα προηγούμενα στάδια. Σε αυτό το στάδιο η απώλεια

σφαιριδίων συμβαίνει, κυρίως, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης για απόρριψη, όταν είτε απορρίπτονται με ανάμικτα απομένοντα απόβλητα είτε παρασύρονται λόγω των ανέμων από δεξαμενές αποθήκευσης σε εξωτερικούς χώρους. Οι μονάδες παραγωγής, επεξεργασίας και οι ενδιάμεσες εγκαταστάσεις επεξεργασίας διαθέτουν συνήθως τα στερεά απόβλητά τους σε εταιρείες διαχείρισης αποβλήτων και τα απορριπτόμενα πλαστικά σφαιρίδια συχνά τοποθετούνται σε κάδους. Ωστόσο, οι κάδοι δεν έχουν σχεδιαστεί για να περιέχουν τόσο μικρά απορρίμματα και έχουν οπές στο κάτω μέρος τους για τη διαφυγή του νερού, έτσι μαζί με αυτό μπορούν να χαθούν και τα σφαιρίδια. Τα πλαστικά μικροσφαιρίδια μπορούν επίσης να διαρρεύσουν όταν μεταφέρονται τα απόβλητα στον κάδο.

5) Ανακύκλωση: ανακυκλωμένα πλαστικά μικροσφαιρίδια δημιουργούνται από απορριπτόμενα πλαστικά προϊόντα. Η μηχανική ανακύκλωση περιλαμβάνει διάφορα στάδια μηχανικής επεξεργασίας (συμπεριλαμβανομένης της λείανσης, πλύσης, διαχωρισμού, ξήρανσης, επανασυγκόλλησης και μερικές φορές σύνθεσης), κατά τη διάρκεια των οποίων οι απώλειες υλικών σε μορφή σκόνης και τεμαχισμένων πλαστικών διαφοροποιούνται ανάλογα με το σύστημα. Τα σφαιρίδια, που παράγονται ως αποτέλεσμα της διαδικασίας ανακύκλωσης, μπορούν να χαθούν λόγω διαρροών κατά τη διάρκεια της διαχείρισης, της φόρτωσης και εκφόρτωσης, καθώς και της διαρροής από δοχεία και σιλό αποθήκευσης.

6) Μεταφορά: η απελευθέρωση των πλαστικών μικροσφαιριδίων γίνεται κατά την φόρτωση και την εκφόρτωση αλλά και κατά την ακούσια διαρροή από φορτηγά ή εμπορευματοκιβώτια (λόγω ακατάλληλης συσκευασίας, διαρροών κ.ο.κ.), που τα μεταφέρουν από τις μονάδες παραγωγής στις μονάδες επεξεργασίας. Κατά τη μεταφορά, οι απώλειες είναι πιο σημαντικές στις θαλάσσιες μετακινήσεις, όπου μπορούν να χαθούν ολόκληρα εμπορευματοκιβώτια με μικροσφαιρίδια στη θάλασσα. Όσον αφορά στις χερσαίες μεταφορές, έχουν καταγραφεί διαρροές κατά τη φόρτωση και εκφόρτωση υλικού από φορτηγά και εμπορικά τρένα, αλλά, καθώς οι δραστηριότητες αυτές διεξάγονται κυρίως στους χώρους παραγωγής, επεξεργασίας και διαχείρισης αποβλήτων, η απώλεια υπάγεται σε άλλα στάδια (Hann et al., 2018).



Εικόνα 2.7: Ροή και απώλεια μικροπλαστικών στην βιομηχανία παραγωγής.

Η παραγωγή και η χρήση πλαστικών είναι μια παγκόσμια βιομηχανία. Σημαντικές ποσότητες πλαστικών μικροσφαιριδίων μεταφέρονται σε όλο τον κόσμο. Οι τυχαίες διαρροές είναι συχνές σε θαλάσσιες περιοχές, σε λιμάνια και στις διάφορες εγκαταστάσεις παραγωγής και επεξεργασίας πλαστικών. Έτσι, μικροσφαιρίδια έχουν εντοπιστεί στο Δούναβη, τον Ρήνο και τον Σκάλδη ποταμό (Hann et al., 2018). Οι απώλειες πλαστικών σφαιριδίων από τις μονάδες παραγωγής υπογραμμίστηκε πρωταρχικά από τους Lechner et al. (2014), που ανέφεραν ότι το 79.4% του συνόλου των πλαστικών υπολειμμάτων στον Δούναβη ποταμό προέρχεται από άμεση απελευθέρωση μικροσφαιριδίων από τις βιομηχανίες παραγωγής πλαστικών που βρίσκονται στην όχθη του ποταμού (Lechner et al., 2014). Επίσης, μια μελέτη για τον Ρήνο ποταμό το 2015 έδειξε ότι το 60% των ευρισκόμενων πλαστικών μορίων ήταν σφαιρικά, με πιθανή συσχέτιση με διάφορες βιομηχανικές μονάδες κατά μήκος του ποταμού (Mani et al., 2015). Σε ορισμένες μελέτες, η παρουσία των πλαστικών σφαιριδίων στο περιβάλλον συσχετίζεται με συγκεκριμένη βιομηχανία παραγωγής πλαστικών που εδρεύει στην περιοχή (Fabbri et al., 2000; Lechner and Ramler 2015). Ο Lechner, ως συνέχεια της μελέτης του, αναφέρθηκε στην περίπτωση ενός κατασκευαστή πλαστικών υλικών, ο οποίος σκοπίμως απέρριπτε 0.2 kg ανά ημέρα, πλαστικών σφαιριδίων προπαραγωγής στο Δούναβη ποταμό

(Lechner and Ramler, 2015). Το γεγονός, που προξένησε το ενδιαφέρον των Lechner και Ramler (2015), ήταν η απώλεια 94.5 τόνων/έτος σε ένα έτος, πιθανώς οφειλόμενη σε έντονη βροχόπτωση (Lechner and Ramler, 2015).

Τα πλαστικά σφαιρίδια προπαραγωγής είναι διακριτά και εύκολα προσδιορίσιμα κι έτσι, όταν αυτά βρίσκονται στο θαλάσσιο περιβάλλον και σε ακτές παγκοσμίως, δεν υπάρχει αμφιβολία για την προέλευσή τους. Εντούτοις, στην διεθνή επιστημονική βιβλιογραφία δεν υπάρχουν επαρκή και σαφή στοιχεία για την ποσοτικοποίηση της διαρροής των πλαστικών σφαιριδίων προπαραγωγής. Οι λιγοστές υφιστάμενες προσπάθειες εφαρμόζουν για τις εκτιμήσεις, ποσοστό απωλειών της ποσότητας του υλικού που μελετάται. Το ποσοστό απωλειών διαφέρει αισθητά από μονάδα παραγωγής σε μονάδα παραγωγής και από περιοχή σε περιοχή και είναι από 0.000003% έως 1%.

Τα τελευταία χρόνια διενεργήθηκαν έρευνες σε Ευρώπη και ΗΠΑ για την ποσοτικοποίηση των πλαστικών σφαιριδίων προπαραγωγής εκτιμώντας διαφορετικά ποσοστά απωλειών. Ενδεικτικά, αναφέρονται μερικές από αυτές και τα αντίστοιχα εκτιμώμενα ποσοστά απωλειών.

- MEPEX (2014), Νορβηγία: Θεωρήθηκε ποσοστό απωλειών 0.09% της συνολικής παραγωγής πλαστικών (0.05% κατά τη μεταφορά και 0.04% κατά την επεξεργασία).
- OECD (2009), ΗΠΑ: Το ποσοστό απωλειών για εκπομπές σκόνης κατά τη μεταφορά ορίστηκε στην τιμή 0.05%.
- Eunomia (2016), Ευρωπαϊκή Ένωση: Η μελέτη αυτή βασίστηκε στην MEPEX (2014). Κατά την παραγωγή το ποσοστό απωλειών είναι 0.04% και κατά την μεταφορά 0.05%. Στην διαδικασία της παραγωγής το 0% - 57% του συνόλου της παραγωγής καταλήγει σε ΕΕΛ, ενώ στην μεταφορά 50% - 90% φθάνουν στους ωκεανούς.
- Eunomia (2016), Ηνωμένο Βασίλειο: 0.001% - 0.01% ποσοστό απωλειών σε κάθε στάδιο της αλυσίδας παραγωγής πλαστικών (Cole and Sherrington, 2016).
- IUCN (2017), παγκοσμίως: Το ποσοστό απωλειών κατά μέσο όρο εκτιμήθηκε σε 0.00001% ανά στάδιο της παραγωγής.

Σύμφωνα με τους Hann et al. (2018) και τα στοιχεία του Πίνακα 2.14, μια καλή προσέγγιση των απωλειών μικροπλαστικών, κατά την παραγωγή, επεξεργασία, ανακύκλωση, μεταφορά και διαχείριση αποβλήτων στην βιομηχανία πλαστικών, είναι 16,888 - 194,450 t/y στην

Ευρωπαϊκή Ένωση. Από το σύνολο των απωλειών το 20.18% καταλήγει στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και τα λοιπά μεταφέρονται με τα κατακρημνίσματα στο περιβάλλον και στα όμβρια ύδατα.

Πίνακας 2.14: Ζήτηση πλαστικών και απώλειες πλαστικών σφαιριδίων προπαραγωγής ανά χώρα της ΕΕ, ενδεικτικά (Hann et al., 2018).

ΧΩΡΑ	%ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΖΗΤΗΣΗ	ΑΠΩΛΕΙΕΣ-ΧΑΜΗΛΕΣ	ΑΠΩΛΕΙΕΣ-ΥΨΗΛΕΣ
Γερμανία	24.6	4,154	47,835
Ιταλία	14.3	2,415	27,866
Γαλλία	9.6	1,621	18,667
Ην. Βασίλειο	7.5	1,267	14,584
Ελλάδα	1.4	230	2,648
ΣΥΝΟΛΟ	**100**	**16,888**	**194,450**

Το ζήτημα των πλαστικών μικροσφαιριδίων ως ρυπαντές του θαλάσσιου περιβάλλοντος τίθεται παγκοσμίως. Οι νιφάδες και οι σκόνες, που αποτελούν πρώτες ύλες των πλαστικών προϊόντων, δεν είναι ιδιαίτερα αναγνωρισμένες, γεγονός που οφείλεται στο ότι η πιο κοινή μορφή πρώτης ύλης στην Ευρωπαϊκή Ένωση είναι τα πλαστικά σφαιρίδια. Τα περισσότερα πλαστικά απορροφούν υδροφοβικούς οργανικούς ρύπους (Hann et al., 2018). Τα πλαστικά σφαιρίδια προπαραγωγής αναφέρονται συχνά ως μέρος των μικροπλαστικών που λαμβάνονται από τις ακτές και βρίσκονται σε βιολογικά δείγματα, όπως σε πτηνά. Το αρχικά μεγάλο μέγεθός τους και το σφαιρικό ή κυλινδρικό σχήμα περιορίζουν την κατανάλωσή τους από οργανισμούς. Καθώς τα σφαιρίδια σταδιακά γίνονται μικρότερα, λόγω της διάβρωσης που υφίστανται με την επίδραση της τριβής, τότε η πιθανότητα κατάποσης είναι επόμενο να αυξηθεί. Με στόχο την μείωση των απωλειών μικροσφαιριδίων προπαραγωγής, διεθνή προγράμματα επικεντρώνονται στην αρωγή σε κάθε τομέα της πλαστικής βιομηχανίας, των κατασκευαστών ρητινών, των μεταφορέων και των εγκαταστάσεων επεξεργασίας, ώστε να εφαρμοστούν οι καλύτερες πρακτικές χειρισμού και η συντήρηση του βιομηχανικού χώρου (Galafassi et al., 2019).

2.3.6. Αμμοβολή

Πρωτογενή μικροπλαστικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λειαντικά στην κατηγορία των αμμοβολών με σκοπό τον καθαρισμό επιφανειών. Κατά τη διαδικασία της αμμοβολής, κόκκοι εκτοξεύονται στην επιφάνεια υπό υψηλή πίεση, για να καθαριστούν ή να τροποποιηθούν οι επιφάνειες (Verschoor et al., 2014). Οι εφαρμογές για τα πλαστικά μέσα λείανσης είναι η αφαίρεση χρωμάτων από τα αεροσκάφη και τα εξαρτήματά τους, η λείανση πλαστικών και ελαφρών μεταλλικών επιφανειών, η συντήρηση αυτοκινήτων (π.χ. καθαρισμός των ζαντών), ο καθαρισμός δεξαμενών που χρησιμοποιούνται στην υπεράκτια βιομηχανία και στη ναυτιλία, ο καθαρισμός των πλοίων και των πτερυγίων των στροβίλων στις μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Πλαστικά μέσα λείανσης έχουν, επίσης, χρησιμοποιηθεί για τις εγκαταστάσεις υγιεινής κτιρίων και για την αφαίρεση γκράφιτι. Τα μικροπλαστικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτική λύση σε άλλα συστατικά για λείανση, όπως άμμο, κορούνδιο και χαλύβδινο χαλίκι, όταν απαιτείται πιο ήπια διαδικασία για να αποφευχθεί η καταστροφή της επιφάνειας εφαρμογής. Τα πλαστικά μέσα λείανσης χρησιμοποιούνται συχνά για την αφαίρεση βαφής, χωρίς να επηρεάζουν την υποκείμενη επιφάνεια και επιλέγονται κατά κόρον για λείανση σε αυτοκίνητα και στην βιομηχανία των αεροσκαφών (Miles et al., 2002).

Η χρήση πλαστικών λειαντικών έχει αναφερθεί σε δημοσιευμένες μελέτες από τη Νορβηγία και τις Κάτω Χώρες (Sundt et al., 2014, Essel et al., 2015, Verschoor et al., 2014), αλλά τα προϊόντα και οι εφαρμογές δεν έχουν περιγραφεί λεπτομερώς. Έτσι, οι πληροφορίες που είναι γνωστές είναι ότι τα πλαστικά μέσα λείανσης συνίστανται από ποικίλες ουσίες, όπως φορμαλδεϋδουρία, μελαμίνη, ακρυλικό, πολυεστέρας, πολυαμίδιο, πολυανθρακικό και πολυουρεθάνη, με μεγέθη που κυμαίνονται από 0.012 mm έως 2.03 mm, ανάλογα με την ανάγκη της εφαρμογής. Επίσης, οι πλαστικοί κόκκοι μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν από 10 έως 50 φορές. Παρόλο που, τα πλαστικά μέσα λείανσης δυνητικά αποτελούν σημαντική πηγή μικροπλαστικής ρύπανσης, αναφέρονται μόνο σε μελέτες που καταρτίζονται για τους περιβαλλοντικούς εκπροσώπους ορισμένων βορειοευρωπαϊκών χωρών και με ελάχιστες προσπάθειες ποσοτικοποίησης (Galafassi et al., 2019). Οι πιθανές πορείες των μικροπλαστικών που συνθέτουν την αμμοβολή είναι είτε απευθείας σε αποχετευτικό δίκτυο ή με τη συμβολή των κατακρημνισμάτων σε όμβρια ύδατα, είτε ως αιωρούμενα σωματίδια

στην ατμόσφαιρα. Και στις δύο πρώτες περιπτώσεις τα μικροπλαστικά καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

2.3.7. Βαφές και επιστρώσεις

Οι βαφές και οι επιστρώσεις αποτελούν πηγές μικροπλαστικών μορίων για τα λύματα και για το περιβάλλον. Χρησιμοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές, όπως σε κτίρια, οδική σήμανση, πλοία κ.ά.. Η σύστασή τους εμπεριέχει συνδετικά υλικά, πληρωτικά και άλλες πρόσθετες ουσίες, που προσδίδουν στο προϊόν όψη και χαρακτηριστικά συμπαγούς πλαστικού υλικού, εφόσον στεγνώσει και σκληρύνει. Οι επιστρώσεις τοποθετούνται για προστασία κατά της διάβρωσης και για διακοσμητικούς λόγους. Γενικά, οι βαφές και οι επιστρώσεις περιέχουν πολυμερή σωματίδια ποικίλων μεγεθών, που προσδίδουν ιδιότητες στο προϊόν.

Οι βαφές αποτελούν πηγές μικρών πλαστικών μορίων, καθώς χρησιμοποιούνται νανοπλαστικά ως συστατικά τους (Kaegi et al., 2008). Τα χρώματα είναι διαλύματα πολυμερών σωματιδίων μεγέθους μικρομέτρων, που λειτουργούν ως συνδετικό υλικό για την βαφή. Τα ακρυλικά πολυμερή νανοσωματίδια είναι το βασικό συνδετικό υλικό στις συμβατικές βαφές. Τα σωματίδια είναι μη συσσωματωμένα και έχουν 50 nm - 200 nm περίπου μέγεθος. Τα πολυμερή συνδετικά σωματίδια μπορούν να διακινούνται μόνο σε εναιώρημα. Μετά τη σκλήρυνση, τα σωματίδια δεσμεύονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν το πολυμερές δίκτυο, που συνιστά μια ξηρή βαφή (Lassen et al., 2015).

Οι κατηγορίες των χρωμάτων που χρησιμοποιούνται είναι δύο: χρώματα γαλακτώματος και χρώματα με διαλύτη, που διαφοροποιούνται ως προς την εφαρμογή τους. Το συνδετικό υλικό σε υδατοδιαλυτά χρώματα γαλακτώματος (χρώματα με λατέξ) αποτελείται από νανοπλαστικά και διάχυτα πολυμερή σωματίδια μικρού μεγέθους. Στις βαφές με διαλύτη (π.χ. λάκα), τα συνδετικά πολυμερή διαλύονται και μετά τη σκλήρυνση, σχηματίζουν μεμβράνες. Τα χρώματα γαλακτώματος έχουν αντικαταστήσει πολλές βαφές με βάση το διαλύτη. Τα μικροπλαστικά αποτελούν το 14% έως 30% των συστατικών των βαφών. Οι βαφές τοίχου έχουν έως 30% περιέχοντα μικροπλαστικά (van Wezel et al., 2016).

Σωματίδια μικροπλαστικών προστίθενται στις βαφές για την τροποποίηση της εμφάνισης της επιφάνειας (π.χ. ματ εμφάνιση), ως ενισχυτές χρώματος, για την μείωση της πυκνότητας της βαφής, τη βελτίωση της εφαρμοσιμότητας, τη διάρκεια, την αντοχή, την αύξηση της

σκληρότητας, της ανθεκτικότητας σε γρατζουνιές και για την παροχή εφέ λάμψης (παρόμοιες εφαρμογές στα καλλυντικά και στις βαφές για τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα) (Lassen et al., 2015). Τα μικροσφαιρίδια που προστίθενται στη σύνθεση της βαφής έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από μερικά έως εκατοντάδες μικρόμετρα, με μόνη εξαίρεση εκείνα με γυαλιστερή εμφάνιση που μπορούν να έχουν διάμετρο έως λίγα χιλιοστόμετρα (Lassen et al., 2015). Αυτή η σύνθεση είναι εφαρμόσιμη για οδικά σήματα, αντιολισθητικές εφαρμογές και εξωτερική / εσωτερική βαφή σε κτίρια. Οι αναφερόμενες χρήσεις συνοδεύονται από φθορά, η οποία μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή και απελευθέρωση θραυσμάτων στο περιβάλλον. Η απώλεια θραυσμάτων είναι συνέπεια της φθοράς, λόγω καιρικών συνθηκών (κυρίως υπεριώδη ακτινοβολία), τριβής του χρώματος ή του υποκείμενου στρώματος (π.χ. μετά τον σχηματισμό σκουριάς επί μεταλλικών επιφανειών) ή κατά την διάρκεια της συντήρησης (π.χ. λείανση επιφάνειας για να βαφτεί ξανά). Η σκόνη που παράγεται από φθορά ή λείανση είναι στο εύρος διαστάσεων από 50 nm έως 2 – 3 μm (Koponen et al., 2009).

Κατά τη χρήση, περίπου 1.6% των βαφών καταλήγει στα λύματα μέσω του καθαρισμού των πινέλων και των λοιπών εργαλείων. Υπάρχει αβεβαιότητα ως προς το κατά πόσον τα μικροπλαστικά στα λύματα παραμένουν στο συνδετικό υλικό του χρώματος ή αν απελευθερώνονται και αιωρούνται ως ελεύθερα σωματίδια. Η συνολική εκπομπή πρωτογενών μικροπλαστικών στα λύματα, που περιέχουν βαφές αντιστοιχεί σε 2 - 7 τόνους και σύμφωνα με τους Hann et al. (2018), υπολογίζεται σε 3,500 t/y που καταλήγουν στο αστικό αποχετευτικό δίκτυο. Βαφές και επιστρώσεις χρησιμοποιούνται σε εξωτερικούς χώρους για τοίχους, μεταλλικές και ξύλινες επιφάνειες και ως βερνίκι ξύλινων κατασκευών. Όταν χρησιμοποιούνται χρώματα σε εξωτερικούς χώρους, ποσότητα βαφής ενδέχεται να χυθεί στην επιφάνεια του εδάφους. Το χυμένο χρώμα στεγνώνει και σταθεροποιείται, γεγονός που σημαίνει ότι δεν υπάρχει περαιτέρω μεταφορά των ελεύθερων σωματιδίων. Επίσης, με τη συνεισφορά των καιρικών συνθηκών (κυρίως υπεριώδη ακτινοβολία) αποκολλώνται μικρά πλαστικά σωματίδια από τις βαφές και κατά την διαδικασία της λείανσης και της συντήρησής της, δημιουργούνται θραύσματα με μέγεθος μικρότερο των 10 μm (Lassen et al., 2015). Η εκπομπή μικροπλαστικών από βαφές σε εξωτερικούς χώρους είναι κατά 39% αστικής προέλευσης και 61% εξωαστικής (αγροτικής). Ο συντελεστής εκπομπών για τα μικροπλαστικά, που καταλήγουν στα λύματα από την κατηγορία των χρωμάτων και

επιστρώσεων και χρησιμοποιούνται στα νοικοκυριά, εκτιμάται σε 0.005. Ο Οργανισμός Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (OECD) έχει εκτιμήσει συνολική απώλεια 6% της βαφής κατά τη διάρκεια της ζωής της: 1.8% κατά τη διαδικασία εφαρμογής της βαφής, 1% λόγω φθοράς από τις καιρικές συνθήκες και 3.2% κατά την αφαίρεση (OECD, 2009), που ποσοτικοποιείται σε 21,100 έως 34,900 τόνους ανά έτος για την Ευρωπαϊκή Ένωση, με ένα μέρος (2000 - 8000t/έτος) να εισέρχεται στις υδάτινες οδούς (Hann et al., 2018).

Εικόνα 2.8: Συνεισφορά επαγγελματικών και ερασιτεχνικών δραστηριοτήτων στον τομέα των κατασκευών, στην απελευθέρωση μικροπλαστικών από τις βαφές που χρησιμοποιούνται (Verschoor et al., 2016).

Καταληκτικά, η απελευθέρωση των μικροπλαστικών οφείλεται σε φθορά, ξέπλυμα εργαλείων και αφαίρεση βαφής και σαφώς διαφοροποιείται στις επαγγελματικές και ερασιτεχνικές δραστηριότητες. Στην Εικόνα 2.8 φαίνεται πως η φθορά οφείλεται για το μεγαλύτερο ποσοστό MPs που απελευθερώνονται και η επαγγελματική αφαίρεση υπερισχύει σε ποσοστό από την ερασιτεχνική. Η πορεία των προϊόντων φθοράς των βαφών και των επιστρώσεων καταλήγει μερικώς στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Οι βαφές σε εσωτερικούς χώρους φθάνουν στο αποχετευτικό δίκτυο με τον καθαρισμό των πινέλων και των άλλων εργαλείων που χρησιμοποιούνται για την εφαρμογή τους. Αντίθετα, οι βαφές σε εξωτερικούς χώρους οδεύουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων μέσω των κατακρημνισμάτων που συσσωρεύουν τα μικρά πλαστικά σωματίδια (προϊόντα της

φθοράς) στα όμβρια ύδατα. Συγκριτικά, τα μικροπλαστικά από τις εσωτερικές χρήσεις είναι σαφώς λιγότερα, το 9.5% περίπου των μικροπλαστικών από τις εξωτερικές χρήσεις.

2.3.8. Πρόσληψη και αποβολή μικροπλαστικών από τον άνθρωπο

Ο γενικός πληθυσμός μπορεί να εκτεθεί σε μικροπλαστικά από διάφορες πηγές, μέσω της κατάποσης, της εισπνοής και της δερματικής επαφής (Prata et al., 2019a). Τα μικροπλαστικά βρίσκονται σε ποικίλα προϊόντα, τροφές και στην ατμόσφαιρα, επιδεικνύοντας ότι η άμεση επαφή του ανθρώπου με πλαστικά σωματίδια είναι αναπόφευκτη. Μέσω της κατάποσης και της αναπνοής τα μικροπλαστικά μπορούν να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό. Εάν αυτά καταλήξουν στο γαστρεντερικό σύστημα είναι πιθανό να αποβληθούν μέσω των κοπράνων. Εκτιμάται ότι μια μεγάλη ποσότητα από τα μικροπλαστικά, που εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό, αποβάλλονται και καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

Τα μικροπλαστικά που βρίσκονται στα προϊόντα ως συστατικά (οδοντόκρεμες, φαρμακευτικά προϊόντα, σακουλάκια τσαγιού), στις τροφές που μολύνονται μέσω του περιβάλλοντος (όστρακα, ψάρια κ.ά.) και στις τροφές που μολύνονται μέσω της βιομηχανικής παραγωγής (μπύρα), μπορούν να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της κατάποσης. Επίσης, μέσω του αναπνευστικού συστήματος εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό σκόνη του εσωτερικού χώρου που περιέχει π.χ. ίνες από συνθετικά υφάσματα, θραύσματα από βαφές και σκόνη, που δημιουργείται από τον καθαρισμό και τη συντήρηση πλαστικών ειδών και βαμμένων επιφανειών (Lassen et al, 2015). Επίσης, η ατμόσφαιρα των πόλεων περιέχει μεγάλες ποσότητες μικροπλαστικών, που προέρχονται από τη φθορά των ελαστικών και των φρένων των αυτοκινήτων, των χλοοταπήτων, των εξωτερικών βαφών και επικαλύψεων και άλλων πηγών.

Πίνακας 2.15: Συγκέντρωση μικροπλαστικών ανά προϊόντα και τρόφιμα (Cox et al., 2019).

ΠΡΟΪΟΝ/ΤΡΟΦΙΜΟ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ
Θαλασσινά	1.48 MPs/g
Ζάχαρη	0.44 MPs/g
Μέλι	0.10 MPs/g
Μαγειρικό αλάτι	0.11 MPs/g
Αλκοολούχα ποτά	32.27 MPs/L
Εμφιαλωμένο νερό	94.37 MPs/L
Νερό βρύσης	4.23 MPs/L
Ατμόσφαιρα	9.80 MPs/m^3

Η κατάποση θεωρείται η κύρια οδός εισόδου των μικροπλαστικών στον ανθρώπινο οργανισμό (Galloway, 2015). Βάσει της κατανάλωσης τροφών, η εκτιμώμενη πρόσληψη μικροπλαστικών είναι 39,000 – 52,000 MPs / άτομο / έτος (Cox et al., 2019). Τα μικροπλαστικά είναι παρόντα σε ποικίλα προϊόντα που προσλαμβάνονται από τον άνθρωπο, όπως θαλασσινά, ζάχαρη, μέλι, αλάτι, αλκοολούχα ποτά, εμφιαλωμένο νερό και νερό βρύσης. Λόγω των διαφορετικών συγκεντρώσεων μικροπλαστικών στα προϊόντα (Πίνακας 2.15), εκτιμάται σύμφωνα με τους Cox et al. (2019) ότι κατά μέσο όρο προσλαμβάνονται 5 MPs την ημέρα από το μαγειρικό αλάτι, 1 MP από αλκοολούχα ποτά, 14 MPs από νερό βρύσης και 246 MPs από το εμφιαλωμένο νερό την ημέρα.

Τρόφιμα, όπως όστρακα (Li et al., 2016a), ψάρια (Neves et al., 2015), μαγειρικό αλάτι (Karami et al., 2017a), ζάχαρη (Liebezeit and Liebezeit, 2013) και εμφιαλωμένο νερό (Oßmann et al., 2018) περιέχουν πληθώρα μικροπλαστικών. Τα μικροπλαστικά μολύνουν αυτά τα προϊόντα κατά την παραγωγή τους ή λόγω των φυσικών πρώτων υλών που τα συνθέτουν. Οι θαλάσσιοι οργανισμοί τρέφονται με μικροπλαστικά, καθώς το θαλάσσιο περιβάλλον είναι αποδέκτης της πλαστικής ρύπανσης. Έτσι και το θαλασσινό αλάτι είναι λογικό να φέρει μικροπλαστικά. Τα αλκοολούχα ποτά είναι πιθανό να μολύνονται κατά τη βιομηχανική παραγωγή. Τέλος,

άλλα προϊόντα, όπως οι τσίχλες, τα φακελάκια τσαγιού, οι οδοντόκρεμες και τα φαρμακευτικά προϊόντα έχουν ως συστατικά τους σύνθετα πολυμερή σωματίδια.

Η παρουσία μικροπλαστικών σε θαλάσσια είδη (ψάρια, όστρακα, οστρακόδερμα) είναι γνωστή (Smith et al., 2018). Τα μεγάλα ψάρια και μερικά ασπόνδυλα που καταναλώνονται, παρόλο που εμπεριέχουν μικροπλαστικά, συνήθως αποφεύγεται η μεταφορά τους στον ανθρώπινο οργανισμό, αφού καθαρίζονται και αφαιρείται η κοιλιά τους πριν την κατανάλωση και κατά συνέπεια το μεγαλύτερο μέρος μικροπλαστικών που περιέχουν (Lusher et al., 2017). Είναι προφανές λοιπόν, ότι οι άνθρωποι εκτίθενται σε μικροπλαστικά και νανοπλαστικά μέσω της κατανάλωσης θαλάσσιων τροφών, όπως οστρακοειδή, γαρίδες, μικρά είδη ψαριών, όπως η μικρή ρέγγα (παπαλίνα) και άλλα είδη, όπως αχινοί, χιτωνοφόρα και αγγούρια της θάλασσας (ολοθούρια), που καταναλώνονται ολόκληρα συμπεριλαμβανομένου του γαστρεντερικού συστήματος (UNEP, 2016; Yang et al., 2015). Η κατανάλωση ασπόνδυλων, όπως μύδια ή στρείδια, φαίνεται η πιο πιθανή οδός έκθεσης του ανθρώπου σε μικροπλαστικά. Σύμφωνα με τους Leslie et al. (2013) και για τις ακτές της Δανίας, τα μικροπλαστικά που βρέθηκαν ήταν 105 και 87 σωματίδια ανά γραμμάριο μυδιών και στρειδιών, αντίστοιχα. Η έκθεση των Ευρωπαίων σε μικροπλαστικά μέσω της κατανάλωσης οστράκων εκτιμάται σε 11,000 μικροπλαστικά ανά άτομο ετησίως (Van Cauwenberghe and Janssen, 2014). Γενικά, η πρόσληψη μικροπλαστικών από θαλασσινά κυμαίνεται από 1 MPs την ημέρα (Vandermeersch et al., 2015) έως 30 MPs την ημέρα (Van Cauwenberghe and Janssen, 2014), ανάλογα με τις διατροφικές συνήθειες του εκάστοτε ατόμου.

Επιπλέον, η κατανάλωση μαγειρικού άλατος υπολογίζεται σε 37 έως 100 μικροπλαστικά ανά άτομο ετησίως στην Ευρώπη (Karami et al., 2017a) και στην Κίνα (Yang et al., 2015), αντίστοιχα. Το θαλασσινό αλάτι περιέχει 0 - 680 MPs/kg σύμφωνα με τους Yang et al. (2015). Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) έθεσε ως μέγιστη ποσότητα άλατος που καταναλώνει ένας ενήλικας τα 5 g / d που ισοδυναμεί με 510 μικροπλαστικά ετησίως. Οι Iñiguez et al. (2017) συμπέραναν, μέσω της μελέτης τους για το ισπανικό αλάτι, ότι σε αυτό εντοπίζεται μεγαλύτερο ποσοστό PET (83.3%) σε σύγκριση με τα άλλα ευρισκόμενα πολυμερή. Σύμφωνα με τους Kosuth et al. (2018) η συγκέντρωση των μικροπλαστικών που

βρέθηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα ήταν 46.7 - 806 μικροπλαστικά/kg με ποσοστό 99.3% συνθετικών ινών.

Το πόσιμο νερό προέρχεται από ποικίλες πηγές που εκτίθενται στη ρύπανση από μικροπλαστικά. Σημαντική πηγή μικροπλαστικών για τον άνθρωπο είναι το εμφιαλωμένο νερό τόσο σε πλαστικό μπουκάλι όσο και σε γυάλινο (Wiesheu et al., 2016; Mason et al., 2018; Oßmann et al., 2018; Schymanski et al., 2018). Γεγονός που αποδεικνύεται, αφού η μέση ετήσια πρόσληψη μικροπλαστικών από εμφιαλωμένο νερό είναι 90,000 MPs έναντι των 4,000 από νερό βρύσης (Cox et al., 2019). Στο νερό βρύσης βρίσκονται 9.24 MPs/L, σύμφωνα με τη μελέτη των Kosuth et al. (2018), ενώ στο εμφιαλωμένο νερό 4,889 MPs/L και 2,600 έως 6,300 MPs/L, σύμφωνα με τους Oßmann et al. (2018) και τους van Raamsdonk et al. (2020), αντίστοιχα. Η πρόσληψη μικροπλαστικών από νερό βρύσης είναι μεν μικρότερη σε σύγκριση με το εμφιαλωμένο νερό, αλλά δεν είναι ευτελής. Ύστερα από επεξεργασία του νερού για ύδρευση, βρέθηκαν 628 MPs/L, σύμφωνα με τους Pivokonski et al. (2018). Επίσης, η ανάλυση νερού από βρύση έδειξε ότι το νερό εμπεριέχει μικροπλαστικά στο 83% των δειγμάτων στην Ευρώπη και στο 94% των δειγμάτων στις ΗΠΑ (The Lancet Planetary Health, 2017). Η φθίνουσα σειρά σε παγκόσμια ανιχνευμένα πολυμερή σε δείγματα νερού είναι PE=PP>PS>PVC>PET (Koelmans et al., 2019).

Οι μπύρες είναι το αλκοολούχο ποτό, που περιέχει τα περισσότερα μικροπλαστικά. Η πιθανή προέλευση των μικρών πλαστικών μορίων, που βρίσκονται στις μπύρες, είναι αερομεταφερόμενα σωματίδια, υλικά που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία παραγωγής μπύρας, ανεπιθύμητοι ρύποι στις επιφάνειες των φιαλών και μόλυνση των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μπύρας (Liebezeit and Liebezeit, 2014; Alexander et al., 2016). Η μόλυνση των μπυρών οφείλεται σε ένα βαθμό στη χρήση πόσιμου νερού για την παραγωγή τους, καθώς μικροπλαστικά διαπερνούν τα φίλτρα και δεν συγκρατούνται στις μονάδες διήθησης κατά την παραγωγή της μπύρας κι έτσι βρίσκονται στο τελικό προϊόν. Οι Leibezeit και Leibezeit (2014) εξέτασαν 24 δείγματα από γερμανικές μπύρες και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι σε αυτές υπάρχουν συνθετικές ίνες (3 - 57%), θραύσματα (14 - 87%) και κόκκοι (5 - 71%). Σε όλα τα δείγματα υπήρχαν μικροπλαστικά, με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0.002 έως 0.079 συνθετικές ίνες/mL, από 0.012 έως 0.109 θραύσματα/mL και από 0.002 έως 0.066 κόκκους/mL, με υψηλή διακύμανση μεταξύ των δειγμάτων και των

διαφορετικών ημερομηνιών παραγωγής. Σύμφωνα με την έρευνα των Kosuth et al. (2018), στο 98.4% των δειγμάτων που εξετάστηκαν βρέθηκαν συνθετικές ίνες με εύρος μηκών 0.1 - 5.0 mm και μέσο όρο 0.98 mm. Τα μικροπλαστικά που εντοπίστηκαν ήταν κατά 99.3% συνθετικές ίνες με μέση συγκέντρωση τα 212 MPs/kg (εύρος 0 - 14.3 MPs/kg) (Kosuth et al., 2018).

Παρόλο που το μέλι θεωρείται ένα φυσικό και υγιεινό προϊόν, περιέχει ποικίλα πολυμερή και ξένα υλικά (Liebezeit and Liebezeit, 2013; Canale et al., 2014; Mühlschlegel et al., 2017). Οι Liebezeit και Liebezeit (2013,2015) έκαναν δύο έρευνες για πληθώρα δειγμάτων μελιών διαφορετικής προέλευσης και παρατήρησαν ότι τα πλαστικά σωματίδια που υπήρχαν σε αυτά κυμαίνονταν από 10 έως 336 συνθετικές ίνες και από 2 έως 82 θραύσματα ανά κιλό μελιού. Οι ίδιοι πρότειναν ότι τα πλαστικά σωματίδια πιθανόν να είναι αποτέλεσμα πρακτικών της μελισσοκομίας, διαδικασιών επεξεργασίας του μελιού ή σχετίζονται με την περιβαλλοντική ρύπανση από τα μικροπλαστικά, που καταλήγουν στο μέλι μέσω των μολυσμένων ανθών με τα οποία έρχονται σε επαφή οι μέλισσες στην αναζήτησή τους για νέκταρ και γύρη (Liebezeit and Liebezeit 2015). Οι Canale et al. (2014) μελέτησαν δείγματα μελιών ιταλικής προέλευσης και κατέληξαν σε μεγαλύτερο αριθμό σωματιδίων άνθρακα. Οι Mühlschlegel et al. (2017) με μελέτη που έκαναν σε ελβετικά μέλια διαφορετικής προέλευσης βρήκαν μαύρα (1,760/kg – 8,680/kg), λευκά διαφανή (60/kg - 172/kg) και χρωματιστά (8/kg - 64/kg) σωματίδια και λευκές διαφανείς (132/kg - 728/kg) και χρωματιστές (32/kg - 108/kg) συνθετικές ίνες. Η πλειοψηφία των ανιχνευόμενων σωματιδίων ήταν τα μαύρα που αποδόθηκαν σε κάρβουνο και αιθάλη από τη χρήση καπνιστών, μια διαδεδομένη πρακτική της μελισσοκομίας (Mühlschlegel et al., 2017).

Πιθανολογείται ότι η προέλευση των μικρών πλαστικών μορίων στο μέλι είναι περιβαλλοντική, δηλαδή σωματίδια που έχουν μεταφερθεί από τις μέλισσες στην κυψέλη ή έχουν εισαχθεί κατά την επεξεργασία μελιού ή και συνδυασμός των δύο (Alexander et al., 2016). Τα μικροπλαστικά μπορεί να έχουν μεταφερθεί στα άνθη μέσω υγρής ή ξηρής εναπόθεσης (Verschoor et al., 2014). Συσκευές και εργαλεία που χρησιμοποιούνται στη μελισσοκομία είναι και αυτά πιθανές πηγές των μικρών πλαστικών μορίων. Οι Liebezeit και Liebezeit (2013) εντόπισαν, επίσης, μικροπλαστικά σε δείγματα ζάχαρης που διατίθενται

προς πώληση. Σε δείγματα ζάχαρης του εμπορίου εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις 217 συνθετικές ίνες/kg και 32 θραύσματα/kg (Liebezeit and Liebezeit, 2013).

Προϊόντα, που χρησιμοποιούνται ευρέως και περιέχουν μικροπλαστικά στη σύνθεσή τους, συμβάλλουν στην πρόσληψη μικρών πλαστικών μορίων από τον ανθρώπινο οργανισμό. Τέτοια προϊόντα είναι η οδοντόκρεμα, τα φαρμακευτικά προϊόντα, τα φακελάκια που περιέχουν τσάι και οι τσίχλες. Τα μικροπλαστικά στην οδοντόκρεμα κατά τη χρήση της και μέσω της κατάποσης, εισέρχονται στην στοματική κοιλότητα και συχνά καταλήγουν στο πεπτικό σύστημα του ανθρώπου. Ωστόσο, λόγω του μεγέθους τους, δεν θεωρείται πως απορροφώνται από τους ιστούς του γαστρεντερικού συστήματος. Έτσι, πιθανολογείται ότι σωματίδια αποβάλλονται μέσω των κοπράνων από τον ανθρώπινο οργανισμό (Lassen et al., 2015). Μικροπλαστικά υπάρχουν και σε πληθώρα φαρμακευτικών προϊόντων που λαμβάνονται (The Lancet Planetary Health, 2017). Τα μικροπλαστικά χρησιμοποιούνται ως φορείς φαρμακευτικών ουσιών. Τα φακελάκια τσαγιού αποτελούνται από συνθετικές ίνες από νάιλον ή τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET). Σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης (International Organization for Standardization, 1980), για ένα φακελάκι τσαγιού που βυθίζεται σε 10mL νερού θερμοκρασίας 95°C για 5 λεπτά, απελευθερώνονται 2.3 εκατομμύρια MPs. Επιπλέον, οι τσίχλες έχουν στην σύνθεσή τους μικροπλαστικά (Verschoor et al., 2014). Οι τσίχλες εμπεριέχουν SBR και για κατανάλωση 3 g/d τσίχλας προσλαμβάνονται 72 mg SBR/d (Leber, 2001).

Είναι δεδομένη η μεταφορά των μικροπλαστικών μέσω των διαφόρων οργανισμών στην τροφική αλυσίδα. Δεν υπάρχουν μελέτες που καταδεικνύουν την ύπαρξη μικροπλαστικών σε βοδινό κρέας, πουλερικά, γαλακτοκομικά, δημητριακά και λαχανικά (Cox et al., 2019). Ωστόσο, έχει εκτιμηθεί ότι οι άνθρωποι προσλαμβάνουν 80 g την ημέρα μικροπλαστικά από φρούτα και λαχανικά (τροφές φυτικής προέλευσης), που προέρχονται κυρίως από τη χρήση λυματολάσπης για τη λίπανση της καλλιέργειας (Enyoh et al., 2019). Ωστόσο, οι Catarino et al. (2018) υποστηρίζουν ότι η καθίζηση σκόνης, που εμπεριέχει πλαστικά σωματίδια, στα πιάτα κατά τη διάρκεια του γεύματος μπορεί να είναι ακόμα πιο σημαντική από τα μικροπλαστικά που υπάρχουν ήδη στα τρόφιμα. Είναι χαρακτηριστικό, ότι 13,731 έως 68,415 επιπλέον μικροπλαστικά καταναλώνονται ετησίως ανά άτομο από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας που επικάθονται στο βραδινό γεύμα (Catarino et al., 2018). Οι Rist et al. (2018)

επισημαίνουν επίσης τη δυσανάλογη ανησυχία σχετικά με την περιβαλλοντική ρύπανση των θαλασσινών σε σύγκριση με την πιθανή ρύπανση από συσκευασίες και πλαστικά δοχεία.

Τα μικροπλαστικά απελευθερώνονται στον αέρα από πολλές πηγές, όπως συνθετικά υφάσματα, φθορά υλικών (π.χ. ελαστικά αυτοκινήτου, βαφές κτιρίων) και επαναιώρηση μικροπλαστικών από επιφάνειες (Hann et al., 2018). Μικροπλαστικά υπάρχουν στην ατμόσφαιρα σε κλειστούς και ανοιχτούς χώρους (Dris et al., 2017; Catarino et al., 2018; Chen et al., 2020). Μια από τις πρώτες μελέτες που αφορούν στη συγκέντρωση των μικροπλαστικών στην ατμόσφαιρα έγινε από τους Dris et al. (2017), οι οποίοι εκτίμησαν συγκεντρώσεις μικροπλαστικών σε εξωτερικούς χώρους 0.3 - 1.5 συνθετικές ίνες/m^3 και σε εσωτερικούς χώρους 0.4 - 56.5 συνθετικές ίνες/m^3. Οι συνθετικές ίνες αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό μικροπλαστικών που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα (Wright and Kelly, 2017; Chen et al., 2020). Η εισπνοή μικροπλαστικών ανά άτομο εκτιμάται σε 26 έως 130 αερομεταφερόμενα μικροπλαστικά την ημέρα (Prata, 2018a). Τα στοιχεία από την έρευνα των Viannello et al. (2019) δείχνουν ότι ένα άτομο με ελαφριά δραστηριότητα εισπνέει 272 μικροπλαστικά την ημέρα. Σύμφωνα με τους Cox et al. (2019), εισπνέονται 0 έως 15×10^4 μικροπλαστικά/άτομο/έτος. Η εισπνοή μικροπλαστικών εξαρτάται από παράγοντες, όπως η καθαριότητα, τα υλικά των επίπλων και η εποχή (Prata et al., 2019a). Οι συγκεντρώσεις «πλαστικής» σκόνης στην ατμόσφαιρα είναι υψηλότερες σε αστικές περιοχές σε σχέση με τις αγροτικές περιοχές. Τα εισπνεόμενα μικροπλαστικά εάν δεν εξέλθουν μέσω φτερνίσματος ή βήχα από το στόμα και τη ρινική κοιλότητα, είτε εισέρχονται στους πνεύμονες όπου και παγιδεύονται, είτε φθάνουν στο πεπτικό σύστημα με την εκκαθάριση του βλεννογόνου. Εντούτοις σύμφωνα με μελέτη των Wright and Kelly (2017), τα περισσότερα εισπνεόμενα μικροπλαστικά καταλήγουν στο πεπτικό σύστημα. Έτσι, συνολικά ένα άτομο καταναλώνει μέσω κατάποσης και εισπνοής μεταξύ 74,000 και 121,000 MPs ετησίως (Cox et al., 2019).

Η έρευνα των Liebmann et al. (2020) είναι η πρώτη που αποδεικνύει τη διαδεδομένη ύπαρξη μικροπλαστικών στην τροφική αλυσίδα. Για αυτή την έρευνα ελέγχθηκαν δείγματα κοπράνων από 8 συμμετέχοντες από την Ευρώπη, την Ιαπωνία και τη Ρωσία. Όλα τα δείγματα που ελέγχθηκαν περιείχαν μικροπλαστικά και συγκεκριμένα 10 διαφορετικούς τύπους πολυμερών. Εκ των πολυμερών, η πλειοψηφία ήταν 62.8% πολυπροπυλένιο (PP) και 17.0% τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET). Ανάμεσα στα μελετώμενα μικροπλαστικά, βρέθηκαν

λιγότερες ποσότητες πολυστυρενίου (PS), πολυαιθυλενίου (PE), πολυοξυμεθυλενίου (POM), πολυανθρακικού (PC), πολυαμιδίου (PA), πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) και πολυουρεθάνης (PUR). Το πολυπροπυλένιο (PP) και το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) εντοπίστηκαν στο 100% των δειγμάτων, ενώ οι άλλοι τύποι πολυμερών στο 95% των δειγμάτων. Το μέγεθος των πλαστικών σωματιδίων που συλλέχθηκαν από τα δείγματα κοπράνων ήταν 50 έως 500 mm. Γενικά, τα μικροπλαστικά με μέγεθος μεγαλύτερο των 150 μm μετά την είσοδό τους στον ανθρώπινο οργανισμό συνήθως αποβάλλονται μέσω των κοπράνων (Lusher et al., 2017). Είκοσι μικροπλαστικά, κυρίως PE και PP, αποβάλλονται για κάθε 10g κοπράνων (Harvey and Watts, 2020; Schwabl et al., 2019). Για μέση παραγωγή 128g κοπράνων ανά άτομο ημερησίως (Rose et al., 2015), υπολογίζεται αποβολή μέσω των κοπράνων περίπου 90,000 μικροπλαστικών ανά άτομο ετησίως. Το απεκκριτικό σύστημα του ανθρώπου απομακρύνει έως και 90% των μικρο/νανοπλαστικών που προσλαμβάνονται (Smith et al., 2018). Οι μέσες αποβαλλόμενες ποσότητες ανά άτομο ημερησίως που καταλήγουν στα οικιακά λύματα και στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 2.16).

Πίνακας 2.16: Λύματα ανά άτομο ημερησίως.

BOD	60 g/κατ/d
TSS	70 g/κατ/d
ΟΛΙΚΟ Ν	10 g/κατ/d
ΟΛΙΚΟ Ρ	2 g/κατ/d
ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ	256 MPs /κατ/d
ΛΥΜΑΤΑ ΑΝΑ ΑΤΟΜΟ	200 L/κατ/d

2.3.9. Άλλες δευτερεύουσες πηγές

- *Υποδήματα* – Οι σόλες από τα υποδήματα είναι φτιαγμένες κατά κύριο λόγο από πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), πολυουρεθάνη (PUR) ή συνθετικό καουτσούκ. Κατά τη φθορά των σόλων από τα παπούτσια, δημιουργούνται μικροπλαστικά σωματίδια. Οι

ολικές εκπομπές στα αποχετευτικά δίκτυα και στα όμβρια ύδατα εκτιμώνται σε 30 έως 430 t/year (Lassen et al, 2015).

- *Μαγειρικά σκεύη, σφουγγάρια και πετσέτες* – Η φθορά και η θραύση σε σκεύη, σφουγγάρια και πλαστικές πετσέτες, που χρησιμοποιούνται στην κουζίνα και στο μπάνιο, μπορεί να αποτελέσουν πηγή μικροπλαστικών που απελευθερώνονται κατευθείαν στο αποχετευτικό δίκτυο. Τα σφουγγάρια και οι συνθετικές πετσέτες θεωρούνται κύριες πηγές, ενώ η φθορά των μαγειρικών σκευών είναι λιγότερο σημαντική. Βάσει των διαθέσιμων πληροφοριών, η συνολική ετήσια απελευθέρωση στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων υπολογίζεται σε 40 - 380 t/year (Lassen et al., 2015).
- *Στραγγίδια από ΧΥΤΑ* – Τα πλαστικά προϊόντα, τα οποία απορρίπτονται σε χώρους απόθεσης ή ταφής απορριμμάτων, θεωρούνται και αυτά πιθανή πηγή μικροπλαστικών για τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Τα απορρίμματα, υπό έντονες περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως φυσική καταπόνηση, χαμηλό pH, υψηλή αλατότητα, θερμοκρασιακή διακύμανση και βιοαποικοδόμηση, σπάζουν σε μικρά κομμάτια σχηματίζοντας μικροπλαστικά. Τα μικροπλαστικά δύνανται να απελευθερωθούν στον περιβάλλοντα χώρο από αερογενή σκόνη ή να αποβληθούν στα λύματα μέσω της έκπλυσης από το χώρο υγειονομικής ταφής. Τα μικροπλαστικά, στη συνέχεια, μέσω του αποχετευτικού συστήματος, καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Pramila and Ramesh, 2011; He et al., 2019).

2.3.10. Είσοδος μικροπλαστικών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων δέχονται λύματα αστικής και βιομηχανικής προέλευσης, που περιέχουν μικροπλαστικά. Σε πολλές περιπτώσεις δέχονται και την απορροή των όμβριων υδάτων, τα οποία συνοδεύονται από «πλαστική» σκόνη, προϊόντα φθοράς ελαστικών και άλλα δευτερογενή μικροπλαστικά που δημιουργούνται από τον κατακερματισμό φθαρμένων πλαστικών απορριμμάτων στους δρόμους (Galafassi et al., 2019). Οι κύριες πηγές μικροπλαστικών για τα οικιακά λύματα είναι τα προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής, οι συνθετικές ίνες που απελευθερώνονται από τα υφάσματα στο πλυντήριο, η χρυσόσκονη (glitter) (Napper et al., 2015), τα υγρά καθαρισμού φακών επαφής (Gregory, 1996), μικρά κουμπιά, κοσμήματα και μικροαντικείμενα, που καταλήγουν στο

αποχετευτικό δίκτυο εκούσια ή ακούσια. Οι εγκαταστάσεις λαμβάνουν εκτός από τα οικιακά λύματα, σφαιρίδια προπαραγωγής από τη βιομηχανία παραγωγής πλαστικών, τα οποία διαρρέουν κατά τη μεταφορά ή την παραγωγή τους, μικροπλαστικά που χρησιμοποιούνται στην αμμοβολή, συνθετικές ίνες από τις κλωστοϋφαντουργικές βιομηχανίες, προϊόντα φθοράς ελαστικών και σκόνη από επεξεργασία πλαστικών αντικειμένων. Στον Πίνακα 2.17 παρουσιάζεται η σύνοψη των πηγών των πρωτογενών και δευτερογενών μικροπλαστικών, που καταλήγουν στις ΕΕΛ. Οι πηγές, που οφείλονται για τα μεγαλύτερα φορτία μικροπλαστικών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, είναι οι συνθετικές ίνες, και τα θραύσματα, όπως αναπαρίστανται στην Εικόνα 2.9.

Πίνακας 2.17: Σύνοψη πηγών πρωτογενών και δευτερογενών μικροπλαστικών που δέχονται οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Duis and Coors, 2016).

ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ	ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ
Προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής και καλλυντικά	Κατακερματισμός πλαστικών απορριμμάτων και φθορά πλαστικών αντικειμένων
Ιατρικές εφαρμογές (π.χ. οδοντιατρικό βερνίκι δοντιών)	Απελευθέρωση ινών από συνθετικά υφάσματα κυρίως από το πλυντήριο ή τις κλωστοϋφαντουργικές βιομηχανίες
Εφαρμογές αμμοβολής	Φθορά και κατακερματισμός ελαστικών αυτοκινήτων
Σφαιρίδια προπαραγωγής για παραγωγή πλαστικών προϊόντων	Φθορά ή διαρροή βαφών και επιστρώσεων με βάση συνθετικά πολυμερή και χρήση στην οδική σήμανση και στα κτίρια

Εικόνα 2.9: Σχηματισμοί μικροπλαστικών στα λύματα που δέχονται οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Sutton et al., 2016).

Μεγάλες συγκεντρώσεις μικροπλαστικών εισέρχονται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων καθημερινά (Dris et al., 2019). Η συγκέντρωση των MPs διαφοροποιείται στα υγρά απόβλητα που εισέρχονται στις διάφορες ΕΕΛ. Επί παραδείγματι, στον Πίνακα 2.18 ποσοτικοποιούνται τα MPs ανάλογα με το μέγεθος και τη μορφή τους σε ορισμένες ΕΕΛ της Σουηδίας για τρία διαφορετικά δείγματα.

Πίνακας 2.18: Συγκέντρωση μικροπλαστικών στα υγρά απόβλητα που εισέρχονται στις Σουηδικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και κατηγοριοποίηση κατά μέγεθος και μορφή σωματιδίου (μέσος όρος για τρία δείγματα) (Magnusson and Wahlberg, 2014).

	ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΙΝΕΣ (αριθμός/m^3)	ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΘΡΑΥΣΜΑΤΑ (αριθμός/m^3)	ΠΛΑΣΤΙΚΕΣ ΝΙΦΑΔΕΣ (αριθμός/m^3)	ΣΥΝΟΛΟ MPs (αριθμός/m^3)	ΜΗ ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΙΝΕΣ (αριθμός/m^3)
≥300 μm					
1ºδείγμα: 750,000 PE	14,250	1,500	800	9,400	76,800
2ºδείγμα: 740,000 PE	5,000	1,150	850	7,000	84,600
3ºδείγμα: 12,000 PE	8,300	1,350	600	10,250	56,200
≥20 μm					
1ºδείγμα: 750,000 PE	17,000	13,700	22,100	58,800	284,000
2ºδείγμα: 740,000 PE	8,900	6,850	6,800	22,500	132,800
3ºδείγμα: 12,000 PE	7,200	7,200	6,250	27,700	146,600

Πολλές μελέτες υπογραμμίζουν ότι οι ΕΕΛ είναι επαρκώς αποτελεσματικές στην συγκράτηση των μικροπλαστικών από τα λύματα (Magni et al., 2019; Lares et al., 2018; Leslie et al., 2017; Murphy et al., 2016; Magnusson and Norén, 2014; Browne et al., 2011) με αποτελεσματικότητα έως και 99% (Simon et al., 2018; Carr et al., 2016). Ωστόσο, μελέτες για τα επεξεργασμένα λύματα αναφέρουν 8.6 σωματίδια/L και 4.9 συνθ. ίνες/L (Talvitie et al., 2015), 1,770 MPs/h (Magnusson and Norén, 2014) και 65 εκατομμύρια MPs/d (Murphy et al., 2016). Αυτό δικαιολογείται, καθώς λαμβάνοντας υπόψη τον όγκο των λυμάτων που δέχεται μια ΕΕΛ, ακόμα και μια διαρροή 1% των μικροπλαστικών μπορεί να επιφέρει απελευθέρωση

μιας σημαντικής ποσότητας μικροπλαστικών στο περιβάλλον. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι μια δευτεροβάθμια ΕΕΛ που εξυπηρετεί 650,000 κατοίκους (Γλασκώβη, Ηνωμένο Βασίλειο) με αποτελεσματικότητα 98.41% και απελευθέρωση 65 εκατομμύρια MPs/d (Murphy et al., 2016). Εγκατάσταση με χαμηλότερη ικανότητα συγκράτησης (84%) και μεγαλύτερο ισοδύναμο πληθυσμό (1,200,000) μπορεί να απελευθερώσει έως 160 εκατομμύρια MPs/d στα επεξεργασμένα λύματα (Magni et al., 2019). Εκτιμάται ότι στην Ευρώπη απελευθερώνονται 520,000 τόνοι MPs/y (Horton et al., 2017), ενώ παγκοσμίως 8 τρισεκατομμύρια μικροπλαστικά ανά ημέρα στους υδάτινους αποδέκτες (Rochman et al., 2015). Στον Πίνακα 2.19 φαίνονται οι ποσότητες των μικροπλαστικών που δέχονται οι ΕΕΛ και οι απορρίψεις τους στα επιφανειακά ύδατα για συγκεκριμένα γεωγραφικά όρια στην Ευρώπη, σύμφωνα με μελέτη των Hann et al. (2018).

Πίνακας 2.19: Εισροή μικροπλαστικών σε ΕΕΛ και απόρριψη σε επιφανειακά ύδατα ανά πηγή για το έτος 2017 σε χώρες της ΕΕ που φαίνεται πως μολύνουν συγκεκριμένες υδάτινες περιοχές (HELCOM—Baltic Sea, Bucharest Convention—Black Sea, Barcelona Convention—Mediterranean Sea, OSPAR—North East Atlantic) (Hann et al., 2018).

ΠΗΓΕΣ	ΟΛΙΚΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ (t/y)	ΣΕ ΕΕΛ % ΤΩΝ ΟΛΙΚΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ	ΑΠΕΛΕΥΘΕ-ΡΩΣΗ ΣΕ ΕΕΛ (t/y)	% ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΥΔΑΤΑ	ΑΠΕΛΕΥΘΕ-ΡΩΣΗ ΣΕ ΕΠΙΦ. ΥΔΑΤΑ ΑΠΟ ΕΕΛ (t/y)
Ελαστικά αυτοκινήτων	503,586	3.98%	20,034	41.66%	8,346
Οδική σήμανση	94,358	2.07%	1,989	41.63%	828
Πλαστικά σφαιρίδια προπαραγωγής	92,259	23.11%	21,324	46.22%	9,857
Συνθετικά υφάσματα (πλυντήριο)	32,546	95.01%	30,919	38.04%	11,763
Βαφές και επιστρώσεις	27,984	4.43%	1,241	43.43%	539
Χλοοτάπητες	24,819	10.61%	2,632	41.45%	1,091
Φρένα αυτοκινήτων	8,833	5.16%	456	-	-
ΣΥΝΟΛΟ	**787,425**	**9.98%**	**78,595**	**41.53%**	**32,637**

Τα επεξεργασμένα λύματα απορρίπτονται σε υδάτινους αποδέκτες και ορισμένα από αυτά απολυμαίνονται περαιτέρω για να διοχετευτούν για την άρδευση κυρίως άνυδρων περιοχών (Hale et al., 2020). Τα επεξεργασμένα λύματα περιέχουν λίγα μικροπλαστικά ανά λίτρο, όμως ο μεγάλος όγκος λυμάτων, που δέχονται καθημερινά, οδηγεί σε χαμηλότερη απόδοση και σημαντική ρύπανση των υδάτινων αποδεκτών (Murphy et al., 2016; Talvitie et al., 2017a).

Έτσι, έχουν αναφερθεί μεγάλες συγκεντρώσεις μικροπλαστικών κατάντη των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων (Browne et al., 2011; Magnusson and Norén, 2014).

3. ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΙΛΥ

Τα μικροπλαστικά βάσει της προέλευσής τους διαχωρίζονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Τα πρωτογενή μικροπλαστικά χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή των πλαστικών και ως πρόσθετα υλικά στα προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής, ενώ τα δευτερογενή προέρχονται από το φυσικό ή φωτοοξειδωτικό κατακερματισμό μεγαλύτερων πλαστικών τεμαχίων (Andrady, 2011). Τα πρωτογενή και τα δευτερογενή μικροπλαστικά βρίσκονται στο θαλάσσιο περιβάλλον και στο γλυκό νερό. Η παρουσία των MPs στο περιβάλλον έχει άγνωστες μακροχρόνιες συνέπειες (Tagg et al., 2015). Τα MPs θεωρούνται πιθανοί τοξικοί περιβαλλοντικοί ρύποι, αφού λειτουργούν ως φορείς για ανθεκτικούς οργανικούς ρύπους (POPs), παθογόνους μικροοργανισμούς και βαρέα μέταλλα και προκαλούν δυσλειτουργίες στους οργανισμούς (Cole et al., 2011). Τα μικροπλαστικά βρίσκονται στο περιβάλλον κι έτσι καταναλώνονται από οργανισμούς χαμηλών τροφικών επιπέδων, προοδευτικά συσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα και καταλήγουν στον ανθρώπινο οργανισμό.

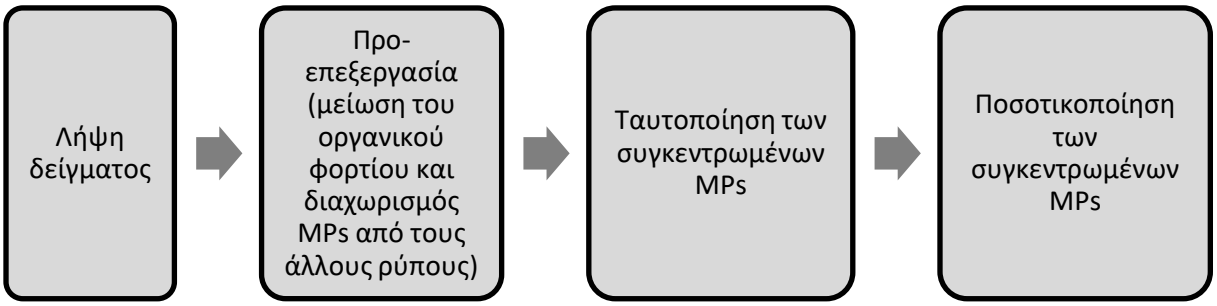
Οι πηγές που ευθύνονται για την απελευθέρωση των μικροπλαστικών στο περιβάλλον δεν είναι πλήρως καθορισμένες. Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων δέχονται μικροπλαστικά που προέρχονται από τα προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής, τα καλλυντικά, την αμμοβολή, την φθορά των ελαστικών και των βαφών, τις διαρροές σφαιριδίων προπαραγωγής που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πλαστικών προϊόντων καθώς και τις συνθετικές ίνες από υφάσματα κατά τη χρήση του πλυντηρίου. Οι συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων θεωρείται πως συγκρατούν το 90% των μικροπλαστικών, που εισέρχονται σε αυτές μέσω των υγρών αποβλήτων. Μελέτες έχουν δείξει, ότι παρά την υψηλή ικανότητα συγκράτησης των μικροπλαστικών από τις ΕΕΛ, ένας σημαντικός αριθμός τέτοιων σωματιδίων εισέρχεται στο περιβάλλον εξαιτίας του όγκου και της μεγάλης ροής των υγρών αποβλήτων (Murphy et al., 2016). Οι συγκεντρώσεις των μικροπλαστικών στα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα των ΕΕΛ εξαρτώνται από τις λειτουργικές συνθήκες, τον πληθυσμό που εξυπηρετούν και την επεξεργασία που εφαρμόζεται (πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια) (Bretas Alvim et al., 2020).

Αυτός είναι ο λόγος που η ποσότητα των MPs/L, που απελευθερώνεται στο περιβάλλον, διαφοροποιείται ανά περιοχή.

Εξαιτίας της διαρκούς αποβολής μικροπλαστικών στο περιβάλλον από τις ΕΕΛ και του ρυπαντικού φορτίου τους, μέθοδοι ποσοτικοποίησης και προσδιορισμού για τα MPs έχουν προταθεί από διάφορους ερευνητές (Bretas Alvim et al., 2020). Παρόλο που έχουν παρουσιαστεί ποικίλες τεχνικές ως βασικές διαδικασίες (Andrady, 2011; Hidalgo-Ruz et al., 2012; Löder et al., 2015), δεν έχει καθιερωθεί συγκεκριμένο πειραματικό πρωτόκολλο για όλους τους τομείς της έρευνας από τη δειγματοληψία έως την ερμηνεία των δεδομένων. Η έλλειψη καθιερωμένων αναλυτικών μεθόδων συνιστά σημαντικό εμπόδιο στη μελέτη της ρύπανσης από τα μικροπλαστικά στο περιβάλλον. Λόγω της πληθώρας των διαθέσιμων μεθοδολογιών, τα αποτελέσματα των μελετών είναι δύσκολο να συγκριθούν δημιουργώντας αβεβαιότητα για τη συμπεριφορά και τις επιπτώσεις των μικροπλαστικών στο περιβάλλον (Löder et al., 2015).

Η ποσοτικοποίηση των πλαστικών σωματιδίων επικεντρώνεται στον προσδιορισμό του αριθμού και του μεγέθους τους, καθώς η συμπεριφορά των μικροπλαστικών είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με αυτές τις παραμέτρους (Andrady, 2011). Ωστόσο, τα δεδομένα για τον αριθμό των σωματιδίων δεν μπορούν επαρκώς να συνδεθούν με τις εκτιμήσεις της μάζας των σωματιδίων. Τα μικρά πλαστικά σωματίδια είναι εξαιρετικά εύθραυστα (Andrady, 2011). Ο συχνός κατακερματισμός των MPs μπορεί να επηρεάσει τον αριθμό των σωματιδίων, με αποτέλεσμα την πιθανή υπερεκτίμηση των συγκεντρώσεών τους. Επιπλέον, ο αριθμός των σωματιδίων δεν μπορεί μόνος του να περιγράψει το εύρος της ρύπανσης από μικροπλαστικά, καθώς το μέγεθος των σωματιδίων δεν είναι σταθερό. Το γεγονός ότι τα σωματίδια σπάνε διαρκώς (Andrady, 2011) και πιθανόν να κατακερματιστούν κατά τη διάρκεια της ανάλυσής τους, συνεπάγεται, ότι ο αριθμός των σωματιδίων δεν μπορεί να ληφθεί ως μια σταθερή ποσότητα. Η μάζα, σε αντίθεση με τον αριθμό, έχει σταθερή τιμή και συνεπώς είναι ανεπηρέαστη από τις φυσικές και χημικές διαδικασίες, στις οποίες εκτίθενται τα μικροπλαστικά κατά την επεξεργασία και την ανάλυση του δείγματος (Simon et al., 2018). Ως επαλήθευση του αριθμού των μικροπλαστικών, ο προσδιορισμός της μάζας τους μπορεί να επιτρέψει την πειραματική ποσοτικοποίηση των MPs και την άμεση σύγκριση της συνεισφοράς από διάφορες πηγές (Rocha-Santos and Duarte, 2015).

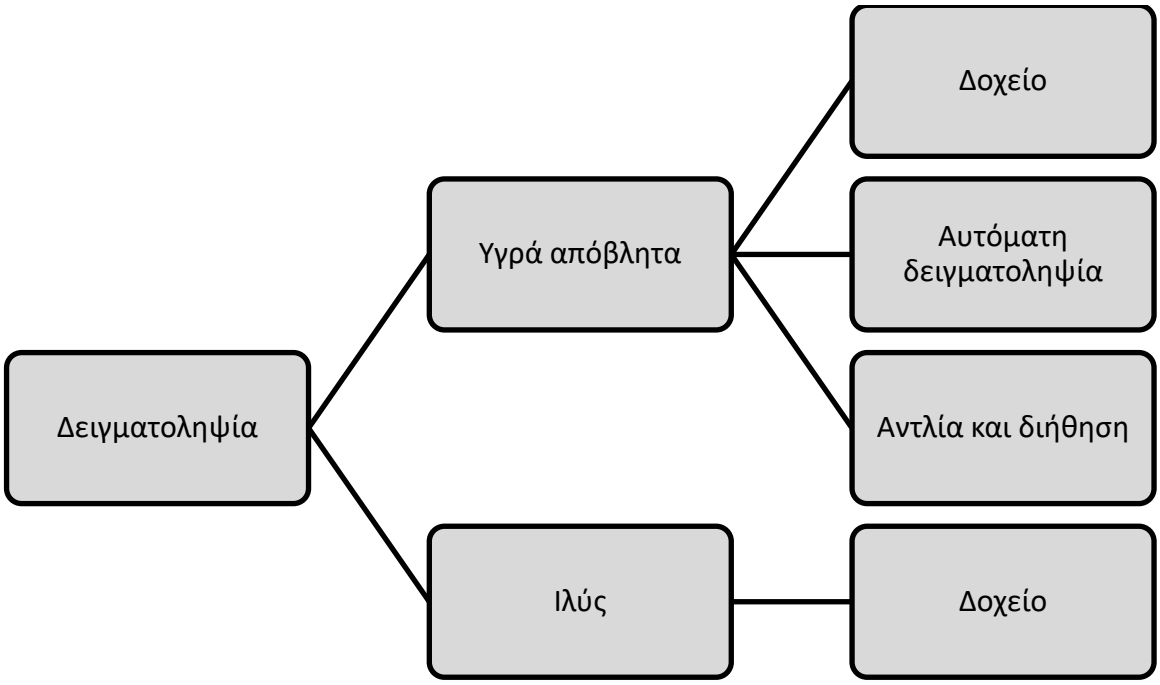
Παρόλο που δεν υπάρχει καθορισμένο πρωτόκολλο ταυτοποίησης και ποσοτικοποίησης των μικροπλαστικών, όλες οι πειραματικές διαδικασίες ακολουθούν βασικά βήματα. Το γενικευμένο πειραματικό πρωτόκολλο, που εφαρμόζεται για την ποσοτικοποίησή τους, περιγράφεται στην Εικόνα 3.1 και αναλύεται στα επόμενα υποκεφάλαια.



Εικόνα 3.1: Πειραματικό πρωτόκολλο για την ποσοτικοποίηση των μικροπλαστικών.

3.1. Λήψη δείγματος και προ-επεξεργασία

Η διαδικασία ποσοτικοποίησης των μικροπλαστικών ξεκινά από τη λήψη του δείγματος. Το δείγμα μπορεί να ληφθεί από τα ανεπεξέργαστα λύματα, έπειτα από κάποια συγκεκριμένη διεργασία ή από την επεξεργασμένη εκροή, ανάλογα με τα ζητούμενα της μελέτης (Yuvedha et al., 2019). Πληθώρα μεθόδων δειγματοληψίας εφαρμόζονται για τη συλλογή μικροπλαστικών στα λύματα και την ιλύ. Οι διαδικασίες δειγματοληψίας στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων μπορούν να γίνουν είτε σε συνδυασμό με το στάδιο της διήθησης (άντληση σε συνδυασμό με διήθηση, επιφανειακή διήθηση και αυτόματη δειγματοληψία), είτε με συλλογή δειγμάτων σε δοχεία και μεταφορά σε εργαστήρια για διαδικασίες διαχωρισμού (Sun et al., 2019; Bretas Alvim et al., 2020). Στην πρώτη περίπτωση, που ο διαχωρισμός γίνεται επί τόπου (στο σημείο δειγματοληψίας), υπάρχει το πλεονέκτημα της υψηλής εκροής στα σημεία συλλογής, η οποία επιτρέπει τον διαχωρισμό μεγαλύτερου όγκου δείγματος (Bretas Alvim et al., 2020). Αν και ο επιτόπιος διαχωρισμός επιτρέπει μεγαλύτερο όγκο δείγματος, θα πρέπει να λαμβάνονται προφυλάξεις σχετικά με την επιμόλυνση αυτών των δειγμάτων, καθώς ο διαχωρισμός γίνεται σε περιβάλλον με υψηλότερη έκθεση σε μόλυνση σε σύγκριση με κλειστό και καλύτερα ελεγχόμενο εργαστήριο (Bretas Alvim et al., 2020). Το σύνολο των μεθόδων δειγματοληψίας που χρησιμοποιούνται συγκεντρώνονται στην Εικόνα 3.2.



Εικόνα 3.2: Σύνολο δειγματοληπτικών μεθόδων.

3.1.1. Συνήθεις πρακτικές για τη δειγματοληψία λυμάτων και ιλύος

Η δειγματοληψία των μικροπλαστικών από τις ΕΕΛ γίνεται μέσω δοχείων (Magnusson and Norén, 2014; Murphy et al., 2016), αυτόματης δειγματοληψίας (Mason et al., 2016), άντλησης με επακόλουθη διήθηση (Mason et al., 2016; Ziajahromi et al., 2017) και επιφανειακής διήθησης (Carr et al., 2016). Η αυτόματη δειγματοληψία και η χρήση δοχείων είναι εύκολες μέθοδοι δειγματοληψίας, οι οποίες, ωστόσο, λαμβάνουν περιορισμένη ποσότητα δείγματος (Sun et al., 2019). Αυτές οι μέθοδοι είναι κατάλληλες για λήψεις δειγμάτων με υψηλό οργανικό φορτίο και αιωρούμενα στερεά, όπως τα εισρέοντα λύματα. Έπειτα από τις εν λόγω μεθόδους δειγματοληψίας ακολουθεί διήθηση, που συμβάλλει στην απομόνωση των στερεών. Η συνδυασμένη άντληση και διήθηση αυξάνει το δειγματοληπτικό όγκο και χρησιμοποιείται κυρίως για τα επεξεργασμένα λύματα (Sun et al., 2019). Η επιφανειακή διήθηση, που χρησιμοποιείται στη μελέτη των Carr et al. (2016), συμβάλλει στην αύξηση του όγκου του δείγματος και γίνεται με συλλογή των σωματιδίων από την επιφάνεια των δεξαμενών με χρήση ξέστρων. Τα βασικά μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι θέτει το δείγμα σε κίνδυνο επιμόλυνσης από αερομεταφερόμενα σωματίδια (συμπεριλαμβανομένων των μικροπλαστικών) και λαμβάνει μόνο τα μικροπλαστικά που επιπλέουν στην επιφάνεια (χαμηλής πυκνότητας) (Sun et al., 2019).

Οι χαμηλές συγκεντρώσεις των μικροπλαστικών στα λύματα αλλά και η χωρική και χρονική μεταβολή τους στις ΕΕΛ, καθιστά δύσκολη τη λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος. Η αύξηση του δειγματοληπτικού όγκου και του αριθμού των δειγματοληψιών ενδέχεται να βελτιώσει τη δειγματοληψία και να συμβάλλει στην εξαγωγή ασφαλών δεδομένων (Mason et al., 2016; Sun et al., 2019). Όσον αφορά στα δείγματα ιλύος, καθώς αυτή περιέχει υψηλό ποσοστό στερεών και οργανικής ύλης, δεν μπορούν να εφαρμοστεί απευθείας διήθηση (Magnusson and Norén, 2014; Sun et al., 2019). Μια κοινή πρακτική για τη λήψη δειγμάτων από την ιλύ είναι η συλλογή σε ένα γυάλινο δοχείο και η ψύξη απουσία φωτός (4°C) (Sun et al., 2019) πριν μεταφερθεί σε εργαστήριο για την επιπλέον επεξεργασία του δείγματος και την εξαγωγή των μικροπλαστικών με μεθόδους, που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 3.2.

3.1.2. Ειδική συσκευή δειγματοληψίας λυμάτων και ιλύος

Λόγω της έλλειψης μίας τυποποιημένης μεθόδου δειγματοληψίας μικροπλαστικών από τα υγρά απόβλητα, σχεδιάστηκε μια συσκευή δειγματοληψίας, ώστε να λαμβάνει δείγμα μικροπλαστικών από αυτά. Σύμφωνα με τους Ziajahromi et al. (2017), η συσκευή δειγματοληψίας αποτελείται από τέσσερα αποσπώμενα κόσκινα από ανοξείδωτο ατσάλι με μεγέθη ανοιγμάτων 500, 190, 100 και 25 mm και διάμετρο 12cm. Τα κόσκινα στηρίζονται σε μια βάση για να είναι σταθερά κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας και στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο, με το κόσκινο που διαθέτει τα μεγαλύτερα ανοίγματα να βρίσκεται στην κορυφή. Τα στοιβαγμένα κόσκινα τοποθετούνται σε μια θήκη από πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), με το δείγμα νερού να ρέει κατά μήκος της συσκευής. Ο σχεδιασμός επιτρέπει τον επί τόπου διαχωρισμό των μικροπλαστικών με μεγάλο εύρος μεγεθών, ταυτόχρονα με τη δειγματοληψία και έχει τη χωρητικότητα να λάβει δείγματα από μεγάλο όγκο υγρών αποβλήτων, ανάλογα με την ποιότητα των λυμάτων. Ένας μετρητής ροής στην κεφαλή της συσκευής μετρά με ακρίβεια τον όγκο των λυμάτων για το δείγμα (Ziajahromi et al., 2017).

Για να ελαχιστοποιηθεί η μόλυνση των δειγμάτων, τα κόσκινα αφαιρούνται αμέσως μετά τη δειγματοληψία και τα σωματίδια που κατακρατούν, αποθηκεύονται σε καθαρά τρυβλία Petri και στη συνέχεια καλύπτονται με αλουμινόχαρτο (Ziajahromi et al., 2017). Τα δείγματα αποστέλλονται για περαιτέρω επεξεργασία, ενώ για να αποφευχθεί η επιμόλυνση, η συσκευή δειγματοληψίας πλένεται με νερό βρύσης μεταξύ των δειγματοληψιών (Ziajahromi et al., 2017).

Η αποτελεσματικότητα της συσκευής δειγματοληψίας που σχεδιάστηκε κυμαίνεται από 92% για το κόσκινο με μέγεθος ανοιγμάτων ίσο με 25 mm, έως 99%, για εκείνο με μέγεθος ανοιγμάτων 500 mm (Ziajahromi et al., 2017). Αυτό αποδεικνύει, ότι η συσκευή δειγματοληψίας είναι κατάλληλη για τη συγκράτηση μεγάλου εύρους μεγεθών μικροπλαστικών. Η αποτελεσματικότητα της συσκευής μπορεί να βελτιωθεί, καθώς η πλειοψηφία των ασυγκράτητων σωματιδίων για το κόσκινο με διάμετρο ανοιγμάτων ίση με 25 mm, εντοπίστηκαν στα τοιχώματα της συσκευής και θα μπορούσαν να απομακρυνθούν με νερό και να καταλήξουν στο κόσκινο έπειτα από τη δειγματοληψία (Ziajahromi et al., 2017).

3.1.3. Προ-επεξεργασία με χρήση κόσκινου

Τα δείγματα, που λαμβάνονται, συνήθως διηθούνται για τη συμπύκνωση των μικροπλαστικών (Sun et al., 2019). Η διαδικασία αρχικού διαχωρισμού πραγματοποιείται συνήθως με μια σειρά κόσκινων διαφορετικών ανοιγμάτων, μέσω των οποίων διέρχεται συνεχής ροή (Sun et al., 2019; Bretas Alvim et al., 2020). Τα μεγέθη των ανοιγμάτων των κόσκινων επιλέγονται ανάλογα με το εύρος μεγέθους των μικροπλαστικών που θα συλλεχθούν, αλλά γενικά κυμαίνονται από 38 μm – 4,750 μm (Hidalgo-Ruz et al., 2012; Wang, W. και Wang, J., 2018). Σε αυτό το εύρος, είναι δυνατόν να διαχωριστούν τα MPs σε διάφορες κατηγορίες μεγεθών χρησιμοποιώντας μια σειρά από κόσκινα διαφορετικών ανοιγμάτων. Στη συνέχεια, το υλικό σε κάθε κόσκινο μπορεί να ξεπλυθεί με απεσταγμένο νερό και μετέπειτα να αποθηκευτεί σε γυάλινα φιαλίδια (Long et al., 2019; Ziajahromi et al., 2017).

Η παρακολούθηση της διαδικασίας είναι σημαντική, καθώς τα λύματα έχουν υψηλές συγκεντρώσεις στερεών και οργανικού φορτίου και τείνουν να φράσσουν γρήγορα τα κόσκινα. Τα υγρά απόβλητα από την τριτοβάθμια επεξεργασία έχουν λιγότερα αιωρούμενα στερεά και κατά συνέπεια, απλοποιείται η διαδικασία του διαχωρισμού, αφού το δείγμα έχει περισσότερα MPs από ότι άλλες ουσίες και αιωρούμενα σωματίδια. Εκτός από το μειονέκτημα της απόφραξης του κόσκινου, η μορφολογία των μικροσωματιδίων επηρεάζει, επίσης, τη διαδικασία διαχωρισμού. Οι μικροΐνες, δεδομένου ότι έχουν αναλογία μεγάλου μήκους προς πάχος, μπορούν να διατηρηθούν οριζόντια στο κόσκινο ή να περάσουν κατά μήκος σε ένα μικρότερο άνοιγμα στο κόσκινο (Michielssen et al., 2016; Ziajahromi et al., 2017). Προκειμένου να επιτευχθούν πιο ομοιογενή αποτελέσματα και λιγότερα σφάλματα

ποσοτικοποίησης και διαχωρισμού, το δείγμα θα πρέπει να αξιολογηθεί και να διαχωριστεί σωστά προκειμένου να παρέχει αναπαραγωγίσιμα και συγκρίσιμα δεδομένα.

3.1.4. Προστασία του δείγματος

Τα συνθετικά πολυμερή είναι πανταχού παρόντα στην καθημερινότητα εξαιτίας της πολύπλευρης φύσης τους (Yuvedha et al., 2019). Ακόμα και οι διαδικασίες δειγματοληψίας, προετοιμασίας και ανάλυσης δειγμάτων που εμπεριέχουν μικροπλαστικά, επηρεάζονται από την παρουσία συνθετικών πολυμερών στο περιβάλλον. Ως εκ τούτου, πλήθος πηγών ρύπανσης, όπως ο εξοπλισμός δειγματοληψίας, τα ρούχα και τα αερομεταφερόμενα σωματίδια μπορεί να θέσουν σε κίνδυνο τις διαδικασίες ανάλυσης και ποσοτικοποίησης των μικροπλαστικών. Εξαιτίας της ικανότητάς τους να αιωρούνται στην ατμόσφαιρα, τα μικροπλαστικά, και ιδίως οι μικροΐνες, δύνανται να επικαθίσουν στα δείγματα και με αυτό τον τρόπο να εμποδίσουν την ανάλυσή τους (Norén, 2007; Norén and Naustvoll, 2010; Hidalgo-Ruz et al., 2012; Nuelle et al., 2014). Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε υπερεκτίμηση των συγκεντρώσεων των μικροπλαστικών στα δείγματα (Galloway, 2015). Επομένως, πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στην πρόληψη της ρύπανσης (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Για το σκοπό αυτό, πρέπει να προστατευτούν κατά το μέγιστο, τα δείγματα αμέσως μετά τη λήψη τους αλλά και κατά τη διάρκεια της ανάλυσής τους.

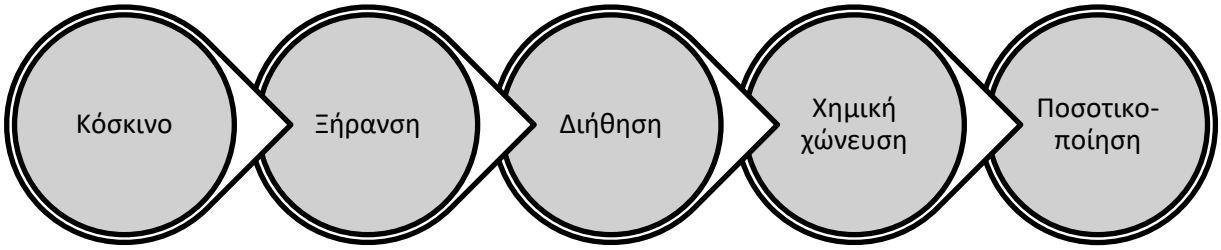
Για την προστασία του δείγματος από τους αερομεταφερόμενους μικροοργανισμούς και ρύπους, μετά τη δειγματοληψία, τα δείγματα που συλλέγονται πρέπει να αποθηκεύονται σε δοχεία χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (LDPE) (Tagg et al., 2015). Για να αποφευχθεί η ανάπτυξη μικροοργανισμών στο δείγμα, προτείνεται η διατήρησή του σε ψύξη μέχρι την περαιτέρω ανάλυσή του (Yuvedha et al., 2019). Στο εργαστήριο και κατά τη διάρκεια της ανάλυσης των δειγμάτων πρέπει να λαμβάνονται αυστηρά μέτρα. Πιθανές πηγές ρύπανσης, όπως πλαστικές εργαστηριακές συσκευές και δοχεία πρέπει να αποφεύγονται και να αντικαθίστανται με άλλα υλικά, όπως γυαλί (Galloway, 2015). Όλα τα γυάλινα δοχεία πρέπει να πλένονται σχολαστικά με νερό βρύσης και με αποσταγμένο νερό, ύστερα από κάθε πείραμα. Το δείγμα πρέπει να καλύπτεται με αλουμινόχαρτο για να μετριασθεί η επικάθιση των αιωρούμενων μικροπλαστικών σε αυτό (Bayo et al., 2020). Επιπλέον, η αύξηση της υγρασίας στο εργαστήριο μπορεί να μειώσει την αερογενή ρύπανση (Tamminga et al., 2017). Η εκτίμηση της συγκέντρωσης των MPs στην ατμόσφαιρα μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη

βοήθεια ενός λευκού χαρτιού που εκτίθεται στην ατμόσφαιρα του εργαστηρίου (Mahon et al., 2017). Οι αναλυτές είναι προτιμότερο να επιλέγουν ρούχα από φυσικά υφάσματα και καθαρές βαμβακερές εργαστηριακές μπλούζες και να χρησιμοποιούν γάντια νιτριλίου κατά την προετοιμασία του δείγματος και την ανάλυσή του (Mahon et al., 2017). Τέλος, οι επιφάνειες εργασίας πρέπει να καθαρίζονται με διάλυμα αλκοόλης (Mahon et al., 2017).

3.2. Μέθοδοι διαχωρισμού μικροπλαστικών από άλλες ουσίες και ρύπους

Μετά τη δειγματοληψία και το κοσκίνισμα μπορούν να εφαρμοστούν και άλλες πρόσθετες τεχνικές διαχωρισμού προκειμένου να διαχωριστούν τα μικροπλαστικά από άλλες ουσίες και σωματίδια του δείγματος. Τα λύματα είναι πλούσια σε οργανικό φορτίο που δυσχεραίνει την ανάλυση και την ποσοτικοποίηση κι έτσι απαιτείται η απομάκρυνσή του. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές διαχωρισμού, μεταξύ αυτών, οι πιο κοινές τεχνικές είναι ο διαχωρισμός βάσει πυκνότητας, η χημική χώνευση, η διήθηση και η έκλουση. Παραδείγματα μεθόδων διαχωρισμού των μικροπλαστικών από τα υπόλοιπα σωματίδια και ουσίες, που εφαρμόζονται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων σε διάφορες χώρες, παρατίθενται στον Πίνακα 3.1. Οι Dyachenko et al. (2017) απορρίπτουν την εφαρμογή μεθόδων που περιλαμβάνουν φυγοκέντρηση και υψηλή θερμοκρασία, καθώς μπορούν να προκαλέσουν ρήξη και παραμόρφωση των μικροπλαστικών.

Τα βήματα που ακολουθούνται συνήθως για την ποσοτικοποίηση των μικροπλαστικών στο εργαστήριο από δείγματα λυμάτων, έπειτα από την αρχική χρήση κόσκινου κατά τη δειγματοληψία, παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.3.



Εικόνα 3.3: Διαδικασίες που προηγούνται της ποσοτικοποίησης των μικροπλαστικών από δείγματα λυμάτων και ιλύος.

Πίνακας 3.1: Τεχνικές διαχωρισμού για τα μικροπλαστικά από δείγματα υγρών αποβλήτων και ιλύος.

ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ	ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΧΝΙΚΗ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ	ΑΝΑΦΟΡΑ
Τουρκία	Υγρά απόβλητα	Κόσκινο και διαχωρισμός βάσει πυκνότητας (NaI)	Gündogdu et al. (2018)
Γερμανία	Υγρά απόβλητα	Κόσκινο και διαχωρισμός βάσει πυκνότητας ($ZnCl_2$)	Mintenig et al. (2017)
Αυστραλία	Υγρά απόβλητα	Κόσκινο και διαχωρισμός βάσει πυκνότητας (NaI)	Ziajahromi et al. (2017)
Ιταλία	Υγρά απόβλητα	Κόσκινο και διαχωρισμός βάσει πυκνότητας (NaCl), 8 μm φίλτρα μεμβράνης νιτρικής κυτταρίνης	Mason et al. (2016)
Σκωτία	Υγρά απόβλητα	Κόσκινο, διηθητικό χαρτί 11 μm	Murphy et al. (2016)
Ιρλανδία	Ιλύς	Κόσκινο, έκλουση, διαχωρισμός βάσει πυκνότητας ($ZnCl_2$), τυπικό φίλτρο	Mahon et al. (2017)
Κίνα	Ιλύς	Κόσκινο, διαχωρισμός βάσει πυκνότητας (NaCl), τυπικό φίλτρο	Li X. et al. (2018)
Νορβηγία	Χώμα και Ιλύς	Διαχωρισμός βάσει πυκνότητας (NaI), τυπικό φίλτρο	Hurley et al. (2018)

Η καθιέρωση τυποποιημένων πρωτοκόλλων είναι υψίστης σημασίας για τη σύγκριση δεδομένων. Δυστυχώς, δεν υπάρχει ακόμη τυπικό πρωτόκολλο για διαδικασίες διαχωρισμού και αυτό το γεγονός καθιστά δύσκολη τη σύγκριση του αριθμού των μικροπλαστικών που προέρχονται από διαφορετικές πηγές. Το σύνολο των χρησιμοποιούμενων μεθόδων διαχωρισμού των μικροπλαστικών σε δείγματα από υγρά απόβλητα περιγράφονται ακολούθως.

3.2.1. Διαχωρισμός βάσει πυκνότητας

Κάθε πολυμερές έχει διαφορετική χημική σύνθεση και ως εκ τούτου, η συμπεριφορά των πολυμερών στο περιβάλλον διαφέρει. Με στόχο την ανάλυση και την ποσοτικοποίηση των μικροπλαστικών, απαραίτητο βήμα είναι ο διαχωρισμός τους από τα λοιπά σωματίδια και τις ουσίες του δείγματος και η πυκνότητα συνιστά ένα σημαντικό και βοηθητικό χαρακτηριστικό, που διαθέτουν τα πολυμερή. Η πυκνότητα των πολυμερών χωρίς πρόσθετες ουσίες, κυμαίνεται από 900 kg/m^3 έως 1,430 kg/m^3 (Πίνακας 2.3).Η πυκνότητα της άμμου και άλλων ιζημάτων είναι περίπου 2,600 kg/m^3 (Hidalgo-Ruz et al., 2012; Rocha-Santos and Duarte, 2015; Wang, W. και Wang, J., 2018). Κατά συνέπεια, η μεγάλη διαφορά πυκνότητας παρουσία υγρού επιτρέπει στα μικροπλαστικά να επιπλέουν και στα άλλα ιζήματα να καταβυθίζονται (Fok et al., 2020). Έτσι, διευκολύνεται η εξαγωγή των μικροπλαστικών για περαιτέρω επεξεργασία.

Όταν αναλύονται δείγματα με υψηλό οργανικό φορτίο, οι διαδικασίες κοσκινίσματος και διήθησης πριν από τον διαχωρισμό βάσει πυκνότητας, συχνά συμβάλλουν στην έμφραξη των κόσκινων / φίλτρων, γεγονός που δυσχεραίνει τον διαχωρισμό των μικροπλαστικών (Lusher et al., 2018). Προκειμένου να επιπλέουν όλα τα MPs ανεξάρτητα της πυκνότητας των πολυμερών, τα δείγματα αναμειγνύονται με διάλυμα υψηλότερης πυκνότητας. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl), ιωδιούχου νατρίου (NaI), χλωριούχου ψευδαργύρου ($ZnCl_2$) ή πολυσύνθετου νατρίου (SPT) και ακολουθεί ανάμιξη για ορισμένο χρόνο (Sun et al., 2019; Bretas Alvim et al., 2020). Ο χρόνος καθίζησης έπειτα από την ανάμιξη του δείγματος με το διάλυμα, ποικίλλει ανάμεσα στις πειραματικές διαδικασίες και μπορεί να είναι μόλις 5 λεπτά (Corcoran et al., 2015) ή ακόμα και 12 ώρες (Klein et al., 2015; Stolte et al., 2015). Στη συνέχεια, το υπερκείμενο υγρό, που περιέχει τα πλαστικά σωματίδια, με υπερχείλιση οδηγείται για διήθηση ή σε σύστημα κενού για

περαιτέρω επεξεργασία (GESAMP, 2015; Hidalgo-Ruz et al., 2012; Rocha-Santos and Duarte, 2015).

Το κορεσμένο διάλυμα του NaCl (1,200 kg/m^3) χρησιμοποιείται συνήθως για το διαχωρισμό των πολυμερών χαμηλής πυκνότητας, μεταξύ άλλων του πολυαιθυλενίου (PE), του πολυστυρενίου (PS) και του πολυπροπυλενίου (PP). Πλεονέκτημα του NaCl αποτελεί το γεγονός ότι είναι ένα οικονομικό, φιλικό προς το περιβάλλον και μη τοξικό διάλυμα. Ωστόσο, το διάλυμα του χλωριούχου νατρίου (NaCl) δεν είναι αποτελεσματικό για υψηλής πυκνότητας πολυμερή, όπως το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) και το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος υποεκτίμησης της συγκέντρωσης των μικροπλαστικών στα ληφθέντα δείγματα. Σε δείγματα με τέτοια πολυμερή προστίθεται διάλυμα NaI (1,800 kg/m^3), $ZnCl_2$ (1,500-1,700 kg/m^3) ή SPT (1,400 kg/m^3) (Rocha-Santos and Duarte, 2015; Wang, W. and Wang, J., 2018). Επίσης, για τη βελτίωση της απόδοσης της διαδικασίας διαχωρισμού, συχνά χρησιμοποιούνται διαλύματα υψηλής πυκνότητας ανεξάρτητα από την πυκνότητα των υπαρχόντων μικροπλαστικών (Fok et al., 2020). Παραταύτα, τα πυκνότερα διαλύματα, όπως το NaI ή το SPT, θεωρούνται πολύ ακριβά για να χρησιμοποιηθούν για τον μαζικό διαχωρισμό μεγάλων όγκων δειγμάτων (Tagg et al., 2015). Συνεπώς, για τη διασφάλιση της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας διαχωρισμού βάσει πυκνότητας, προστίθεται αρχικά διάλυμα NaCl και στη συνέχεια NaI (Fok et al., 2020).

Για δείγματα με υψηλή συγκέντρωση οργανικής ύλης, όπως τα λύματα, η τεχνική διαχωρισμού βάσει πυκνότητας μπορεί να μην είναι επαρκώς αποτελεσματική, ιδίως σε ανεπεξέργαστα λύματα που έχουν υψηλότερο οργανικό φορτίο (Tagg et al., 2015). Αυτό συμβαίνει, καθώς οργανικά σωματίδια εντός αυτών των δειγμάτων παρουσιάζουν πυκνότητες παρόμοιες με εκείνες των μικροπλαστικών. Επομένως, πιθανόν απαιτείται μια εναλλακτική προσέγγιση για την προετοιμασία αυτών των δειγμάτων προς ανάλυση (Tagg et al., 2015).

3.2.2. Χημική χώνευση

Τα μικροπλαστικά στα υγρά απόβλητα μπορούν να διαχωριστούν από τα αιωρούμενα σωματίδια χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της χημικής χώνευσης. Η χημική χώνευση μπορεί να

γίνει με όξινα διαλύματα ή αλκαλικά διαλύματα αλλά και με προσθήκη ενζύμων (Cole et al., 2014). Πληθώρα διαλυμάτων χρησιμοποιείται για την διαδικασία και είναι μεταξύ άλλων το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), το υδροχλωρικό οξύ (HCl), το νιτρικό οξύ (HNO_3) και το υδροξείδιο του καλίου (KOH) (Avio et al.,2015; Kühn et al.,2017; Nuelle et al., 2014; Tagg et al., 2015). Η χώνευση με υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) ή με υδροχλωρικό οξύ (HCl) είναι λιγότερο αποτελεσματική σε σύγκριση με την χημική χώνευση με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) (Nuelle et al., 2014). Το νιτρικό οξύ αποδείχτηκε ότι καταστρέφει τα μικροπλαστικά σωματίδια στα δείγματα (Avio et al., 2015) και συγκεκριμένα λιώνει το PET, HDPE και αποδομεί το PA (Catarino et al., 2017; Dehaut et al., 2016; Karami et al., 2017b). Ενώ το υπεροξείδιο του καλίου (KOH) έχει παρατηρηθεί, ότι επιδρά αρνητικά στα βιοπλαστικά και στην κυτταρίνη (Kühn et al., 2017). Η χημική χώνευση με 30% υπεροξείδιο του υδρογόνου αποδείχτηκε ότι είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του οργανικού υλικού από τα δείγματα των υγρών αποβλήτων χωρίς να υπάρχει κίνδυνος καταστροφής των πλαστικών σωματιδίων που εμπεριέχονται σε αυτά (Tagg et al., 2015).

Η διαδικασία απομάκρυνσης των οργανικών ουσιών από το δείγμα είναι εξαιρετικά σημαντική και επηρεάζει άμεσα τις διαδικασίες ταυτοποίησης και ποσοτικοποίησης των μικροπλαστικών. Τα μικροπλαστικά που εξάγονται από το δείγμα μπορεί να περιέχουν στερεά που πιθανόν να επηρεάσουν τις επόμενες διαδικασίες ανάλυσης. Οι διαδικασίες προσδιορισμού των μικροπλαστικών απαιτούν την αφαίρεση αυτών των υλικών από την επιφάνεια των MPs για να επιτευχθεί η μέγιστη αποτελεσματικότητα (Enders et al., 2017; GESAMP, 2015; He et al., 2018). Επιπλέον, τα οργανικά σωματίδια στο δείγμα μπορεί εσφαλμένα να θεωρηθούν MPs κι έτσι να υπερεκτιμηθεί η συγκέντρωση των μικροπλαστικών (Prata et al., 2019b). Όταν αξιολογείται ένα πρωτόκολλο χημικής χώνευσης, η επίδραση της διαδικασίας στην ακεραιότητα των MPs είναι ένας καίριος παράγοντας. Ακολούθως εξετάζονται οι κύριοι τύποι μεθόδων χημικής χώνευσης.

Μελέτες έχουν δείξει ότι η χημική χώνευση με όξινα διαλύματα, όπως H_2SO_4 και HNO_3 δύναται να οδηγήσει στον κατακερματισμό και την αποδόμηση των μικροπλαστικών (He et al., 2018). Κατά συνέπεια, η συγκέντρωση των όξινων διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται πρέπει να είναι χαμηλή για να μην τεθεί σε κίνδυνο η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας

χώνευσης και παράλληλα να επιτραπεί μεγαλύτερη αφαίρεση της οργανικής ύλης. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας της χημικής χώνευσης στην απομάκρυνση της οργανικής ύλης μπορεί να φθάσει το 80% με προσθήκη 1M HCl, σύμφωνα με τους Cole et al. (2014). Η έρευνα των Enders et al. (2017) για τη διαδικασία χημικής χώνευσης με προσθήκη όξινου διαλύματος (HNO_3:$HClO_4$ (4: 1)), εξήγαγε συμπεράσματα για διάφορα είδη πολυμερών. Η χημική χώνευση διήρκησε 5 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια τα δείγματα (ακόμα βυθισμένα στο διάλυμα) θερμάνθηκαν στους 80°C για 20 λεπτά. Τα πολυμερή που επηρεάστηκαν περισσότερο από τη χημική χώνευση με όξινο διάλυμα ήταν το πολυαμίδιο (PA) και η πολυουρεθάνη (PUR), τα οποία αποδομήθηκαν πλήρως. Άλλα πολυμερή, όπως το πολυανθρακικό (PC), το πολυστυρόλιο (PS) και το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) έδειξαν μερική απώλεια χρώματος. Το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυαιθυλένιο υψηλής και χαμηλής πυκνότητας (HDPE, LDPE) και το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) δεν επηρεάστηκαν από τη διαδικασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας σε 80°C μετά την χημική χώνευση είχε αρνητικά αποτελέσματα στα πολυμερή και κυρίως στο ακρυλονιτρίλιο βουταδιενίου στυρολίου (ABS). Επίσης, σύμφωνα με άλλες μελέτες, η χημική χώνευση με όξινο διάλυμα HNO_3 (55%) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος οδήγησε, έπειτα από ένα μήνα, σε πλήρη αποδόμηση του νάιλον, ενώ τα PET και HDPE άρχισαν να τήκονται (Catarino et al., 2017; Naidoo et al., 2017). Η χρήση όξινων διαλυμάτων για την χημική χώνευση αποδείχθηκε καταστροφική για ορισμένα πολυμερή εξαιτίας του κινδύνου αποδόμησής τους.

Όπως και τα όξινα διαλύματα έτσι και τα αλκαλικά δύνανται να βλάψουν τη μορφολογία των μικροπλαστικών. Η χρήση 10M NaOH σε θερμοκρασία 60°C, για παράδειγμα, οδήγησε σε μερική αποδόμηση των συνθετικών ινών από νάιλον και στη σύντηξη θραυσμάτων πολυαιθυλενίου (Cole et al., 2014). Οι Hurley et al. (2018) παρατήρησαν ότι η χρήση αλκαλικών διαλυμάτων (1 M και 10 M NaOH και 10% KOH στους 60°C) δεν είναι κατάλληλη για την απομάκρυνση οργανικού υλικού, εφόσον δεν αφαιρείται το 70% της οργανικής ύλης από δείγματα ιλύος και ιζημάτων. Οι διαδικασίες χημικής χώνευσης που βασίζονται στην οξείδωση θεωρούνται πιο αποτελεσματικές. Οι Nuelle et al. (2014) ανέφεραν, επίσης, ότι διαλύματα 30% H_2O_2 και 35% H_2O_2 συνέβαλαν σε μεγαλύτερη απομάκρυνση οργανικής ύλης σε σύγκριση με διαλύματα NaOH (20, 30, 40 και 50%) και HCl (20%) σε δείγματα ιζημάτων.

Για τη χημική χώνευση με οξείδωση και διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) δεν απαιτείται συγκεκριμένος χρόνος και θερμοκρασία, σύμφωνα με την ισχύουσα βιβλιογραφία. Οι Ziajahromi et al. (2017) έλαβαν δείγματα από πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια λύματα, τα οποία έπειτα από το κοσκίνισμα, υποβλήθηκαν σε χημική χώνευση με υπεροξείδιο του υδρογόνου σε ποσοστό 30%. Διαφορετικοί όγκοι διαλύματος H_2O_2 προστέθηκαν (0, 10 mL, 20 mL και 50 mL), ανάλογα με την εκροή. Η χώνευση πραγματοποιήθηκε υπό θερμότητα (60°C) έως ότου το H_2O_2 εξατμιστεί πλήρως. Οι Gies et al. (2018) χρησιμοποίησαν 30% H_2O_2 σε θερμοκρασία δωματίου για τη χημική χώνευση δειγμάτων από την εισροή, την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια εκροή και την ιλύ. Το οργανικό υλικό, που υπέστη καθίζηση από τα υγρά δείγματα, στη συνέχεια υποβλήθηκε σε χημική χώνευση για 7 ημέρες με 20 mL υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2). Για την ιλύ, συμπεραίνεται ότι μάζα 5 g (υγρό βάρος) απαιτεί 10 ημέρες για την ολοκλήρωση της διαδικασίας της χημικής χώνευσης. Τα δείγματα της ιλύος αναμίχθηκαν με απεσταγμένο νερό και η ιλύς έπειτα από καθίζηση, υπέστη χώνευση σε θερμοκρασία δωματίου και μετά διήθηση μέσω φίλτρων μεμβράνης πολυανθρακικού 1 μm. Σε αντίθεση με τους Gies et al. (2018), οι οποίοι πραγματοποίησαν τη χημική χώνευση για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης, οι Magni et al. (2019) χρησιμοποίησαν 15% H_2O_2 για να εκτελέσουν χημική χώνευση του υπερκείμενου υγρού (τόσο στα υγρά απόβλητα όσο και στην ιλύ) που ελήφθησαν μετά τον διαχωρισμό με πυκνότητα με διάλυμα NaCl (1,2 g / cm3) και διηθήθηκαν μέσω φίλτρων μεμβράνης νιτρικής κυτταρίνης 8 μm. Οι Li et al. (2018b) πραγματοποίησαν, επίσης, χημική χώνευση στο υπερκείμενο υγρό που ελήφθη μετά από διαχωρισμό πυκνότητας (NaCl 1,2 g / cm3) σε δείγμα 20 g ιλύος. Σε αυτή τη μελέτη το υπερκείμενο υγρό πέρασε από κόσκινο 30 μm και ό,τι κατακρατήθηκε υπέστη χώνευση με 100 mL διαλύματος με 30% H_2O_2.

Η χημική χώνευση με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης απαιτεί μεγάλο χρόνο αντίδρασης, ακόμα και ημέρες, ανάλογα με την ποσότητα του οργανικού υλικού στο δείγμα. Μια εναλλακτική μέθοδος για τη μείωση της ανάγκης για μεγάλους χρόνους έκθεσης είναι η αντίδραση Fenton. Η αντίδραση Fenton συνίσταται στη χρήση ενός ανόργανου διαλύματος άλατος του Fe^{2+}, το οποίο ενεργοποιεί το υπεροξείδιο (συνήθως υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2) δρώντας ως καταλύτης και οδηγεί στο σχηματισμό ριζών υδροξυλίου, οι οποίες έχουν υψηλό δυναμικό οξείδωσης (2,80 V)

(Babuponnusami and Muthukumar, 2014; Bautista et al., 2008; Tagg et al., 2017). Εκτός από το πλεονέκτημα του μειωμένου χρόνου, η αντίδραση δεν απαιτεί την προσθήκη εξωτερικής ενέργειας, δηλαδή, η ενεργοποίηση του υπεροξειδίου συμβαίνει υπό συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης περιβάλλοντος (Babuponnusami and Muthukumar, 2014; Bautista et al., 2008).

Μια σημαντική παράμετρος που πρέπει να ελεγχθεί για την αντίδραση Fenton είναι το pH. Έχει αποδειχθεί ότι το pH=3 είναι το ιδανικότερο για την αντίδραση. Η ρύθμιση του pH μπορεί να πραγματοποιηθεί με θειικό οξύ (Bretas Alvim et al., 2020). Ωστόσο, σε υψηλότερο pH καθιζάνει το παραγόμενο υδροξείδιο του σιδήρου Fe^{3+} και ως εκ τούτου η διαθεσιμότητα ιόντων σιδήρου για να καταλύσει τον σχηματισμό ριζών υδροξυλίου είναι χαμηλότερη (Babuponnusami and Muthukumar, 2014; Bautista et al., 2008). Για την βελτιστοποίηση της διαδικασίας χημικής χώνευσης, πολλές πρόσφατες αναφορές χρησιμοποιούν διαλύματα υπεροξειδίου του υδρογόνου με θερμότητα και καταλύτες (όπως η αντίδραση Fenton), καθώς ο συνδυασμός αυτών επιτυγχάνει τη μείωση του χρόνου χώνευσης (Devi et al., 2016; Gies et al., 2018; Gündoğdu et al., 2018; Lares et al., 2018; Lusher et al., 2018; Magni et. al., 2019; Sujathan et al., 2017; Ziajahromi et al., 2017). Οι Tagg et al. (2017) ανέφεραν, επίσης, ότι τα πολυμερή (PP, PVC, PE και Nylon) που διερεύνησαν δεν έδειξαν σημαντικές αλλαγές μορφολογίας μετά από χημική χώνευση με αντίδραση Fenton. Όσον αφορά στη χρήση της αντίδρασης Fenton για το διαχωρισμό των MPs από οργανικά υλικά, οι Hurley et al. (2018) πέτυχαν σε ποσοστό περισσότερο από 86% την απομάκρυνση οργανικής ύλης από δείγμα ιλύος, ενώ η προσθήκη NaOH ή KOH δεν ξεπέρασε σε ποσοστό απομάκρυνσης το 67%. Σε αυτό το πλαίσιο, οι Gündogdu et al. (2018) μελέτησαν μερικά δείγματα από την εισροή και τη δευτεροβάθμια εκροή. Τα δείγματα κοσκινίστηκαν πρώτα (στα 55 μm) και μετά το συγκρατημένο υλικό υποβλήθηκε σε χημική χώνευση με αντίδραση Fenton. Οι Lares et al. (2018) εφάρμοσαν, επίσης, αυτή την τεχνική για να αφαιρέσουν την οργανική ύλη από το υλικό που συγκρατήθηκε στα κόσκινα πριν από την οπτική ταυτοποίηση.

Σύμφωνα με την ισχύουσα βιβλιογραφία, επισημαίνεται ότι οι υψηλές θερμοκρασίες (υψηλότερες από 60°C) μπορούν να επιφέρουν αρνητικά αποτελέσματα στη διαδικασία χώνευσης (Carr et al., 2016). Μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Munno et al. (2018), έδειξε, ότι η χρήση θερμότητας (άνω των 60°C) μπορεί να λιώσει τα μικροπλαστικά,

γεγονός που πιθανόν να καταλήξει σε υποεκτίμηση των ποσοτήτων τους στο δείγμα (Napper et al.,2015). Λαμβάνοντας υπόψη τις αρνητικές επιπτώσεις της υψηλής θερμοκρασίας στα μικροπλαστικά, οι Hurley et al. (2018) πρότειναν μια διαδικασία χημικής χώνευσης με βάση την αντίδραση Fenton, όπου η θερμοκρασία διατηρείται κάτω από 40°C.

Η ενζυματική χώνευση αποτελεί μια εναλλακτική λύση για την εξαγωγή της οργανικής ύλης από τα δείγματα που εμπεριέχουν μικροπλαστικά, καθώς δεν επιδρά αρνητικά στην μορφολογία των σωματιδίων. Υπάρχουν λιγοστές γνώσεις και αναφορές για τη χρήση ενζύμων για τη χημική χώνευση σε δείγματα από υγρά απόβλητα. Οι Simon et al. (2018) χρησιμοποίησαν ένζυμο κυτταρολάσης για πρωταρχική αποδόμηση ινών κυτταρίνης από δείγματα λυμάτων, ωστόσο, η οξείδωση της οργανικής ύλης πραγματοποιήθηκε με αντίδραση Fenton. Σε μια μελέτη των Mintenig et al. (2017) πραγματοποιήθηκε ενζυματική χώνευση στην εκροή από μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων. Για την επεξεργασία χρησιμοποιήθηκαν ένζυμα πρωτεάσης, λιπάσης και κυτταρολλάσης. Παρά τα ικανοποιητικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση των οργανικών υλικών και του διαχωρισμού των MPs, η διαδικασία χρειάστηκε περισσότερες από 10 ημέρες για να πραγματοποιηθεί και περιλάμβανε αρκετά βήματα που εξέθεταν το δείγμα σε πιθανή μόλυνση και σε κίνδυνο απώλειας του, σύμφωνα με τους συγγραφείς (Mintenig et al., 2017). Επιπλέον, η χρήση ενζύμων για τη χημική χώνευση έχει υψηλό κόστος (Bretas Alvim et al., 2020). Συνεπώς, απαιτούνται μελέτες σχετικά με την εφαρμογή αυτής της τεχνικής σε δείγματα λυμάτων και σύγκριση της ενζυματικής χώνευσης με άλλες διαδικασίες χημικής χώνευσης.

Καταληκτικά, η χημική χώνευση γίνεται με διάφορες διαδικασίες με στόχο την αποτελεσματική απομάκρυνση των οργανικών ουσιών από το δείγμα. Πολλές από αυτές τις διαδικασίες έχουν μειονεκτήματα που αποδίδονται στη χρονική διάρκεια που απαιτούν, στο κόστος που έχουν και στις αρνητικές επιδράσεις τους στα μικροπλαστικά του προς επεξεργασία δείγματος. Η αποδόμηση των μικροπλαστικών είναι μια πιθανή συνέπεια που οδηγεί σε απώλεια δείγματος, πιθανόν σε υποεκτίμηση του αριθμού των σωματιδίων και κατά συνέπεια σε εσφαλμένα αποτελέσματα. Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 3.2) παρατίθενται τα χαρακτηριστικά και οι κίνδυνοι κάθε διαδικασίας. Συμπερασματικά και λαμβάνοντας υπόψιν όλες τις πληροφορίες που παρουσιάστηκαν παραπάνω, φαίνεται ότι η πιο αποτελεσματική και γρήγορη διαδικασία χημικής χώνευσης είναι ο συνδυασμός

αντίδρασης Fenton και οξείδωσης με H_2O_2 σε θερμοκρασία που δεν ξεπερνά τους 60°C. Έπειτα από την διαδικασία της χημικής χώνευσης, συνήθως, ακολουθεί διήθηση για τη διασφάλιση της καθαρότητας των μικροπλαστικών στα δείγματα που λαμβάνονται και αναλύονται.

Πίνακας 3.2: Σύγκριση διαδικασιών χημική χώνευσης για δείγματα λυμάτων και ιλύος.

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ	ΚΙΝΔΥΝΟΣ ΑΠΟΔΟ-ΜΗΣΗΣ MPs	ΚΟΣΤΟΣ	ΚΙΝΔΥΝΟΣ ΜΟΛΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΑΡΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΤΗ-ΤΑΣ ΣΤΑ MPs	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ-ΤΙΚΟΤΗΤΑ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ
Υδρόλυση με όξινο διάλυμα	~5 ημέρες	ΝΑΙ (PA, PUR)	Μέτριο	ΟΧΙ	ΝΑΙ - 80°C (ABS)	Υψηλή (έως 80%)
Υδρόλυση με αλκαλικό διάλυμα	-	ΝΑΙ (νάιλον)	Μέτριο	ΟΧΙ	ΝΑΙ - 80°C	Ανεπαρκής (κάτω από 70%)
Οξείδωση με H_2O_2	7 ημέρες για υγρά απόβλητα και 10 ημέρες για ιλύ	ΟΧΙ	Μέτριο	ΟΧΙ	-	Υψηλή
Με αντίδραση Fenton	Μικρός (ο χρόνος οξείδωσης μειώνεται)	ΟΧΙ	Μέτριο	ΟΧΙ	ΝΑΙ - 60°C	Υψηλή (~86%)
Με προσθήκη ενζύμων	>10 ημέρες	Χαμηλός	Υψηλό	ΝΑΙ	ΟΧΙ	Υψηλή

3.2.3. Διήθηση

Η διήθηση είναι μία μέθοδος διαχωρισμού στερεού-υγρού, κατά την οποία τα μικροπλαστικά μπορούν να διαχωριστούν από τα υγρά δείγματα ή από το υπερκείμενο υγρό που προκύπτει από τον διαχωρισμό βάσει πυκνότητας ή από τη χημική χώνευση (Fok et al., 2019). Κατά τη διήθηση, το υγρό εξαναγκάζεται να περάσει μέσω ενός πορώδους μέσου (Fok et al., 2019). Πρακτικά, το υγρό διέρχεται μέσω φίλτρων, των οποίων οι πόροι έχουν συνήθως μέγεθος ίσο με 1 - 2 mm (Crawford and Quinn, 2017a; Hidalgo-Ruz et al., 2012), ενώ υπάρχουν και στοιχεία από την Κίνα που εκτιμούν το μέγεθος των πόρων των φίλτρων από 0.22 (Jiang et al., 2018) έως 100 μm (Su et al., 2016), με τα περισσότερα φίλτρα να έχουν μέγεθος πόρων μικρότερο ή ίσο με 20 μm (Fok et al., 2019). Τα σωματίδια που συγκρατούνται στα φίλτρα μπορούν να διαχωριστούν χρησιμοποιώντας λαβίδες (tweezers) για αναγνώριση (Rocha-Santos and Duarte, 2015). Μεταξύ των χρησιμοποιούμενων μέσων φίλτρου είναι τα τυπικά φίλτρα, οι μεμβράνες νιτρικής κυτταρίνης, τα φίλτρα από πολυανθρακικό και νάιλον (Bretas Alvim et al., 2020; Fok et al., 2019).

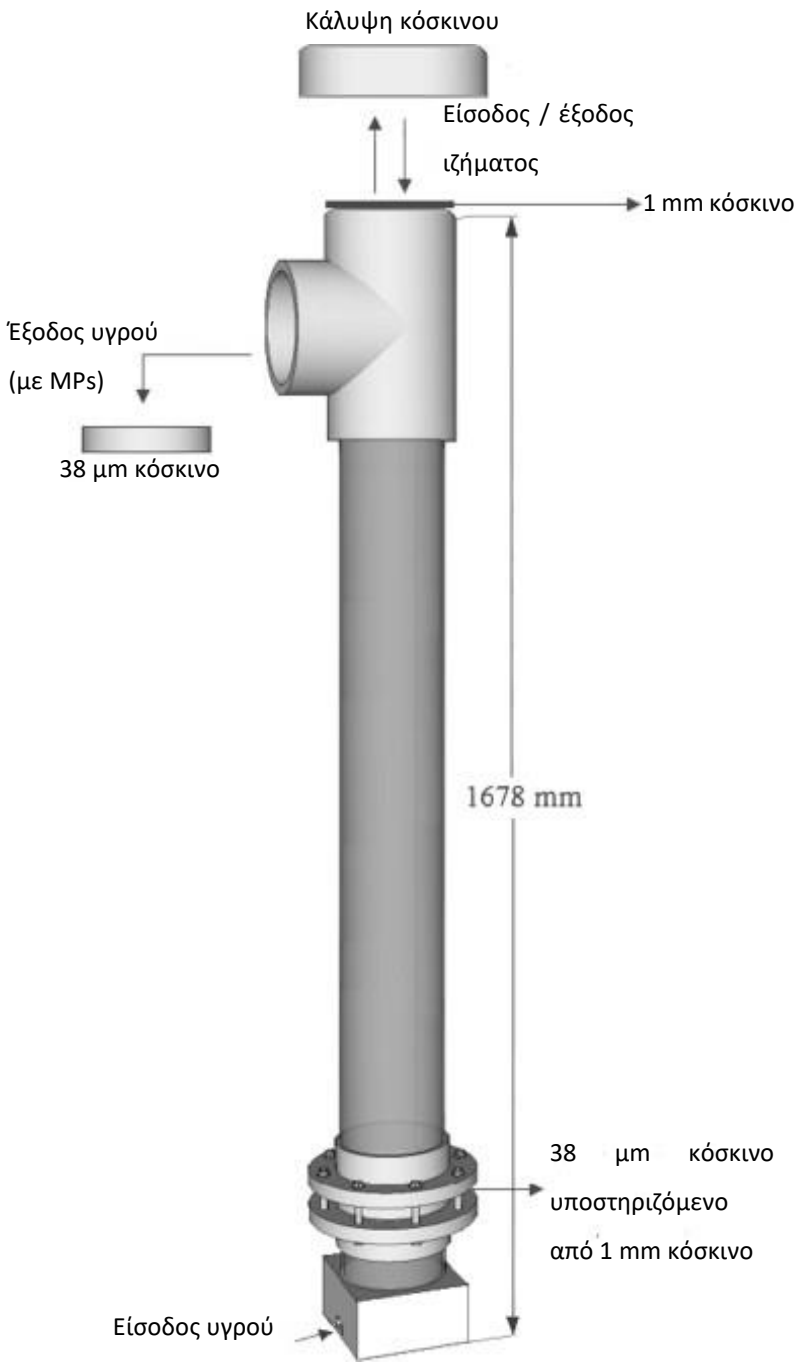
Αν και η διήθηση είναι μια απλή διαδικασία, η παρουσία σωματιδιακού υλικού μπορεί να φράξει τους πόρους του φίλτρου μειώνοντας την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας (Wang, W. and Wang, J., 2018). Για να μετριασθεί ο κίνδυνος απόφραξης των φίλτρων, μπορεί να μειωθεί ο όγκος που θα φιλτραριστεί ή να προστεθούν χημικές ουσίες ώστε να γίνει κροκίδωση των στερεών σωματιδίων και να διευκολυνθεί η συγκράτησή τους στα φίλτρα (Crawford and Quinn, 2017a).

3.2.4. Έκλουση

Ποικίλες τεχνικές χρησιμοποιούνται για την απομόνωση των μικροπλαστικών από τα δείγματα. Συγκεκριμένα, ο διαχωρισμός βάσει πυκνότητας, η χημική χώνευση και η διήθηση έχουν ευρεία εφαρμογή στην εξαγωγή των μικροπλαστικών από τα δείγματα των λυμάτων και της ιλύος. Η έκλουση είναι ακόμη μια μέθοδος που χρησιμοποιείται ως το πρώτο βήμα στο διαχωρισμό των μικροπλαστικών από άλλα συστατικά των δειγμάτων ιλύος και υγρών αποβλήτων σε εργαστηριακή κλίμακα (Mahon et al., 2017; Sun et al., 2019). Η έκλουση διαχωρίζει τα ελαφρύτερα σωματίδια από τα βαρύτερα μέσω μιας ανοδικής ροής υγρού ή / και αερίου και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στον διαχωρισμό των μικροοργανισμών από

δείγματα ιζημάτων (Walling and Woodwand, 1993). Ο διαχωρισμός των μικροπλαστικών από τα δείγματα γίνεται συνήθως βάσει του σχεδιασμού των Claessens et al. (2013) που περιγράφεται στην Εικόνα 3.4. Τα σωματίδια κινούνται ανοδικά και στην κορυφή υπάρχει μια συσκευή διήθησης, η οποία αποτελείται από κόσκινα, όπου συγκρατούνται τα μικροπλαστικά (Sol et al., 2020).

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου έκλουσης εξαρτάται από το μέγεθος, την πυκνότητα και το σχήμα των σωματιδίων και είναι υψηλή για την απομόνωση μικροπλαστικών ιδίως σε δείγματα ιλύος (Sol et al., 2020) και προτείνεται από τους Sun et al. (2019). Η μέθοδος της έκλουσης εφαρμόζεται κατά κόρον και με υψηλή αποτελεσματικότητα σε δείγματα από θαλάσσια ιζήματα (Claessens et al., 2013; Nuelle et al., 2014). Τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι το χαμηλό κόστος, ο μειωμένος χρόνος ολοκλήρωσης της διαδικασίας (1 ώρα ανά δείγμα) και η υψηλή αποτελεσματικότητα για μεγάλη συγκέντρωση σωματιδίων (Sol et al., 2020). Ωστόσο, η διαδικασία θεωρείται λιγότερο χρήσιμη για δείγματα με υψηλή συγκέντρωση οργανικών ενώσεων και μικροοργανισμών (Yuvedha et al., 2019), καθώς είναι πιθανή η συχνή απόφραξη των κοσκίνων με συνέπεια την παρακώλυση της διαδικασίας και την αύξηση του απαιτούμενου χρόνου ολοκλήρωσής της.



Εικόνα 3.4: Ο σχεδιασμός της συσκευής έκλουσης των Claessens et al. (2013).

3.2.5. Αξιολόγηση των διαδικασιών διαχωρισμού των μικροπλαστικών στα δείγματα

Απαραίτητο βήμα για την ποσοτικοποίηση των μικροπλαστικών που λαμβάνονται από τα λύματα και την ιλύ, είναι ο διαχωρισμός τους από άλλα σωματίδια και οργανική ύλη που βρίσκονται σε αυτά. Τα λύματα έχουν υψηλό οργανικό φορτίο, γεγονός που δυσχεραίνει την ποσοτικοποίησή τους και οδηγεί σε εσφαλμένα αποτελέσματα. Επομένως, εφαρμόζονται

ποικίλες τεχνικές που στοχεύουν στην απομόνωση των μικροπλαστικών από το δείγμα. Συγκεκριμένα και όπως περιγράφεται ανωτέρω, οι τεχνικές αυτές είναι ο διαχωρισμός βάσει πυκνότητας, η χημική χώνευση, η διήθηση και η έκλουση, των οποίων η αποτελεσματικότητα δεν είναι δεδομένη.

Η αποτελεσματικότητα των μεθόδων διαχωρισμού εξαρτάται από τη φύση του δείγματος και από την συγκέντρωση οργανικού υλικού σε αυτό. Όσον αφορά στη φύση του δείγματος, οι μέθοδοι διαχωρισμού επιλέγονται ανάλογα με το αν το ληφθέν δείγμα προέρχεται από τα υγρά απόβλητα ή από την ιλύ. Η αποτελεσματικότητα της εκάστοτε μεθόδου είναι άμεσα συνδεδεμένη με την παρουσία οργανικού φορτίου στο δείγμα και συγκεκριμένα το στάδιο επεξεργασίας, από το οποίο έχει ληφθεί. Τα ανεπεξέργαστα λύματα έχουν υψηλό οργανικό φορτίο, ενώ φθάνοντας στην τριτοβάθμια εκροή το οργανικό φορτίο φθίνει.

Η τεχνική διαχωρισμού βάσει πυκνότητας είναι εύκολη διαδικασία, η οποία εφαρμόζεται συχνά για την απομάκρυνση των ανόργανων σωματιδίων. Για χαμηλής πυκνότητας πολυμερή χρησιμοποιείται διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl), το οποίο είναι ένα μη τοξικό για το περιβάλλον άλας. Ωστόσο, εξαιτίας της πιθανής παρουσίας μικροπλαστικών με μεγαλύτερη πυκνότητα, απαιτείται η προσθήκη διαλυμάτων υψηλότερης πυκνότητας, που θεωρούνται αντιοικονομικά. Επίσης, τα οργανικά σωματίδια και τα μικροπλαστικά μπορεί να έχουν παρόμοιες πυκνότητες κι έτσι η διαδικασία να έχει χαμηλή αποτελεσματικότητα για λύματα με υψηλό οργανικό φορτίο.

Η χημική χώνευση μπορεί να γίνει με διάφορα διαλύματα, όξινα και αλκαλικά ακόμα και με ένζυμα. Η διαδικασία αξιολογείται σύμφωνα με από το χρόνο που απαιτεί και την πιθανότητα αποδόμησης των μικροπλαστικών παρουσία των διαλυμάτων. Τα όξινα διαλύματα συχνά συμβάλλουν στην αποδόμηση μερικών μικροπλαστικών και στον κατακερματισμό άλλων. Επιπλέον, τα αλκαλικά διαλύματα έχουν την ικανότητα να αποδομούν πολυμερή, όπως το νάιλον. Η χημική χώνευση με ένζυμα θεωρείται αντιοικονομική, χρονοβόρα και λόγω της πολυπλοκότητάς της εκθέτει το δείγμα σε κίνδυνο επιμόλυνσης.

Η διήθηση είναι μια απαραίτητη διαδικασία που εφαρμόζεται κυρίως ως συμπληρωματική στο διαχωρισμό βάσει πυκνότητας και στη χημική χώνευση. Το υπερκείμενο υγρό από το διαχωρισμό βάσει πυκνότητας και από τη χημική χώνευση περνά από τα φίλτρα ώστε να

συγκρατηθούν τα πλαστικά σωματίδια και να διαχωριστούν από το υγρό. Επίσης, η διήθηση χρησιμοποιείται και ως προ-επεξεργασία για το δείγμα. Ωστόσο, η παρουσία οργανικού υλικού δυσχεραίνει τη διαδικασία και επομένως προτιμάται να εφαρμόζεται έπειτα από τις διαδικασίες διαχωρισμού με βάση την πυκνότητα και τη χημική χώνευση. Η διαδικασία δεν επηρεάζει τη μορφολογία των σωματιδίων, δεν απαιτεί πολύ χρόνο και δεν έχει μεγάλο κόστος. Μία επιπλέον διαδικασία διαχωρισμού των μικροπλαστικών από τα δείγματα είναι η έκλουση. Η έκλουση είναι διαδικασία που εφαρμόζεται κυρίως για δείγματα ιλύος. Το υψηλό οργανικό φορτίο αποτελεί κώλυμα για τη διαδικασία, καθώς συμβάλλει στην απόφραξη των κοσκίνων. Η διαδικασία είναι αποτελεσματική και οικονομική χωρίς αρνητικές επιδράσεις στα μικροπλαστικά.

Καταληκτικά, η πιο αποδοτική διαδικασία απομόνωσης των μικροπλαστικών από τα οργανικά υλικά σε δείγματα ιλύος και λυμάτων είναι ο συνδυασμός υπεροξειδίου του υδρογόνου και καταλύτη ιόντων σιδήρου, όπως αποδεικνύεται από πληθώρα μελετών (Nuelle et al., 2014; Prata et al., 2019c; Yuvedha et al., 2019). Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως αντίδραση Fenton: $H_2O_2 + Fe$. Η αποτελεσματικότητα αυτής της διαδικασίας χημικής χώνευσης είναι 65.9 %, σύμφωνα με το πείραμα των Prata et al. (2019c). Η θερμοκρασία που απαιτείται για την ολοκλήρωση της χημικής χώνευσης πρέπει να διατηρείται κάτω από 60°C, ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος να λιώσουν τα μικροπλαστικά και κατά συνέπεια να υποεκτιμηθεί η ποσότητά τους. Οι Prata et al. (2019c) ολοκλήρωσαν τη διαδικασία με θερμοκρασία 50°C και χρόνο 1 ώρα. Η συγκεκριμένη τεχνική χημικής χώνευσης έχει την υψηλότερη αποτελεσματικότητα και δεν προκαλεί κατακερματισμό και αποδόμηση των μικροπλαστικών του δείγματος.

3.2.6. Παράδειγμα πειραματικού πρωτοκόλλου δειγματοληψίας και επεξεργασίας δείγματος

Μια τυπική μεθοδολογία δειγματοληψίας και επεξεργασίας δείγματος από μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που σχεδιάστηκε αποκλειστικά για αυτόν το σκοπό παρουσιάζεται από τους Ziajahromi et al. (2017). Αρχικά, το υλικό που ελήφθη μέσω της δειγματοληψίας στο πλέγμα του κόσκινου ξεπλύθηκε σε ένα γυάλινο δοχείο με ποσότητα απιονισμένου νερού ανάλογη με την απόθεση ρύπων στο κάθε κόσκινο. Η περιεκτικότητα σε νερό όλων των

δειγμάτων συμπυκνώθηκε στα 100 mL έπειτα από διαδικασία ξήρανσης σε φούρνο στους 90°C (Masur et al., 2015). Στη συνέχεια, προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% (H_2O_2) για την χώνευση της οργανικής ύλης (Nuelle et al., 2014), σε ποσότητα ανάλογη με την προέλευση του δείγματος (πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια, τριτοβάθμια εκροή). Ύστερα από την ανάδευση, τα δείγματα αφέθηκαν έως ότου εξατμιστεί πλήρως το διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου. Δέκα mL διαλύματος ιωδιούχου νατρίου (NaI) με πυκνότητα 1,900 kg / m^3 προστέθηκαν στο ξηρό δείγμα για διαδικασία διαχωρισμού βάσει πυκνότητας, καθώς πολυμερή με μεγαλύτερη πυκνότητα πιθανόν να βυθιστούν παρουσία NaI (Nuelle et. al., 2014; Rocha-Santos και Duarte, 2015). Ακολούθησε φυγοκέντρηση για 5 λεπτά και τα επιπλέοντα σωματίδια πέρασαν από κόσκινο 25 mm και ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό. Για περαιτέρω ελαχιστοποίηση της πιθανότητας υπερεκτίμησης των μικροπλαστικών λόγω παρουσίας μη-πλαστικών σωματιδίων, εφαρμόστηκε μια μέθοδος χρώσης με χρήση διαλύματος Rose-Bengal που χρωματίζει φυσικά και μη πλαστικά σωματίδια, όπως βαμβακερές ίνες, οι οποίες παρουσιάζουν ομοιότητα στην όψη με τις συνθετικές ίνες. Η μέθοδος χρώσης διευκολύνει τον οπτικό διαχωρισμό των μικροπλαστικών και περιορίζει τα σφάλματα. Ολόκληρη η επιφάνεια του κόσκινου καλύφθηκε με διάλυμα Rose-Bengal και αφέθηκε να δράσει για 5 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου (Liebezeit and Liebezeit, 2014). Η βαφή, στη συνέχεια, ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και το κόσκινο ξηράνθηκε στους 60°C για 15 λεπτά. Ο συνολικός χρόνος επεξεργασίας δείγματος για κάθε κόσκινο ήταν περίπου 24 ώρες. Τα κόσκινα έπειτα αναλύθηκαν οπτικά χρησιμοποιώντας ένα αναλυτικό μικροσκόπιο και τα ροζ χρωματισμένα σωματίδια αφαιρέθηκαν από τα δείγματα.

3.3. Ποσοτικοποίηση μικροπλαστικών και νανοπλαστικών

Η ποσοτικοποίηση των μικροπλαστικών και των νανοπλαστικών από τα δείγματα λυμάτων και ιλύος είναι μια πολύπλοκη διαδικασία. Η πολυπλοκότητα του ποσοτικού προσδιορισμού των πλαστικών σωματιδίων έγκειται στο γεγονός ότι δεν υπάρχει συγκεκριμένο πρωτόκολλο και οι μονάδες μέτρησης δεν είναι κοινές στις διάφορες μελέτες με αποτέλεσμα τη δυσκολία σύγκρισης των δεδομένων. Οι μέθοδοι ποσοτικοποίησης αποτελούν πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα και συνεχώς παρουσιάζονται νέες και πιο αποτελεσματικές μέθοδοι. Ωστόσο, με την εφαρμογή της πλειονότητας των υπαρχουσών μεθόδων δεν υπάρχει η δυνατότητα της λήψης πολλών δειγμάτων για επαλήθευση, καθώς το κόστος των μεθόδων

είναι υψηλό και ο χρόνος που απαιτούν μεγάλος. Η σειρά που ακολουθείται πριν από την ποσοτικοποίηση των μικροπλαστικών είναι: προ-επεξεργασία, απομόνωση μικροπλαστικών από τα οργανικά σωματίδια (χημική χώνευση, διαχωρισμός βάσει πυκνότητας) και διήθηση. Ακολούθως παρατίθενται και αναλύονται οι υπάρχουσες μέθοδοι ποσοτικοποίησης, που εφαρμόζονται αποτελεσματικά και κατηγοριοποιούνται σε φυσικές, θερμικές και χημικές μεθόδους.

3.3.1. Φυσικές μέθοδοι

- *Μικροσκοπία*

  Η πιο κοινή τεχνική ποσοτικού προσδιορισμού των μικροπλαστικών είναι η οπτική μέτρηση. Συνήθως, ακολουθεί ταξινόμηση των πλαστικών σωματιδίων βάσει τύπου πολυμερούς, χρώματος, μεγέθους και μορφολογίας (Hanvey et al., 2017). Η οπτική ταξινόμηση και ταυτοποίηση των μικροπλαστικών μέσω ενός αναλυτικού μικροσκοπίου είναι μια συνηθισμένη μέθοδος που εφαρμόζεται και για την ποσοτικοποίηση, αλλά έχει πολλούς περιορισμούς όσον αφορά στην ακρίβεια. Η οπτική μέτρηση μπορεί να οδηγήσει είτε σε υπερεκτίμηση (Lenz et al., 2015) είτε σε υποεκτίμηση της ποσότητας των πλαστικών σωματιδίων στο υπό ανάλυση δείγμα (Löder et al., 2015) και εξαρτάται από την παρατηρητικότητα του ερευνητή (Sun et al., 2019). Έχει εκτιμηθεί έως και 70% ποσοστό σφαλμάτων, που οφείλεται στο μικρό μέγεθος των μικροπλαστικών (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Είναι συχνά δύσκολος ο διαχωρισμός των συνθετικών και φυσικών ινών (Magnusson and Norén, 2014) και σωματίδια όμοιου χρώματος με το διηθητικό χαρτί μπορούν να παραληφθούν από τη μέτρηση (Murphy et al., 2016). Επιπλέον, το μεγάλο εύρος μεγεθών των μικροπλαστικών, που εντοπίζονται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, δυσχεραίνει την καταμέτρησή τους. Για παράδειγμα, περίπου 20% σωματίδια, που αρχικά ταυτοποιήθηκαν ως μικροπλαστικά με απλό μικροσκόπιο, αναγνωρίστηκαν ως πυριτικό αργίλιο από τέφρα άνθρακα χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) (Eriksen et al., 2013).

  Η εφαρμογή της φασματοσκοπίας στην επιβεβαίωση της παρουσίας μικροπλαστικών είναι εξαιρετικής σημασίας και μπορεί να αυξήσει την ακρίβεια της οπτικής καταμέτρησης. Πολλές μελέτες χρησιμοποιούν συνδυασμό μικροσκοπίας και φασματοσκοπίας (π.χ. μικροσκόπιο και φασματοσκοπία μετασχηματισμού υπέρυθρων

Fourier (FTIR)) για να μετρήσουν πρώτα τα πιθανά μικροπλαστικά σωματίδια και στη συνέχεια να γίνει επιβεβαίωση της αρχικής μέτρησης για να μην συμπεριληφθούν σωματίδια που δεν ανήκουν στην κατηγορία των μικροπλαστικών (Imhof et al., 2013). Η χρήση της μικροσκοπίας σε συνδυασμό με την FTIR φασματοσκοπία ονομάζεται micro FT–IR. Με αυτήν τη συνδυαστική μέθοδο μπορούν να προσδιοριστούν τα πολύ μικρά πλαστικά σωματίδια λόγω της υψηλής χωρικής ανάλυσής της. Κατά κανόνα, η οπτική ποσοτικοποίηση των μικροπλαστικών γίνεται έπειτα από τη διήθηση και πάνω στο φίλτρο (Yuvedha et al., 2019).

- *Φασματοσκοπία RAMAN*

  Το πειραματικό πρωτόκολλο που προτείνεται από τους Fortin et al. (2019) για την ποσοτικοποίηση των μικροπλαστικών από δείγματα λυμάτων με εφαρμογή φασματοσκοπίας Raman αποτελείται από τα εξής βήματα:

  1. Δειγματοληψία σε γυάλινα δοχεία.
  2. Διήθηση με πολυανθρακικό φίλτρο 5 μm.
  3. Χημική χώνευση με H_2O_2: θέρμανση διαλύματος H_2O_2 σε 50°C και χώνευση για 1 ημέρα.
  4. Διήθηση με πολυανθρακικό φίλτρο 5 μm και προσθήκη μεθανόλης.
  5. Εξάτμιση μεθανόλης και συμπύκνωση των υπαρχόντων μικροπλαστικών.
  6. Τοποθέτηση του μίγματος μικροπλαστικών και μεθανόλης σε εσχάρα σε θάλαμο καταμέτρησης (Marienfield McMaster 3 grid glass counting chamber) με επακόλουθη εξάτμιση της εναπομένουσας μεθανόλης.
  7. Καταμέτρηση των σωματιδίων με φασματοσκοπία Raman.

Εφόσον το δείγμα απαλλάσσεται από την οργανική ύλη και την υγρασία, εύκολα καταμετρούνται τα μικροπλαστικά που περιέχει. Η μέτρηση των μικροπλαστικών γίνεται για μικρές περιοχές στις εσχάρες με στόχο να διασφαλιστεί η βέλτιστη απόδοση της διαδικασίας. Η μεταφορά των μικροπλαστικών από το διηθητικό φίλτρο στην εσχάρα διευκολύνθηκε με την προσθήκη της μεθανόλης, η οποία επανέφερε το δείγμα σε υγρή μορφή. Η μεθανόλη προτιμάται έναντι του νερού, καθώς εξατμίζεται πιο γρήγορα. Η ποσοτικοποίηση γίνεται πιο εύκολα στην εσχάρα, διότι το φίλτρο λόγω της ανομοιομορφίας της επιφάνειάς του δύναται να παρακωλύσει την εστίαση του

μικροσκοπίου και να οδηγήσει σε εσφαλμένα αποτελέσματα. Περισσότερες λεπτομέρειες για τη φασματοσκοπία Raman δίνονται στο Κεφάλαιο 3.4.1.

- *Φασματοσκοπία FTIR*

  Η χρήση κοινού μικροσκοπίου συχνά, δεν επιτρέπει τον διαχωρισμό των μικροπλαστικών από τα άλλα σωματίδια που συγκρατούνται από το διηθητικό φίλτρο. Η χρήση μικροσκοπίου απαιτεί πολύ χρόνο και προσπάθεια από τον ερευνητή (Tagg et al., 2015). Οι φασματοσκοπικές προσεγγίσεις αποτελούν ένα πιο αξιόπιστο εργαλείο για τον προσδιορισμό και την καταμέτρηση των μικροπλαστικών του ληφθέντος δείγματος. Ανάμεσα σε αυτές τις προσεγγίσεις, η πιο κοινώς χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η φασματοσκοπία FTIR (Tagg et al., 2015). Η FTIR έχει εύκολη εφαρμογή, χαμηλό κόστος και υψηλή αξιοπιστία (Tagg et al., 2015; Xu et al., 2019a; Yuvedha et al., 2019) και κατά την εφαρμογή της, δεν επηρεάζονται τα σωματίδια (Smith, 1996).

  Η μικρο-φασματοσκοπία FTIR συνδυάζει την μικροσκοπία με την φασματοσκοπία FTIR. Με τον συνδυασμό αυτών των εργαλείων βελτιώνεται η χωρική ανάλυση και κατά συνέπεια επιτρέπεται να αναλυθούν όλο και μικρότερα σωματίδια. Για αυτή τη διαδικασία, απαιτείται ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και μπορεί να πραγματοποιηθεί απευθείας σε διηθητικά φίλτρα (Tagg et al., 2015). Ωστόσο, η διαδικασία χημικής χώνευσης πρέπει να προηγείται της φασματοσκοπίας, ώστε να απομονώνονται τα μικροπλαστικά, ιδίως σε δείγματα με υψηλό οργανικό φορτίο, όπως τα λύματα και να βελτιστοποιείται η απόδοση της διαδικασίας.

  Οι Tagg et al. (2015) εξέτασαν την αποτελεσματικότητα της φασματοσκοπίας FTIR βασισμένης σε FPA ανακλαστικότητα και κατέληξαν σε ποσοστό επιτυχίας της διαδικασίας ίσο με 98.33%, υπολογισμένο βάσει των σωστά προσδιορισμένων μικροπλαστικών. Οι ανιχνευτές FPA επιτρέπουν την παροχή πληροφοριών για πολύ μικρά σωματίδια. Περισσότερες πληροφορίες για τη φασματοσκοπία FTIR παρέχονται στο Κεφάλαιο 3.4.1.

3.3.2. Θερμική μέθοδος

Η μέθοδος EA-OEM περιγράφεται από τους Mallow et al. (2020) και βασίζεται στις σημαντικές διαφορές στη στοιχειακή σύνθεση μεταξύ ξηρών και απαλλαγμένων τέφρας βιογενών υλικών και ξηρού και απαλλαγμένου τέφρας πλαστικού υλικού. Απαλλαγμένο

τέφρας είναι το αδρανές υπόλειμμα του δείγματος, το οποίο απομένει μετά τη θέρμανση του δείγματος στους 550°C και είτε αφαιρείται από το δείγμα είτε αποκλείεται μαθηματικά από εξισώσεις που σχετίζονται με την ποσοτικοποίηση των μικροπλαστικών. Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα σε άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο, οξυγόνο και θείο χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του αντίστοιχου μεριδίου βιογενούς και πλαστικής ύλης σε ένα δείγμα. Γενικά, τα βιογενή υλικά περιέχουν υψηλό ποσοστό οξυγόνου (40-50%), ενώ τα συνθετικά πολυμερή είτε δεν περιέχουν οξυγόνο (πολυαιθυλένιο PE, πολυπροπυλένιο PP, πολυβινυλοχλωρίδιο PVC, πολυστυρόλιο PS) είτε έχουν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε αυτό (πολυουρεθάνη PUR, πολυανθρακικό PC, πολυαμίδιο PA) από τα βιογενή υλικά. Συγκεκριμένα πολυμερή, ωστόσο, δύναται να έχουν υψηλότερο ποσοστό οξυγόνου (PET συνήθως 33.3% οξυγόνο και PMMA συνήθως 32% οξυγόνο), αλλά είτε δεν είναι παρόντα στα υγρά απόβλητα (PMMA) είτε διαθέτουν ποσοστό οξυγόνου σαφώς χαμηλότερο από το βιογενές υλικό (PET). Επιπλέον, οι κοινοί τύποι πολυμερών έχουν σημαντικά υψηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα και υδρογόνο (PE, PP, PS) από τα τυπικά βιογενή υλικά. Παραταύτα, η υπόθεση χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα για βιογενή ύλη δεν είναι πάντα σωστή. Τα λίπη, για παράδειγμα, τα οποία είναι πιθανόν βιογενετικής προέλευσης, έχουν παρόμοια στοιχειακή σύνθεση με ορισμένα πλαστικά.

Σύμφωνα με τη διαφορετική στοιχειακή σύνθεση πλαστικών και βιογενών υλικών, η μέθοδος EA-OEM θεωρητικά διαιρεί το νερό και το απαλλαγμένο τέφρας ποσοστό ενός δείγματος σε δύο ξεχωριστά κλάσματα: το πλαστικό κλάσμα και το βιογενές κλάσμα. Εάν η στοιχειακή σύνθεση των δύο καθαρών κλασμάτων είναι γνωστή και η στοιχειακή σύνθεση του δείγματος έχει μετρηθεί στο εργαστήριο, η βιογενής / πλαστική αναλογία μπορεί να υπολογιστεί. Πρέπει να γίνει αντιληπτό, ότι οι ανόργανες πρόσθετες ουσίες των μικροπλαστικών συμβάλλουν στην τέφρα και όχι στο πλαστικό κλάσμα, επομένως η περιεκτικότητα σε πλαστικό αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση των πολυμερών και όχι την συγκέντρωση των πλαστικών ενώσεων. Ένα σύστημα εξισώσεων αποτελούμενο από ισοζύγια μάζας των στοιχείων C, H, N, S, O χρησιμεύει ως αφετηρία για αυτούς τους υπολογισμούς. Εάν είναι γνωστή η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, από όπου προέρχεται το δείγμα, παρέχονται δεδομένα που αξιοποιούνται για τον υπολογισμό του πλαστικού και βιογενούς κλάσματος.

Η συνολική χρονική διάρκεια για μια μόνο εκτέλεση της μεθόδου είναι περίπου 5 ώρες. Ο προσδιορισμός του συνολικού άνθρακα (TC), του συνολικού υδρογόνου (TH), του ολικού αζώτου (TN) και του ολικού θείου (TS) των ξηρών δειγμάτων πραγματοποιείται ταυτόχρονα σε έναν στοιχειακό αναλυτή Elementar Vario Macro. (Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Γερμανία) χρησιμοποιώντας σωλήνα καύσης χαλαζία σε θερμοκρασία 1,050°C. Ακολουθεί ξήρανση των δειγμάτων, μέτρηση της μάζας τους και στοιχειακή ανάλυση. Για κάθε δείγμα, πραγματοποιούνται τουλάχιστον τρεις ξεχωριστές μετρήσεις. Οι αναλύσεις ολικού οξυγόνου (TO) πραγματοποιούνται χρησιμοποιώντας στοιχειακό αναλυτή Vario EL (Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Γερμανία) σε λειτουργία πυρόλυσης (1,100°C). Για τον προσδιορισμό του συνολικού ανόργανου περιεχομένου κάθε στοιχείου (TIC, TIH, TIN, TIS, TIO), πραγματοποιούνται δοκιμές υπολείμματος καύσης (LOI). Κατά τη δοκιμή υπολείμματος καύσης το δείγμα (μετά από ξήρανση για 24 ώρες στους 105°C) θερμαίνεται στους 350°C σε κλίβανο για περίπου 30 λεπτά και στη συνέχεια για 4 ώρες στους 550°C. Το βάρος του δείγματος πριν και μετά τις δοκιμές LOI καταγράφεται και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας σε τέφρα. Καταληκτικά, η συγκεκριμένη θερμική μέθοδος απαιτεί τη γνώση των τύπων των πολυμερών που περιέχονται στο δείγμα για να βρεθεί το ποσοστό των μικροπλαστικών που έχουν τα δείγματα. Η μέθοδος συνδυάζει την θερμότητα και διάφορες προσεγγίσεις που συμβάλλουν στον υπολογισμό των απαραίτητων τιμών με χρήση μαθηματικών εξισώσεων.

3.3.3. Χημική μέθοδος

Ποικίλες μέθοδοι ποσοτικοποίησης των μικροπλαστικών που βασίζονται σε οπτική παρατήρηση, συχνά οδηγούνται σε εσφαλμένα αποτελέσματα. Χρωστικές ουσίες, όπως το ερυθρό του Νείλου (Shim et al., 2016; Erni-Cassola et al., 2017; Maes et al., 2017a, 2017b; Tamminga et al., 2017; Mason et al., 2018), μπορούν να βελτιώσουν την οπτική ταυτοποίηση των μικροπλαστικών. Η ποσοτικοποίηση των μικροπλαστικών ενός δείγματος με χρώση με ερυθρό του Νείλου προσφέρει αξιόπιστα αποτελέσματα. Η διαδικασία που βασίζεται στη χρήση της συγκεκριμένης χρωστικής είναι εύκολη, γρήγορη και οικονομική (Tamminga et al., 2017; Prata et al., 2020). Ο χρωματισμός με ερυθρό του Νείλου δεν απαιτεί ακριβό εξοπλισμό και επιτρέπει τη γρήγορη αξιολόγηση μεγάλου αριθμού δειγμάτων ώστε να γίνει ταχεία ποσοτικοποίηση των μικροπλαστικών (Tamminga et al., 2017). Σε αντίθεση με την οπτική

εξέταση των μικροπλαστικών, η διαδικασία ποσοτικοποίησης με χρωστική ουσία αποκλείει την εσφαλμένη θεώρηση άλλων σωματιδίων ως μικροπλαστικά (Tamminga et al., 2017).

Το ερυθρό του Νείλου (Nile Red) είναι μια λιπόφιλη χρωστική ουσία που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση των μικροπλαστικών (Mason et al., 2018). Ο ποσοτικός προσδιορισμός των μικροπλαστικών με χρωμάτισμα με ερυθρό του Νείλου μπορεί να βοηθήσει στη διάκριση αυτών των σωματιδίων από άλλα ανόργανα (π.χ. ιζήματα) ή οργανικά (π.χ. φυτικά υλικά) στερεά (Tamminga et al., 2017; Bretas Alvim et al., 2020). Με την προσθήκη χρώματος ή φθορισμού τα μικροπλαστικά διαφοροποιούνται από τα οργανικά και ανόργανα σωματίδια του δείγματος (Prata et al., 2020) και μπορούν να καταμετρηθούν.

Το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθείται για αυτή τη μέθοδο ποσοτικοποίησης ξεκινά με χημική χώνευση, διήθηση και τέλος χρώση με ερυθρό του Νείλου. Το δείγμα ξηραίνεται πριν τη χρωμάτωση, καθώς η υγρασία στην επιφάνεια των μικροπλαστικών μειώνει την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας. Η χημική χώνευση προηγείται, αφού υπάρχει κίνδυνος να χρωματιστούν φυσικά οργανικά υλικά και να υπερεκτιμηθεί ο αριθμός των μικροπλαστικών (Shim et al., 2016; Bretas Alvim et al., 2020; Prata et al., 2020). Σε περίπτωση που η προσθήκη ακετόνης ή η χημική χώνευση με H_2O_2 και ιόντα σιδήρου γίνει έπειτα από τον χρωματισμό, χάνεται ο φθορισμός από τα μικροπλαστικά και κατά συνέπεια η ποσοτικοποίησή τους είναι αδύνατη (Prata et al., 2020). Ο καταλληλότερος διαλύτης για την χρωστική ουσία είναι το χλωροφόρμιο, με ποσοστό επιτυχίας χρώσης 83.3% για τα HDPE, LDPE, PP και PVC, που είναι οι πιο συχνοί τύποι πολυμερών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων της Ευρώπης (Tamminga et al., 2017).

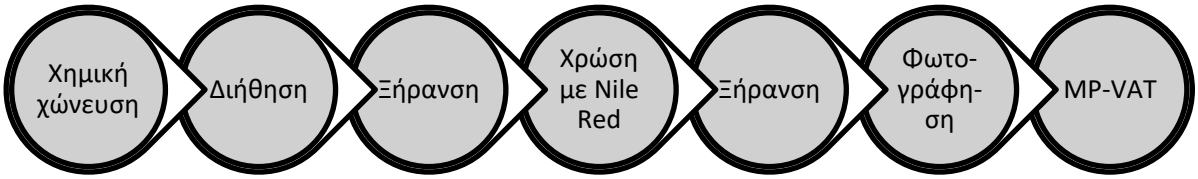
Η προσθήκη της χρωστικής ουσίας γίνεται πάνω στο διηθητικό φίλτρο, όπου συγκρατούνται τα μικροπλαστικά (Prata et al., 2020). Το φίλτρο που χρησιμοποιείται πρέπει να μένει ανεπηρέαστο από την εφαρμογή της χρωστικής ουσίας και να μην χρωματίζεται για να επιτρέπεται η διάκριση των μικροπλαστικών. Τα καταλληλότερα φίλτρα, σύμφωνα με τους Prata et al. (2020), είναι το τυπικό φίλτρο (από γυαλί) και το φίλτρο PCTE (από πολυανθρακικό πολυμερές).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας χρώσης με Nile Red είναι ο χρόνος βαφής, η συγκέντρωση της χρωστικής ουσίας και τα χαρακτηριστικά του φωτός διέγερσης (Prata et al., 2020). Η ποσότητα χρωστικής ουσίας ίση με 0.01 mg/mL για

χρόνο χρώσης 5 λεπτά και ένταση LED μεγαλύτερη από 1,600 lx είναι οι καταλληλότερες συνθήκες για την διαδικασία (Prata et al., 2020). Επιπλέον, μικρότερες ποσότητες χρωστικής ουσίας και μειωμένος χρόνος εφαρμογής της συνεπάγονται μείωση του κόστους και βελτιστοποίηση της απόδοσης της διαδικασίας (Prata et al., 2020).

Επιπροσθέτως, η ποσοτικοποίηση των μικροπλαστικών μπορεί να επηρεαστεί από το χρόνο μεταξύ της χρώσης και της καταμέτρησης των φθοριζόντων σωματιδίων (Prata et al., 2020). Είναι χαρακτηριστικό, ότι για χρονική απόσταση δύο μηνών από την εφαρμογή της χρωστικής ουσίας έως την καταμέτρηση, εκτιμήθηκε ποσοστό απωλειών μετρήσεων των σωματιδίων ίσο με 73.5%, που οφείλεται σε αποχρωματισμό της επιφάνειας των σωματιδίων, σε διαρροή σωματιδίων ή σε συνδυασμό και των δύο (Prata et al., 2020). Για να διατηρηθεί η χρωμάτωση προτείνεται από τους Lv et al. (2019), θέρμανση του διαλύματος στους 80°C. Η ποσοτικοποίηση των μικροπλαστικών στο δείγμα πρέπει να γίνεται όσο πιο σύντομα, έπειτα από τη χρώση και συγκεκριμένα σε λιγότερο από μία εβδομάδα, ώστε να αποφευχθεί η απώλεια φθορισμού και η διαρροή σωματιδίων και να διασφαλιστούν αξιόπιστα αποτελέσματα (Prata et al., 2020).

Τα φθορίζοντα μικροπλαστικά που προκύπτουν από τη διαδικασία μπορούν να φωτογραφηθούν και να ποσοτικοποιηθούν με χρήση αυτοματοποιημένου λογισμικού καταμέτρησης, όπως το MP-VAT (Microplastic Visual Analysis Tool) (Shim et al., 2016; Maes et al., 2017a, 2017b; Prata et al., 2020; Vermeiren et al., 2020). Το λογισμικό MP-VAT δημιουργήθηκε για την αυτόματη καταμέτρηση των μικροπλαστικών έπειτα από προσθήκη χρωστικών ουσιών. Μετά τη χρώση και πριν την φωτογράφιση, τα δείγματα που βρίσκονται στο διηθητικό φίλτρο πρέπει να θερμαίνονται στους 75°C για 1 ώρα, διότι η υγρασία προκαλεί χαμηλότερη ένταση φθορισμού και παρακωλύει την καταμέτρηση. Κατά τη διάρκεια της φωτογράφισης των φθοριζόντων σωματιδίων, πρέπει να διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία του δωματίου και η φωτεινότητά του, ώστε να εξασφαλίζεται ομοιογένεια στις εικόνες (Prata et al., 2020). Η διαδικασία συνοψίζεται στα βήματα της Εικόνας 3.5. Η αυτόματη καταμέτρηση των φθοριζόντων μικροπλαστικών επιτρέπει τη γρήγορη και αξιόπιστη ποσοτικοποίηση των σωματιδίων. Ωστόσο, παράγοντες, μεταξύ των οποίων, η χρωστική ουσία, η κατάσταση της ψηφιακής κάμερας και οι γενικές ρυθμίσεις προκαλούν μεταβλητότητα στα αποτελέσματα (Prata et al., 2020).



Εικόνα 3.5: Πειραματικό πρωτόκολλο μεθόδου ποσοτικοποίησης μικροπλαστικών από δείγματα ιλύος και λυμάτων με Nile Red.

Η ποσοτικοποίηση συχνά, ακολουθείται από προσδιορισμό των χαρακτηριστικών των μικροπλαστικών με διάφορες τεχνικές ταυτοποίησης. Οι τεχνικές ταυτοποίησης των μικροπλαστικών δίνονται στο Κεφάλαιο 3.4. Η οπτική ταυτοποίηση εφαρμόζεται ευρέως και κατά συνέπεια, απαιτείται η αφαίρεση της χρωστικής ουσίας από τα σωματίδια του δείγματος. Χημική χώνευση με 30% H_2O_2 και ιόντα σιδήρου ή προσθήκη ακετόνης προκαλεί αποχρωματισμό στα σωματίδια κι έτσι επιτρέπεται η περαιτέρω ανάλυση των σωματιδίων και ο προσδιορισμός του χρώματος, του τύπου πολυμερούς και άλλων χαρακτηριστικών τους (Prata et al., 2020).

3.3.4. Σύγκριση και αξιολόγηση μεθόδων ποσοτικοποίησης

Οι μέθοδοι ποσοτικοποίησης που εφαρμόζονται για την καταμέτρηση των μικροπλαστικών στο δείγμα διαφοροποιούνται και δεν έχουν κοινά αποτελέσματα. Οι μέθοδοι φασματοσκοπίας και μικροσκοπίας βασίζονται στην οπτική παρατήρηση και καταλήγουν σε αριθμό σωματιδίων, εάν δεν ακολουθήσει μέτρηση του βάρους των ταυτοποιημένων μικροπλαστικών σωματιδίων. Η μικροσκοπία παρέχει λιγότερο αξιόπιστα αποτελέσματα και απαιτεί περισσότερο χρόνο από ότι η φασματοσκοπία. Η μικροσκοπία δεν δύναται να καταλήξει σε αντικειμενικά αποτελέσματα, καθώς εξαρτάται από την παρατηρητικότητα του εκάστοτε ερευνητή. Η εφαρμογή μικροσκοπίας ή φασματοσκοπίας συνιστά μια οικονομική, αξιόπιστη και εύκολη μέθοδο για την καταμέτρηση των μικροπλαστικών στα δείγματα λυμάτων.

Επίσης, η προσθήκη χρωστικής ουσίας (Nile Red) επιτρέπει τον εύκολο προσδιορισμό των μικροπλαστικών λόγω του φθορισμού, που αποκτούν. Τα φθορίζοντα μικροπλαστικά, που

προκύπτουν από τη διαδικασία, μπορούν να φωτογραφηθούν και να ποσοτικοποιηθούν με τη χρήση ενός αυτοματοποιημένου λογισμικού καταμέτρησης, όπως το MP-VAT (Microplastic Visual Analysis Tool). Η μέθοδος αυτή είναι οικονομική, εύκολη, δεν απαιτεί ειδικό εξοπλισμό και καταλήγει σε αριθμό μικροπλαστικών στο δείγμα. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας είναι υψηλότερη από αυτή της φασματοσκοπίας ή της μικροσκοπίας, καθώς η χρώση επιτρέπει τον εύκολο και αξιόπιστο διαχωρισμό των μικροπλαστικών.

Η θερμική μέθοδος που περιγράφεται καταλήγει στον υπολογισμό της μάζας των μικροπλαστικών. Η διαδικασία προϋποθέτει την γνώση των περιεχόμενων στο δείγμα τύπων πολυμερών. Η γνώση των πολυμερών σε δείγματα από αστικά λύματα είναι αδύνατη, καθώς δεν μπορούν να προσδιοριστούν επακριβώς οι πηγές τους και κατά συνέπεια η μέθοδος είναι δύσκολα εφαρμόσιμη. Για όλες τις αναφερόμενες μεθόδους προτείνεται, πριν την εφαρμογή τους, χημική χώνευση, ώστε να αφαιρεθεί η οργανική ύλη και να διευκολυνθεί η καταμέτρηση των μικροπλαστικών χωρίς κίνδυνο μεγάλων αποκλίσεων.

Μία μέθοδος ποσοτικοποίησης χαρακτηρίζεται ως αξιόπιστη, όταν έχει υψηλό όριο ανίχνευσης, εφαρμογή σε ποικιλία δειγμάτων (αστικά και βιομηχανικά λύματα, ιλύς), επαναληψιμότητα, χαμηλό κόστος και περιορισμένο χρόνο μέτρησης. Αυτά τα χαρακτηριστικά ταιριάζουν καλύτερα στην χημική μέθοδο σε συνδυασμό με το αυτοματοποιημένο λογισμικό καταμέτρησης. Αυτή η διαδικασία είναι σχετικά οικονομική, ταχεία και αξιόπιστη.

3.4. Τεχνικές ταυτοποίησης μικροπλαστικών και νανοπλαστικών

Κατά κανόνα, η ανάλυση των μικροπλαστικών περιλαμβάνει το φυσικό και το χημικό χαρακτηρισμό τους. Ο φυσικός χαρακτηρισμός περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του μεγέθους, του σχήματος και του χρώματος των μικροπλαστικών, ενώ ο χημικός χαρακτηρισμός αναφέρεται στη σύσταση των μικροπλαστικών.

Η φυσική ταυτοποίηση των μικροπλαστικών γίνεται οπτικά με χρήση μικροσκοπίου και τα μικροσωματίδια ταξινομούνται κατά μέγεθος, είδος (ίνες, λεπτά σωματίδια, αφρώδης μάζα, σφαιρίδια ή θραύσματα) και χρώμα (Crawford and Quinn, 2017b). Η οπτική εξέταση είναι απαραίτητο βήμα για τον προσδιορισμό των μικροπλαστικών και εφαρμόζεται ευρέως από τους ερευνητές. Σύμφωνα με τους Hidalgo-Ruz et al (2012), η προκαταρκτική διάκριση μεταξύ

των πλαστικών και των μη-πλαστικών μπορεί να γίνει από ορισμένες αρχικές παρατηρήσεις: τα δείγματα δεν πρέπει να έχουν οργανικό υλικό, οι ίνες πρέπει να έχουν το ίδιο πάχος σε όλο το μήκος τους και τα σωματίδια πρέπει να παρουσιάζουν ομοιογενή χρωματισμό στη δομή τους. Εκτός από τη χρήση της φασματοσκοπίας για οπτική ταυτοποίηση των μικροπλαστικών, η μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) είναι μια μέθοδος για τη μελέτη της μορφολογίας των σωματιδίων. Ανεξάρτητα από την εφαρμογή αυστηρών πρωτοκόλλων και λεπτομερούς οπτικής αξιολόγησης στη μέθοδο της μικροσκοπίας, ο αριθμός των σφαλμάτων αυξάνεται με την μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Το στάδιο της οπτικής ταυτοποίησης είναι εξαιρετικής σημασίας για τον αρχικό προσδιορισμό των μικροπλαστικών. Με τη μικροσκοπία δεν μπορούν να διαχωριστούν οι πολυμερικοί τύποι και επομένως, χρησιμοποιούνται άλλες μέθοδοι για τον χημικό χαρακτηρισμό των μικροπλαστικών.

Η αξιολόγηση της χημικής δομής αποτελεί, επίσης, ένα απαραίτητο βήμα, καθώς μικροσωματίδια και μικροΐνες που δεν ανήκουν στα μικροπλαστικά μπορεί να ταυτοποιηθούν εσφαλμένα ως τέτοια. Ως εκ τούτου, ο χημικός χαρακτηρισμός των μικροπλαστικών αυξάνει την ακρίβεια της ταυτοποίησης των μικροπλαστικών (Sun et al., 2019). Η βιβλιογραφία αναφέρει ορισμένες αναλυτικές μεθόδους, όπως η αέρια χρωματογραφία πυρόλυσης-φασματομετρία μάζας, η φασματοσκοπία FTIR και η φασματοσκοπία Raman, οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν για τη μελέτη της χημικής δομής και για τον εντοπισμό του πολυμερικού τύπου. Αυτές οι τεχνικές επιτρέπουν την ακριβή αναγνώριση της χημικής δομής των δειγμάτων και εκτός από το ότι διευκολύνουν τον διαχωρισμό μεταξύ μικροπλαστικών και άλλων σωματιδίων, παρέχουν τη δυνατότητα εντοπισμού του είδους του πολυμερούς και των πρόσθετων ουσιών που υπάρχουν στη σύστασή τους. Αυτές οι πληροφορίες είναι σημαντικές, καθώς σχετίζονται με τα πρότυπα συμπεριφοράς της κοινωνίας και τη διάθεση αποβλήτων (Bretas Alvim et al., 2020).

3.4.1. FTIR φασματοσκοπία και Raman φασματοσκοπία

Μεταξύ των υφιστάμενων τεχνικών για τον προσδιορισμό της χημικής ταυτότητας των μικροπλαστικών, η φασματοσκοπία μετατροπής υπέρυθρων Fourier (FTIR) και η φασματοσκοπία Raman είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες. Και οι δύο ανήκουν στην κατηγορία της φασματοσκοπίας υπέρυθρων, οι οποίες περιλαμβάνουν τη μοριακή διέγερση

του δείγματος και έπειτα τη δημιουργία χαρακτηριστικών φασμάτων. Με τα παραγόμενα φάσματα είναι εφικτό να προσδιοριστεί η χημική σύνθεση των μικροπλαστικών, σε σύγκριση με φάσματα γνωστών υλικών (Sun et al., 2019).

Η φασματοσκοπία FTIR χρησιμοποιεί ακτινοβόληση του δείγματος με υπέρυθρη ακτινοβολία. Μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται ανάλογα με τη μοριακή δομή του δείγματος και στη συνέχεια, μετράται σε κατάσταση μετάδοσης ή ανάκλασης (Carr et al., 2016; Murphy et al., 2016). Δεδομένου, ότι κάθε υλικό έχει διαφορετικούς χημικούς δεσμούς, το φάσμα που δημιουργείται από κάθε δείγμα μπορεί να συγκριθεί με μια βάση δεδομένων, η οποία καθιστά δυνατή την ταυτοποίηση (Murphy et al., 2016). Η φασματοσκοπία FTIR έχει δύο πιθανές μετρήσεις για τον προσδιορισμό των μικροπλαστικών: ρύθμιση μετάδοσης και ανάκλασης, συμπεριλαμβανομένης της διαμόρφωσης εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR), όπου ο κρύσταλλος πρέπει να είναι σε επαφή με το δείγμα (Bretas Alvim et al., 2020). Οι συνθήκες για την ταυτοποίηση των μικροπλαστικών μεταβάλλονται ανάλογα με τον αριθμό των σαρώσεων, την ανάγνωση (ανάκλαση, μετάδοση) και την ανάλυση (Bretas Alvim et al., 2020).

Η ATR-FTIR αποδείχθηκε αποτελεσματική για την αναγνώριση μεγαλύτερων πλαστικών σωματιδίων (> 500 μm). Για την ανάλυση μικρότερων σωματιδίων, προτείνεται η ATR-FTIR σε συνδυασμό με ένα μικροσκόπιο (μ-ATR-FTIR). Ο συνδυασμός αυτός μπορεί να οπτικοποιήσει άμεσα ακόμα και τα διηθητικά φίλτρα. Παραταύτα, με αυτήν τη μέθοδο, μπορούν να αναλυθούν κάθε φορά μικρές περιοχές, γεγονός που καθιστά αδύνατη την οπτική ταξινόμηση των μικροπλαστικών σε ολόκληρη την επιφάνεια του φίλτρου (Käppler et al., 2018; Li et al., 2018a, 2018b). Για να μετριασθεί αυτό το μειονέκτημα, η FTIR με συστοιχία εστιακού επιπέδου (FPA) μπορεί να αναλύσει ταυτόχρονα ολόκληρες περιοχές (Qiu et al., 2016; Huppertsberg and Knepper, 2018; Li et al., 2018a, 2018b).

Η διαφορά ανάμεσα στην φασματοσκοπία FTIR και Raman είναι ότι το φάσμα που παράγεται από την πρώτη τεχνική εξαρτάται από την αλλαγή στη μόνιμη διπολική ροπή του χημικού δεσμού, ενώ η Raman εξαρτάται από την αλλαγή στην πολικότητα του χημικού δεσμού (Käppler et al., 2016). Σε επίπεδο λειτουργίας, ενώ η φασματοσκοπία FTIR χρησιμοποιεί τη συχνότητα της υπέρυθρης ακτινοβολίας, η φασματοσκοπία Raman εφαρμόζει ένα

μονοχρωματικό λέιζερ και αυτή η ενέργεια απορροφάται από το δείγμα πριν από τη δημιουργία ενός φάσματος (Bretas Alvim et al., 2020).

Οι Käppler et al. (2016) προτείνουν τη χρήση τόσο της φασματοσκοπίας FTIR όσο και της φασματοσκοπίας Raman για τη λήψη πιο ολοκληρωμένων και αξιόπιστων αποτελεσμάτων για τα αναλυθέντα σωματίδια. Σε αυτήν την μελέτη, οι συγγραφείς συνέκριναν διαφορετικό εύρος μεγέθους και σύνθεση των MPs με αυτές τις προηγμένες τεχνικές. Παρά την υψηλή ευαισθησία της ανάλυσης Raman για τον εντοπισμό μικρών σωματιδίων (<20 μm), η μέθοδος μπορεί να παρακωλυθεί από τις πρόσθετες ουσίες που υπάρχουν στα πλαστικά, με αποτέλεσμα σημαντικές τροποποιήσεις στο φάσμα των πολυμερών σε σχέση με το φάσμα αυτών με τις πρόσθετες ουσίες, γεγονός που καθιστά δύσκολη την αναγνώρισή τους (Lenz et al., 2015; Qiu et al., 2016; Araujo et. al., 2018). Οι παρεμβολές που επηρεάζουν την διαδικασία περιλαμβάνουν την παρουσία άγνωστης συχνότητας και φθορισμού (Sun et al., 2019). Οι πρόσθετες ουσίες, που υπάρχουν στην επιφάνεια των μικροπλαστικών, δύνανται να επικαλύψουν το χαρακτηριστικό φάσμα του βασικού πολυμερούς και έτσι τα μικροπλαστικά πιθανόν να υπερεκτιμηθούν (Sun et al., 2019; Bretas Alvim et al., 2020). Ένα άλλο πρόβλημα, όσον αφορά στην φασματοσκοπία Raman, είναι ο φθορισμός. Οι βαφές και οι χρωστικές ουσίες εκπέμπουν συχνά έντονο φθορισμό παρουσία φωτός δυσχεραίνοντας την ταυτοποίηση των φασμάτων των πολυμερών (Massonnet et al., 2012; Lenz et al., 2015; Li et al., 2018a, 2018b). Επιπλέον, η απόδοση της φασματοσκοπίας Raman εξαρτάται από τον εξοπλισμό και το μήκος κύματος του λέιζερ που εφαρμόζεται και τον χειριστή. Οι Massonnet et al. (2012) απέδειξαν ότι μια ίδια χρωματισμένη συνθετική ίνα μπορεί να παρέχει διαφορετικά φάσματα ανάλογα με το όργανο που χρησιμοποιείται και κυρίως το μήκος κύματος διέγερσης.

3.4.2. Μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM)

Τα μικροπλαστικά μπορούν επίσης να αναλυθούν με τεχνικές μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM). Η παραδοσιακή SEM παράγει εικόνες μικροπλαστικών σαρώνοντας την επιφάνεια με μια δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας της επιφάνειας των μικροπλαστικών στην ιλύ (Mahon et al., 2017). Οι υψηλής ανάλυσης εικόνες από τη SEM, την καθιστούν χρήσιμη για τον εντοπισμό των ρύπων και πιθανών μικροπλαστικών (Wang, W. and Wang, J., 2018). Επιπλέον, μετά από διαδικασία

χημικής χώνευσης, η SEM μπορεί να εντοπίσει πιθανές τροποποιήσεις στην επιφάνεια των μικροπλαστικών.

3.4.3. Θερμοαναλυτικές μέθοδοι

Εκτός από την εφαρμογή κοινών τεχνικών, όπως η FTIR φασματοσκοπία και Raman φασματοσκοπία, θερμο-αναλυτικές μέθοδοι έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό των μικροπλαστικών (Fries et al., 2013; Hermabessiere et al., 2018). Δείγματα που υποβάλλονται σε επεξεργασία με θερμο-αναλυτικές μεθόδους απελευθερώνουν αέριες ενώσεις που μεταφέρονται σε αέρια χρωματογραφία μάζας (GC) για την αναγνώριση των χημικών ενώσεων (Li et al., 2018a, 2018b). Η αέρια χρωματογραφία πυρόλυσης-φασματομετρία μάζας (Py-GC-MS) είναι μια θερμο-αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιεί πυρόλυση για την ταυτοποίηση των μικροπλαστικών (Hermabessiere et al., 2018) και των προσθέτων ουσιών σε αυτά, ταυτόχρονα με άμεση εισαγωγή του δείγματος και ελάχιστη προ-επεξεργασία. (Crawford and Quinn, 2017b). Η μέθοδος είναι ικανή να αναγνωρίσει λίγα μικροπλαστικά σε κάθε εφαρμογή και έτσι μικρή ποσότητα δείγματος (0.1-0.5 mg) πρέπει να αναλύεται κάθε φορά (Dümichen et al., 2017).

Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η χειροκίνητη τοποθέτηση του δείγματος στο όργανο (Crawford and Quinn, 2017b) και ο κίνδυνος συμπύκνωσης των ενώσεων με μεγάλο μοριακό βάρος στο τριχοειδές που προκύπτει από την πυρόλυση στο σύστημα GC-MS (Dümichen et al., 2017). Για να μετριασθούν αυτά τα μειονεκτήματα της μεθόδου Py-GC-MS, μελετήθηκε μια άλλη θερμο-αναλυτική μέθοδος για την ταυτοποίηση των μικροπλαστικών. Η μέθοδος TED-GC-MS συνδυάζει την εκμετάλλευση της θερμικής δύναμης με τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) με θερμική εκρόφηση και αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (TDS-GC-MS) που επιτρέπει την ταυτοποίηση των μικροπλαστικών στα δείγματα (Dümichen et al., 2017). Η TGA ανάλυση παρέχει πληροφορίες σχετικά με την τροποποίηση της μάζας των πολυμερών κατά τη θέρμανση και όταν συνδέεται με MS ή FTIR είναι δυνατή η αναγνώριση των προϊόντων αποσύνθεσης της διαδικασίας (Duemichen et al., 2014). Με βάση αυτό, η μέθοδος TED-GC-MS χρησιμοποιεί αρχικά τη θέρμανση του δείγματος των μικροπλαστικών σε αδρανή ατμόσφαιρα και τη χρήση θερμοβαρυμετρικής ισορροπίας. Τα παράγωγα της αποσύνθεσης προσροφώνται στη στερεά φάση και μεταφέρονται στη μονάδα θερμικής εκρόφησης. Οι οργανικές ενώσεις που προσροφώνται

διαχωρίζονται μέσω στήλης χρωματογραφίας και ταυτοποιούνται με φασματοσκοπία μάζας. Το παραγόμενο φάσμα μπορεί να συγκριθεί με υπάρχοντα φασματικά δεδομένα και να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία βάσης δεδομένων (Elert et al., 2017).

3.4.4. Αξιολόγηση των μεθόδων ταυτοποίησης

Γενικά, υπάρχουν τέσσερις κύριες μέθοδοι ταυτοποίησης των μικροπλαστικών, οι οποίες είναι η μικροσκοπία, η φασματοσκοπία, θερμοαναλυτικές και χημικές μέθοδοι ή συνδυασμοί αυτών (Elert et al., 2017; Courtene-Jones et al., 2017; Shim et al., 2017; Braun et al., 2018). Τα μεγάλα μικροπλαστικά μπορούν εύκολα να ταυτοποιηθούν και να ποσοτικοποιηθούν με ένα συμβατικό μικροσκόπιο (Fries et al., 2013; Desforges et al., 2014). Τα μικρότερα σωματίδια με μέγεθος κάτω από 1 mm αναλύονται με IR ή Raman (FT/ATR) φασματοσκοπία (Rocha-Santos and Duarte, 2015; Imhof et al., 2016; Mintenig et al., 2018; Peeken et al., 2018; Simon et al., 2018; Mintenig et al., 2019), διότι το κλασικό μικροσκόπιο είναι επιρρεπές σε σφάλματα στην κλίμακα των mm (Hidalgo-Ruz et al., 2012; Lenz et al., 2015). Παραταύτα, οι IR και Raman φασματοσκοπίες είναι περιοριστικές, γιατί επιτρέπουν μόνο την καταμέτρηση των μικροπλαστικών και δεν είναι κατάλληλες για τη μέτρηση της μάζας (Lenz et al., 2015; Käppler et al., 2016). Επίσης, τα δεδομένα φάσματα είναι περιορισμένα και απαιτείται η διεύρυνσή τους με φάσματα από πλαστικά από ποικιλία πηγών, όπως οι ΕΕΛ (Sun et al., 2019). Οι φασματοσκοπίες δεν δύνανται να ταυτοποιήσουν τα νανοπλαστικά (μέγεθος <1 μm) (Sun et al., 2019).

Θερμοαναλυτικές μέθοδοι, όπως η Pyrolysis-GC/MS και η TED-GC/ MS απαιτούν λιγότερο χρόνο ανάλυσης και επιτρέπουν την ταυτόχρονη ταυτοποίηση των πολυμερών, παράγοντας ταυτόχρονα δεδομένα κατάλληλα για την μέτρηση της μάζας (Fries et al., 2013; Nuelle et al., 2014; Rodríguez Chialanza et al., 2018). Οι θερμοαναλυτικές μέθοδοι είναι αποτελεσματικές ακόμα και για μικρά πλαστικά σωματίδια (Sun et al., 2019). Ωστόσο, τέτοια όργανα είναι ακριβά και απαιτούν ειδικό εργαστηριακό προσωπικό.

4. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΙΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) αποτελούν το σημαντικότερο μέσο για την προστασία και την πρόληψη της υποβάθμισης των επιφανειακών υδάτων από την ανθρωπογενή ρύπανση. Οι ΕΕΛ σχεδιάζονται με γνώμονα την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, των αιωρούμενων στερεών και ορισμένες φορές των θρεπτικών ουσιών (άζωτο και φώσφορο) από τα λύματα πριν τη διάθεσή τους στο περιβάλλον ή την επαναχρησιμοποίησή τους. Διάφορες διεργασίες εφαρμόζονται ανάλογα με την ποιότητα των υγρών αποβλήτων, που εισέρχονται, καθώς και τους κανονισμούς ποιότητας των επεξεργασμένων εκροών, που τίθενται από τους φορείς και την πολιτεία (Ou and Zeng, 2018). Η επεξεργασία των λυμάτων στις ΕΕΛ βασίζεται στη συνδυασμένη εφαρμογή φυσικοχημικών αλλά κυρίως βιολογικών (βιοχημικών) διεργασιών (Magnusson and Norén, 2014). Ο σχεδιασμός των ΕΕΛ επικεντρώνεται στη μείωση των συγκεντρώσεων οργανικών και θρεπτικών ουσιών και στην απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών και ογκωδών αντικειμένων (Enfrin et al., 2019).

Τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά, όντας παρόντα σε διάφορους τομείς της καθημερινής μας ζωής αλλά και ως αποτέλεσμα της διάσπασης μεγαλύτερων πλαστικών αντικειμένων, εισέρχονται σε μεγάλες ποσότητες στις ΕΕΛ. Πολυάριθμες μελέτες έχουν διερευνήσει το ρόλο των ΕΕΛ ως αστική πηγή μικροπλαστικών (Murphy et al., 2016, Carr et al., 2016; Magnusson and Norén, 2014). Αυτό συμβαίνει επειδή, οι ΕΕΛ συλλέγουν τεράστιους όγκους λυμάτων διαφόρων προελεύσεων, όπως βιομηχανικά υγρά απόβλητα, αστικά λύματα και σε αρκετές περιπτώσεις την απορροή των όμβριων υδάτων (Murphy et al., 2016; Mahon et al., 2017; Ziajahromi et al., 2017). Οι ΕΕΛ συγκρατούν αποτελεσματικά τα μακροπλαστικά και τα μεγαλύτερα μικροπλαστικά, όπως είναι τα πλαστικά σφαιρίδια προπαραγωγής. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητά τους στην συγκράτηση μικρότερων πλαστικών σωματιδίων δεν είναι επαρκής και οι ΕΕΛ θεωρούνται κύριες πηγές μικροπλαστικών και νανοπλαστικών (Carr et al., 2016; Browne et al., 2011) για τους υδάτινους αποδέκτες. Οι ΕΕΛ μέσω τριών μηχανισμών λειτουργούν ως πηγές πλαστικών σωματιδίων για το περιβάλλον: 1) απελευθέρωση επεξεργασμένης εκροής, που περιέχει

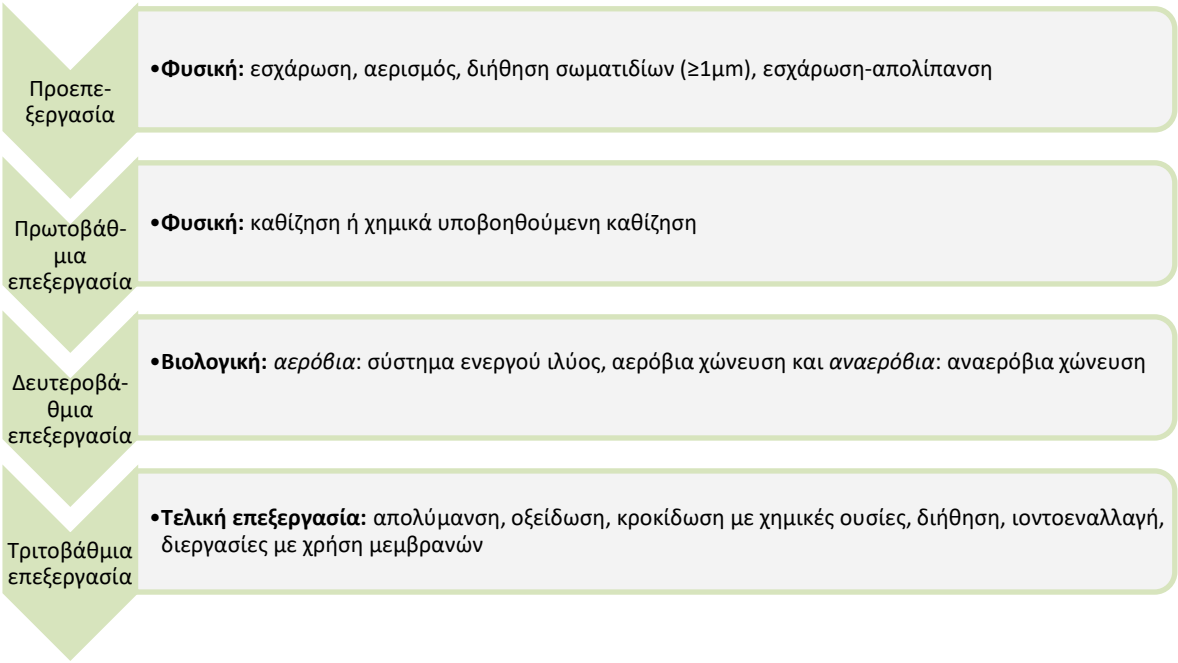
μικροπλαστικά, σε υδάτινους αποδέκτες, 2) υπερχείλιση μίγματος λυμάτων και όμβριων υδάτων κατά τη διάρκεια έντονων βροχοπτώσεων σε παντορροϊκά δίκτυα συλλογής (Morritt et al., 2014) και 3) εφαρμογή της ιλύος ως εδαφοβελτιωτικό υλικό στις καλλιέργειες (Zubris and Richards, 2005; Eriksen et al., 2013).

Οι μικροΐνες είναι το είδος των μικροπλαστικών που συναντάται συχνότερα στις ΕΕΛ. Οι ίνες συνήθως προέρχονται από την πλύση συνθετικών και φυσικών υφασμάτων στα οικιακά πλυντήρια (Browne et al., 2011). Τα πλαστικά μικροσφαιρίδια ανήκουν στην κατηγορία των πρωτογενών μικροπλαστικών, που προέρχονται κυρίως από τα προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής, όπως οδοντόκρεμες, προϊόντα απολέπισης προσώπου και σώματος, ενώ τα θραύσματα, οι μεμβράνες και τα αφρώδη υλικά δημιουργούνται κατά την αποδόμηση πλαστικών σακουλών και συσκευασιών προϊόντων καθημερινής χρήσης και την φθορά των ελαστικών των οχημάτων και των οδοστρωμάτων (Carr et al., 2016; Kole et al., 2017).

Όσον αφορά στην απομάκρυνση των μικροπλαστικών, τα μορφολογικά χαρακτηριστικά είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας, από τον οποίο εξαρτάται η διαδικασία απομάκρυνσής τους (Wang et al., 2018). Οι ίνες συνιστούν το πιο απαιτητικό και δύσκολο είδος της κατηγορίας των μικροπλαστικών όσον αφορά στην απομάκρυνσή τους, λόγω της σχεδόν λείας επιφάνειάς τους και της μεγάλης διαφοράς μήκους προς πλάτος, τα οποία αποτελούν εμπόδιο στην συγκράτησή τους από τις εσχάρες και τις μεμβράνες διύλισης (Talvitie et al., 2017b). Μελέτες καταδεικνύουν ότι, οι ίνες είναι κατά πλειοψηφία το είδος των μικροπλαστικών που απομένουν στην εκροή των ΕΕΛ (Gies et al., 2018; Liu et al., 2019a; Long et al., 2019; Talvitie et al., 2017b; Ziajahromi et al., 2017). Σε αντίθεση, θραύσματα, σφαιρίδια και άλλοι σχηματισμοί μικροπλαστικών απομακρύνονται πιο εύκολα (Long et al., 2019).

Οι συμβατικές ΕΕΛ περιλαμβάνουν προ-επεξεργασία, πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία. Η προ-επεξεργασία σχεδιάζεται για την απομάκρυνση σχετικά μεγάλων στερεών, όπως ξύλο, άμμος, πέτρες και ογκώδη αντικείμενα. Η πρωτοβάθμια επεξεργασία απομακρύνει μεγάλο μέρος των αιωρούμενων στερεών (50-70%) και σημαντικό μέρος του BOD_5 (30-50%). Η δευτεροβάθμια επεξεργασία απομακρύνει διαλυμένη και αιωρούμενη οργανική ύλη. Σε ορισμένες ΕΕΛ, η εκροή πριν από την απόρριψη υποβάλλεται σε τελική επεξεργασία (τριτοβάθμια), η οποία στοχεύει στην επιπλέον μείωση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερών (Magnusson and Norén, 2014). Σχεδόν το σύνολο των αστικών

λυμάτων στις περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες υπόκειται σε δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία, ενώ σε αναπτυσσόμενες χώρες περίπου το 90% των λυμάτων απορρίπτεται ανεπεξέργαστο (χωρίς πρωτοβάθμια επεξεργασία) (Enfrin et al., 2019). Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες διεργασίες, που εφαρμόζονται σε κάθε στάδιο της επεξεργασίας των λυμάτων παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.1.

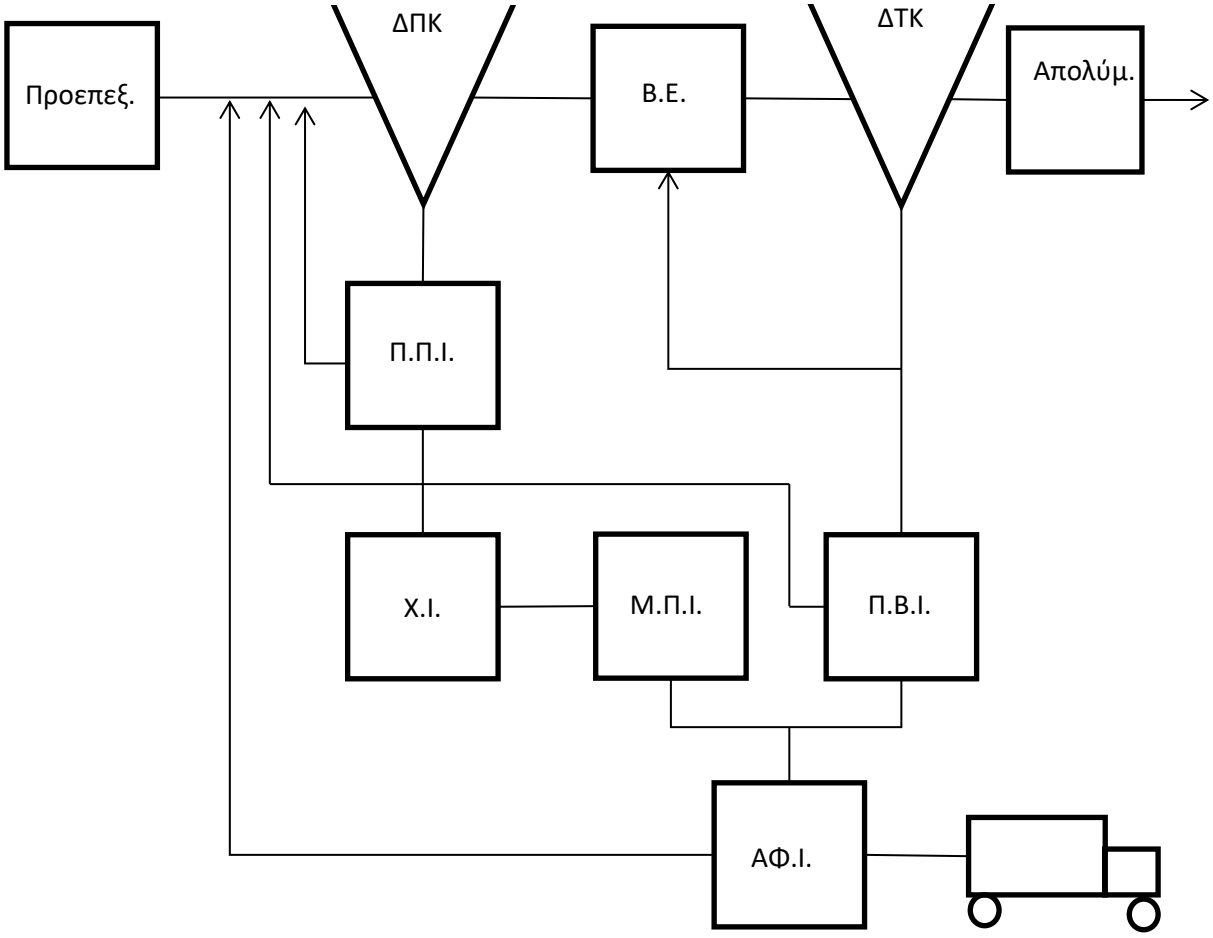


Εικόνα 4.1: Κατηγοριοποίηση των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων μεθόδων επεξεργασίας λυμάτων (Poerio et al., 2019).

Δεδομένου ότι δεν εφαρμόζονται εξειδικευμένες διεργασίες απομάκρυνσης μικροπλαστικών (Ou and Zeng, 2018), οι συμβατικές ΕΕΛ διαθέτουν συγκεκριμένες διεργασίες, που απομακρύνουν, εκτός των συμβατικών ρύπων και μέρος των μικροπλαστικών. Η συνεισφορά των διαφόρων διεργασιών των ΕΕΛ στην απομάκρυνση των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών διαφέρει και ακολουθεί την εξής ιεραρχία: προ-επεξεργασία και πρωτοβάθμια επεξεργασία > δευτεροβάθμια επεξεργασία > τριτοβάθμια επεξεργασία (Ou and Zeng, 2018). Επομένως, η πρωτοβάθμια επεξεργασία συνεισφέρει στην απομάκρυνση μεγαλύτερης ποσότητας των πλαστικών σωματιδίων από την δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία. Ορισμένη ποσότητα μικροπλαστικών συγκρατείται στην ιλύ και απομακρύνεται (Mahon et al., 2017). Ωστόσο, η ιλύς επαναχρησιμοποιείται και καταλήγει στο έδαφος (Bretas Alvim et al., 2020). Οι ΕΕΛ λαμβάνουν συνήθως αστικά λύματα, τα οποία σε αρκετές περιπτώσεις αντιστοιχούν σε σχετικά μεγάλο ισοδύναμο πληθυσμό, με

αποτέλεσμα ο όγκος, που πρέπει να επεξεργαστούν, να είναι μεγάλος. Συνεπώς, οι ΕΕΛ αδυνατούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά από τα λύματα πριν από την απόρριψή τους στον επιλεγμένο αποδέκτη (Estahbanati and Fahrenfeld, 2016; Gouveia et al., 2018; Mintenig et al., 2017) και την επαναχρησιμοποίηση της επεξεργασμένης εκροής και της ιλύος (Ziajahromi et al., 2017; Gies et al., 2018).

Οι συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων σχεδιάζονται σύμφωνα με την Εικόνα 4.2. Η επεξεργασία ξεκινά με την προ-επεξεργασία -εσχάρωση, εξάμμωση, απολίπανση- και την πρωτοβάθμια καθίζηση. Η οργανική ύλη απομακρύνεται, στη συνέχεια, με δευτεροβάθμια επεξεργασία. Η επεξεργασία αυτή μπορεί να επιτευχθεί είτε με σύστημα ενεργού ιλύος, το οποίο αποτελείται από τη βιολογική επεξεργασία και την δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης, είτε με βιοαντιδραστήρα μεμβρανών, είτε με βιολογικό φίλτρο καθώς και με συμβατικό αντιδραστήρα ανοδικής ροής ιλύος. Η επεξεργασμένη εκροή, πριν την διάθεση της για άρδευση ή την απελευθέρωσή της σε υδάτινα σώματα, απολυμαίνεται για να μειωθεί η συγκέντρωση των παθογόνων μικροοργανισμών. Οι ΕΕΛ, επίσης, παράγουν ιλύ, που υφίσταται επεξεργασία πριν την απόρριψη ή την επαναχρησιμοποίησή της (Zhang et al., 2017). Σκοπός της επεξεργασίας της ιλύος είναι η μείωση του ποσοστού υγρασίας, της συγκέντρωσης της οργανικής ύλης και του BOD με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου. Τα στάδια επεξεργασίας της ιλύος είναι η πάχυνση, η σταθεροποίηση-χώνευση και η αφυδάτωση (Enfrin et al., 2019).



Εικόνα 4.2: Ροϊκό διάγραμμα συμβατικής εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων (Προεπεξ.: Προ-επεξεργασία, Πρωτοβάθμια επεξεργασία ΔΠΚ: Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης, Β.Ε.: Βιολογική Επεξεργασία, ΔΤΚ: Δεξαμενή Τελικής Καθίζησης, Απολύμ.: Απολύμανση, Π.Π.Ι.: Πάχυνση Πρωτοβάθμιας Ιλύος, Χ.Ι.: Χώνευση Ιλύος, Μ.Π.Ι.: Μεταπάχυνση Ιλύος, Π.Β.Ι.: Πάχυνση Βιολογικής Ιλύος, ΑΦ.Ι.: Αφυδάτωση Ιλύος)

4.1. Προ-επεξεργασία και Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Η προ-επεξεργασία περιλαμβάνει, συνήθως, εσχάρες, εξαμμωτές, απολιπαντές και έχουν ως στόχο να απομακρύνουν από τα λύματα υλικά, τα οποία επιπλέουν ή βρίσκονται σε αιώρηση και τα οποία με το μέγεθος ή τα χαρακτηριστικά τους εγκυμονούν κινδύνους έμφραξης αγωγών, καταστροφής του ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού (π.χ. αντλίες) και δυσλειτουργίας των μονάδων επεξεργασίας που ακολουθούν. Η πρωτοβάθμια καθίζηση διαχωρίζει το αιώρημα, υπό την επίδραση της βαρύτητας, έτσι ώστε να προκύψει ένα

συμπυκνωμένο υποκείμενο αιώρημα και ένα υπερκείμενο υγρό απαλλαγμένο από στερεά μεγαλύτερου μεγέθους.

Η πρωτοβάθμια επεξεργασία βασίζεται σε φυσικοχημικές διεργασίες και επιτυγχάνει μερική απομάκρυνση του BOD και των αιωρούμενων στερεών. Η απομάκρυνση των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών μπορεί να επιτευχθεί μερικώς με τις ήδη υπάρχουσες διεργασίες.

4.1.1. Εσχάρωση

Η μονάδα εσχάρωσης αποσκοπεί στην απομάκρυνση ογκωδών αντικειμένων από τα λύματα, όπως κομμάτια ξύλου, κλαδιά, πλαστικά υλικά μεγάλου μεγέθους, υφάσματα, χαρτιά και αποτελεί απαραίτητη μονάδα σε κάθε ΕΕΛ. Η εσχάρωση προστατεύει από την έμφραξη και τη φθορά τις μετέπειτα μονάδες επεξεργασίας και τον ηλεκτρομηχανολογικό εξοπλισμό τους. Τα εσχαρίσματα απομακρύνονται από την εγκατάσταση και διατίθενται σε ΧΥΤΑ ή οδηγούνται προς καύση και ταφή (Ανδρεαδάκης, 2015).

Η κατασκευή των εσχαρών γίνεται, κατά κανόνα, με μια σειρά μεταλλικών ράβδων, οι οποίες τοποθετούνται σε κατακόρυφη ή κεκλιμένη θέση. Το μέγεθος των ανοιγμάτων των εσχαρών μπορεί να είναι μεγάλο και συγκεκριμένα 50-100 mm, μεσαίο ίσο με 10-40 mm και μικρό ίσο με 2.5-10 mm (Zhang et al., 2020a). Το μέγεθος των ανοιγμάτων καθορίζει το μέγεθος των σωματιδίων που μπορούν να συγκρατηθούν από την εκάστοτε εσχάρα. Τα μικροπλαστικά είναι πλαστικά σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από 5 mm, με αποτέλεσμα οι εσχάρες μεγάλων και μεσαίων ανοιγμάτων να μην μπορούν να τα συγκρατήσουν. Οι εσχάρες με μικρά ανοίγματα δύνανται να συγκρατήσουν μικροπλαστικά με μέγεθος μεγαλύτερο από 2.5 mm. Συχνά, πριν τις συμβατικές εσχάρες, τοποθετούνται εσχάρες με μεγάλα ανοίγματα (100 mm) για να συγκρατηθούν τα ογκώδη σώματα και να βελτιστοποιηθεί η διεργασία.

4.1.2. Εξάμμωση-Απολίπανση

Η μονάδα εξάμμωσης απομακρύνει τους κόκκους άμμου, τα σωματίδια αργιλίου ή σωματίδια γεωλογικής ή άλλης φύσης με διάμετρο μεγαλύτερη από 200 μm, που δεν είναι οργανικά και έχουν ταχύτητες καθίζησης μεγαλύτερες από εκείνες των οργανικών στερεών. Η διαδικασία της εξάμμωσης βασίζεται στη διαφορά του ειδικού βάρους των σωματιδίων, που έχει ως αποτέλεσμα την καθίζηση των βαρύτερων και την αιώρηση των ελαφρύτερων.

Ο εξαμμωτής σχεδιάζεται για να περιορίσει τη συγκέντρωση των ρύπων με μεγάλη πυκνότητα, όπως είναι η άμμος (πυκνότητα περίπου 2,650 kg/m^3) σε σχέση με τα αιωρούμενα οργανικά στερεά των λυμάτων (1,050 – 1,200 kg/m^3) (Zhang et al., 2020a). Η απομάκρυνση αυτών των σωματιδίων είναι απαραίτητη γιατί, η παρουσία τους δημιουργεί προβλήματα, που είναι μεταξύ άλλων η εναπόθεση φερτών υλών στον πυθμένα των αγωγών, η απόφραξη σωληνώσεων, η φθορά ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού και η μείωση απόδοσης των ακόλουθων διεργασιών. Στην ίδια μονάδα πραγματοποιείται συλλογή των λιπών και των ελαίων που επιπλέουν στην επιφάνεια. Σκοπός της λιποσυλλογής είναι η απομάκρυνση των ελαίων και λιπών, για την αποφυγή παρακωλύσεων στο στάδιο της βιολογικής επεξεργασίας.

Κατά κανόνα, υπάρχουν δύο είδη εξαμμωτών που χρησιμοποιούνται, συνήθως, για την διαδικασία της εξάμμωσης στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων: οι επιμήκεις διώρυγες και οι αεριζόμενοι εξαμμωτές (Zhang et al., 2020a). Οι επιμήκεις διώρυγες λειτουργούν διατηρώντας σταθερή οριζόντια ταχύτητα ροής (0.3 m/sec), ανεξάρτητα της παροχής των λυμάτων, για να επιτευχθεί η καθίζηση της άμμου. Λόγω της δυσκολίας διατήρησης σταθερής οριζόντιας ταχύτητας, προτιμώνται πλέον οι αεριζόμενοι εξαμμωτές. Ο αερισμός στον πυθμένα δημιουργεί φυσαλίδες αέρα, οι οποίες ενισχύουν τη φυσική τάση των ρύπων να επιπλέουν και μετά μπορούν να απομακρυνθούν με ξέστρα (Ngo et al., 2019). Πολλοί εξαμμωτές είναι αεριζόμενοι, με στόχο να γίνει η διαφορική καθίζηση των κόκκων άμμου και όχι των οργανικών στερεών. Η διαφορική καθίζηση πραγματοποιείται με περιορισμένη ανάδευση, η οποία επιτυγχάνεται με τροφοδότηση αέρα. Η άμμος απομακρύνεται από τον πυθμένα με αντλία και τα λίπη-έλαια με ξέστρο συλλογής. Η διαδικασία εξάμμωσης-απολίπανσης μπορεί να απομακρύνει έως και 99% των στερεών, ελαίων και ινωδών υλικών (Ngo et al., 2019).

Στις περισσότερες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, ο στόχος των εξαμμωτών είναι να απομακρύνουν την άμμο με οικονομικό τρόπο. Τα σωματίδια με μικρότερη πυκνότητα από 2,600 kg/m^3 δεν συγκρατούνται επαρκώς. Η πυκνότητα των περισσότερων μικροπλαστικών είναι μεταξύ 900 και 1,600 kg/m^3, όμως υπάρχουν και εξαιρέσεις (Πίνακας 2.3). Για παράδειγμα, το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) έχει πυκνότητα από 2,280 έως 2,290 kg/m^3, αλλά σε σύγκριση με εκείνη της άμμου, η πυκνότητά του είναι μικρή. Η πυκνότητα

των σωματιδίων καθορίζει εάν θα καταβυθιστούν, θα παγιδευτούν στην επιφάνεια μαζί με τα λίπη και τα έλαια ή δεν θα απομακρυνθούν κατά την εξάμμωση.

Σε πολλές περιπτώσεις, η απομάκρυνση των μικροπλαστικών με εξαμμωτές, που έχουν μορφή επιμήκους διώρυγας, είναι μικρότερη από 6% (Blair et al., 2019). Σε αντίθεση, σύμφωνα με μελέτη των Yang et al. (2019), περίπου 60% των MPs στα λύματα μπορούν να συγκρατηθούν και να απομακρυνθούν με αεριζόμενη εξάμμωση. Αυτή η διαφοροποίηση οφείλεται στους τύπους των πολυμερών που εισέρχονται στις ΕΕΛ και την διαφορετική πυκνότητα που έχουν αλλά και στο είδος των εξαμμωτών. Συνέπεια αυτού, είναι να επιπλέουν, να αιωρούνται ή να καταβυθίζονται. Ο αεριζόμενος εξαμμωτής συμβάλλει στην απομάκρυνση των βαρύτερων MPs αλλά και εκείνων με πυκνότητα ελάχιστα μεγαλύτερη ή μικρότερη από του νερού, που επιπλέουν στην επιφάνεια. Μερικά μικροπλαστικά δύναται να παγιδευτούν στην άμμο, να καθιζάνουν με αυτήν και να απομακρυνθούν. Παραταύτα, είναι πιθανό τα MPs, που παγιδεύονται στην άμμο, να αποσπαστούν λόγω του αερισμού, με αποτέλεσμα να αυξηθεί η ποσότητά τους στην εκροή (Zhang et al., 2020a).

Οι ρύποι, όπως τα λίπη και τα μικρού μεγέθους αιωρούμενα στερεά, παγιδεύονται στις φυσαλίδες και έπειτα επιπλέουν στην επιφάνεια απ' όπου αφαιρούνται με ξέστρα. Το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυπροπυλένιο (PP) είναι οι πιο συχνοί τύποι πολυμερών στα λύματα σε μορφή κόκκων ή θραυσμάτων, έχουν τη μεγαλύτερη αναλογία και πυκνότητα περίπου ίση με 900 kg/m^3. Καταληκτικά, τα μικροπλαστικά μπορούν να απομακρυνθούν μερικώς με αεριζόμενη εξάμμωση (Wang et al., 2019), καθώς είτε καθιζάνουν και συλλέγονται με την άμμο (μεγάλη πυκνότητα) είτε επιπλέουν στην επιφάνεια και απομακρύνονται με τα λίπη και τα έλαια. Επομένως, η αεριζόμενη εξάμμωση συνιστά μια αποτελεσματική διεργασία για την απομάκρυνση των MPs με εκτιμώμενο βαθμό απομάκρυνσης που φθάνει ακόμα και το 95% (Talvitie et al., 2017b).

4.1.3. Πρωτοβάθμια καθίζηση

Στην πρωτοβάθμια καθίζηση, τα λύματα αφήνονται σε συνθήκες ηρεμίας ώστε να προκύψει ένα διαυγασμένο υγρό και ένα συμπύκνωμα γνωστό ως πρωτοβάθμια ιλύς. Η πρωτοβάθμια καθίζηση συγκρατεί το μεγαλύτερο μέρος από τα αιωρούμενα οργανικά και ανόργανα στερεά, που έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από αυτήν του υγρού. Τα αιωρούμενα στερεά με

πυκνότητα ίση με 1,100 kg/m^3 έως 1,500 kg/m^3 ή με μικρό μέγεθος και πυκνότητα 1,500 kg/m^3 είναι αυτά, στα οποία στοχεύει η πρωτοβάθμια καθίζηση (Zhang et al., 2020a). Τα καθιζάνοντα στερεά καταλήγουν με τη μορφή ιλύος και το υπερκείμενο υγρό συνιστά την πρωτοβάθμια επεξεργασμένη εκροή, που λαμβάνει περαιτέρω επεξεργασία. Η καθίζηση απομακρύνει ένα μεγάλος μέρος των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών και αποτελεί μια απαραίτητη διεργασία, η οποία διευκολύνει τις ακόλουθες διεργασίες, που είναι μεταξύ άλλων η βιολογική επεξεργασία και η απολύμανση.

Ο μηχανισμός απομάκρυνσης των βαρύτερων μικροπλαστικών είναι η καθίζηση, ενώ τα χαμηλής πυκνότητας μικροπλαστικά, που έχουν διαφύγει από τη μονάδα απομάκρυνσης λιπών-ελαίων, παραμένουν σε αιώρηση στην επιφάνεια της δεξαμενής και απομακρύνονται με ξέστρα. Εξαιτίας των διαφορετικών μηχανισμών, αυτές οι διεργασίες καταλήγουν σε διαφορετικό ποσοστό απομάκρυνσης, που εξαρτάται από την πυκνότητα και το σχήμα των πολυμερών στα λύματα. Όσον αφορά στην επίδραση της πυκνότητας των ρύπων, η αποτελεσματικότητα της καθίζησης στην απομάκρυνση των μικροπλαστικών κυμαίνεται από 40.7% σε συνδυασμό με την εξάμμωση (Liu et al., 2019a), έως 71.67% (Yang et al., 2019) και έως 91.7% (Gies et al., 2018). Αυτή η διαφοροποίηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μικροπλαστικών οφείλεται στην ποικιλία των τύπων πολυμερών, που εισέρχονται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Αυτό καταδεικνύει ότι, η ποσοστιαία απομάκρυνση των μικροπλαστικών μέσω της καθίζησης είναι σημαντικά επηρεασμένη από το είδος και την πυκνότητα των ρύπων, από την οποία εξαρτάται η ικανότητα των μικροπλαστικών να επιπλέουν ή να καταβυθίζονται στα λύματα. Τα μικροπλαστικά, τα οποία είναι πυκνότερα από τα λύματα, όπως το PES, το PET και το POM, μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν με την καθίζηση, εξ ου και παρουσιάζουν υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης σε αυτή τη διεργασία (Yang et al., 2019; Gies et al., 2018). Αντιθέτως, η αεριζόμενη εξάμμωση μπορεί να μειώσει τη συγκέντρωση των μικροπλαστικών με μικρότερη πυκνότητα (PE, PP και SR) και τα μέσης πυκνότητας μικροπλαστικά (PS και PA), τα οποία επιπλέουν στην επιφάνεια της δεξαμενής και δεν μπορούν να απομακρυνθούν με την καθίζηση. Άλλος ένας παράγοντας, που πρέπει να ληφθεί υπόψη, είναι η ικανότητα των ρύπων να επιπλέουν, η οποία αλλάζει με την πιθανή προσρόφηση χημικών ουσιών στην επιφάνεια των πλαστικών σωματιδίων (Porter et al., 2018).

Η μορφολογία των μικροπλαστικών είναι, επίσης, ένας σημαντικός παράγοντας για την απομάκρυνση των σωματιδίων στην καθίζηση. Οι Claessens et al. (2013) παρατήρησαν ότι ο βαθμός απομάκρυνσης των μικροσφαιριδίων είναι σημαντικά υψηλότερος από αυτόν των ινών. Επομένως, οι ίνες συνιστούν το πιο δύσκολο σχηματισμό μικροπλαστικών για να απομακρυνθεί μέσω της καθίζησης στις ΕΕΛ (Long et al., 2019) και συναντάται συχνότερα στην επεξεργασμένη εκροή (Gies et al., 2018; Liu et al., 2019a; Long et al., 2019; Talvitie et al., 2017b; Ziajahromi et al., 2017). Αυτό μπορεί μερικώς να εξηγηθεί από το πόσο λεία είναι η επιφάνεια της κάθε μορφής. Για παράδειγμα, οι ίνες και τα σφαιρίδια είναι πιο λεία από άλλους σχηματισμούς, χαρακτηριστικό που δυσχεραίνει την συγκράτησή τους κατά την επεξεργασία των λυμάτων (Anderson et al., 2018). Σε αντίθεση, τα θραύσματα και οι κόκκοι έχουν συχνά γωνίες, γεγονός που όχι μόνο αυξάνει την πιθανότητα να παγιδευτούν, αλλά δημιουργεί προσφιλείς συνθήκες για να αποικήσουν μικροοργανισμοί στην επιφάνειά τους, αυξάνοντας το βάρος τους, άρα και την καθιζησιμότητά τους (Ngo et al., 2019).

Το κύριο εμπόδιο στη διεργασία της καθίζησης, όσον αφορά στην απομάκρυνση των μικροπλαστικών, είναι ότι οι ρύποι δεν απομακρύνονται πλήρως, αλλά καταβυθίζονται ή παγιδεύονται στην ιλύ, γεγονός που παρέχει τη δυνατότητα στα μικροπλαστικά να επανέλθουν στην εκροή εξαιτίας πιθανών διαταραχών. Επιπλέον, τα μικροπλαστικά, που παγιδεύονται στην ιλύ, εναποθέτονται στους ΧΥΤΑ και μπορούν να επιστρέψουν στις ΕΕΛ μέσω των στραγγιδίων ή να εισέλθουν στο περιβάλλον με την απορροή των όμβριων υδάτων (Ngo et al., 2019).

4.1.4. Συνολική συμβολή της προ-επεξεργασίας και πρωτοβάθμιας επεξεργασίας στη μείωση των μικροπλαστικών και των νανοπλαστικών

Η προ-επεξεργασία και η πρωτοβάθμια καθίζηση δύνανται να απομακρύνουν αποτελεσματικά την πλειοψηφία των μικροπλαστικών στα λύματα. Συμβάλλουν στην απομάκρυνση του 78% έως 98% των μικροπλαστικών (Michielssen et al., 2016; Murphy et al., 2016). Έχει αναφερθεί ότι 35% έως 59% των μικροπλαστικών (Sun et al., 2019) μπορούν να απομακρυνθούν κατά την προ-επεξεργασία και 40.7% έως 91.7% των μικροπλαστικών (Gies et al., 2018; Liu et al., 2019a; Yang et al., 2019) απομακρύνονται μετά την πρωτοβάθμια καθίζηση. Η απομάκρυνση σε αυτό το στάδιο επιτυγχάνεται κυρίως, όταν τα επιπλέοντα

μικροπλαστικά απομακρύνονται κατά την απομάκρυνση των λιπών και τα καθιζάνοντα μικροπλαστικά, που συσσωρεύονται στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης ή στον εξαμμωτή, αφαιρούνται με την ιλύ και την άμμο, που συλλέγεται.

Η εσχάρωση απομακρύνει μικροπλαστικά που έχουν σχετικά μεγάλο μέγεθος, καθώς σπάνια χρησιμοποιούνται εσχάρες με μικρά ανοίγματα, λόγω της δυσκολίας διεκπεραίωσης της διεργασίας. Οι εσχάρες με μικρά ανοίγματα χρήζουν συχνότερου καθαρισμού λόγω της απόφραξης, που προκαλείται από την συγκράτηση των υλικών. Στόχος της εσχάρωσης είναι η απομάκρυνση μεγαλύτερων αντικειμένων και συνεπώς, χρησιμοποιούνται εσχάρες με μεσαίο μέγεθος ανοιγμάτων. Εν αντιθέσει, η εξάμμωση μειώνει τη συγκέντρωση των μικροπλαστικών, που καθιζάνουν ή επιπλέουν στην επιφάνεια, γεγονός που εξαρτάται από την πυκνότητά τους.

Επομένως, η εσχάρωση θα μπορούσε αποτελεσματικά να απομακρύνει μικροπλαστικά με μεγάλο μέγεθος (Sun et al., 2019). Κατά την προπεξεργασία (εσχάρωση, εξάμμωση, απολίπανση), η απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων με μέγεθος ≥300 μm και 100-300 μm αντιστοιχεί σε ποσοστό 97% (Talvitie et al., 2017a). Όσον αφορά στο σχήμα των μικροπλαστικών, μελέτες δείχνουν ότι η προ-επεξεργασία μπορεί πιο αποτελεσματικά να απομακρύνει ίνες, παρά θραύσματα, από τα λύματα με τη συγκέντρωση των πρώτων να μειώνεται κατά την προ-επεξεργασία (Magnusson and Norén, 2014; Talvitie et al., 2015; Ziajahromi et al., 2017). Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στην ευκολία των ινών να παγιδεύονται σε σωματίδια από άμμο που καθιζάνουν. Επίσης, οι Murphy et al. (2016) βρήκαν ότι τα μικροσφαιρίδια απομακρύνονταν πιο αποτελεσματικά μέσω ξέστρων, αφού η πλειοψηφία τους, συνήθως, είναι το πολυαιθυλένιο (PE), το οποίο επιπλέει στην επιφάνεια των λυμάτων και επικάθεται στα λίπη και στα έλαια, από όπου απομακρύνεται. Οι Michielssen et al. (2016) και Sutton et al. (2016) κατέληξαν στο ίδιο συμπέρασμα, αφού εντόπισαν ότι τα μικροσφαιρίδια δεν υπήρχαν στην επεξεργασμένη εκροή στις ΕΕΛ. Αντίθετα αποτελέσματα προέκυψαν από μια έρευνα του Schneiderman (2015), ο οποίος ανέφερε ότι το 40% των ΕΕΛ, που ερευνήθηκαν, απελευθερώνουν μικροσφαιρίδια στην επεξεργασμένη εκροή. Αυτή η διαφορά έγκειται στη διαφορετική συγκέντρωση λιπών και ελαίων στα λύματα, αφού αυτές οι ενώσεις μπορούν να συμβάλλουν στην απομάκρυνση των μικροσφαιριδίων. Συνεπώς, τα λύματα, που περιέχουν μεγάλη ποσότητα μικροπλαστικών

μέσης και μικρής πυκνότητας, έχουν υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης μικροπλαστικών κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία (Zhang et al., 2020a).

4.2. Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Ο ορθός σχεδιασμός της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας έχει ως γνώμονα την απρόσκοπτη και αποτελεσματική λειτουργία του βιολογικού καθαρισμού. Σκοπός της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση των διαλυμένων οργανικών ουσιών, που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα, με βιοχημικές διεργασίες. Κατά κανόνα, με τη δευτεροβάθμια επεξεργασία επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του οργανικού άνθρακα, του αζώτου και ενίοτε του φωσφόρου (εξαρτάται από τον σχεδιασμό της εγκατάστασης). Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με παροχή οξυγόνου στους μικροοργανισμούς, ώστε αυτοί να οξειδώσουν τον οργανικό άνθρακα σε CO_2, ενώ ταυτόχρονα τα αμμωνιακά (NH_4^+) οξειδώνονται σε νιτρώδη (NO_2^-) και στη συνέχεια σε νιτρικά (NO_3^-) με τα νιτρικά αργότερα να μετατρέπονται σε αέριο άζωτο (N_2), το οποίο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Η δευτεροβάθμια επεξεργασία συνίσταται από βιολογική επεξεργασία και δεξαμενή καθίζησης και είναι απαραίτητη, καθώς μόνο μετά από αυτήν τα λύματα πληρούν τις προδιαγραφές ως προς τη συγκέντρωση TSS και BOD_5 για τη διάθεση τους στον τελικό αποδέκτη.

Η βιολογική επεξεργασία, η οποία αποτελεί τη δευτεροβάθμια επεξεργασία, δύναται να απομακρύνει μικροπλαστικά σε ποσοστό από 2% έως 55% (Lv et al., 2019; Yang et al., 2019). Η βιολογική επεξεργασία περιλαμβάνει: το σύστημα ενεργού ιλύος και τα βιολογικά φίλτρα, τα συστήματα MBR και άλλα. Η διεργασία, που σχετίζεται με το σύστημα ενεργού ιλύος, περιλαμβάνει συμβατικές διεργασίες ενεργού ιλύος και κάποιες τροποποιημένες διεργασίες, όπως αναερόβια - ανοξική - αερόβια δεξαμενή (A^2O), οξειδωτική τάφρο και σύστημα εναλλασσόμενων κύκλων λειτουργίας (SBR). Οι περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι και τα βιολογικά φίλτρα ανήκουν στα συστήματα προσκολλημένης βιομάζας. Εκτός από τα δύο είδη των πιο δημοφιλών διεργασιών, υπάρχουν και ορισμένες άλλες τεχνολογίες, όπως το σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR), το οποίο επιτυγχάνει τη διαύγαση της τελικής εκροής από τη βιομάζα διαμέσου μεμβρανών. Επίσης, υπάρχουν αναερόβια συστήματα επεξεργασίας, όπως είναι ο αντιδραστήρας ανοδικής ροής ιλύος (UASB). Η απομάκρυνση των μικροπλαστικών διαφέρει στις ποικίλες βιολογικές διεργασίες. Συνεπώς, η απομάκρυνση των

μικροπλαστικών εξετάζεται ανάλογα με τον τύπο της βιολογικής διεργασίας (σύστημα ενεργού ιλύος, βιολογικά φίλτρα, σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών, αναερόβιοι αντιδραστήρες ανοδικής ροής ιλύος κ.ά.).

4.2.1. Σύστημα ενεργού ιλύος

Το πιο σύνηθες σύστημα βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι το σύστημα ενεργού ιλύος. Αναπτύχθηκε το έτος 1940 και από τότε εξελίσσεται διαρκώς, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ποικίλων παραλλαγών του τυπικού συστήματος, που αυξάνουν το δυναμικό του και το εύρος εφαρμογής του (Ανδρεδάκης, 2015). Το σύστημα ενεργού ιλύος είναι μια δημοφιλής τεχνολογία, που εφαρμόζεται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, οι οποίες λαμβάνουν αστικά λύματα και τοποθετείται μετά τη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης ή την μονάδα αεριζόμενης εξάμμωσης (Ngo et al., 2019). Το σύστημα ενεργού ιλύος στοχεύει στην απομάκρυνση των οργανικών ουσιών. Η διαδικασία πραγματοποιείται με την επαφή των λυμάτων με μικροοργανισμούς, οι οποίοι βρίσκονται σε αιώρηση και εμφανίζονται σε μορφή συσσωματωμάτων (βιοκροκίδων), σε μια δεξαμενή, όπου επικρατούν αερόβιες συνθήκες και πλήρης μίξη. Το σύστημα ενεργού ιλύος επιτρέπει στα λύματα, τη βιομάζα και το οξυγόνο να αναμειγνύονται στον αντιδραστήρα. Η βιομάζα συνίσταται από μικροοργανισμούς, που βρίσκονται στα λύματα. Η προσκόλληση των αιωρούμενων και κολλοειδών στερεών στους μικροοργανισμούς επιτρέπει την εύκολη απομάκρυνση των πρώτων και την ένταξή τους στην ιλύ. Εν ολίγοις, η απομάκρυνση περιλαμβάνει την προσρόφηση και την αποδόμηση. Οι εξωκυτταρικές πολυμερείς ουσίες, που εκκρίνονται από τους μικροοργανισμούς, απορροφούν τις οργανικές ουσίες, το άζωτο και τον φώσφορο και έπειτα τα αποδομούν (Zhang et al., 2020a). Με τη συμβολή των εξωκυτταρικών πολυμερών ουσιών, τα βιοδιασπάσιμα οργανικά στερεά διασπώνται σε απλές διαλυμένες οργανικές ενώσεις (μονομερείς ενώσεις).

Η βιολογική επεξεργασία ακολουθείται από τη δεξαμενή τελικής καθίζησης (ΔΤΚ), όπου εισέρχεται το μίγμα λυμάτων και μικροοργανισμών (MLSS). Παρά το γεγονός ότι οι βιολογικές διεργασίες, μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η μείωση του ρυπαντικού φορτίου, επιτελούνται στο βιολογικό αντιδραστήρα του συστήματος, η δεξαμενή τελικής καθίζησης αποτελεί τη μονάδα, που ανάλογα με την απόδοσή της καθορίζει την ποιότητα της τελικής εκροής. Ο ρόλος της δεξαμενής τελικής καθίζησης είναι να επιτρέπει την καθίζηση της

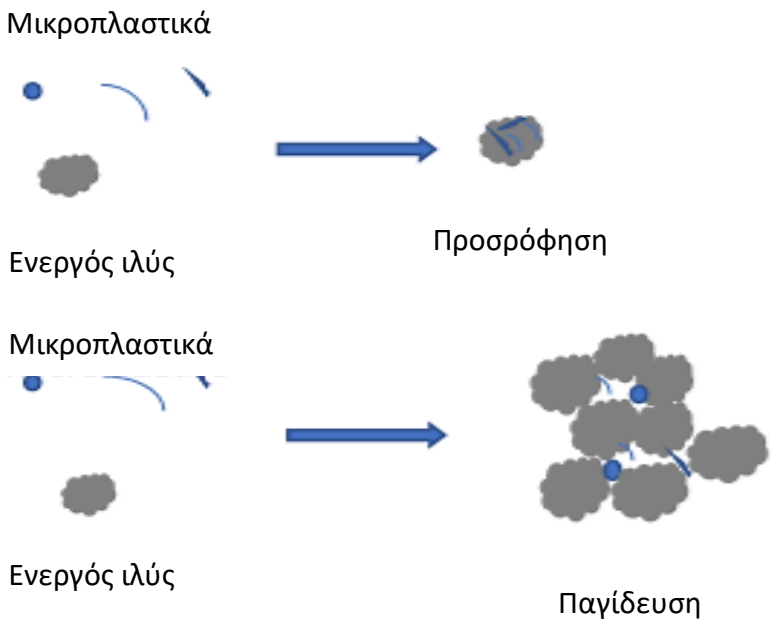
βιομάζας (συσσωματωμένοι μικροοργανισμοί και προσροφημένα στερεά) και το διαχωρισμό της από τα επεξεργασμένα λύματα, τα οποία διαυγασμένα και κατά το δυνατόν απαλλαγμένα από αιωρούμενα στερεά υπερχειλίζουν από τη δεξαμενή. Τα επεξεργασμένα λύματα, που υπερχειλίζουν, οδηγούνται είτε προς περαιτέρω επεξεργασία είτε προς διάθεση σε επιλεγμένο αποδέκτη (θάλασσα, λίμνη, υδατόρευμα ή έδαφος).

Οι κύριες συνιστώσες του συστήματος ενεργού ιλύος είναι:

α) Ο βιολογικός αντιδραστήρας, όπου οι μικροοργανισμοί, οι οποίοι βρίσκονται σε αιώρηση, αναπτύσσονται καταναλώνοντας τα συστατικά των λυμάτων, όπως οργανικές ουσίες, φώσφορο, αμμωνία.
β) Η δεξαμενή τελικής καθίζησης, όπου οι μικροοργανισμοί καθιζάνουν και διαχωρίζονται από τα υγρά απόβλητα.

Το σύστημα ενεργού ιλύος αποτελείται από την αερόβια δεξαμενή και σε αρκετές περιπτώσεις, την ανοξική δεξαμενή, την αναερόβια δεξαμενή και τη δεξαμενή τελικής καθίζησης. Στην αερόβια δεξαμενή πραγματοποιείται η ανάπτυξη των μικροοργανισμών, ο θάνατός τους και η διαδικασία της νιτροποίησης. Η νιτροποίηση είναι διεργασία που γίνεται υπό αερόβιες συνθήκες με την συνδρομή αυτότροφων βακτηρίων, που μετατρέπουν την αμμωνία σε νιτρώδες άζωτο και στη συνέχεια ακολουθεί οξείδωση των νιτρωδών προς νιτρικό άζωτο. Στην ανοξική δεξαμενή πραγματοποιείται η διεργασία της απονιτροποίησης για την απομάκρυνση του αζώτου.

Στη δεξαμενή αερισμού οι βιοκροκίδες ή οι βακτηριακές εξωκυτταρικές πολυμερείς ουσίες (εκκρίνονται από τα βακτήρια) ενισχύουν, επίσης, τη συσσώρευση των υπαρχόντων πλαστικών σωματιδίων στα λύματα, τα οποία στη συνέχεια καθιζάνουν στη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης. Επίσης, τα μικροπλαστικά δύνανται να παγιδευτούν στις βιοκροκίδες (Scherer et al., 2018). Οι μικροοργανισμοί, που υποβοηθούν τη βιολογική επεξεργασία, δεν δύνανται να αποδομήσουν τα μικροπλαστικά (Zhang et al., 2020a). Ως εκ τούτου, ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης των μικροπλαστικών στο σύστημα ενεργού ιλύος είναι η προσρόφηση και η καθίζηση με τις βιοκροκίδες (Εικόνα 4.3). Υπάρχει, επίσης, πιθανότητα ορισμένα μικροπλαστικά να παγιδευτούν σε ασταθείς κροκίδες και να μην καθιζάνουν με αποτελεσματικό τρόπο, γεγονός που οδηγεί σε επαναιώρηση αυτών των σωματιδίων και σε απομάκρυνσή τους κατά το στάδιο της καθίζησης (Carr et al., 2016).



Εικόνα 4.3: Μηχανισμοί απομάκρυνσης μικροπλαστικών με το σύστημα ενεργού ιλύος (Zhang et al., 2020a).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απομάκρυνση των μικροπλαστικών στο σύστημα ενεργού ιλύος είναι ο χρόνος επαφής (Carr et al., 2016) και η ποσότητα θρεπτικών ουσιών στα λύματα (Rummel et al., 2017). Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος επαφής, τόσο μεγαλύτερες είναι οι πιθανότητες της δημιουργίας βιοφίλμ στην επιφάνεια των πλαστικών σωματιδίων (Carr et al., 2016). Το βιοφίλμ μπορεί να τροποποιήσει τις ιδιότητες της επιφάνειας (Rummel et al., 2017), το μέγεθος και την σχετική πυκνότητα των πλαστικών σωματιδίων (Carr et al., 2016). Επομένως, μικροπλαστικά μέσης πυκνότητας με ανάπτυξη βιοφίλμ στην επιφάνειά τους δύνανται να καθιζάνουν και να απομακρυνθούν με την ιλύ από τα λύματα, με ταυτόχρονη αύξηση της αποτελεσματικότητας του συστήματος ενεργού ιλύος (Ngo et al., 2019).

Επιπρόσθετα, υπάρχει μεγάλη εξάρτηση της απομάκρυνσης των μικροπλαστικών από το σχήμα (ίνες, θραύσματα, μεμβράνες, μικροσφαιρίδια), στο οποίο συναντώνται στις ΕΕΛ. Οι μεμβράνες (σχηματισμός μικροπλαστικών) έχουν παρόμοιο μέγεθος με τα αιωρούμενα στερεά των λυμάτων (μικρότερο από 20 μm) και οι ίνες προσροφώνται εύκολα από τις εξωκυτταρικές πολυμερείς ουσίες και έπειτα καθιζάνουν με την ιλύ στην δευτεροβάθμια καθίζηση, ώστε να απομακρυνθούν από τα λύματα (Liu et al., 2019a; Xu et al., 2019b). Ωστόσο, σε σύγκριση με την πρωτοβάθμια, η δευτεροβάθμια επεξεργασία απομακρύνει

περισσότερα σωματίδια θραυσμάτων παρά ίνες. Σύμφωνα με μελέτες, η συγκέντρωση των μικροπλαστικών θραυσμάτων μειώνεται, ενώ αυτή των ινών δεν αλλάζει μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία (Talvitie et al. 2015, 2016; Ziajahromi et al., 2017). Η μειωμένη απομάκρυνση των μικροϊνών πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι οι εύκολα καθιζάνουσες ή επιπλέουσες ίνες αφαιρούνται σε μεγάλο βαθμό κατά τη διάρκεια της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας. Κατά κανόνα, όλα τα σχήματα μικροπλαστικών μπορούν να παγιδευτούν στην ιλύ και να απομακρυνθούν με την καθίζηση. Έχει αναφερθεί ότι περίπου 17% των μικροσφαιριδίων και 13% των αφρών μπορεί να απομακρυνθεί με το σύστημα ενεργού ιλύος (Liu et al., 2019a). Όταν οι ίνες κατέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό στα μικροπλαστικά, που βρίσκονται στα λύματα, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των πλαστικών σωματιδίων από το σύστημα ενεργού ιλύος είναι υψηλή εξαιτίας της λειτουργίας τους ως EPS, ενώ σε κάθε άλλη περίπτωση είναι μικρότερη.

Όσον αφορά στο μέγεθος, μεγάλα σωματίδια μικροπλαστικών, που δεν απομακρύνθηκαν με την προ-επεξεργασία και την πρωτοβάθμια επεξεργασία, μπορούν να αφαιρεθούν περαιτέρω κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας, τα μικροπλαστικά, που απομακρύνονται, είναι κυρίως αυτά με μέγεθος μικρότερο από 300 μm, σύμφωνα με τους Liu et al. (2019a). Ωστόσο, κάποιοι άλλοι ερευνητές αναφέρουν ότι τα μικροπλαστικά που απομακρύνονται, έχουν μέγεθος που κυμαίνεται από 1 mm έως 5 mm (Lares et al., 2018). Κατά κανόνα, τα μικροπλαστικά με μέγεθος μεγαλύτερο από 500 μm είναι σχεδόν απόντα στη δευτεροβάθμια εκροή (Mintenig et al., 2017; Ziajahromi et al., 2017). Οι Talvitie et al. (2016) διαπίστωσαν ότι τα μικροπλαστικά, που είναι μεγαλύτερα από 300 μm, αντιστοιχούν μόνο στο 8% μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Επίσης, οι Dris et al. (2015) διαπίστωσαν ότι τα μικροπλαστικά εντός του εύρους μεγεθών 500 μm – 1,000 μm εξακολουθούσαν να αντιπροσωπεύουν το 43% μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία.

Στο σύστημα ενεργού ιλύος τα ποσοστά απομάκρυνσης διαφέρουν ανάμεσα στα δύο στάδια: το βιοαντιδραστήρα και την καθίζηση. Οι Ziajahromi et al. (2017) εκτίμησαν την ποσοστιαία απομάκρυνση των μικροπλαστικών με την ενεργό ιλύ (με καθίζηση) ίση με 66.7%, ενώ, σύμφωνα με τους Liu et al. (2019a) και τους Yang et al. (2019), ο βιοαντιδραστήρας, δηλαδή ο συνδυασμός αερόβιας, ανοξικής και αναερόβιας δεξαμενής, μειώνει τη συγκέντρωση των μικροπλαστικών κατά 28.1% και 54.4%, αντίστοιχα. Η βιολογική επεξεργασία μπορεί να

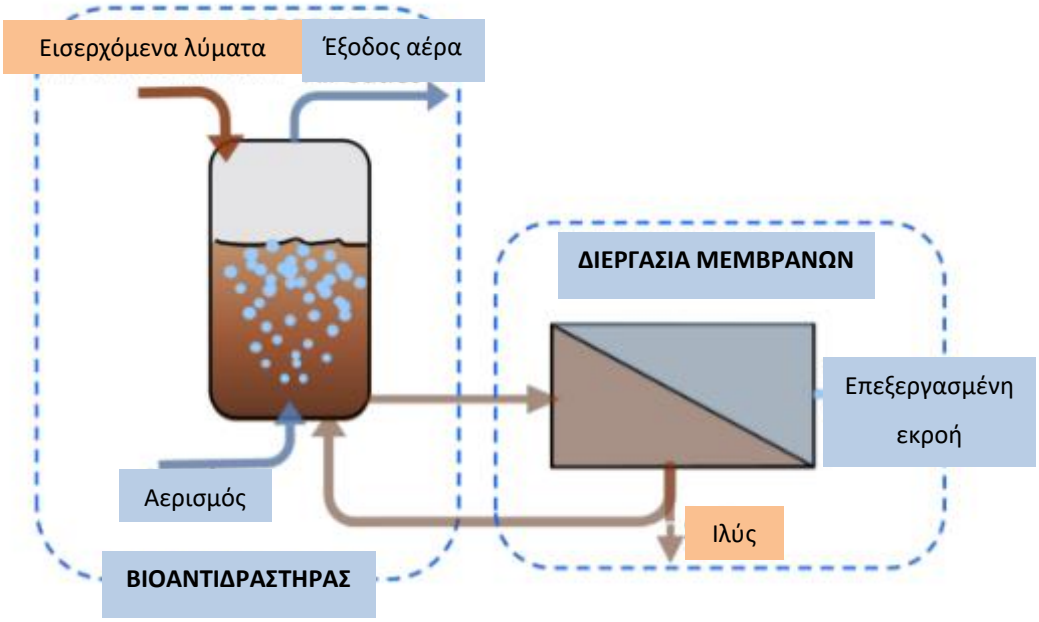
συμβάλλει στην απομάκρυνση των μικροπλαστικών σε ποσοστό που κυμαίνεται από 3.6% έως 54.4% (Carr et al., 2016; Mason et al., 2016; Liu et al., 2019a; Yang et al., 2019). Κατά κανόνα, οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της διεργασίας είναι ο χρόνος επαφής, η διαθεσιμότητα των θρεπτικών ουσιών στα λύματα και η μορφολογία των μικροπλαστικών. Οι ίνες θεωρείται πως διευκολύνουν την διεργασία και απομακρύνονται εύκολα. Ωστόσο, η απομάκρυνση των μικροπλαστικών με το σύστημα ενεργού ιλύος χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Η απόδοση των βιοαντιδραστήρων του συστήματος ενεργού ιλύος μπορεί να επηρεαστεί από τα NPs και τα MPs (Enfrin et al., 2019). Στην βιολογική επεξεργασία πραγματοποιείται η διαδικασία της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης. Η παρουσία των διαφόρων πολυμερών ενδέχεται να επηρεάσει τις διαδικασίες απομάκρυνσης της αμμωνίας. Σύμφωνα με τη μελέτη των Li et al. (2019c), τα μικροπλαστικά καταστέλλουν ελαφρώς τη νιτροποίηση, ενώ προωθούν την απονιτροποίηση. Επιπλέον, τα PVC και τα PES μικροπλαστικά με συγκέντρωση 5,000 σωματίδια / L αυξάνουν ιδιαιτέρως το ειδικό ρυθμό απονιτροποίησης (Li et al., 2019c). Τα πλαστικά σωματίδια από PVC αναχαίτισαν ελαφρώς την εκπομπή υπεροξειδίου του αζώτου κατά τη νιτροποίηση, ενώ βελτίωσαν την εκπομπή του N_2O κατά την απονιτροποίηση (Li et al., 2019c). Η συγκέντρωση των μικροπλαστικών δεν επιδρά κατά πολύ στις διεργασίες και συχνά η παρουσία τους μπορεί να τις βελτιώσει. Συμπερασματικά, τα πλαστικά σωματίδια είναι, κατά κανόνα, ακίνδυνα για τη βιολογική επεξεργασία.

4.2.2. Σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR)

Το σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών διαφέρει από το σύστημα ενεργού ιλύος εξαιτίας του τρόπου διαχωρισμού του ανάμικτου υγρού από τη βιομάζα. Ειδικότερα, στο σύστημα ενεργού ιλύος ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με καθίζηση, ενώ στο σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών με διήθηση. Το μέγεθος των ανοιγμάτων των χρησιμοποιούμενων μεμβρανών, κατά κανόνα, είναι μικρότερο από 0.4 μm (Ανδρεαδάκης, 2015). Οι μεμβράνες επιτρέπουν τη διέλευση των λυμάτων και των διαλυμένων ουσιών, συγκρατώντας παράλληλα τη βιομάζα, τους παθογόνους μικροοργανισμούς και τα αιωρούμενα στερεά (Ανδρεαδάκης, 2015), τα οποία εν συνεχεία καταλήγουν στην ιλύ (Ngo et al., 2019). Ο σχεδιασμός ενός συστήματος βιοαντιδραστήρα μεμβρανών παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.4. Η πρωτοβάθμια εκροή

εισέρχεται στον βιοαντιδραστήρα, απ' όπου οδηγείται στο σύστημα μεμβρανών, το οποίο διαχωρίζει την επεξεργασμένη εκροή από την ιλύ.



Εικόνα 4.4: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (Poerio et al., 2019).

Η έκταση που απαιτεί η μέθοδος MBR, σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος, είναι σαφώς μικρότερη, καθώς στον συγκεκριμένο σχεδιασμό ΕΕΛ δεν προβλέπεται δεξαμενή καθίζησης. Μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα MBR καταλαμβάνει έκταση, που αντιστοιχεί σε ποσοστό 30-50% μιας όμοιας ΕΕΛ με σύστημα ενεργού ιλύος (που συμπεριλαμβάνει ΔΤΚ) (Ανδρεαδάκης, 2015). Επίσης, το σύστημα MBR επιτυγχάνει υψηλότερη ποιοτικά εκροή από μια τριτοβάθμια επεξεργασία. Ωστόσο, το υψηλότερο ενεργειακό κόστος της διεργασίας και η συχνή έμφραξη των μεμβρανών, με απαίτηση αυξημένης συχνότητας καθαρισμού και αντικατάστασης μεμβρανών, συνιστούν σημαντικά μειονεκτήματα της διεργασίας.

Λόγω της ανάγκης για επαναχρησιμοποίηση του νερού αλλά και της θέσπισης αυστηρών κριτηρίων διάθεσής του σε υδάτινα σώματα, η αναβάθμιση της επεξεργασίας των λυμάτων κρίνεται απαραίτητη. Η μέθοδος MBR συνιστά μια αποτελεσματική τεχνολογία για επίτευξη υψηλής ποιότητας επεξεργασμένη εκροή, για αστικά και βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Το σύστημα MBR χρησιμοποιείται ευρέως για την αναβάθμιση των εγκαταστάσεων

επεξεργασίας λυμάτων (Zhang et al., 2020a) και ποικίλες ΕΕΛ υιοθετούν την εν λόγω τεχνολογία (Poerio et al., 2019).

Σε σύγκριση με άλλες διεργασίες, το σύστημα MBR διαθέτει σημαντικά πλεονεκτήματα, που το καθιστούν αποτελεσματικό στην απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων. Οι μεμβράνες, που χρησιμοποιούνται στο σύστημα MBR, είναι συνήθως μεμβράνες μικροδιήθησης (0.1-50 μm) ή υπερδιήθησης (0.001-0.1 μm) (Poerio et al., 2019; Zhang et al., 2020a). Η πλειοψηφία των μικροπλαστικών συγκρατείται από μεμβράνη μικροδιήθησης και σχεδόν όλος ο όγκος τους με μεμβράνη υπερδιήθησης. Σύμφωνα με τους Baresel et al. (2019), η απομάκρυνση των MPs είναι σχεδόν 100% , όταν χρησιμοποιείται UF με ονομαστικό μέγεθος πόρων 0.2 μm.

Οι Talvitie et al. (2017a, 2017b) συμπέραναν ότι το σύστημα MBR δύναται να απομακρύνει σχεδόν 99.9% των MPs, ενώ το σύστημα ενεργού ιλύος, σε συνδυασμό με κάποια τριτοβάθμια επεξεργασία, επιτυγχάνει απομάκρυνση ίση με 98.5% (Talvitie et al., 2017a). Σύμφωνα με τους Lares et al. (2018), η ποσοστιαία απομάκρυνση των MPs με το σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών ισούται με 99.4%. Η μέθοδος MBR (με μεμβράνες MF) μειώνει τη συγκέντρωση των MPs από 57,600 MPs / m^3 στην εισροή σε 400 MPs / m^3, ενώ σε συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος υπολογίζονται 1,000 MPs / m^3 στην εκροή (Lares et al., 2018).

Κατά συνέπεια, το σύστημα MBR υπερτερεί σε αποτελεσματικότητα, ως προς την απομάκρυνση των μικροπλαστικών, από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, το οποίο βασίζεται στην καθιζησιμότητα των μικροπλαστικών (Michielssen et al., 2016; Talvitie et al., 2017a, 2017b; Lares et al., 2018). Ωστόσο, ο κύριος περιορισμός της τεχνολογίας MBR στην επεξεργασία των λυμάτων είναι η συνεχής έμφραξη των μεμβρανών, η οποία επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου στη συγκράτηση των μικροπλαστικών. Προς αποφυγή έμφραξης των μεμβρανών, χρησιμοποιούνται κατά την προεπεξεργασία εσχάρες με μικρό μέγεθος ανοιγμάτων (0.2-2.0 μm) ανάντη του συστήματος (Zhang et al., 2020a) και εφαρμόζονται μέθοδοι βασιζόμενες σε αεριζόμενο καθαρισμό και σε ερευνητικό επίπεδο ηλεκτρικά υποβοηθούμενη μείωση απόφραξης, μεμβράνες με βάση νανοϋλικά (Poerio et al., 2019). Τα MPs μεγαλύτερου μεγέθους συγκρατούνται εύκολα από τη μεμβράνη (Ngo et al., 2019), ενώ στην εκροή εντοπίζονται, κατά κύριο λόγο, μικρότερα μικροπλαστικά, τα οποία

παρουσιάζουν μεγαλύτερη τοξικότητα για τους οργανισμούς (λόγω της κατάποσης) που έρχονται σε επαφή με τους αποδέκτες των επεξεργασμένων λυμάτων (Zhang et al., 2020a). Λύση σε αυτό το ζήτημα αποτελεί η εφαρμογή μεμβρανών υπερδιήθησης με το μικρότερο δυνατό μέγεθος πόρων, λαμβάνοντας παράλληλα τα μέτρα για την αποφυγή της έμφραξής τους.

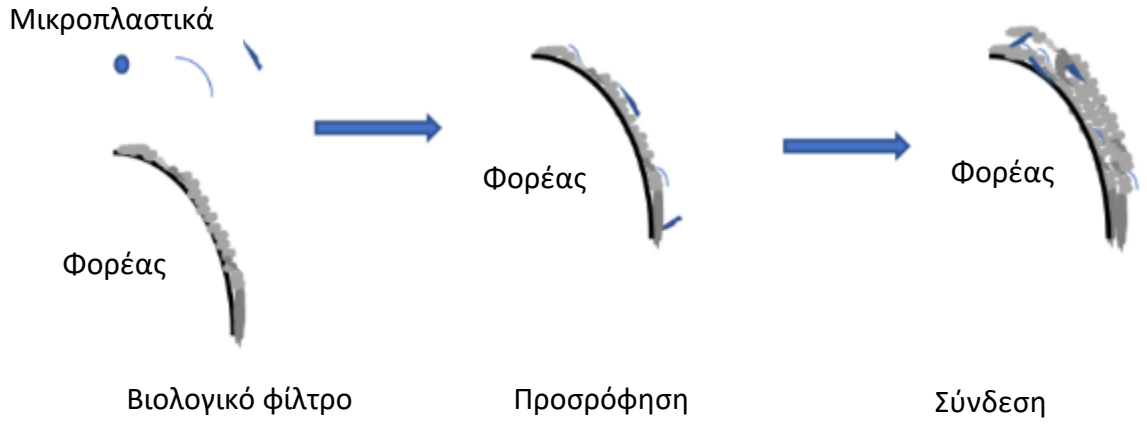
4.2.3. Βιολογικά φίλτρα

Τα βιολογικά φίλτρα συμβάλλουν στην απομάκρυνση των οργανικών ουσιών από τα λύματα με τις διαδικασίες οξείδωσης και σύνθεσης. Ενώ, η λειτουργία των βιολογικών φίλτρων προσομοιάζει αυτή των συστημάτων ενεργού ιλύος, εντοπίζεται μια ειδοποιός διαφορά που αφορά στην παρουσία της βιομάζας. Στο σύστημα ενεργού ιλύος οι μικροοργανισμοί αιωρούνται, ενώ στα βιολογικά φίλτρα προσκολλώνται στην επιφάνεια ενός φορέα (Ανδρεαδάκης, 2015). Το βιολογικό φίλτρο είναι ουσιαστικά ένα στρώμα μικροβίων, που αναπτύσσεται στην επιφάνεια του εκάστοτε φορέα. Από έξω προς τα μέσα, οι μικροοργανισμοί είναι αερόβιοι, ανοξικοί και αναερόβιοι (Zhang et al., 2020a). Το βιολογικό φίλτρο υπόκειται, συνήθως, σε περίοδο ανάπτυξης, στάσιμη περίοδο και περίοδο αποκόλλησης και μετά την αποκόλληση σχηματίζεται νέο βιολογικό φίλτρο (Zhang et al., 2020a).

Τα βιολογικά φίλτρα συναντώνται, συνήθως, σε μορφή κυκλικής κλίνης, που πληρώνεται με ένα πορώδες υλικό, στην επιφάνεια του οποίου γίνεται η ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Τα λύματα, καθώς περνούν δια μέσω του φίλτρου, έρχονται σε επαφή με τους μικροοργανισμούς στην επιφάνεια του πορώδους υλικού, οι οποίοι αποδομούν μέρος της οργανικής ύλης. Έπειτα, εισέρχονται μέσω των πόρων του υλικού πλήρωσης στο υποκείμενο σύστημα συλλογής και με διώρυγα καταλήγουν στη δεξαμενή τελικής καθίζησης. Η αποκόλληση της βιομάζας από την επιφάνεια του φίλτρου, εξαιτίας της διαρκούς ανάπτυξής της, καθιστά αναγκαία τη δεξαμενή τελικής καθίζησης, η οποία διαχωρίζει αποτελεσματικά τη βιομάζα από το υγρό.

Οι ρύποι απομακρύνονται αισθητά με τη συμβολή του βιολογικού φίλτρου, το οποίο συνίσταται από μικροοργανισμούς. Οι μικροοργανισμοί εκκρίνουν εξωκυτταρική πολυμερή ουσία (EPS). Όπως και στο σύστημα ενεργού ιλύος, έτσι και στα βιολογικά φίλτρα, η

προσρόφηση είναι ένας από τους τρόπους απομάκρυνσης των μικροπλαστικών. Επιπλέον, η σύνδεση είναι ένας άλλος τρόπος αφαίρεσης των μικροπλαστικών, που βασίζεται στην προσρόφηση. Τα μικροπλαστικά, αφού προσροφηθούν με την αρωγή των EPS, γίνονται ο συνδετικός φορέας για τη στήριξη της ανάπτυξης του βιολογικού φίλτρου και έπειτα γίνονται μέρος αυτού (Zhang et al., 2020a). Ο τρόπος απομάκρυνσης των μικροπλαστικών με το βιολογικό φίλτρο παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.5.



Εικόνα 4.5: Απομάκρυνση μικροπλαστικών με χρήση βιολογικού φίλτρου (Zhang et al., 2020a).

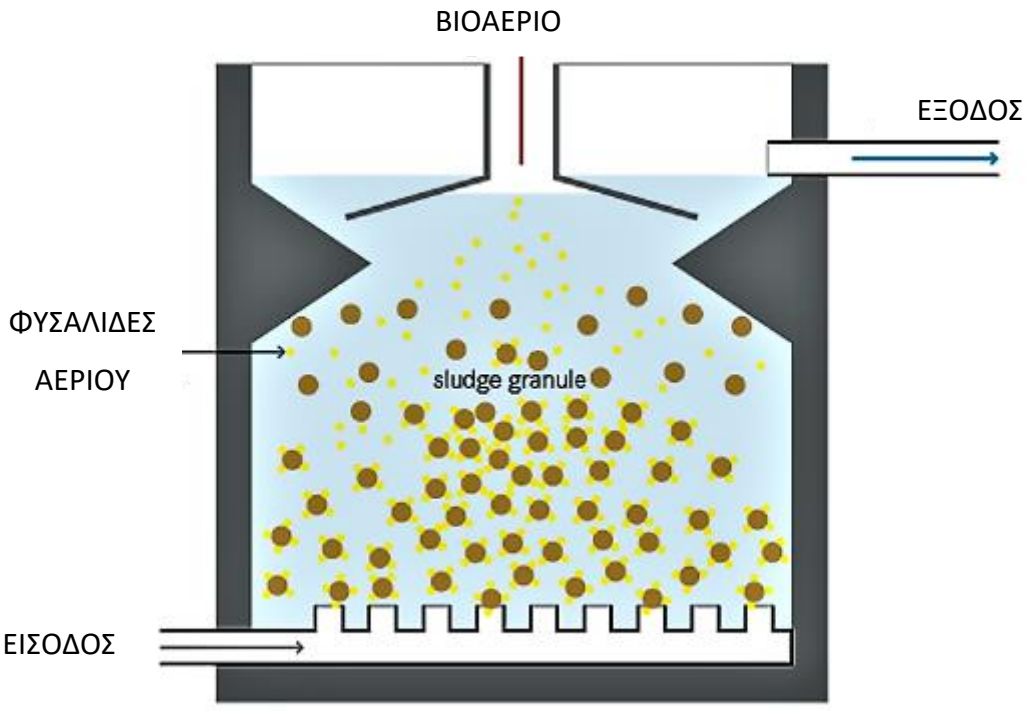
Μετά το πέρας της διαδικασίας, η βιομάζα συχνά αποκολλάται από το φορέα με τη μορφή φίλμ. Για τον καθαρισμό του βιολογικού φίλτρου από τους συγκρατημένους ρύπους χρησιμοποιείται νερό. Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των μικροπλαστικών στη διεργασία, που βασίζεται σε βιολογικά φίλτρα, είναι μικρότερη από αυτή του συστήματος ενεργού ιλύος (Hidayaturrahman and Lee, 2019). Επιπλέον, σύμφωνα με τους Hidayaturrahman and Lee (2019), τα μικροπλαστικά, που απομακρύνονται με το σύστημα βιολογικού φίλτρου, είναι μικρότερου μεγέθους, σε σύγκριση με τα σωματίδια, στα οποία στοχεύει το σύστημα ενεργού ιλύος. Η προσρόφηση και η σύνδεση των μικροπλαστικών είναι ο κύριος μηχανισμός αφαίρεσής τους. Τα μικρότερα σε μέγεθος μικροπλαστικά προσροφώνται από τις EPS πιο εύκολα απ' ότι αυτά με μέγεθος περίπου 5 mm. Όταν οι πόροι του βιολογικού φίλτρου έχουν μικρό μέγεθος, η συγκράτηση των MPs είναι μεγαλύτερη.

4.2.4. Συμβατικός αντιδραστήρας ανοδικής ροής ιλύος (UASB)

Ο συμβατικός αντιδραστήρας ανοδικής ροής ιλύος (UASB), είναι ένα είδος αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης, που χρησιμοποιείται ευρέως για την επεξεργασία των λυμάτων (Latif

et al., 2011). Οι Lettinga et al. (1980) ανέπτυξαν πρώτοι τον αντιδραστήρα ανοδικής ροής ιλύος για την επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου έγκειται στην ιδιότητα της αναερόβιας ιλύος να συσσωματώνεται και να καθιζάνει, υπό φυσικές συνθήκες, με συνέπεια τον διαχωρισμό του αερίου από την ιλύ (Bal and Dhagat, 2001). Τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η απλή κατασκευή με μικρή απαίτηση χώρου, η υψηλή αποτελεσματικότητα, το χαμηλό οικονομικό και ενεργειακό κόστος (παραγωγή βιοαερίου κατά την διαδικασία) και η μικρότερη παραγωγή ιλύος σε σύγκριση με τις αερόβιες μεθόδους, η οποία είναι σταθεροποιημένη και αφυδατωμένη (Latif et al., 2011). Αντίθετα, η μέθοδος υστερεί ως προς την πλήρη απομάκρυνση των παθογόνων μικροοργανισμών και των θρεπτικών ουσιών (άζωτο, φώσφορο), με αποτέλεσμα να απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία (όπως σύστημα ενεργού ιλύος ή δεξαμενή σταθεροποίησης ιλύος) πριν τη διάθεση της εκροής στον τελικό αποδέκτη (Latif et al., 2011).

Στον αντιδραστήρα ανοδικής ροής ιλύος πραγματοποιείται ένας συνδυασμός φυσικών και βιολογικών διεργασιών. Στόχος των φυσικών διεργασιών είναι ο διαχωρισμός των στερεών και του αερίου από το υγρό και των βιολογικών διεργασιών είναι η διάσπαση της οργανικής ύλης υπό αναερόβιες συνθήκες (Bal and Dhagat, 2001). Στον UASB δεν υπάρχει απώλεια φορτίου λόγω επικαθίσεων σε φίλτρα ή φορείς –όπως στα βιολογικά φίλτρα. Για τη διατήρηση της υψηλής καθιζησιμότητας της αναερόβιας ιλύος, δεν εφαρμόζεται μηχανική ανάδευση. Με στόχο να υπάρξει επαρκής επαφή μεταξύ της λάσπης και των λυμάτων, ο UASB βασίζεται στην ανάδευση, που προκαλείται από την παραγωγή αερίου και στην ομοιόμορφη κατανομή εισόδου των ανεπεξέργαστων λυμάτων στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα (Bal and Dhagat, 2001), όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.6.



Εικόνα 4.6: Σχεδιασμός αντιδραστήρα ανοδικής ροής ιλύος (Innes, 2019).

Ο συμβατικός αντιδραστήρας ανοδικής ροής ιλύος είναι, επί της ουσίας, μια δεξαμενή αναερόβιας χώνευσης, που διατηρεί ένα στρώμα ιλύος σε αιώρηση και παράλληλα απομακρύνει τα επεξεργασμένα λύματα και το παραγόμενο αέριο. Ο UASB χρησιμοποιεί την ταχύτητα των εισρεόντων λυμάτων, τα οποία εισέρχονται από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα, σε συνδυασμό με την φυσική τάση της ιλύος να καθιζάνει για να διατηρήσει το στρώμα λάσπης σε αιώρηση (Metcalf and Eddy et al., 2014). Η λάσπη συνίσταται από αναερόβιους μικροοργανισμούς, οι οποίοι συσσωματώνονται και διατηρούνται στη δεξαμενή, χωρίς να επηρεάζονται από την ανοδική ροή (Li et al., 2019b). Οι μικροοργανισμοί συμβάλλουν στην αποδόμηση της οργανικής ύλης και των θρεπτικών ουσιών, που εντοπίζονται στα λύματα, με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου και συγκεκριμένα μεθανίου (CH_4) (Latif et al., 2011).

Ωστόσο, λόγω της ευρείας παρουσίας τους στα υγρά απόβλητα, η επίδραση των μικροπλαστικών στη λειτουργία και την αποτελεσματικότητα των αντιδραστήρων είναι ένα ζήτημα, που χρήζει διερεύνησης. Οι Zhang et al. (2020b) μελέτησαν την επίδραση των μικροπλαστικών από τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) στους μικροοργανισμούς, που υπάρχουν στην αναερόβια ιλύ (AGS), προερχόμενη από τον αντιδραστήρα ανοδικής ροής

ιλύος (UASB). Σύμφωνα με τους Zhang et al. (2020b), η μακροχρόνια έκθεση σε PET-MPs, με συγκέντρωση 15 MPs/L, δεν επιδρά στην απόδοση της AGS, ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις (75 έως 300 MPs/L) MPs παρεμποδίζουν την απομάκρυνση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και την παραγωγή μεθανίου και προκαλούν θραύση των βιοκροκίδων. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις μικροπλαστικών από PET αυξάνουν την έκκριση των εξωκυτταρικών πολυμερών ουσιών (EPS), ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις καταστέλλουν την παραγωγή τους (Zhang et al.,2020b). Η μακροχρόνια έκθεση σε PET-MPs και σε συγκέντρωση 300 MPs/L μειώνει τον πληθυσμό των αναερόβιων μικροοργανισμών, που ευθύνονται για την παραγωγή του μεθανίου (Zhang et al.,2020b), το οποίο είναι παραπροϊόν του μεταβολισμού τους. Ο κύριος παράγοντας για την μείωση της απόδοσης της AGS είναι η διαρροή των πλαστικοποιητών (DBP), που είναι συστατικό των μικροπλαστικών (Zhang et al.,2020b). Οι πλαστικοποιητές είναι τοξικοί για τους μικροοργανισμούς (Zhang et al.,2020b).

Οι EPS είναι εξαιρετικά σημαντικές για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών από τις ΕΕΛ, επομένως, ο UASB επιτυγχάνει υψηλή ποσοστιαία απομάκρυνσή τους, με αποτέλεσμα τα μικροπλαστικά να καταλήγουν στην ιλύ (Zhang et al., 2020a). Η ποσοστιαία απομάκρυνση των μικροπλαστικών, που επιτυγχάνεται, ισούται με 97% (Foglia et al., 2019). Σύμφωνα με την μελέτη των Foglia et al. (2019), η συγκέντρωση των πλαστικών σωματιδίων στην εκροή του UASB εκτιμήθηκε στα 1.7 MPs/L. Το ποσοστό απομάκρυνσης είναι αρκετά υψηλό και σε συνδυασμό με μεμβράνες υπερδιήθησης μπορεί να επιτευχθεί βέλτιστη απομάκρυνση με συγκέντρωση μικροπλαστικών στην εκροή ίση με 0.1 MPs/L (Foglia et al., 2019).

4.2.5. Αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των δευτεροβάθμιων διεργασιών στην απομάκρυνση των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών

Η δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων μπορεί να γίνει την ενεργό ιλύ, το σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών, τα βιολογικά φίλτρα, τον συμβατικό αντιδραστήρα ανοδικής ροής ιλύος και άλλα συστήματα. Με τη δευτεροβάθμια επεξεργασία επιτυγχάνεται απομάκρυνση οργανικών και θρεπτικών ουσιών, ώστε η εκροή να διατίθεται χωρίς να θέτει τον αποδέκτη σε κίνδυνο ευτροφισμού ή αποξυγόνωσης. Η πρωτοβάθμια επεξεργασία, που προηγείται, απομακρύνει σε ένα μεγάλο ποσοστό τα μικροπλαστικά, που εισέρχονται με τα αστικά λύματα ή τα βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Η δευτεροβάθμια επεξεργασία ανάλογα

με την διεργασία, που εφαρμόζεται, απομακρύνει τα μικροπλαστικά σε διάφορα ποσοστά, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1. Η βιολογική επεξεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε αερόβιες είτε σε αναερόβιες συνθήκες. Οι αερόβιες συνθήκες επιτυγχάνουν καλύτερη απομάκρυνση των μικροπλαστικών. Μέσω του αερισμού, ορισμένα μικροπλαστικά πιθανόν να οδηγηθούν στην ατμόσφαιρα, καθώς, ως γνωστόν, τα πλαστικά σωματίδια συναντώνται σε αιώρηση υπό μορφή «πλαστικής σκόνης» (Chen et al., 2020; Enyoh et al., 2019; Prata, 2018b).

Πίνακας 4.1: Ποσοστιαία απομάκρυνση μικροπλαστικών με τις διάφορες διεργασίες της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας.

ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ	ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ	ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ
Σύστημα ενεργού ιλύος	Βιοαντιδραστήρας (μόνο): 3.6-54.4%[1] Βιοαντιδραστήρας με καθίζησης: 66.7%[2]	προσρόφηση, μεταφορά στην ατμόσφαιρα, καθίζηση
Σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR)	έως 99.9%[3]	προσρόφηση, μεταφορά στην ατμόσφαιρα, κατακράτηση σε μεμβράνη
Βιολογικά φίλτρα	μικρότερο ποσοστό από το σύστημα ενεργού ιλύος[4]	προσρόφηση, σύνδεση, καθίζηση, κατακράτηση σε μεμβράνη
Συμβατικός αντιδραστήρας ανοδικής ροής ιλύος (UASB)	έως 97%[5]	προσρόφηση

[1] (Carr et al., 2016; Mason et al., 2016; Liu et al., 2019a; Yang et al., 2019)
[2] (Ziajahromi et al., 2017)
[3] (Talvitie et al.; 2017a, 2017b)
[4] (Hidayaturrahman and Lee, 2019)
[5] (Foglia et al., 2019)

Οι παράγοντες, που οφείλονται για την διαφοροποίηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης στις ποικίλες διεργασίες, είναι το μέγεθος και η μορφολογία των μικροπλαστικών και οι συνθήκες που επικρατούν. Πιο συγκεκριμένα:

- Στο σύστημα ενεργού ιλύος, το οποίο αποτελείται από τον βιοαντιδραστήρα και τη δεξαμενή τελικής καθίζησης, η απομάκρυνση επιτυγχάνεται με τις εξωκυτταρικές πολυμερείς ουσίες, που εκκρίνονται από τους υπάρχοντες μικροοργανισμούς και επιτρέπουν την προσρόφηση των μικροπλαστικών στη βιομάζα και την επακόλουθη καθίζησή τους. Ο χρόνος επαφής και η ποσότητα των θρεπτικών ουσιών καθορίζουν τη δημιουργία βιοφίλμ, που αυξάνει την καθιζησιμότητα. Τα μικροπλαστικά με μέγεθος μικρότερο από 300 μm απομακρύνονται με το σύστημα ενεργού ιλύος. Τα θραύσματα απομακρύνονται πιο εύκολα μέσω της συγκεκριμένης διεργασίας, εξαιτίας της μορφολογίας τους, η οποία ενισχύει την πιθανότητα προσρόφησης από τις EPS.
- Το σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR) μπορεί να συμβάλλει στην πλήρη απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων. Η διαφορά του MBR από το σύστημα ενεργού ιλύος είναι ο διαχωρισμός του υγρού από τη βιομάζα, που στην πρώτη γίνεται με διήθηση διαμέσου μεμβρανών, ενώ στη δεύτερη με καθίζηση. Η διήθηση απομακρύνει πιο αποτελεσματικά τα μικροπλαστικά και ανάλογα με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης μπορεί να απομακρύνει ακόμα και τα μικρότερα νανοπλαστικά.
- Στα βιολογικά φίλτρα η απομάκρυνση επιτυγχάνεται με τις EPS, όπως και στο σύστημα ενεργού ιλύος, οι οποίες συμβάλλουν στην προσρόφηση των μικροπλαστικών και στην ένταξή τους στο σχηματιζόμενο στρώμα ιλύος. Τα μικροπλαστικά με μικρότερο μέγεθος είναι πιο εύκολο να απομακρυνθούν, σε σύγκριση με τα μεγαλύτερα πλαστικά σωματίδια.
- Η μέθοδος του συμβατικού αντιδραστήρα ανοδικής ροής ιλύος μπορεί να απομακρύνει τα μικροπλαστικά σε ποσοστό έως 97%. Ωστόσο, η παραγωγή βιοαερίου και η έκκριση EPS μειώνονται λόγω της τοξικότητας των συστατικών (πλαστικοποιητές) των MPs, που προκαλούν θνησιμότητα στους μικροοργανισμούς.

Οι δευτεροβάθμιες διεργασίες, όσον αφορά στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των πλαστικών σωματιδίων, τοποθετούνται στην εξής σειρά: MBR > UASB > σύστημα ενεργού ιλύος > βιολογικά φίλτρα. Η πιο αποτελεσματική δευτεροβάθμια διεργασία είναι το σύστημα

βιοαντιδραστήρα μεμβρανών, η οποία ακόμα και για μικρό μέγεθος πόρων των μεμβρανών επιτυγχάνει απομάκρυνση που αγγίζει το 100%. Η έμφραξη των μεμβρανών αποτελεί ένα καίριο πρόβλημα, ωστόσο υπάρχουν ενέργειες που μπορούν να το μετριάσουν.

4.3. Απολύμανση

Ο στόχος της απολύμανσης των λυμάτων είναι η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, σε ικανοποιητικά επίπεδα, ώστε η διάθεση των λυμάτων στους υδάτινους αποδέκτες ή η επαναχρησιμοποίησή τους να μη δημιουργεί κινδύνους στη δημόσια υγεία (Enfrin et al., 2019). Η απολύμανση των λυμάτων επιτυγχάνεται, κατά κανόνα, με εφαρμογή φυσικών (υπεριώδης ακτινοβολία) ή χημικών (όζον, χλώριο) μεθόδων (Enfrin et al., 2019).

Οι βασικοί μηχανισμοί, που δικαιολογούν τη δράση των απολυμαντικών ουσιών, είναι οι εξής: καταστροφή της κυτταρικής μεμβράνης, παρεμπόδιση λειτουργίας των ημιπερατών μεμβρανών, αλλαγή της κολλοειδούς φύσης του πρωτοπλάσματος, μεταβολή του DNA ή του RNA των μικροοργανισμών με αναστολή της λειτουργίας ενζύμων (Pandit and Kumar, 2013; Tchobanoglous et al., 2014). Τα χαρακτηριστικά του ιδανικού απολυμαντικού είναι ο υψηλός ρυθμός εξουδετέρωσης παθογόνων μικροοργανισμών, η χαμηλή δραστικότητα με ουσίες που περιέχονται στο νερό και η χαμηλή παραγωγή επικίνδυνων παραπροϊόντων, το χαμηλό κόστος λειτουργίας και οι μικρές απαιτήσεις συντήρησης, ο μηδενικός κίνδυνος κατά τη χρήση του, η εύκολη ανιχνευσιμότητά του στο νερό και η χαμηλή τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς.

Η απολύμανση είναι συνήθως η τελευταία διεργασία, που πραγματοποιείται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Επομένως, τα νανοπλαστικά και τα μικροπλαστικά, που φτάνουν σε αυτήν τη διαδικασία, είναι πιθανότερο να έχουν αλληλεπιδράσει με μικροοργανισμούς, που βρίσκονται στα λύματα, κατά την πορεία τους στην εκάστοτε εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων. Η επικάθιση των μικροοργανισμών στην επιφάνεια των πλαστικών σωματιδίων δύναται να οδηγήσει στο σχηματισμό βιοφίλμ (Lee et al., 2008; Lobelle and Cunliffe, 2011). Το βιοφίλμ αναπτύσσεται στην επιφάνεια των σωματιδίων και συχνά επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης (Enfrin et al., 2019).

Στη διεθνή βιβλιογραφία γίνονται λίγες αναφορές για την επίδραση των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών στις διεργασίες απολύμανσης στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

Υπάρχει έλλειψη δεδομένων σχετικά με την παρουσία και τη συμπεριφορά των NPs στα λύματα, ωστόσο, τα NPs δύνανται να επηρεάσουν αρνητικά τις διεργασίες απολύμανσης. Απαιτούνται περαιτέρω έρευνες για να επιβεβαιωθούν και να προσδιοριστούν οι συνέπειες των αλληλεπιδράσεων NPs και MPs με τις διεργασίες απολύμανσης στην ποιότητα του επεξεργασμένου νερού (Enfrin et al., 2019).

4.3.1. Χλωρίωση

Η χλωρίωση αποτελεί παγκοσμίως την επικρατέστερη μέθοδο απολύμανσης για τα υγρά απόβλητα. Οι σημαντικότεροι λόγοι, που συμβάλλουν σε αυτό, είναι η αποτελεσματικότητα της διεργασίας, η απόδοση των συστημάτων απολύμανσης και το σχετικά χαμηλό κόστος. Η χλωρίωση περιορίζει τις χημικές αντιδράσεις των ενζύμων που γίνονται στον μεταβολισμό των βακτηρίων (Enfrin et al., 2019). Επί της ουσίας, μέσω της οξείδωσης είναι δυνατό να μεταβληθεί η χημική δομή των ενζύμων και αυτά να αδρανοποιηθούν. Το κυτταρικό τοίχωμα και η διαπερατότητά του τροποποιούνται, με αποτέλεσμα να διαπερνάται η κυτταρική τους μεμβράνη, γεγονός που επιτυγχάνεται με υδρόλυση και μηχανική διάσπαση (σχάση). Όσον αφορά στους ιούς, το χλώριο επιδρά στο DNA ή RNA του πυρήνα τους, επιφέροντας τον θάνατό τους.

Το χλώριο είναι αποτελεσματικό απολυμαντικό και καταστρέφει τους μικροοργανισμούς. Ωστόσο, η παρουσία αιωρούμενων στερεών στο νερό με μέγεθος μικρομέτρων μπορεί να εμποδίσει τη δράση του χλωρίου σε μικροοργανισμούς, που ενδεχομένως να παγιδευτούν εντός των σωματιδίων ή να επικαθίσουν στην επιφάνεια σωματιδίων στο αιώρημα (Narkis et al., 1995). Τα μικροπλαστικά δύνανται να λειτουργήσουν ως προστατευτικά υποστρώματα για βακτήρια, με αποτέλεσμα τα τελευταία να αντιστέκονται στη διαδικασία απολύμανσης (Enfrin et al., 2019). Η απομάκρυνση των μικροπλαστικών, που επιτυγχάνεται με την απολύμανση με χλώριο, είναι χαμηλή και ισούται με 7% (Liu et al., 2019a, 2019b).

Η αλληλεπίδραση των μικροπλαστικών και των νανοπλαστικών με το χλώριο, εκτός από την παρακώλυση της διεργασίας απολύμανσης, μπορεί να επιφέρει δομικές και φυσικές μεταβολές στα πλαστικά σωματίδια. Έχουν πραγματοποιηθεί ποικίλες μελέτες για την διερεύνηση των επιδράσεων του χλωρίου στα πλαστικά σωματίδια (Khatua and Hsieh, 1997; Kwon and Leckie, 2006; Mitroka et al., 2013; Pages et al., 1996; Whelton and Dietrich, 2009;

Zebger et al., 2003), αλλά μόνο οι Kelkar et al. (2019) μελέτησαν τη δίαιτα των πλαστικών σωματιδίων κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης. Σύμφωνα με τους Mitroka et al. (2013), οι σωληνώσεις από HDPE, που χρησιμοποιούνται για την ύδρευση αστικών περιοχών, ερχόμενες σε επαφή με το χλωριωμένο νερό, σχηματίζουν ανεπιθύμητες και επικίνδυνες χημικές ουσίες. Οι χημικές ουσίες, που απελευθερώνονται από τις σωληνώσεις στο περιεχόμενο νερό, σύμφωνα με τη μελέτη, έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.

Κατά κανόνα, η επίδραση της χλωρίωσης στα μικροπλαστικά εξαρτάται από τον τύπο του πολυμερούς, το χρόνο έκθεσης στο χλώριο και την ποσότητα της ουσίας. Το χλώριο, λόγω της έντονης οξειδωτικής φύσης του, ενδέχεται να επηρεάσει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των μικροπλαστικών, να αποδυναμώσει τους υπάρχοντες δεσμούς και να δημιουργήσει νέους. Η πλήθυνση των δεσμών χλωρίου-άνθρακα (C-Cl) συνεπάγεται αύξηση της τοξικότητας και της αντίστασης των πλαστικών σωματιδίων στη φυσική διάβρωση (El-Shahawi et al., 2010). Τα πολυμερή καθίστανται περισσότερο υδρόφοβα και συνεπώς πιο επιρρεπή στην προσρόφηση, τη συσσώρευση και τη μεταφορά επιβλαβών επίμονων ρύπων στους βιοτόπους τόσο σε υδάτινα όσο και σε χερσαία περιβάλλοντα (Wang et al., 2018).

Η έρευνα των Kelkar et al. (2019) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι τα πλαστικά σωματίδια εμφανίζουν υψηλή αντοχή στην οξειδωτική δράση του χλωρίου. Συγκεκριμένα, για το HDPE και το PP διαπιστώθηκε ότι οι συνθήκες απολύμανσης, που επικρατούν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας πόσιμου νερού και λυμάτων, δεν δύνανται να οδηγήσουν σε ανιχνεύσιμες και σημαντικές αλλαγές σε αυτούς τους τύπους πολυμερών. Ωστόσο, το PS αποτελεί εξαίρεση του παραπάνω συμπεράσματος, καθώς αυτό το πολυμερές παρουσίασε αλλαγές στη δομή του, ακόμα και σε χαμηλές δόσεις χλωρίου (75 και 150 mg Cl min / L.). Αλλαγές στις ιδιότητες του πολυμερούς σε ακραίες συνθήκες έκθεσης παρατηρούνται μόνο για το HDPE και το PS. Επίσης, η αποχλωρίωση με τροφοδοτούμενο θειοθειικό νάτριο ($Na_2S_2O_3$) δεν προκάλεσε τροποποιήσεις στα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά. (Kelkar et al., 2019). Τα δεδομένα, που συγκεντρώθηκαν, υποδηλώνουν ότι η χλωρίωση των πολυμερών τροποποιεί τα δομικά χαρακτηριστικά τους με αβέβαιες επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Συνεπώς, η απόρριψη των επεξεργασμένων λυμάτων στα επιφανειακά ύδατα ενέχει

κινδύνους, που οφείλονται στην επαφή των μικροπλαστικών με το χλώριο στις ΕΕΛ και ως εκ τούτου, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση.

4.3.2. Απολύμανση με όζον

Η οζόνωση αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδο απολύμανσης, ιδίως όταν η τελική εκροή δεν πρέπει να περιέχει παραπροϊόντα χλωρίωσης. Το όζον (O_3) έχει αντίστοιχη δράση με το χλώριο και δημιουργεί λιγότερα παραπροϊόντα απολύμανσης. Η χλωρίωση δεν είναι πλήρως αποτελεσματική για την καταστροφή των ιών και κυστών (Al-Berfkani et al., 2014) επομένως, η οζόνωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τους μικροοργανισμούς, που παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στο χλώριο (Ding et al., 2019). Η απολύμανση με όζον είναι εξαιρετικά αποτελεσματική και αδρανοποιεί ιούς και σπόρια, αφού το όζον έχει πολύ ισχυρή απολυμαντική δράση, επιτυγχάνοντας την καταστροφή τους. Εντούτοις, η διαδικασία παραγωγής του όζοντος είναι αρκετά επικίνδυνη και χρήζει επιτήρησης από εξειδικευμένο προσωπικό. Το ενεργειακό και οικονομικό κόστος είναι μεγαλύτερο από αυτό που απαιτεί η χλωρίωση.

Παρά την αποτελεσματικότητα της οζόνωσης, το όζον δύναται να οξειδώσει πολυμερή, όπως το πολυαιθυλένιο και το πολυστυρένιο (Beachell and Nemphos, 1959). Η παρουσία πλαστικών σωματιδίων και η οξείδωσή τους από το όζον μειώνει την ποσότητα της διαθέσιμης απολυμαντικής ουσίας για την καταστροφή των βακτηρίων και παράλληλα την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας. Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί μένουν ανεπηρέαστοι στην τελική εκροή (Enfrin et al., 2019) με συνέπεια, την ρύπανση του αποδέκτη.

4.3.3. Απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία

Η ανάπτυξη νέων εναλλακτικών μεθόδων απολύμανσης είναι απόρροια των μειονεκτημάτων της χλωρίωσης και της οζόνωσης. Η υπεριώδης ακτινοβολία είναι μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, που εντοπίζεται στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα ανάμεσα στις ακτίνες Χ και το ορατό φως. Η συγκεκριμένη μέθοδος απολύμανσης πραγματοποιείται με φυσικό τρόπο και είναι ασφαλέστερη συγκριτικά με τις χημικές (χλώριο, όζον), αφού δεν απαιτεί τη χρήση επικίνδυνων χημικών ουσιών και δεν παράγει χημικά παραπροϊόντα (Enfrin et al., 2019).

Το υπεριώδες φως μικρού μήκους κύματος εφαρμόζεται, συνήθως, για να διαταράξει το DNA και να αδρανοποιήσει τους παθογόνους μικροοργανισμούς. Ωστόσο, η παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων στο εύρος μεγέθους των μικροπλαστικών και των νανοπλαστικών μπορεί να επικαλύψει τους μικροοργανισμούς. Η υπεριώδης ακτινοβολία δεν μπορεί να «εντοπίσει» και να καταστρέψει τους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα η απολύμανση να κρίνεται ανεπαρκής (Carré et al., 2018). Ως εκ τούτου, τα μικροπλαστικά θα μπορούσαν να μειώσουν την απόδοση των διεργασιών απολύμανσης υπεριώδους ακτινοβολίας.

4.3.4. Διάθεση και επαναχρησιμοποίηση της επεξεργασμένης εκροής

Ιδιαίτερα κρίσιμη είναι η απολύμανση των λυμάτων στην περίπτωση της επαναχρησιμοποίησής τους. Τα λύματα μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν για άρδευση, για αστική χρήση -πλην πόσης- και χρήσεις αναψυχής, για τη βιομηχανία και τον εμπλουτισμό του υπόγειου υδροφορέα για χρήση εκτός πόσης (Ανδρεαδάκης, 2015). Η περιορισμένη άρδευση με επαναχρησιμοποιημένα λύματα μπορεί να γίνει αποκλειστικά για δάση, εκτάσεις όπου δεν αναμένεται πρόσβαση κοινού, καλλιέργειες ζωοτροφών, λιβάδια, δέντρα, καλλιέργειες σπόρων και καλλιέργειες προϊόντων, που υποβάλλονται σε περαιτέρω επεξεργασία πριν την κατανάλωσή τους. Η απεριόριστη άρδευση δεν έχει περιορισμούς στο είδος των αρδευόμενων καλλιεργειών. Όσον αφορά στην αστική χρήση και στις χρήσεις αναψυχής, το νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το πότισμα μεγάλων εκτάσεων και εγκαταστάσεων αναψυχής, την κατάσβεση πυρκαγιών, τη συμπύκνωση εδαφών, τον καθαρισμό οδών και πεζοδρομίων. Στη βιομηχανία τα επεξεργασμένα λύματα είναι χρήσιμα ως νερά ψύξης και για τροφοδοσία λεβήτων, ενώ ο εμπλουτισμός του υπόγειου υδροφορέα εξυπηρετεί την αστική ή την αρδευτική χρήση.

Τα οφέλη της επαναχρησιμοποίησης των υγρών αποβλήτων είναι τα ακόλουθα:

- Αύξηση του συνολικού διαθέσιμου φρέσκου νερού.
- Ορθή διαχείριση των υδάτινων πόρων με γνώμονα τη βιώσιμη ανάπτυξη.
- Προσφορά οικονομικού νερού άρδευσης.
- Ενίσχυση της κυκλικής οικονομίας.
- Ελαχιστοποίηση ενεργειακού και οικονομικού κόστους συγκριτικά με την άντληση υπογείου νερού και την αφαλάτωση.

Παρά τα πλεονεκτήματα της επαναχρησιμοποίησης, υπάρχουν μειονεκτήματα, που αντισταθμίζουν το θετικό αντίκρισμα. Οι κίνδυνοι, που εγκυμονεί η επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων, περιγράφονται παρακάτω:

- Η αναποτελεσματική απολύμανση των λυμάτων (παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών) μπορεί να θέσει σε κίνδυνο τη δημόσια υγεία.
- Η ύπαρξη αζώτου και φωσφόρου δημιουργεί προσφιλείς συνθήκες για φαινόμενα ευτροφισμού.
- Ανθεκτικοί ρύποι, φαρμακευτικές ουσίες, οργανικές τοξικές ουσίες, που περιέχονται στα επεξεργασμένα λύματα, ενδέχεται να επηρεάσουν το οικοσύστημα και την ανθρώπινη υγεία.
- Η παρουσία μικροπλαστικών και νανοπλαστικών στα προς επαναχρησιμοποίηση λύματα θέτει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία αλλά και τους οργανισμούς λόγω της τοξικότητάς τους.

Τα μικροπλαστικά αποτελούν έναν ακόμα κίνδυνο για την επαναχρησιμοποίηση, καθώς τα επεξεργασμένα λύματα μπορούν να λειτουργήσουν ως πηγές ρύπανσης στο σημείο διάθεσης. Εάν τα μικροπλαστικά οξειδωθούν με το χλώριο ή το όζον και απελευθερώσουν τοξικές χημικές ουσίες, η βιωσιμότητα των οργανισμών που ζουν στον αποδέκτη και η ανθρώπινη υγεία τίθενται σε άμεσο κίνδυνο. Ως εκ τούτου, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση των συνθηκών επαναχρησιμοποίησης και αποτελεσματική επεξεργασία των λυμάτων, ώστε να αποφευχθούν κατά το δυνατόν οι αρνητικές επιδράσεις.

4.4. Επεξεργασία ιλύος

Η ιλύς, που παράγεται από την πρωτοβάθμια και τη δευτεροβάθμια καθίζηση, διαθέτει μεγάλες ποσότητες διασπάσιμου οργανικού υλικού (κίνδυνος αναερόβιων συνθηκών στους χώρους απόθεσης), υψηλές συγκεντρώσεις παθογόνων μικροοργανισμών και μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία (98-99%). Επομένως, απαιτείται επεξεργασία της ιλύος με στόχο τη μείωση του οργανικού φορτίου της και του όγκου της. Η επεξεργασία της ιλύος περιλαμβάνει διαδικασίες πάχυνσης και αφυδάτωσης για την απομάκρυνση του νερού αλλά και χώνευσης για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης. Η πρωτοβάθμια και η δευτεροβάθμια ιλύς, έπειτα από την πάχυνση τους, οδηγούνται για χώνευση ή

σταθεροποίηση, όπου παράγεται το βιοαέριο (μεθάνιο-CH_4). Στη συνέχεια, πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια ιλύς καταλήγουν στον μεταπαχυντή ως σύνολο και μετά στη μονάδα αφυδάτωσης. Τέλος, η επεξεργασμένη ιλύς είτε εφαρμόζεται ως λίπασμα στις καλλιέργειες, είτε χρησιμοποιείται για παραγωγή ενέργειας, κυρίως σε τσιμεντοβιομηχανίες, είτε αποτίθεται σε ΧΥΤΑ, είτε οδηγείται προς καύση.

Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων καταλήγουν μικροπλαστικά, που προέρχονται από τον κατακερματισμό πλαστικών προϊόντων και πρωτογενή μικροπλαστικά, που χρησιμοποιούνται ως συστατικά προϊόντων και ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία πλαστικών. Ο αριθμός των μικροπλαστικών μειώνεται σταδιακά κατά τη διάρκεια των διαφόρων διεργασιών, που πραγματοποιούνται στις ΕΕΛ, με αποτέλεσμα λιγότερο από 3% των εισερχομένων μικροπλαστικών να εντοπίζονται στην επεξεργασμένη εκροή (Lares et al., 2018; Talvitie et al., 2017). Συνεπώς, τα περισσότερα μικροπλαστικά κατακρατούνται στην ιλύ (Mason et al., 2016; Carr et al., 2017; Mahon et al., 2017; Talvitie et al., 2017; Ziajahromi et al., 2017; Lares et al., 2018). Στον Πίνακα 4.2 παρατίθενται οι τιμές των συγκεντρώσεων των μικροπλαστικών σε δείγματα ιλύος από διάφορες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Οι συγκεντρώσεις των μικροπλαστικών στην ιλύ κυμαίνονται από μερικά έως εκατοντάδες σωματίδια/g. Η διαφοροποίηση στις συγκεντρώσεις των μικροπλαστικών στην ιλύ οφείλεται στις εφαρμοζόμενες διεργασίες σε κάθε εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, οι οποίες καθορίζουν την απομάκρυνση των μικροπλαστικών από τα λύματα (Carr et al., 2016).

Πίνακας 4.2: Μικροπλαστικά στην ιλύ από διάφορες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ	ΠΛΗΘΥΣΜΟΣ ΠΟΥ ΕΞΥΠΗΡΕΤΕΙ	ΜΕΓΕΘΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ MPs/g	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΦΟΡΑ
6 ΕΕΛ, Γερμανία	-	<500 μm	1 – 24	Mintenig et al. (2017)
7 ΕΕΛ, Ιρλανδία	6,500 – 2,400,000	250 - 4,000 μm	4.2 – 15	Mahon et al. (2017)
1 ΕΕΛ	55,000	250 μm – 5 mm	170.9 ± 28.7	Lares et al. (2018)
8 ΕΕΛ, Νορβηγία	18,150 - 615,000	>50 μm	1.7 - 19.8	Lusher et al. (2018)
28 ΕΕΛ, Κίνα	51,900 – 7,050,000	37 μm – 5 mm	1.6 – 56.4	Li et al. (2018b)
1 ΕΕΛ, Καναδάς	1,300,000	>1 μm	14.9 ± 6.3 (πρωτοβάθμια ιλύς) 4.4 ± 2.81 (δευτεροβάθμια ιλύς)	Gies et al. (2018)
1 ΕΕΛ, Ιταλία	1,200,000	10 μm – 5 mm	113 ± 57	Magni et al. (2019)
1 ΕΕΛ, Κίνα	-	20 μm – 5 mm	240 ± 31	Liu et al. (2019a)
1 ΕΕΛ, Σουηδία	14,000	≥300 μm	16.72 ± 1.96	Magnusson and Norén (2014)

Το μέγεθος των μικροπλαστικών στη λυματολάσπη είναι μεγαλύτερο από αυτό των σωματιδίων στα λύματα. Οι ΕΕΛ απομακρύνουν πιο εύκολα τα μικροπλαστικά μεγαλύτερου μεγέθους, καθώς αυτά υπό τη δράση της βαρύτητας καθιζάνουν. Όσον αφορά στη μορφολογία των σωματιδίων, οι ίνες είναι η πλειοψηφία των μικροπλαστικών στην ιλύ, που παράγεται από τις διάφορες διεργασίες (Mason et al., 2016, Murphy et al., 2016). Σύμφωνα

με τους Lares et al. (2018) οι ίνες σε δείγματα ιλύος από μια ΕΕΛ στη Φινλανδία, συνιστούν το 80% των μικροπλαστικών. Επιπλέον, τα πολυμερή που συναντώνται στην ιλύ είναι κατά σειρά το πολυαιθυλένιο (PE), το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), το πολυστυρένιο PS και το πολυπροπυλένιο (PP).

Η ιλύς με τα μικροπλαστικά, που περιέχει, υποβάλλεται σε διεργασίες πάχυνσης, χώνευσης και αφυδάτωσης. Τα μικροπλαστικά επιδρούν στην αποτελεσματικότητα των διεργασιών είτε με θετικό είτε με αρνητικό τρόπο, ανάλογα με την συγκέντρωσή τους και τις επικρατούσες σε κάθε διεργασία συνθήκες. Ωστόσο, οι διεργασίες επεξεργασίας ιλύος δε δύνανται να μειώσουν τη συγκέντρωση των μικροπλαστικών σε αυτήν (Mahon et al., 2017).

4.4.1. Πάχυνση

Η πάχυνση της ιλύος επιτυγχάνει την απομάκρυνση μέρους της περιεχόμενης υγρασίας και παράλληλα τη μείωση του όγκου της και την αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών, ώστε να διευκολυνθεί η διαδικασία της χώνευσης, η οποία απαιτεί ποσοστό στερεών ίσο με 5-7%. Η πρωτοβάθμια ιλύς συμπυκνώνεται σε ικανοποιητικό βαθμό στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης, όταν δεν απομακρύνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα από τον πυθμένα της δεξαμενής. Σε αυτή την περίπτωση δεν απαιτείται πάχυνσή της. Η πάχυνση της πρωτοβάθμιας ιλύος, όταν χρειάζεται, γίνεται, κυρίως, υπό τη δράση της βαρύτητας. Η δευτεροβάθμια ιλύς, που παράγεται από το σύστημα ενεργού ιλύος, χρειάζεται πάχυνση, ενώ η διαδικασία πάχυνσης μπορεί να αποφευχθεί σε ιλύ, που προέρχεται από βιολογικά φίλτρα. Η πάχυνση της δευτεροβάθμιας ιλύος γίνεται με μηχανικό τρόπο (τράπεζες, φυγοκεντρητές, επίπλευση).

Κατά την πάχυνση βαρύτητας χρησιμοποιείται αναμοχλευτής-σαρωτής, ο οποίος αναδεύει την ιλύ και διευκολύνει τη σάρωσή της από τον πυθμένα της δεξαμενής. Τα μικροπλαστικά, που εμπεριέχονται στην ιλύ, τίθενται σε κίνδυνο κατακερματισμού κατά την πάχυνση βαρύτητας (Mahon et al., 2017). Η μηχανική πάχυνση της βιολογικής ιλύος επιτυγχάνεται με διάφορες διαδικασίες: φυγοκεντρητές, τράπεζες πάχυνσης, παχυντές επίπλευσης. Εντός των φυγοκεντρητών, οι οποίοι χρησιμοποιούνται και για την αφυδάτωση της ιλύος, αναπτύσσονται δυνάμεις, που συμβάλλουν στον θρυμματισμό των πλαστικών σωματιδίων. Οι τράπεζες πάχυνσης χρησιμοποιούνται συχνότερα, λόγω του χαμηλού κόστους τους. Για τα

μικροπλαστικά, η ίδια διαδικασία ενέχει κινδύνους για τον θρυμματισμό τους. Τέλος, στη διαδικασία πάχυνσης με παχυντές επίπλευσης προστίθενται κροκιδωτικά μέσα και με ανάμιξη η ιλύς επιπλέει στη δεξαμενή και απομακρύνεται, χωρίς εμφανή κίνδυνο κατατεμαχισμού των MPs. Συμπερασματικά, η πάχυνση πιθανόν να κατακερματίσει τα μικροπλαστικά με επακόλουθη αύξηση της τοξικότητάς τους για τους οργανισμούς που ζουν στους χώρους απόθεσης ή διάθεσης της ιλύος.

4.4.2. Χώνευση

Η χώνευση είναι μια απαραίτητη διεργασία για τη μείωση των οργανικών στερεών της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος και μπορεί να είναι αερόβια ή αναερόβια. Η πρωτοβάθμια ιλύς απαιτεί αναερόβια χώνευση για να μειωθεί το ποσοστό των οργανικών στερεών που περιέχει. Η χώνευση της δευτεροβάθμιας ιλύος μπορεί να αποφευχθεί όταν υπάρχει δεξαμενή αερισμού, στην οποία τα λύματα παραμένουν για χρονικό διάστημα ίσο με 10-15 ημέρες. Η αερόβια βιολογική σταθεροποίηση έχει σκοπό τη διάσπαση των οργανικών στερεών της ιλύος μέσω των μεταβολικών διεργασιών, που επιτελούν αερόβιοι μικροοργανισμοί. Η μέθοδος είναι οικονομική για σχετικά μικρές εγκαταστάσεις, που δεν διαθέτουν πρωτοβάθμια καθίζηση, ενώ για τις μεγαλύτερες είναι ιδιαιτέρως δαπανηρή, λόγω της αυξημένης κατανάλωσης ενέργειας για τις ανάγκες αερισμού. Για μεγαλύτερες εγκαταστάσεις χρησιμοποιείται η αναερόβια χώνευση. Πρόκειται για μια βιοχημική διεργασία πολλαπλών επιμέρους διεργασιών, οι οποίες επιτελούνται από αναερόβιους μικροοργανισμούς. Η διάσπαση των οργανικών στερεών γίνεται σε δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο και μέσω των βακτηρίων «acid formers», παράγονται από τον οργανικό άνθρακα πτητικά λιπαρά οξέα (VFA). Στο δεύτερο στάδιο, τα προηγούμενα διασπώνται μέσω της αντίδρασής τους με μεθανογενή βακτήρια και παράγονται διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και μεθάνιο (CH_4). Η αναερόβια χώνευση, επίσης, συμβάλλει στην καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών στην ιλύ, πριν την απελευθέρωσή της στον επιλεγμένο αποδέκτη (Enfrin et al., 2019).

Η συγκέντρωση των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών στην ιλύ, που παράγεται από τις ΕΕΛ, είναι υψηλή. Τα σωματίδια επιδρούν στη διαδικασία της χώνευσης ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους. Η συμπεριφορά των μικροπλαστικών στην αερόβια χώνευση προσομοιάζει την συμπεριφορά τους στην αερόβια δεξαμενή του συστήματος ενεργού ιλύος

(Κεφάλαιο 4.2.1.). Ωστόσο, η αερόβια χώνευση επηρεάζεται από τα πλαστικά σωματίδια, τα οποία παρακωλύουν τη διαδικασία.

Πολυάριθμες μελέτες έχουν ασχοληθεί με την επίδραση διαφόρων ειδών πολυμερών, μεγεθών και συγκεντρώσεων μικροπλαστικών στην αποτελεσματικότητα της αναερόβιας χώνευσης και στην παραγωγή βιοαερίου. Οι Fu et al. (2018) ανέφεραν ότι νανοπλαστικά από πολυεστέρα (PES) μεγέθους 55 nm μείωσαν την αποτελεσματικότητα της αναερόβιας χώνευσης της ιλύος. Τα NPs προσροφώνται στην επιφάνεια των κυτταρικών μεμβρανών και επηρεάζουν την ανάπτυξη και τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών, που είναι υπεύθυνοι για την αναερόβια χώνευση, με συνέπεια τη μείωση της παραγωγής μεθανίου κατά 14.4% (Fu et al., 2018). Επιπλέον, μικροπλαστικά από PES με μέγεθος 200 μm μειώνουν την παραγωγή μεθανίου σε ποσοστό 10%, σύμφωνα με τη μελέτη των Li et al. (2020). Τα μικροπλαστικά μπορούν, επίσης, να αναστείλουν τη χώνευση της ιλύος με αποβολή επικίνδυνων συστατικών τους, όπως η δισφαινόλη Α (BPA), τα οποία επηρεάζουν τη λειτουργία της μικροβιακής κοινότητας (Wei et al., 2019). Οι Wei et al. (2019) μελέτησαν μικροπλαστικά από πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι για μικρότερες συγκεντρώσεις MPs και ίσες με 10 MPs/g TS, αυξήθηκε η παραγωγή μεθανίου. Αντιθέτως, για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (>20MPs/g TS) οι πλαστικοποιητές, που εμπεριέχουν τα σωματίδια ως συστατικό, προκαλούν αλλαγές στους μικροοργανισμούς, που ευθύνονται για την παραγωγή μεθανίου (Wei et al., 2019).

Καταληκτικά, τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά επιδρούν αρνητικά στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Επιπλέον, τα μικροπλαστικά προσροφούν τοξικές ουσίες, όπως αντιβιοτικά, ανθεκτικούς οργανικούς ρύπους και βαρέα μέταλλα, που σε μεγάλες συγκεντρώσεις, μειώνουν την παραγωγή του μεθανίου (Zhang et al., 2020a). Τα πλαστικά σωματίδια ανάλογα με την συγκέντρωσή τους, την προσρόφηση επικίνδυνων ουσιών και τη τοξικότητα των συστατικών τους και κυρίως των πλαστικοποιητών, επηρεάζουν τη μικροβιακή κοινότητα, η οποία είναι υπεύθυνη για την παραγωγή του βιοαερίου και την διάσπαση της οργανικής ύλης. Επομένως, λόγω της χαμηλής αποτελεσματικότητας της αναερόβιας χώνευσης, υψηλότερες ποσότητες οργανικών διατηρούνται στην ιλύ (Li et al., 2020). Οι Mahon et al. 2017 διαπίστωσαν, ότι η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης μείωσε σημαντικά τη συγκέντρωση των μικροπλαστικών στη λυματολάσπη, αλλά δεν υπάρχουν

στοιχεία που να αποδεικνύουν την αποδόμηση των μικροπλαστικών σε έναν αναερόβιο χωνευτή.

4.4.3. Αφυδάτωση

Πριν από την τελική διάθεση ή επαναχρησιμοποίηση της ιλύος, επιβάλλεται για οικονομικούς ή περιβαλλοντικούς λόγους ο καλύτερος, κατά το δυνατόν, διαχωρισμός του νερού από τα στερεά. Η αφυδάτωση γίνεται με δύο τρόπους: σε κλίνες ξήρανσης και με μηχανικά μέσα. Τα μηχανικά μέσα είναι φυγοκεντρητές, φιλτρόπρεσσες και ταινιοφιλτρόπρεσσες.

Τα μηχανικά μέσα αφυδάτωσης χεησιμοποιούν μικροπλαστικά, που απελευθερώνονται στην ιλύ, αυξάνοντας τη συγκέντρωση των πλαστικών σωματιδίων σε αυτή. Τα πολυμερή, που βασίζονται στο πολυακρυλαμίδιο, χρησιμοποιούνται για την αφυδάτωση της ιλύος σε μέσα, όπως φυγοκεντρητές, φιλτρόπρεσσες και ταινιοφιλτρόπρεσσες. Τα πολυμερή προστίθενται ως κοκκώδη σωματίδια, αλλά σε επαφή με το νερό διαλύονται (Lassen et al., 2015). Τα κοκκώδη σωματίδια συνήθως διαλύονται σε νερό πριν την εφαρμογή τους (Lassen et al., 2015). Καθώς οι κόκκοι πολυακρυλαμιδίου διαλύονται σε νερό, το πολυακρυλαμίδιο δε συναντάται ως πλαστικό σωματίδιο στην ιλύ (Lassen et al., 2015). Ωστόσο η διάλυσή του μπορεί να συμβάλλει στην απελευθέρωση τοξικών χημικών ουσιών, που παραμένουν στην ιλύ και αλληλεπιδρούν με τους οργανισμούς, που βρίσκονται στον αποδέκτη.

4.4.4. Διάθεση και επαναχρησιμοποίηση ιλύος

Η ιλύς συχνά είναι δύσκολα διαχειρίσιμη λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου της, των παθογόνων μικροοργανισμών, των βαρέων μετάλλων, των μικροοργανικών ρυπαντών αλλά και των πλαστικών σωματιδίων, που περιέχει. Τα μικροπλαστικά με πυκνότητα μεγαλύτερη από το νερό, συγκρατούνται σχεδόν καθολικά στην ιλύ κατά τη διάρκεια της πρωτοβάθμιας και της δευτεροβάθμιας καθίζησης. Οι μέθοδοι σταθεροποίησης και αφυδάτωσης μειώνουν την πιθανότητα επαφής της ιλύος με τα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα, ελαττώνουν το οργανικό φορτίο και σε ένα βαθμό τους παθογόνους μικροοργανισμούς. Το μικροβιακό φορτίο της ιλύος, μετά τις διεργασίες, παραμένει υψηλό και τα βαρέα μέταλλα, καθώς δεν διασπώνται, προσροφώνται στα σωματίδια της ιλύος. Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων είναι αδύνατη σε μια ΕΕΛ. Η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, που

βρίσκονται στην ιλύ, γίνεται με την υγειονοποίησή της με θέρμανση, κομποστοποίηση ή χρήση ασβέστη, με στόχο την ασφαλή της διάθεση στο περιβάλλον.

Η χρήση της ιλύος ως εδαφοβελτιωτικό και λίπασμα στον γεωργικό τομέα, εφαρμόζεται διεθνώς και έχει οικονομικά οφέλη τόσο για τους γεωργούς όσο και για τις υπηρεσίες κοινής ωφέλειας σχετιζόμενες με το νερό. Στην Ευρώπη περίπου το 50% της ιλύος αξιοποιείται από τον γεωργικό τομέα (Lusher et al., 2018). Οι Nizzetto et al. (2016) εκτίμησαν ότι 125 έως 850t MPs/εκατ. κατοίκων καταλήγουν ετησίως στις ευρωπαϊκές γεωργικές καλλιέργειες. Επομένως, συνολικά για την Ευρώπη, υπολογίζονται ετήσιες εισροές 92,675 – 630,190 τόνων μικροπλαστικών στις γεωργικές εκτάσεις.

Ωστόσο, οι κανονισμοί της Ευρώπης θέτουν περιορισμούς σχετικά με την επαναχρησιμοποίηση της ιλύος σε καλλιέργειες, λόγω των ρυπογόνων ουσιών, που υπάρχουν στην ιλύ (συμπεριλαμβανομένων των βαρέων μετάλλων και ορισμένων οργανικών ενώσεων). Οι περιορισμοί, που τίθενται, δεν συμπεριλαμβάνουν τη συγκέντρωση των μικροπλαστικών στην ιλύ. Λόγω της ευρείας ανησυχίας που εγείρεται, εξαιτίας της ρύπανσης του περιβάλλοντος από μικροπλαστικά, προτείνεται ως δείκτης επαναχρησιμοποίησης της ιλύος η συγκέντρωση των συνθετικών ινών σε αυτήν (Zubris and Richards, 2005). Οι συνθετικές ίνες είναι ανιχνεύσιμες στη στήλη εδάφους για 5 χρόνια μετά την εφαρμογή και στο έδαφος της περιοχής έως και 15 χρόνια μετά. Κατά κανόνα, τα μικροπλαστικά, όταν εισέρχονται στο έδαφος μπορούν να ενσωματωθούν σε αυτό ή να μεταφερθούν σε υδάτινα συστήματα. Η απορροή και η δράση του ανέμου συμβάλλουν στην μεταφορά των μικροπλαστικών από το έδαφος και έπειτα, τα σωματίδια πιθανόν να καταλήξουν στα υπόγεια ή επιφανειακά ύδατα (Magni et al., 2019). Τα μικροπλαστικά, που καταλήγουν μέσω της εφαρμογής της ιλύος στο έδαφος, δύνανται να εντοπιστούν ακόμη και 15 χρόνια μετά από την αρχική εφαρμογή και να διατηρηθούν έως 100 χρόνια, λόγω της μειωμένης ηλιακής ακτινοβολίας και του ελλιπούς οξυγόνου (Zubris and Richards, 2005; Lambert et al., 2017).

Η παρουσία των μικροπλαστικών στην ιλύ αποτελεί ζήτημα για την επαναχρησιμοποίησή της λόγω της τοξικής φύσης των συστατικών τους αλλά και της δυνατότητάς τους να δρουν ως φορείς ρύπων. Τα μικροπλαστικά μπορούν να προσροφήσουν ρύπους, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους, συνιστώντας δυνητικό κίνδυνο για τους οργανισμούς (Koelmans et al., 2016). Οι ανθεκτικοί οργανικοί ρύποι (POPs) και τα βαρέα μέταλλα προσροφώνται στην

επιφάνεια των μικροπλαστικών (Li et al., 2019a). Είναι χαρακτηριστικό ότι η συγκέντρωση των POPs στην ιλύ ενδέχεται να είναι 2 g / kg ξηρής μάζας (Cai et al., 2007). Τα πλαστικά σωματίδια επηρεάζονται από τις διεργασίες επεξεργασίας της ιλύος και κατακερματίζονται ή καταστρέφονται. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των μικροπλαστικών επηρεάζονται από τη μηχανική τριβή κατά τη διάρκεια των διαφόρων διεργασιών, που πραγματοποιούνται στις ΕΕΛ (Li et al., 2019a). Η τροποποίηση των ιδιοτήτων των MPs διευκολύνει την προσρόφηση των ρύπων. Όσον αφορά στην υγειονοποίηση της ιλύος, η επεξεργασία με ασβέστη πιθανόν να κατακερματίσει τα μικροπλαστικά, λόγω του αυξημένου pH, της θερμοκρασίας και της μηχανικής ανάμιξης (Mahon et al., 2017). Επίσης, η θερμική ξήρανση προκαλεί τήξη και διόγκωση στα μικροπλαστικά εξαιτίας της αυξημένης θερμοκρασίας (Mahon et al., 2017).

Τα μικροπλαστικά, που βρίσκονται στην ιλύ, δύνανται να προσροφήσουν βαρέα μέταλλα ανάλογα με τον τύπο των πολυμερών. Το δυναμικό προσρόφησης των μικροπλαστικών για μέταλλα, όπως κάδμιο (Cd) ή μόλυβδο (Pb), αυξάνεται περίπου 10 φορές, σε μικροπλαστικά που υπόκεινται στις διεργασίες της ΕΕΛ, σε σύγκριση με τα παρθένα μικροπλαστικά (Li et al., 2019a). Στον Πίνακα 4.3 φαίνεται, πως τα παρθένα και τα προερχόμενα από την ιλύ μικροπλαστικά έχουν σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση του προσροφημένου καδμίου με το παρθένο PS να έχει μηδενική. Λόγω της επεξεργασίας τους, τα μικροπλαστικά, συχνά, εμφανίζουν τραχιές και πορώδεις δομές. Τα ανόργανα και οργανικά συστατικά της λάσπης ενισχύουν το δυναμικό προσρόφησης μετάλλων από τα MPs (Li et al., 2019a). Η παρουσία βαρέων μετάλλων στην ιλύ, που εφαρμόζεται σε καλλιεργήσιμα εδάφη, συνιστά οικολογικό κίνδυνο και απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση πριν την εφαρμογή της ιλύος στο έδαφος.

Πίνακας 4.3: Συγκέντρωση του καδμίου σε διάφορα είδη μικροπλαστικών (Liu et al., 2019a).

ΕΙΔΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ	ΕΛΑΧΙΣΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (μg/g)	ΜΕΓΙΣΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (μg/g)
MPs προερχόμενα από ιλύ	200	2,500
Παρθένο PA	105	260
Παρθένο PE	100	240
Παρθένο PP	100	200
Παρθένο PVC	20	80
Παρθένο PS	0	0

Τα μικροπλαστικά, που καταλήγουν στο έδαφος με την εφαρμογή της ιλύος, επιδρούν αρνητικά στα οικοσυστήματα και στην υγεία των ανθρώπων και των ζώων. Τα πλαστικά σωματίδια είναι φορείς ανθεκτικών οργανικών ρύπων, βαρέων μετάλλων, αντιβιοτικών, φαρμακευτικών, χημικών και άλλων τοξικών για το περιβάλλον ουσιών. Τα MPs μπορούν να καταλήξουν στο πεπτικό σύστημα των οργανισμών, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση τους στην τροφική αλυσίδα (Rillig, 2012). Επιπλέον, ο κατακερματισμός των μικροπλαστικών σε νανοπλαστικά συνιστά μεγάλο κίνδυνο, καθώς τα δεύτερα μπορούν να εισέλθουν και να συσσωρευτούν στους ιστούς των φυτών (Deng et al., 2014). Λόγω της μακροχρόνιας συσσώρευσης των MPs στο περιβάλλον και τους οργανισμούς, οι άνθρωποι εκτίθενται σε βαρέα μέταλλα και τοξικές ουσίες μέσω της τροφής (Smith, 2009). Οι ουσίες, που περιέχουν ή προσροφούν τα μικροπλαστικά, δύνανται να προκαλέσουν ασθένειες ακόμα και θνησιμότητα στους οργανισμούς, που τα προσλαμβάνουν. Καταληκτικά, η επαναχρησιμοποίηση της ιλύος ως εδαφοβελτιωτικό ή λίπασμα στις καλλιέργειες μπορεί να θέσει σε κίνδυνο το περιβάλλον.

4.5. Τριτοβάθμια επεξεργασία

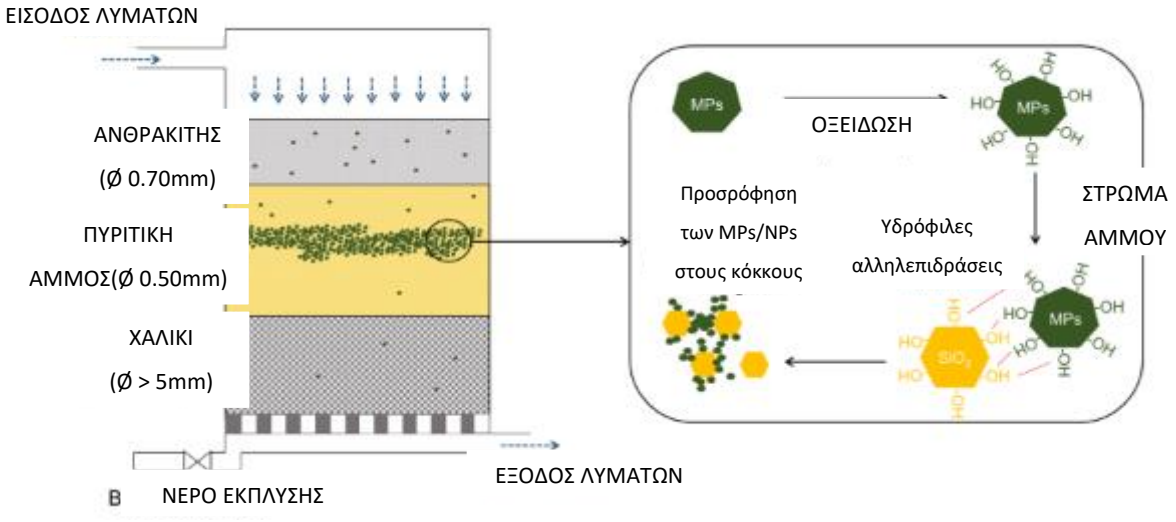
Η τριτοβάθμια επεξεργασία αποσκοπεί στην περαιτέρω απομάκρυνση των στερεών, του οργανικού φορτίου, της αμμωνίας, του φωσφόρου και άλλων ρύπων από τη δευτεροβάθμια εκροή (Νταράκας, 2014; Zhang et al., 2020a). Η επεξεργασία περιλαμβάνει: διύλιση με

μεμβράνες ή αμμόφιλτρο, χημικές διεργασίες (χημική κατακρήμνιση, κροκίδωση-συσσωμάτωση-ιζηματοποίηση), διεργασίες προχωρημένης οξείδωσης (AOP).

Η ανάγκη πολύ υψηλής απομάκρυνσης των ρύπων από τα υγρά απόβλητα για την ασφαλή διάθεσή τους ή την επαναχρησιμοποίησή τους, οδηγεί στο σχεδιασμό αποτελεσματικών τριτοβάθμιων διεργασιών. Στους εν λόγω ρύπους συγκαταλέγονται τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά, τα οποία λόγω του μεγέθους και της μορφολογίας τους δεν απομακρύνονται 100% από τη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Η τριτοβάθμια επεξεργασία μπορεί να λειτουργήσει ως μια πρόσθετη επεξεργασία για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών από τα λύματα (Sun et al., 2019). Σκοπός του κεφαλαίου 4.5. είναι η περιγραφή και η αξιολόγηση των υπαρχόντων τριτοβάθμιων διεργασιών, που δύνανται να απομακρύνουν τα πλαστικά σωματίδια από τη δευτεροβάθμια εκροή.

4.5.1. Διύλιση Βαρύτητας σε Αμμόφιλτρο (RSF)

Η διύλιση βαρύτητας σε αμμόφιλτρο είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη πρακτική για την επεξεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων. Αυτή η διεργασία παρέχει ταχεία και αποτελεσματική απομάκρυνση ρύπων με χαμηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης (Ngo et al., 2019; Sol et al., 2020). Στις ΕΕΛ, η διύλιση βαρύτητας σε αμμόφιλτρο, συνήθως, υιοθετείται ως στάδιο τριτοβάθμιας επεξεργασίας. Η RSF χρησιμοποιείται για τη συγκράτηση αιωρούμενων στερεών μέσω ενός, δύο ή τριών στρωμάτων από κόκκους ανθρακίτη, άμμου και γρανάτη (Εικόνα 4.7) (Enfrin et al., 2019). Τα στερεά είτε παγιδεύονται ανάμεσα στους κόκκους των στρωμάτων είτε προσροφώνται στην επιφάνεια των κόκκων, με τη διέλευση του υγρού καθοδικά διαμέσου των στρωμάτων. Η RSF έχει υψηλή αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση στερεών σωματιδίων από το νερό και τα υγρά απόβλητα ωστόσο, η συχνή έμφραξη των πρώτων στρωμάτων αποτελεί μειονέκτημα (Enfrin et al., 2019). Η λύση στην έμφραξη είναι η συχνή έκπλυση κάθε 2 ή 3 ημέρες (Enfrin et al., 2019).



Εικόνα 4.7: Σχεδιασμός ενός τυπικού συστήματος διύλισης βαρύτητας σε διστρωματικό αμμόφιλτρο (Enfrin et al., 2019).

Τα νανοπλαστικά και τα μικροπλαστικά είναι στερεά σωματίδια και ως εκ τούτου, η διύλιση βαρύτητας σε αμμόφιλτρο μπορεί να τα απομακρύνει. Τα πλαστικά σωματίδια, λόγω του μικρού τους μεγέθους, διαπερνούν το πρώτο στρώμα (ανθρακίτη) του αμμόφιλτρου και καταλήγουν στο δεύτερο στρώμα (πυριτική άμμος). Οι κόκκοι πυριτίας στο δεύτερο στρώμα, μέσω υδρόφιλων αλληλεπιδράσεων, προσροφούν στην επιφάνειά τους τα NPs και τα MPs. Ο μηχανισμός προσρόφησης παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.7. Ως συνέπεια, οι πόροι του στρώματος πληρούνται και προκαλείται συχνότερη έμφραξη. Η απόδοση της διύλισης, μετά την έμφραξη, μειώνεται ταχύτατα. Για να επανέλθει το στρώμα άμμου στην πρότερή του κατάσταση, εφαρμόζεται έκπλυση, σε μεγαλύτερη συχνότητα. Ωστόσο, η παρουσία ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνεια των πλαστικών σωματιδίων, ως αποτέλεσμα της αποσάθρωσης, συμβάλλει στο σχηματισμό ιδιαιτέρως ισχυρών δεσμών κατά την προσρόφηση ανάμεσα στους κόκκους πυριτικής άμμου και τα NPs / MPs (Gewert et al., 2015; Enfrin et al., 2019). Επιπλέον, τα NPs, λόγω της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας και του μικρού τους μεγέθους, πιθανόν να διαθέτουν πυκνές ομάδες υδροξυλίου με αποτέλεσμα το σχηματισμό ισχυρών δεσμών υδρογόνου με τους κόκκους άμμου (Enfrin et al., 2019).

Συμπερασματικά, η διύλιση βαρύτητας σε αμμόφιλτρο θεωρείται αποτελεσματική τριτοβάθμια διεργασία για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών και των νανοπλαστικών. Το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης MPs, που έχει καταγραφεί, ισούται με 97% (Talvitie et al., 2017b). Επίσης, σύμφωνα με τις μελέτες των Hidayaturrahman and Lee (2019), Bayo et

al. (2020) και των Olmos et al. (2019), η ποσοστιαία απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων, που επιτυγχάνεται, είναι 74%, 75.49% και 93.8%, αντίστοιχα. Η ποσοστιαία απομάκρυνση των MPs και NPs μέσω της διύλισης διαφοροποιείται ανάμεσα στις εγκαταστάσεις. Αυτό οφείλεται στην πιθανή μείωση της απόδοσης της διεργασίας εξαιτίας της συχνής έμφραξης του αμμόφιλτρου. Σε αντιδιαστολή, η διύλιση βαρύτητας σε αμμόφιλτρο με άμμο και ανθρακίτη σε μια ΕΕΛ στις ΗΠΑ έδειξε μόνο 15% απομάκρυνση (Mason et al., 2016), γεγονός που αποδόθηκε στην ανάμιξη των κόκκων των στρωμάτων μετά από μια περίοδο λειτουργίας, η οποία δημιούργησε μεγαλύτερους πόρους στο φίλτρο (Ngo et al., 2019). Ένα επιπλέον μειονέκτημα της διαδικασίας είναι ο κατακερματισμός των μικροπλαστικών σε νανοπλαστικά, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (Prata, 2018b).

4.5.2. Φίλτρο δίσκων (DF)

Για να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα συγκράτησης των μικροπλαστικών και των νανοπλαστικών από τις ΕΕΛ, μπορεί να προστεθεί ένα επιπλέον στάδιο διήθησης. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το φίλτρο δίσκων, που ήδη χρησιμοποιείται σε ορισμένες ΕΕΛ, για τη συγκράτηση σωματιδίων και διαφόρων ρύπων. Τοποθετείται μετά τη βιολογική επεξεργασία για τη διασφάλιση της ποιότητας των επεξεργασμένων λυμάτων και ανήκει στις τριτοβάθμιες διεργασίες.

Το φίλτρο δίσκων αποτελείται από μια στοίβα στρογγυλών φίλτρων, τα οποία είναι τοποθετημένα σε κλειστή δεξαμενή (Norén et al., 2016; Talvitie et al., 2017b). Το πλέγμα του φίλτρου είναι συνήθως από πολυπροπυλένιο, πολυαμίδιο ή πολυεστέρα με μέγεθος πόρων ίσο με 10 - 40 μm (Simon et al., 2019; Talvitie et al., 2017b). Τα σωματίδια, που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα, συγκρατούνται από το φίλτρο και από το σχηματιζόμενο στην επιφάνειά τους στρώμα (Norén et al., 2016; Talvitie et al., 2017b). Η ιλύς, που επικάθεται στα φίλτρα, αφαιρείται περιοδικά με έκπλυση, καθώς η αυξανόμενη εναπόθεση λάσπης επιβραδύνει τη διαδικασία διήθησης (Talvitie et al., 2017b).

Οι Simon et al. (2019) ποσοτικοποίησαν την εισροή και την εκροή των λυμάτων σε μια συγκεκριμένη ΕΕΛ για να εκτιμήσουν την αποτελεσματικότητα του φίλτρου δίσκων στην συγκράτηση των μικροπλαστικών με μέγεθος έως 10 μm. Ο διηθητικός δίσκος τοποθετήθηκε μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία και το σύστημα ενεργού ιλύος. Η εκροή από τη

δευτεροβάθμια επεξεργασία οδηγείται στο φίλτρο δίσκων, που αποτελείται από 13 δίσκους. Κάθε δίσκος έχει φίλτρο από πολυεστέρα με 18 μm διάμετρο πόρων. Η ποσοστιαία απομάκρυνση των μικροπλαστικών, που επιτυγχάνεται, φθάνει το 89.7% (Simon et al., 2019). Οι Talvitie et al. (2017b) διερεύνησαν την απομάκρυνση των μικροπλαστικών μεγαλύτερων από 20 μm μέσω φίλτρου δίσκων, αποτελούμενο από 2 δίσκους και 24 φίλτρα με μέγεθος πόρων 10 ή 20 μm. Κατέληξαν σε ποσοστιαία απομάκρυνση των εισερχόμενων πλαστικών σωματιδίων ίση με 40% έως 98.5% (Talvitie et al., 2017b).

Συμπερασματικά, το φίλτρο δίσκων είναι μια αποτελεσματική διεργασία για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών από την δευτεροβάθμια εκροή. Η διεργασία μπορεί να βελτιστοποιηθεί, όταν εφαρμόζεται κροκίδωση πριν από αυτήν (Talvitie et al., 2017b). Η κροκίδωση επιτρέπει τον σχηματισμό συσσωματωμάτων με σχετικά μεγάλο μέγεθος, τα οποία μπορούν εύκολα να κατακρατηθούν από το φίλτρο.

4.5.3. Διεργασίες μεμβρανών

Η χρήση μεμβρανών είναι μια συνήθης πρακτική, που εφαρμόζεται στις ΕΕΛ. Σε αυτές τις διεργασίες συμπεριλαμβάνονται η αντίστροφη ώσμωση (RO), οι μεμβράνες υπερδιήθησης (UF) και μικροδιήθησης (MF) (Enfrin et al., 2019; Poerio et al., 2019; Sol et al., 2020). Οι εν λόγω διεργασίες χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση διαφόρων σωματιδίων και ρύπων. Τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά, λόγω του μικρού τους μεγέθους, μπορούν να διαφύγουν από άλλες διεργασίες, αλλά μέσω της διήθησης είναι πιθανόν να συγκρατηθούν. Η απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων, μέσω της διήθησης, επηρεάζεται από παραμέτρους, όπως το σχήμα, το μέγεθος και η μάζα τους. Οι κύριοι παράγοντες, από τους οποίους εξαρτάται η αποτελεσματικότητα των μεμβρανών στην απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων παρατίθενται στον Πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4: Παράγοντες, που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα των διεργασιών μεμβρανών και παράμετροι των διεργασιών, που πρέπει να εξεταστούν για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών και των νανοπλαστικών με τη χρήση μεμβρανών (Poerio et al., 2019).

	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ	ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
Διεργασίες μεμβρανών	– Υλικό μεμβράνης, πάχος, μέγεθος πόρων, ιδιότητες της επιφάνειας – Προέλευση λυμάτων (αστικά, βιομηχανικά υγρά απόβλητα)	– Ροή – Διαμεμβρανική πίεση (TMP) – Σχηματισμός στρώματος ιλύος – Έμφραξη μεμβρανών – Αφαίρεση/απομάκρυνση – Ειδική κατανάλωση ενέργειας
Μικροπλαστικά και νανοπλαστικά	– Σχήμα – Μάζα – Μέγεθος – Χημική σύσταση – Συγκέντρωση	

Η αντίστροφη ώσμωση επιτυγχάνεται, όταν ασκείται εξωτερική πίεση μεγαλύτερη από την ωσμωτική πίεση του διαλύματος (Poerio et al., 2019). Το προς καθαρισμό υγρό διέρχεται, υπό πίεση (10-100 bar), μέσω μιας ημιπερατής μεμβράνης, η οποία επιτρέπει μόνο στα μόρια του υγρού να περάσουν. Το εξερχόμενο υγρό είναι απαλλαγμένο από ρύπους, άλατα, οργανικές ουσίες, βαρέα μέταλλα, λιπάσματα, παρασιτοκτόνα, επικίνδυνους μικροοργανισμούς, βακτήρια και ιούς (Ngo et al., 2019; Poerio et al., 2019). Η προαναφερθείσα διεργασία επιλέγεται κυρίως για την επεξεργασία του νερού για αστική ή βιομηχανική χρήση με εφαρμογή μη πορωδών μεμβρανών ή μεμβρανών νανοδιήθησης (μέγεθος πόρων >2 nm) (Poerio et al., 2019). Η έμφραξη των μεμβρανών είναι ένα μειονέκτημα της αντίστροφης ώσμωσης, που οφείλει να αντιμετωπίζεται για την επίτευξη υψηλής απόδοσης (Goh et al., 2018). Συνεπώς, συχνά εφαρμόζεται ένα στάδιο προ-επεξεργασίας (κροκίδωση, απολύμανση) για τη διατήρηση του ρυθμού ροής, τον έλεγχο της έμφραξης της μεμβράνης, την ελαχιστοποίηση της συχνότητας καθαρισμού των μεμβρανών και την παράταση της ωφέλιμης ζωής του εξοπλισμού.

Όσον αφορά στην αφαίρεση των μικροπλαστικών από τα λύματα, η αντίστροφη ώσμωση έχει εφαρμοστεί ως προχωρημένη επεξεργασία σε μια ΕΕΛ στο Σύδνεϋ της Αυστραλίας (Ziajahromi et al., 2017). Η συγκεκριμένη ΕΕΛ παράγει υψηλής ποιότητας εκροή, που

επιτυγχάνεται με εσχάρωση, πρωτοβάθμια καθίζηση, βιολογική επεξεργασία, κροκίδωση, απολύμανση / αποχλωρίωση, υπερδιήθηση και τελικά αντίστροφη ώσμωση (RO). Η ποσοστιαία απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων είναι 90.45% για σωματίδια μεγαλύτερα από 25 μm (Ziajahromi et al., 2017). Στην εκροή από το σύστημα, ανιχνεύθηκαν ακανόνιστα μικροπλαστικά με μικρό μέγεθος, λόγω πιθανών ελαττωμάτων της μεμβράνης (Ziajahromi et al., 2017). Τα κύρια μειονεκτήματα της αντίστροφης ώσμωσης είναι η υψηλή ενεργειακή απαίτηση, η έμφραξη της μεμβράνης και η διαχείριση του στρώματος ιλύος, που επικάθεται στην μεμβράνη (Ahmed et al., 2017). Η υψηλότερη απομάκρυνση των μικροπλαστικών επιτυγχάνεται, όταν η αντίστροφη ώσμωση συνδυάζεται με σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (Poerio et al., 2019).

Οι μεμβράνες υπερδιήθησης (UF) και μικροδιήθησης (MF) έχουν μέγεθος πόρων, που είναι στο ίδιο εύρος με το μέγεθος των NPs / MPs (Enfrin et al., 2019) και είναι αποτελεσματικές στην συγκράτηση των πλαστικών σωματιδίων στα λύματα (Magnusson and Noren, 2014; Talvitie et al., 2017b). Συγκεκριμένα, οι UF έχουν μέγεθος πόρων ίσο με 0.01-0.1 μm, ενώ οι MF ίσο με 0.1-5 μm (Poerio et al., 2019; Zhang et al., 2020a). Τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά, συχνά, προκαλούν έμφραξη των μεμβρανών και δυσχεραίνουν την διήθηση. Οι διεργασίες μεμβρανών, σε συνδυασμό με κροκίδωση επιτυγχάνουν μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης των μικροπλαστικών. Κατά τη χρήση τους στο σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών, η ποσοστιαία απομάκρυνση μπορεί να είναι έως 99.9% (Poerio et al., 2019).

4.5.4. Κροκίδωση

Η κροκίδωση είναι χημική διεργασία, η οποία στοχεύει στην αύξηση του μεγέθους κολλοειδών ουσιών, που περιέχονται στο νερό και στα λύματα. Οργανικά ή ανόργανα κροκιδωτικά μέσα χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή των κολλοειδών ρύπων σε σωματιδιακούς, οι οποίοι στη συνέχεια μπορούν να απομακρυνθούν με καθίζηση (Enfrin et al., 2019; Hidayaturrahman and Lee, 2019). Τα κροκιδωτικά μέσα που επιλέγονται, συνήθως, είναι το θειικό αργίλιο ή ο θειικός σίδηρος, καθώς έχουν υψηλή αποτελεσματικότητα και χαμηλό κόστος (Murphy et al., 2016; Enfrin et al., 2019). Επίσης, χρησιμοποιούνται ο χλωριούχος σίδηρος, το χλωριούχο αργίλιο και οι πολυαμίνες (Larue et al., 2003; Rajala et al., 2020). Άλλη μια συνήθης πρακτική είναι η ηλεκτροκροκίδωση, η οποία επιτυγχάνεται με παροχή ηλεκτρικών φορτίων από ηλεκτρόδια (Perren et al., 2018). Βασικοί παράγοντες, που

καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης και συσσωμάτωσης, είναι το pH των λυμάτων ή του νερού και η συγκέντρωση των κολλοειδών ουσιών (Enfrin et al., 2019).

Η κροκίδωση είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για την απομάκρυνση σωματιδίων. Επομένως, μπορεί να εφαρμοστεί και για τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά. Σε μια ΕΕΛ χρησιμοποιείται, συνήθως, ως το πρώτο στάδιο της τριτοβάθμιας επεξεργασίας. Η ανάδευση του κροκιδωτικού με τα λύματα γίνεται, αρχικά, με μεγάλη ταχύτητα, η οποία προοδευτικά μειώνεται και έτσι, δημιουργούνται κοινά συσσωματώματα για τους ρύπους και τα μικροπλαστικά. Η συσσωμάτωση των πλαστικών σωματιδίων, κατά κανόνα, γίνεται εύκολα και χωρίς χρήση κροκιδωτικού μέσου, εξαιτίας της χημείας της επιφάνειάς τους και του μικρού τους μεγέθους (Enfrin et al., 2019). Ωστόσο, τα συσσωματώματα, που σχηματίζονται από NPs και MPs, δεν είναι απόλυτα σταθερά και σε συνθήκες αυξημένης ταχύτητας ροής, ενδέχεται να διαχωριστούν (Sumitomo et al., 2018). Η χρήση κροκιδωτικών μέσων βοηθάει στο σχηματισμό ισχυρών και σταθερών δομών και επομένως, αποτρέπεται ο κίνδυνος αποκόλλησης των συσσωματωμάτων. Για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών είναι απαραίτητη, μετά την κροκίδωση και τη συσσωμάτωση, η καθίζηση, η οποία επιτρέπει στα συσσωματώματα να συγκεντρωθούν στον πυθμένα της δεξαμενής, απ' όπου μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν (Zhang et al., 2020a). Συχνά, η κροκίδωση συνδυάζεται με άλλες διεργασίες εκτός από την καθίζηση, όπως η διύλιση βαρύτητας σε αμμόφιλτρο, η διήθηση με μεμβράνες και η οξείδωση με όζον (Zhang et al., 2020a).

Σύμφωνα με την ισχύουσα βιβλιογραφία, η ποσοστιαία απομάκρυνση των μικροπλαστικών από τα λύματα με κροκίδωση-καθίζηση είναι αρκετά υψηλή. Η ηλεκτροκροκίδωση απομακρύνει τα πλαστικά σωματίδια σε ποσοστό έως 99.2% (Perren et al., 2018). Συγκεκριμένα, η ηλεκτροκροκίδωση μικροσφαιριδίων PE με κατιόντα σιδήρου Fe^{2+}, κατιόντα αλουμινίου Al^{3+} και ανιόν υδροξειδίου HO^{-} αποδείχθηκε ότι είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση των μικροπλαστικών σε pH ίσο με 7.5 (Perren et al., 2018). Παρά την υψηλή απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων, που επιτυγχάνεται με την ηλεκτροκροκίδωση, η διεργασία απαιτεί συνεχή προσαρμογή των επιπέδων pH και της τάσης του ηλεκτρικού ρεύματος και δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε αστικές ΕΕΛ με υψηλές ταχύτητες και μεγάλη παροχή (Perren et al., 2018). Η χημική κροκίδωση – καθίζηση / διύλιση επιτυγχάνει ποσοστό απομάκρυνσης των μικροπλαστικών, που κυμαίνεται από 81.6% έως 98.2% (Larue et al.,

2003; Hidayaturrahman and Lee, 2019; Rajala et al., 2020; Shahi et al., 2020). Κατά κανόνα, το ποσοστό απομάκρυνσης εξαρτάται κυρίως από την ποσότητα και το μέγεθος των πλαστικών σωματιδίων αλλά και από το είδος και τη δόση του κροκιδωτικού. Όσο μικρότερο μέγεθος έχουν τα σωματίδια, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα κροκιδωτικού απαιτείται για την βέλτιστη απόδοση της κροκίδωσης (Rajala et al., 2020). Επιπλέον, η παρουσία NPs και MPs αυξάνει την απαιτούμενη ποσότητα κροκιδωτικών μέσων, που απαιτούνται για την δημιουργία κροκίδων και τη συσσωμάτωση των ρύπων. Η ποσότητα της διαθέσιμης κροκιδωτικής ουσίας μειώνεται, καθώς αλληλεπιδρά με τα πλαστικά σωματίδια. Για τη μέγιστη αποτελεσματικότητα της διεργασίας, το κροκιδωτικό, που προστίθεται, πρέπει να είναι ανάλογο των μικροπλαστικών, που βρίσκονται στα λύματα, και του μεγέθους τους (Hidayaturrahman and Lee, 2019; Rajala et al., 2020). Δεδομένου ότι η ποσότητα των NPs και των MPs στο νερό παραμένει άγνωστη, είναι δύσκολο να υπολογιστεί η απαιτούμενη δόση (Enfrin et al., 2019).

4.5.5. Προχωρημένες Διεργασίες Οξείδωσης (AOP)

Οι Προχωρημένες Διεργασίες Οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOP) είναι αποτελεσματικές μέθοδοι, οι οποίες έχουν αρχική εφαρμογή στην απομάκρυνση των ανθεκτικών οργανικών ρύπων από το νερό και τα λύματα (Oturan and Aaron, 2014). Οι εν λόγω διεργασίες στηρίζονται σε αντιδράσεις οξειδωτικής αποικοδόμησης, κατά τις οποίες παράγονται οργανικές ρίζες με φωτόλυση του οργανικού φορτίου. Επίσης, παράγονται ρίζες υδροξυλίου (OH) είτε από υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), όζον και φωτοκατάλυση είτε από φωτοχημικές διεργασίες (UV). Οι ρίζες υδροξυλίου, εξαιτίας του υψηλού δυναμικού οξείδωσης δύνανται να οξειδώσουν την πλειονότητα των οργανικών συμπλόκων.

Οι Προχωρημένες Διεργασίες Οξείδωσης είναι: χημικές (Fenton ή όζον με υπεροξείδιο του υδρογόνου), φωτοχημικές (H_2O_2, ή όζον, ή TiO_2, ή Fenton με UV), ηλεκτροχημικές ή συνδυασμός αυτών (Oturan and Aaron, 2014). Τα κύρια πλεονεκτήματα των διεργασιών είναι ο γρήγορος ρυθμός αντίδρασης και η μη εκλεκτική οξείδωση, που επιτρέπει την ταυτόχρονη αποδόμηση ποικίλων ρύπων. Χρησιμοποιείται πολύ συχνά η διαδικασία Fenton για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου παρουσία H_2O_2 και κατιόντων σιδήρου. Η διαδικασία επιτρέπει την ταχεία αντίδραση του Fe^{2+} με H_2O_2 για τη δημιουργία ισχυρών οξειδωτικών. Διάφορες

παράμετροι, όπως το pH, η δόση (τόσο το θειικό σίδηρο όσο και το υπεροξείδιο του υδρογόνου) και ο χρόνος επηρεάζουν την απόδοση των διεργασιών.

Επιπρόσθετα, το όζον είναι ισχυρό οξειδωτικό, που χρησιμοποιείται συνήθως για απολύμανση των λυμάτων, η οποία συμβαίνει με έγχυση ροής φυσαλίδων όζοντος. Η οξείδωση με όζον μπορεί να απομακρύνει ένα ποσοστό μικροπλαστικών από τα λύματα. Η αντίδραση του όζοντος με πολυμερή συμβάλλει στο σχηματισμό λειτουργικών ομάδων, οι οποίες περιέχουν οξυγόνο και στην αποδόμηση των πολυμερών αλυσίδων (Hidayaturrahman and Lee, 2019). Σύμφωνα με τη μελέτη των (Hidayaturrahman and Lee (2019), η οξείδωση με όζον δύναται να αφαιρέσει το 90% των μικροπλαστικών, με μέση δόση 12.6 mg / L και χρόνο επαφής περίπου 1 λεπτό. Η μελέτη των Chen et al. (2018) κατέληξε σε μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση μικροπλαστικών, ίση με περίπου 98%, για χρόνο επαφής 60 λεπτά σε θερμοκρασία ίση με 35-45℃. Αυτό δείχνει ότι τα MPs μπορούν να αποδομηθούν από την οξείδωση με όζον (Zhang et al., 2020). Τα κύρια μειονεκτήματα της χρήσης όζοντος είναι η υψηλή κατανάλωση ενέργειας και ο σχηματισμός παραπροϊόντων οξείδωσης, τα οποία μπορεί ναι είναι τοξικά (Sol et al., 2020).

Οι Tofa et al. (2019) μελέτησαν τη φωτοκατάλυση με οξείδιο του ψευδαργύρου για την αποδόμηση των μικροπλαστικών. Η αποδόμηση των θραυσμάτων και των μεμβρανών από χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LDPE), χρησιμοποιώντας ετερογενείς φωτοκαταλύτες ZnO διεγερμένους με ορατό φως, ήταν επιτυχής. Οι παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου και υπεροξειδίου ξεκίνησαν την αποδόμηση σε αδύναμα σημεία των μακρών πολυμερών αλυσίδων, που οδήγησε στον σχηματισμό ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους, όπως υδροϋπεροξείδια, υπεροξείδια, καρβονύλιο και ακόρεστες ομάδες, με αποτέλεσμα αυξημένη ευθραυστότητα με ρωγμές και οπές στην επιφάνεια των μικροπλαστικών. Η τεχνολογία που περιγράφεται από τους Tofa et al. (2019) είναι φιλική προς το περιβάλλον και αποτελεσματική στην αποδόμηση των μικροπλαστικών χωρίς τοξικά παραπροϊόντα. Παραταύτα, η εν λόγω διεργασία απαιτεί 175 ώρες για την πλήρη αποδόμηση του LDPE. Στις περισσότερες ΕΕΛ ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι μία ημέρα και συνεπώς, απαιτείται τροποποίηση των εγκαταστάσεων για να μπορέσει η διεργασία να είναι επιτυχής και εύκολα εφαρμόσιμη (Tofa et al., 2019).

Επιπλέον, οι Miao et al. (2020) εφάρμοσαν επιτυχώς την τεχνολογία Fenton σε συνδυασμό με ηλεκτρόλυση, που βασίζεται σε TiO_2 / γραφίτη, για την αποδόμηση των μικροπλαστικών από πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC). Για 6 ώρες και στους 100°C αποδομήθηκε ποσοστό 56% κ.β. των μικροπλαστικών και η απόδοση της αποχλωρίωσης ήταν 75%. Η θερμοκρασία συνέβαλλε στην αποχλωρίωση και στην αποδόμηση των μικροπλαστικών από PVC. Η οξείδωση του υδροξυλίου (OH) είχε ως αποτέλεσμα την οξείδωση και τη θραύση της αλυσίδας του PVC. Η τεχνολογία παρέχει μια εναλλακτική για την αποδόμηση των μικροπλαστικών PVC και έχει τη δυνατότητα να εφαρμοστεί σε άλλα χλωριωμένα είδη ή πλαστικά, όπως το πολυαιθυλένιο, το πολυπροπυλένιο και το πολυστυρόλιο.(Miao et al., 2020).

Συμπερασματικά, οι προχωρημένες διεργασίες οξείδωσης μπορούν να αποδομήσουν τα μικροπλαστικά μέσω φωτοχημικών ή χημικών μεθόδων. Η οξείδωση με όζον είναι η πιο αποτελεσματική από τις προαναφερόμενες διεργασίες, καθώς το όζον έχει ισχυρή οξειδωτική δράση. Το όζον μπορεί να αποδομήσει το 98% των μικροπλαστικών, αλλά τα τοξικά παραπροϊόντα του και το αυξημένο κόστος είναι σημαντικά μειονεκτήματα. Οι τεχνολογίες που προτείνονται από τους Miao et al. (2020) και τους Tofa et al. (2019) αποτελούν οικονομικές εναλλακτικές, που, ωστόσο, δεν δίνουν ακριβή αποτελέσματα για την αποδόμηση των μικροπλαστικών. Επομένως, χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση όσον αφορά στις προχωρημένες διεργασίες οξείδωσης και το δυναμικό τους για την αποδόμηση των μικροπλαστικών.

4.5.6. Αξιολόγηση αποτελεσματικότητας τριτοβάθμιων διεργασιών

Η τριτοβάθμια επεξεργασία είναι το τελικό στάδιο επεξεργασίας και στοχεύει στη βελτίωση της ποιότητας των λυμάτων πριν επαναχρησιμοποιηθούν, ανακυκλωθούν ή απορριφθούν στο περιβάλλον (Masiá et al., 2020). Η κροκίδωση σε συνδυασμό με καθίζηση (αφαίρεση αιωρούμενων στερεών (SS) και φωσφόρου), η διύλιση βαρύτητας σε αμμόφιλτρο (απομάκρυνση SS), οι διεργασίες μεμβρανών και το φίλτρο δίσκων (αφαίρεση SS), η προσρόφηση (οργανικές ύλες) και οι προχωρημένες διεργασίες οξείδωσης (αφαίρεση ρύπων) είναι οι πιο συχνά εφαρμοζόμενες τριτοβάθμιες διεργασίες στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Zhang et al., 2020a). Η τριτοβάθμια επεξεργασία μειώνει περαιτέρω το σύνολο των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών στα υγρά απόβλητα κατά 0.2% έως 2% (Sun et al., 2019). Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των μικροπλαστικών εξαρτάται από

τις διεργασίες που εφαρμόζονται (Sun et al., 2019). Η ποσοστιαία απομάκρυνση που επιτυγχάνει κάθε διεργασία παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5: Μέγιστη ποσοστιαία απομάκρυνση μικροπλαστικών και νανοπλαστικών που μπορούν να επιτύχουν οι τριτοβάθμιες διεργασίες και παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα.

ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ	ΜΕΓΙΣΤΗ ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ MPs/NPs	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ
Αμμόφιλτρο	97%	Talvitie et al. (2017b)	συχνή έμφραξη
Φίλτρο δίσκων	98.5%	Talvitie et al. (2017b)	συχνή έμφραξη
Αντίστροφη ώσμωση	90.45%	Ziajahromi et al. (2017)	συχνή έμφραξη, μεγάλη ποσότητα ιλύος
Ηλεκτροκροκίδωση	99.2%	Perren et al. (2018)	pH, ποσότητα και μέγεθος MPs/NPs, δόση και είδος κροκιδωτικού μέσου, σε συνδυασμό με καθίζηση ή διήθηση
Κροκίδωση με χλωριούχο σίδηρο	98.2%	Rajala et al. (2020)	
Προχωρημένες διεργασίες οξείδωσης (AOP)-οξείδωση με όζον	98%	Chen et al. (2018)	ενεργειακό κόστος και τοξικά παραπροϊόντα

Οι διαφορετικές τεχνολογίες, που εφαρμόζονται σε κάθε εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, μπορούν να συμβάλλουν σε διαφορετική απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων (Hidayaturrahmana and Lee, 2019). Όλες οι διεργασίες επιτυγχάνουν απομάκρυνση των μικροπλαστικών μεγαλύτερη από 90% και οι περισσότερες άνω του 98%. Η διύλιση βαρύτητας σε αμμόφιλτρο είναι μια αποτελεσματική διεργασία, στην οποία προκαλείται έμφραξη από τη διέλευση των πλαστικών σωματιδίων μέσω των διαφόρων στρωμάτων του φίλτρου. Παρομοίως, οι διεργασίες μεμβρανών (φίλτρο δίσκων, αντίστροφη ώσμωση, υπερδιήθηση) αντιμετωπίζουν το πρόβλημα της έμφραξης, γεγονός που

συνεπάγεται συχνή έκπλυση. Η έμφραξη των μεμβρανών ή των φίλτρων μειώνει την αποτελεσματικότητα των διεργασιών. Οι διεργασίες μεμβρανών έχουν μειωμένη συγκέντρωση μικροσφαιριδίων στην εκροή, σε σύγκριση με τη διύλιση βαρύτητας σε αμμόφιλτρο (Schneiderman, 2015). Η κροκίδωση και η ηλεκροκροκίδωση δεν είναι αυτόνομες διεργασίες, καθώς επιτυγχάνουν απομάκρυνση στερεών και πλαστικών σωματιδίων, ακολουθούμενες από καθίζηση, διύλιση, διήθηση ή οξείδωση με όζον (Hidayaturrahmana and Lee, 2019). Η διεργασία, που αξιοποιεί το όζον, ως οξειδωτικό παράγοντα εμφανίζει υψηλή αποτελεσματικότητα. Ωστόσο, τα τοξικά παραπροϊόντα και η υψηλή απαίτηση ενέργειας την καθιστούν μη προτεινόμενη μέθοδο. Διεργασίες, όπως η χημική κατακρήμνιση, η ιοντοεναλλαγή, η ηλεκτροδιάλυση, η προσρόφηση με ενεργό άνθρακα, δεν έχουν διερευνηθεί για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών. Κατά κανόνα, οι διεργασίες, που συμβάλλουν στη δημιουργία συμπλόκων-συσσωματωμάτων, δύνανται να απομακρύνουν τα μικροπλαστικά με καθίζηση ή διήθηση. Οι εν λόγω διεργασίες μπορούν, επίσης, να συμβάλλουν στον καθαρισμό των μικροπλαστικών, ώστε να αξιοποιηθούν ως ανακυκλώσιμα υλικά (Sol et al., 2020).

Έπειτα από την τριτοβάθμια επεξεργασία, τα μικρότερα πλαστικά σωματίδια (20-100 μm και 100-190 μm) κυριαρχούν ποσοτικά έναντι των μεγαλύτερων (Ziajahromi et al., 2017). Επίσης, η συγκέντρωση των συνθετικών ινών μπορεί να είναι αυξημένη στην τελική εκροή σε σύγκριση με τη δευτεροβάθμια εκροή. Αυτό αποδίδεται στο ότι οι ίνες δύνανται να διαπεράσουν πιο εύκολα το φίλτρο ή τη μεμβράνη. Τα στερεά που απομακρύνονται μέσω της έκπλυσης των φίλτρων, οδηγούνται στην επανακυκλοφορία και επιστρέφουν στα αρχικά στάδια της ΕΕΛ. Ως εκ τούτου, τα μικροπλαστικά, που συγκρατούνται μέσω της τριτοβάθμιας επεξεργασίας (εάν αυτές περιλαμβάνουν μεμβράνες ή φίλτρα), ενδέχεται να μην απομακρυνθούν από τις ΕΕΛ και να απελευθερωθούν στο περιβάλλον (Michielssen et al., 2016; Sun et al., 2019).

4.6. Επιδράσεις των μικροπλαστικών και των νανοπλαστικών στις διεργασίες και πιθανές βελτιώσεις

Τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά εισέρχονται στις ΕΕΛ με τα εισρέοντα υγρά απόβλητα. Επομένως, η αλληλεπίδραση των πλαστικών σωματιδίων με τις διάφορες

διεργασίες στις ΕΕΛ είναι αναπόφευκτη. Αερόβιοι και αναερόβιοι μικροοργανισμοί, που είναι υπεύθυνοι για τη βιολογική επεξεργασία, πιθανόν να επηρεαστούν από την παρουσία πλαστικών σωματιδίων. Επιπλέον, τα πλαστικά σωματίδια λειτουργούν ως φορείς ρύπων και βαρέων μετάλλων, που έχουν αυξημένη τοξικότητα για τους οργανισμούς, ενώ λόγω του μεγέθους τους, τα MPs και τα NPs δύνανται να προκαλέσουν έμφραξη στις μεμβράνες, που χρησιμοποιούνται στις διεργασίες διήθησης. Τα πλαστικά σωματίδια, συχνά, έχουν αιχμηρές άκρες και τραχείες επιφάνειες, ως απόρροια του κατακερματισμού τους. Η πρόκληση βλαβών στις μεμβράνες συνιστά ακόμα έναν κίνδυνο. Η απόδοση των διεργασιών, που αλληλεπιδρούν με τα πλαστικά σωματίδια, μειώνεται και συντελεί στην αυξημένη παρουσία ρύπων, οργανικών ουσιών και στερεών σωματιδίων στην επεξεργασμένη εκροή.

4.6.1. Τοξικότητα σε αερόβιους και αναερόβιους μικροοργανισμούς

- *Αναερόβιοι μικροοργανισμοί*: Σύμφωνα με τους Wei et al. (2019) οι πλαστικοποιητές, που εμπεριέχονται στα μικροπλαστικά, προκαλούν θνησιμότητα στους αναερόβιους μικροοργανισμούς, που είναι υπεύθυνοι για την παραγωγή του βιοαερίου. Οι Zhang et al. (2020b) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα μικροπλαστικά από PET σε μεγάλες συγκεντρώσεις στον συμβατικό αντιδραστήρα ανοδικής ροής ιλύος αναχαιτίζουν τη διεργασία παραγωγής μεθανίου λόγω της τοξικότητας των πλαστικοποιητών, που περιέχουν. Για την αποφυγή του αναφερόμενου κινδύνου, προτείνεται η χρήση λιγότερο τοξικών πλαστικοποιητών, όπως το τριμελλιτικό τρι-(2-αιθυλεξύλιο) (TOTM) και το κιτρικό ακετυλτριβουτύλιο (ATBC) (Mahon et al., 2017).

  Επίσης, τα πλαστικά σωματίδια προσροφούν βαρέα μέταλλα, ανθεκτικούς οργανικούς ρύπους και αντιβιοτικά (Li et al., 2018c; Luo et al., 2020; Zhang et al., 2020a). Η προσρόφηση των ουσιών είναι ανάλογη του είδους των MPs και των συνθηκών λειτουργίας στην εκάστοτε διεργασία. Η εκρόφηση αυτών των ρύπων από την επιφάνεια των σωματιδίων καθορίζει την επίδρασή τους για τους αναερόβιους μικροοργανισμούς (Zhang et al., 2020a). Οι συνθήκες λειτουργίας (pH, θερμοκρασία, διατμητικές δυνάμεις, ένζυμα) και η φύση των πλαστικών σωματιδίων (μορφολογία της επιφάνειας, σύσταση, υδροφοβικότητα) είναι οι παράγοντες, που επηρεάζουν την εκρόφηση των προσροφημένων ουσιών (Li et al., 2018c). Οι εν λόγω ρύποι σε μεγάλες συγκεντρώσεις

έχουν αυξημένη τοξικότητα για τους μικροοργανισμούς και κατά συνέπεια μειώνουν την απόδοση της αναερόβιας διεργασίας.

- *Αερόβιοι μικροοργανισμοί*: Η νιτροποίηση και η απονιτροποίηση δεν επηρεάζονται ιδιαίτερα από την παρουσία των μικροπλαστικών και των νανοπλαστικών στα υγρά απόβλητα, που φτάνουν στην αερόβια βιολογική επεξεργασία (Li et al, 2019c; Qin et al., 2020). Συνεπώς, η ανάπτυξη της κοινότητας των αερόβιων μικροοργανισμών και η επιτέλεση των διαφόρων διεργασιών είναι ανεξάρτητη της παρουσίας και της συγκέντρωσης των πλαστικών σωματιδίων.

4.6.2. Έμφραξη και φθορά μεμβρανών

Η έμφραξη και η φθορά των μεμβρανών, που χρησιμοποιούνται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, οφείλεται και στην παρουσία των μικροπλαστικών στα υγρά απόβλητα. Η διήθηση προϋποθέτει τη χρήση μεμβρανών, οι οποίες έχουν μέγεθος πόρων στο ίδιο εύρος με το μέγεθος των πλαστικών σωματιδίων, γεγονός που τις καθιστά αποτελεσματικές στην απομάκρυνσή τους (Magnusson and Norén, 2014; Talvitie et al., 2017b). Παράλληλα, όμως αυξάνεται η αλληλεπίδραση των πλαστικών σωματιδίων με τις μεμβράνες (Enfrin et al., 2019). Επιπλέον, η τάση των μικροπλαστικών να κατακερματίζονται σε νανοπλαστικά, καθώς κινούνται στις ΕΕΛ αυξάνει την ποσότητα των πλαστικών σωματιδίων, που φθάνουν στη μεμβράνη διήθησης και συνεπώς την πιθανότητα αλληλεπίδρασής τους (Enfrin et al., 2019).

Οι μεμβράνες διατίθενται σε ένα ευρύ φάσμα μεγεθών πόρων και υλικών (Enfrin et al., 2019). Βασικός μηχανισμός της διήθησης είναι ο διαχωρισμός του υγρού από τα στερεά σωματίδια. Το υγρό διεισδύει στους πόρους της μεμβράνης και τα σωματίδια με μεγαλύτερο μέγεθος από αυτό των πόρων συγκρατούνται. Το βασικό μειονέκτημα των διεργασιών διήθησης είναι τα φαινόμενα έμφραξης. Αυτό συμβαίνει, καθώς στερεά σωματίδια είτε επικάθονται στο στρώμα ιλύος, που σταδιακά δημιουργείται στην επιφάνεια των μεμβρανών, είτε εισέρχονται στους πόρους και τους φράσσουν (Enfrin et al., 2019). Σωματίδια μεγαλύτερα από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης συγκρατούνται στην επιφάνειά της και αποκλείουν μερικώς τους πόρους. Ο σχηματισμός του στρώματος ιλύος εμφανίζεται σε δεύτερη φάση, όταν αυξάνεται ο αριθμός των συγκρατημένων σωματιδίων. Άμεση συνέπεια της δημιουργίας του στρώματος ιλύος στην επιφάνεια των μεμβρανών είναι η μείωση της

ροής των λυμάτων, που διαπερνούν τη μεμβράνη, και η αύξηση της ασκούμενης πίεσης, που οδηγεί σε περισσότερο χρόνο λειτουργίας, ενεργειακή απαίτηση και αυξημένες ανάγκες συντήρησης (Enfrin et al., 2019).

Τα νανοπλαστικά και τα μικροπλαστικά ανήκουν στην κατηγορία των σωματιδίων, που προκαλούν έμφραξη των μεμβρανών. Η αλληλεπίδραση των NPs και των MPs με την επιφάνεια των μεμβρανών ενισχύεται, εξαιτίας των εγγενών φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των πρώτων, που είναι μεταξύ άλλων η υδροφοβικότητα, το επιφανειακό φορτίο και η τραχύτητα. Τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από 10 μm προκαλούν έμφραξη των μεμβρανών, λόγω των δυνάμεων έλξης, που αναπτύσσονται με την επιφάνεια της μεμβράνης (Enfrin et al., 2019). Ενώ, η έμφραξη, που προκαλείται από μεγαλύτερα σωματίδια (> 10 μm), οφείλεται στη δημιουργία στρώματος ιλύος (Enfrin et al., 2019). Το μέγεθος των NPs / MPs κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα έως εκατοντάδες μικρόμετρα επομένως, η έμφραξη συμβαίνει με έναν από τους παραπάνω μηχανισμούς (κατακράτηση στους πόρους, παγίδευση στο στρώμα ιλύος). Η συχνή έμφραξη των μεμβρανών συνεπάγεται συχνότερη έκπλυση, ώστε να αποκατασταθεί η λειτουργία της διήθησης. Κατά τη διάρκεια της έκπλυσης με υψηλή πίεση, κάποια μικροπλαστικά μπορεί να διαπεράσουν τη μεμβράνη και να καταλήξουν στην επεξεργασμένη εκροή, με αποτέλεσμα τη μείωση της αποτελεσματικότητας της διεργασίας (Hidayaturrahman and Lee, 2019).

Η διηθητική ικανότητα των μεμβρανών μπορεί να επηρεαστεί, επίσης, από τη μηχανική τριβή, που αναπτύσσεται στην επιφάνειά τους σε επαφή με τα κινούμενα πλαστικά σωματίδια (Chesters et al., 2013). Τα πλαστικά σωματίδια, συχνά, κατακερματίζονται εντός των ΕΕΛ, και επομένως, αποκτούν ακανόνιστα σχήματα (Klein et al., 2018), τα άκρα των οποίων πιθανώς να προκαλέσουν βλάβη στη μεμβράνη (Enfrin et al., 2019). Στις μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης, όπου εφαρμόζεται υψηλή πίεση, η καταστροφή των μεμβρανών ενισχύεται (Chesters et al., 2013; Enfrin et al., 2019). Ως αποτέλεσμα της καταστροφής των μεμβρανών, το δυναμικό τους στη συγκράτηση των σωματιδίων μειώνεται (Mozia et al., 2015). Η αντοχή των μεμβρανών στη φθορά εξαρτάται από τις μηχανικές ιδιότητές τους. Επομένως, οι κεραμικές και μεταλλικές μεμβράνες είναι πιο ανθεκτικές από τις πολυμερείς μεμβράνες αλλά είναι πιο ακριβές από αυτές (Enfrin et al., 2019). Η σκληρότητα των

πλαστικών σωματιδίων είναι μεγαλύτερη από αυτή των συνηθισμένων μεμβρανών και ως εκ τούτου, τα σωματίδια μπορούν εύκολα προκαλέσουν βλάβη σε αυτήν (Enfrin et al., 2019).

Η έμφραξη και η φθορά των μεμβρανών από NPs και MPs είναι ένα καίριο ζήτημα, καθώς η διήθηση αποτελεί σημαντικό μέρος της επεξεργασίας των λυμάτων. Η διήθηση εφαρμόζεται για τον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων, με σκοπό να επαναχρησιμοποιηθούν ή να διατεθούν με ασφάλεια στον επιλεγμένη υδάτινο αποδέκτη (Enfrin et al., 2019). Η φθορά και η έμφραξη των μεμβρανών επηρεάζει αρνητικά την αποτελεσματικότητα της διήθησης. Η μείωση της απόδοσης της διεργασίας διευκολύνει τη διέλευση των περισσότερων σωματιδίων από τη μεμβράνη. Ωστόσο, ο αντίκτυπος των NPs και των MPs στην απόδοση των διαδικασιών διήθησης παραμένει άγνωστος. Η κατανόηση του μηχανισμού έμφραξης των NPs και των MPs στα συστήματα μεμβρανών είναι κρίσιμη για τον προσδιορισμό της επίδρασής τους στην απόδοση της διήθησης και συνεπώς, για την αποτροπή της προσρόφησης των NPs και των MPs για τη διατήρηση της μακροπρόθεσμης σταθερότητας της διαδικασίας διήθησης. Επομένως, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση, ώστε να προταθεί μια βιώσιμη και αποτελεσματική λύση για την αντιμετώπιση του προβλήματος έμφραξης και καταστροφής των μεμβρανών από τα πλαστικά σωματίδια.

4.6.3. Τεχνικές για τον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών

Η έμφραξη των μεμβρανών, που προκαλείται από τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά, μειώνει την απόδοση της διήθησης. Η βελτίωση των ιδιοτήτων των χρησιμοποιούμενων μεμβρανών μπορεί να συμβάλλει στην αντιμετώπιση της έμφραξης. Σκοπός της βελτίωσης είναι ο περιορισμός της αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων και της επιφάνειας της μεμβράνης (τριβή, έμφραξη). Η τροποποίηση των ιδιοτήτων των μεμβρανών και συγκεκριμένα της τραχύτητας, του επιφανειακού φορτίου και της υδροφοβίας είναι ένα βήμα προς αυτήν την κατεύθυνση.

Με την αύξηση της υδροφοβικότητας της μεμβράνης, μειώνεται η προσρόφηση των πλαστικών σωματιδίων στην επιφάνειά της. Αυτό συμβαίνει, καθώς τα μικροπλαστικά συνίστανται κυρίως από υδρόφοβα πολυμερή, όπως είναι το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP) και το πολυστυρένιο (PS) (Enfrin et al., 2019). Επιπλέον, η μείωση της τραχύτητας της επιφάνειας της μεμβράνης περιορίζει την αλληλεπίδρασή της με NPs και MPs

(Enfrin et al., 2019), επειδή δυσχεραίνεται η προσρόφησή τους. Όσο πιο λεία είναι η επιφάνεια της μεμβράνης, τόσο δυσκολότερη η προσρόφηση των πλαστικών σωματιδίων και άρα η έμφραξη. Η μελέτη των Fotopoulou και Karapanagioti (2012) αναφέρει ότι τα NPs και τα MPs έχουν αρνητικό επιφανειακό φορτίο και επομένως, μεμβράνη με αρνητικό φορτίο απωθεί τα πλαστικά σωματίδια και αποτρέπεται η έμφραξη. Παραταύτα, τα πλαστικά σωματίδια έχουν την τάση να προσροφούν ρύπους, ουσίες και μικροοργανισμούς στην επιφάνειά τους με επακόλουθο σχηματισμό βιοφίλμ. Το βιοφίλμ τροποποιεί το φορτίο της επιφάνειας των μικροπλαστικών.

Ο παράγοντας που επηρεάζει την επιλογή της κατάλληλης επεξεργασίας της επιφάνειας των μεμβρανών είναι η φύση των πλαστικών σωματιδίων, που έρχονται σε επαφή με αυτή. Μελέτες, όπως αυτές των Liu et al. (2018), των Xu et al. (2018) και των Miller et al. (2017), έχουν ασχοληθεί με την τροποποίηση των χαρακτηριστικών των μεμβρανών για την αποφυγή της έμφραξής τους. Η τροποποίηση της επιφάνειας με επικάλυψη ή με ακτινοβολία UV είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές (Miller et al., 2017). Η επικάλυψη της μεμβράνης με ένα λεπτό λειτουργικό στρώμα είναι επαρκής, αφού η αλληλεπίδραση με τα πλαστικά σωματίδια περιορίζεται. Η τροποποίηση της επιφάνειας με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας είναι μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική ωστόσο, συχνά η ακτινοβολία μπορεί να βλάψει την επιφάνεια της μεμβράνης (Miller et al., 2017). Η υπεριώδης ακτινοβολία αυξάνει την υδροφοβικότητα της μεμβράνης (Miller et al., 2017).

Ο μηχανισμός, σύμφωνα με τον οποίο τα πλαστικά σωματίδια φράσσουν τις μεμβράνες, που χρησιμοποιούνται για τη διήθηση, διαφέρει ανάλογα με το μέγεθος και τις επιφανειακές ιδιότητες των NPs και MPs. Κατά συνέπεια, απαιτείται η γνώση των χαρακτηριστικών των πλαστικών σωματιδίων, που εντοπίζονται στα λύματα, όπως το μέγεθος, το φορτίο και η χημεία της επιφάνειάς τους για να κατανοηθεί πλήρως ο μηχανισμός έμφραξης. Όταν γίνει αυτό, μπορούν να αναπτυχθούν κατάλληλες τεχνικές τροποποίησης της επιφάνειας της μεμβράνης για την επίτευξη συγκεκριμένων επιφανειακών ιδιοτήτων και τη μείωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πλαστικών σωματιδίων και της επιφάνειας της μεμβράνης.

4.7. Αξιολόγηση συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας για την απομάκρυνση μικροπλαστικών και νανοπλαστικών από τα λύματα και την ιλύ

Οι ΕΕΛ δεν δύνανται να απομακρύνουν το σύνολο των εισρεόντων μικροπλαστικών, καθώς δεν είναι σχεδιασμένες για κάτι τέτοιο (Habib et al., 2020). Ωστόσο, στις πλείστες των περιπτώσεων η ποσοστιαία απομάκρυνση, που επιτυγχάνεται, είναι υψηλότερη από 90% (Bayo et al., 2020; Blair et al., 2019; Edo et al., 2020). Τα MPs, που έχουν μορφή ινών ή θραυσμάτων, είναι τα πιο συχνά ευρισκόμενα στις ΕΕΛ (Masiá et al., 2020). Επιπλέον, οι ίνες εμφανίζουν τη μεγαλύτερη δυσκολία απομάκρυνσης από τις ΕΕΛ, λόγω της μορφολογίας τους (Ngo et al., 2019). Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των μικροπλαστικών διαφοροποιείται σε κάθε ΕΕΛ (Πίνακας 4.6). Εξαρτάται από την επεξεργασία, τις συνθήκες λειτουργίας, τα χαρακτηριστικά της ιλύος και την πυκνότητα των μικροπλαστικών (Lusher et al., 2018; Gatidou et al., 2019; Sun et al., 2019; Hale et al., 2020).

Πίνακας 4.6: Ποσοστιαία απομάκρυνση μικροπλαστικών σε διάφορες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

ΠΕΡΙΟΧΗ ΚΑΙ ΑΠΕΛΕΥΘΕΡΩΣΗ	ΙΣΟΔΥΝΑΜΟΣ ΠΛΗΘΥΣΜΟΣ	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	ΕΥΡΟΣ ΜΕΓΕΘΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΠΟΣΟ-ΣΤΙΑΙΑ ΑΠΟΜΑ-ΚΡΥΝΣΗ	ΑΝΑΦΟΡΑ
Γουχάν, Κίνα, απελευθέρωση στον ποταμό Γιαντζέ μέσω αγωγού λυμάτων	-	Πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία με χλωρίωση	20 μm έως 5 mm	64.4%	Liu et al., 2019a
Σύδνεϋ, Αυστραλία, απελευθέρωση στον ωκεανό και	(1) 1,227,150 (2) 67,130 (3) 150,870	3 ΕΕΛ, (1) μόνο πρωτοβάθμια επεξεργασία, (2) πρωτοβάθμια και	25 mm έως 500 mm (και πιο μεγάλο)	>99.0%	Ziajahromi et al., 2017

σε ποτάμι στο Σύδνεϋ		δευτεροβάθμια επεξεργασία και απολύμανση (3) με τριτοβάθμια επεξεργασία με μεμβράνες			
Βόρεια Ιταλία	1,200,000	Πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια (φίλτρο άμμου και απολύμανση)	10 mm 5 mm	84.0%	Magni et al., 2019
Βανκούβερ, Καναδάς, απελευθέρωση στο ποτάμι Φρέιζερ στο στενό της Γεωργίας	1,300,000	Πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία με εποχιακή χλωρίωση	>1 mm	98.3%	Gies et al., 2018
Σκωτία, απελευθέρωση στον ποταμό Κλάιντ	650,000	Πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία με σύστημα ενεργού ιλύος	11 mm έως 65 mm	98.4%	Murphy et al., 2016
Σουηδία	Σχεδιάστηκε για 45,000 ισοδ. πληθυσμό αλλά πρακτικά εξυπηρετεί 12,000	Σύστημα ενεργού ιλύος και βιόφιλτρο		99.9%	Magnusson and Norén, 2014

Κόλπος της Βαλτικής θάλασσας στη Φινλανδία	800,000	Σύστημα ενεργού ιλύος και απονιτροποίηση με βιόφιλτρο	10 mm έως >300 mm	>99.0%	Talvitie et al., 2017a
Καρταγένα, Ισπανία, απελευθέρωση στη Μεσόγειο θάλασσα	210,000	Πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία με σύστημα ενεργού ιλύος και απολύμανση με χλώριο	0.45 mm έως 5 mm	90.1%	Bayo et al. (2020)
Μικέλι, Φινλανδία	-	ΕΕΛ με πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία με σύστημα ενεργού ιλύος και απολύμανση	250 mm έως 5 mm	98.3%	Lares et al. (2018)

Η προ-επεξεργασία απομακρύνει το μεγαλύτερο ποσοστό των μικροπλαστικών. Μεγαλύτερα μικροπλαστικά σωματίδια στις ΕΕΛ συγκρατούνται από τις εσχάρες (Zhang et al., 2020a). Μετά από το στάδιο της εσχάρωσης, ακολουθεί η εξάμμωση σε συνδυασμό με απολίπανση. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου τα μικροπλαστικά διαχωρίζονται, επίσης, από τη ροή των λυμάτων, καθώς είτε καθιζάνουν με την άμμο είτε επιπλέουν με τα λίπη και τα έλαια. Οι Lusher et al. (2018) ανέφεραν ότι το 62% των μικροπλαστικών, που απομακρύνθηκαν από τις διεργασίες της ΕΕΛ προέρχονται πιθανώς από το στάδιο της προ-επεξεργασίας. Σύμφωνα με τους Carr et al. (2016) και τους Murphy et al. (2016), η ιλύς που παράγεται από την μονάδα εξάμμωσης-απολίπανσης περιέχει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις μικροπλαστικών (4,000-

7,000 / kg υγρής μάζας ιλύος) που είναι περίπου 5-10 φορές υψηλότερες από εκείνες στην εσχάρωση και την πρωτοβάθμια καθίζηση. Αυτό καταδεικνύει ότι η εξάμμωση και η απολίπανση είναι πολύ αποτελεσματικές για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών.

Η πρωτοβάθμια καθίζηση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των στερεών από τα λύματα επομένως, κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, ορισμένα μικροπλαστικά καθιζάνουν και άλλα παραμένουν σε αιώρηση στη δεξαμενή. Η αποτελεσματικότητα της καθίζησης στην απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες, όπως ο χρόνος παραμονής, η θερμοκρασία, η ταχύτητα ροής των λυμάτων, ο σχεδιασμός της δεξαμενής, το μέγεθος και η πυκνότητα των σωματιδίων. Με την αύξηση του χρόνου παραμονής, πολλαπλασιάζεται η πιθανότητα καθίζησης των σωματιδίων μέσης και χαμηλής πυκνότητας, καθώς σχηματίζεται βιοφίλμ στην επιφάνειά τους.

Η δευτεροβάθμια επεξεργασία είναι μια βιολογική διαδικασία με στόχο την αποικοδόμηση της οργανικής ύλης. Ορισμένα είδη βιολογικής επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται, είναι το σύστημα ενεργού ιλύος, το σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών, τα βιολογικά φίλτρα και ο αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής ιλύος. Οι αναφερόμενες μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας γίνονται είτε σε αερόβιες (σύστημα ενεργού ιλύος, σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών, βιολογικά φίλτρα) είτε σε αναερόβιες (αντιδραστήρας ανοδικής ροής ιλύος) συνθήκες. Στο σύστημα ενεργού ιλύος, μετά την βιολογική επεξεργασία, ακολουθεί δεξαμενή καθίζησης, ενώ στο σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών διηθητική μεμβράνη. Τα βιολογικά φίλτρα λειτουργούν, καθώς η βιομάζα επικάθεται στην επιφάνεια ενός φορέα και αποτελούν την λιγότερο αποτελεσματική διεργασία για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών. Η αποτελεσματικότητα του συμβατικού αντιδραστήρα ανοδικής ροής ιλύος στην απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων (97%) οφείλεται στη δημιουργία βιοκροκίδων, που παγιδεύουν τα σωματίδια (Foglia et al., 2019). Αποτελεσματικότερο στην απομάκρυνση των μικροπλαστικών είναι το σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών με ποσοστιαία αποτελεσματικότητα έως 99.9 % (Talvitie et al.; 2017a, 2017b). Ο όγκος των εισερχόμενων λυμάτων στις ΕΕΛ είναι τόσο μεγάλος, που ακόμα και με εφαρμογή συστήματος MBR (που έχει πολύ υψηλή αποτελεσματικότητα), μπορούν να απελευθερωθούν έως 800,000 ίνες ημερησίως από μία μόνο ΕΕΛ (Michielssen et al., 2016).

Η τριτοβάθμια επεξεργασία είναι το τελικό στάδιο, που βελτιώνει την ποιότητα των λυμάτων. Διάφορες τριτοβάθμιες διεργασίες εφαρμόζονται και ως αποτελεσματικότερη στην απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων κρίνεται η ηλεκτροκροκίδωση (99.2%) (Perren et al., 2018). Άλλες διεργασίες που μπορούν να απομακρύνουν ή να αποδομήσουν τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά είναι η διύλιση βαρύτητας σε αμμόφιλτρο, το φίλτρο δίσκων, η αντίστροφη ώσμωση, η υπερδιήθηση, η κροκίδωση και η προχωρημένη διεργασία οξείδωσης με όζον. Οι τριτοβάθμιες διεργασίες συνδυάζονται με καθίζηση ή διήθηση.

Η απολύμανση στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων καταστρέφει ή αδρανοποιεί τους παθογόνους μικροοργανισμούς στην επεξεργασμένη εκροή, ώστε αυτή να διατεθεί για αρδευτική χρήση. Η χλωρίωση, η οζόνωση και η υπεριώδης ακτινοβολία είναι οι συνήθεις μέθοδοι. Έχει αναφερθεί, ότι η χλωρίωση μπορεί να μειώσει τη συγκέντρωση των MPs κατά 7 % (Liu et al., 2019a). Κατά κανόνα, τα μικροπλαστικά, που παραμένουν στην επεξεργασμένη εκροή, απορρίπτονται σε ποταμούς και ωκεανούς (Galafassi et al., 2019; Wang et al., 2019). Διάφορες μελέτες έχουν εκτιμήσει ότι οι ΕΕΛ παγκοσμίως απορρίπτουν εκατομμύρια μικροπλαστικά κάθε μέρα. Επί παραδείγματι, οι Edo et al. (2020) ανέφεραν την απελευθέρωση 300 εκατομμυρίων πλαστικών σωματιδίων την ημέρα παρά την ποσοστιαία απομάκρυνση των μικροπλαστικών με την ιλύ, που επιτυγχάνει η ΕΕΛ και είναι ίση με 93%.

Τα περισσότερα μικροπλαστικά, που αφαιρούνται από τα υγρά απόβλητα μέσω των ΕΕΛ, συσσωρεύονται στη λυματολάσπη, που παράγεται σε κάθε στάδιο της επεξεργασίας, ειδικά κατά την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια καθίζηση (Prata, 2018a; Sun et al., 2019). Αυτή η λάσπη εφαρμόζεται ευρέως ως εδαφοβελτιωτικό ή λίπασμα και καταλήγει στο έδαφος. Η ιλύς αποτελεί σημαντική πηγή ρύπανσης από μικροπλαστικά, καθώς η πλειοψηφία τους συγκρατείται σε αυτή (Lassen et al., 2015). Οι διαδικασίες σταθεροποίησης ή υγειονοποίησης της ιλύος δε μειώνουν τη συγκέντρωση των MPs στην ιλύ (Gatidou et al., 2019; Masiá et al., 2020).

Συμπερασματικά, η συνεισφορά της προ-επεξεργασίας και της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας στην απομάκρυνση των μικροπλαστικών από τα λύματα είναι 78% έως 98% (Carr et al., 2016; Murphy et al., 2016; Talvitie et al., 2017a), της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας 7% έως 20% (Murphy et al., 2016; Talvitie et al., 2017a) και της τριτοβάθμιας συμπεριλαμβανομένης της απολύμανσης είναι ≤7% (Liu et al., 2019a). Στην προ-επεξεργασία παγιδεύεται κατά μέσο όρο

το 45% των μικροπλαστικών (Murphy et al., 2016; Talvitie et al., 2017a) και στις δεξαμενές καθίζησης συγκρατείται το 34%. Επομένως, περίπου το 80% των μικροπλαστικών καταλήγουν στην ιλύ (Prata, 2018b). Οι διάφορες διεργασίες, που εφαρμόζονται, και η αποτελεσματικότητά τους στην απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων ποικίλων μεγεθών και μορφολογίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7. Ενώ τα μεγαλύτερα πλαστικά μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν κατά τη διάρκεια της συμβατικής επεξεργασίας λυμάτων, οι χρησιμοποιούμενες διεργασίες είναι ανεπαρκείς για την πλήρη απομάκρυνση των μικροπλαστικών και των νανοπλαστικών (Mintenig et al., 2017). Εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους, τα πλαστικά σωματίδια δε δύνανται να απομακρυνθούν αποτελεσματικά και οικονομικά σε βιομηχανική κλίμακα (Murphy et al., 2016; Andrady, 2017; Talvitie et al., 2017a). Οι συνθετικές ίνες δεν συγκρατούνται πλήρως από τις ΕΕΛ με καμία από τις προαναφερόμενες διεργασίες και αποτελούν την πλειοψηφία των μικροπλαστικών που βρίσκονται στους ωκεανούς (Browne et al., 2011; Mason et al., 2016) και το 70% στα επεξεργασμένα λύματα (Vermaire et al., 2017).

Πίνακας 4.7: Αξιολόγηση κάθε διεργασίας μιας συμβατικής εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων.

ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ	ΣΤΑΔΙΟ	ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ	ΜΕΓΕΘΟΣ MPs ΠΟΥ ΑΠΟΜΑ-ΚΡΥΝΕΤΑΙ	ΣΧΗΜΑ MPs ΠΟΥ ΑΠΟΜΑ-ΚΡΥΝΕΤΑΙ	ΑΝΑΦΟΡΑ
Εσχάρωση	προεπε-ξεργασία	35-59%	≥300 μm	σφαιρίδια και ίνες	Talvitie et al. (2017a); Sun et al. (2019)
Εξάμμωση-απολίπανση					
Πρωτοβάθ-μια καθίζηση	πρωτοβάθ-μια επεξεργασία	40.7-91.7%	≥300 μm	κατά σειρά θραύσματα, σφαιρίδια και ίνες	Gies et al. (2018), Liu et al. (2019a), Yang et al. (2019)

Σύστημα ενεργού ιλύος	δευτεροβάθ-μια επεξεργασία	66.7%	<300 μm	θραύσματα	Ziajahromi et al. (2017), Liu et al. (2019a)
Σύστημα βιοαντιδρα-στήρα μεμβρανών	δευτεροβάθ-μια επεξεργασία	έως 99.9%	εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης	θραύσματα και ίνες	Talvitie et al. (2017a, 2017b)
Βιολογικά φίλτρα	δευτεροβάθ-μια επεξεργασία	μικρότερη από του συστήματος ενεργού ιλύος	μικρότερα MPs	σωματίδια και μικρό ποσοστό ινών	Talvitie et al. (2015), Hidayaturrahman and Lee (2019)
Αντιδραστή-ρας ανοδικής ροής ιλύος	δευτεροβάθ-μια επεξεργασία	έως 97%	-	-	Foglia et al. (2019)
Απολύμανση	τριτοβάθμια επεξεργασία	έως 7% (χλώριο)	-	-	Liu et al. (2019a, 2019b)
Επεξεργασία ιλύος	-	-	-	-	-
Διύλιση βαρύτητας σε αμμόφιλτρο	τριτοβάθμια επεξεργασία	97%	-	-	Talvitie et al. (2017b)
Φίλτρο δίσκων	τριτοβάθμια επεξεργασία	98.5%	ανάλογα με το μέγεθος των πόρων	κυρίως σφαιρίδια,	Talvitie et al. (2017b)

				θραύσματα, κόκκοι (όχι ίνες)	
Αντίστροφη ώσμωση	τριτοβάθμια επεξεργασία	90.45%	ανάλογα με το μέγεθος των πόρων (<25 μm)	κυρίως σφαιρίδια, θραύσματα, κόκκοι (όχι ίνες)	Ziajahromi et al. (2017)
Χημική κροκίδωση	τριτοβάθμια επεξεργασία	98.2%	όλα	όλα	Rajala et al. (2020)
Ηλεκτροκρο-κίδωση	τριτοβάθμια επεξεργασία	99.2%	όλα	σφαιρίδια	(Perren et al., 2018)
Προχωρη-μένες διεργασίες οξείδωσης	τριτοβάθμια επεξεργασία	98%	όλα	όλα	Chen et al. (2018)

Παρά τις αβεβαιότητες σχετικά με τους ακριβείς τύπους και ποσότητα των μικροπλαστικών και των νανοπλαστικών, που υπάρχουν στην εισροή και την εκροή των ΕΕΛ, η ισχύουσα βιβλιογραφία αναφέρει υψηλή αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των πλαστικών σωματιδίων. Ωστόσο, οι μέθοδοι ποσοτικοποίησης των μικροπλαστικών στα υγρά απόβλητα και την ιλύ, που εφαρμόζονται, είναι αναποτελεσματικές για την καταμέτρηση των μικρότερων σωματιδίων (<50 μm). Επομένως, η επαναξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των ΕΕΛ κρίνεται επιτακτική.

5. ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

Οι συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων απομακρύνουν σε μεγάλο βαθμό τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά, που εισέρχονται. Έρευνες καταδεικνύουν ότι με την συμβατική επεξεργασία των λυμάτων κατακρατούνται έως και 99.9% των εισερχόμενων μικροπλαστικών (Magnusson and Norén, 2014; Murphy et al., 2016; Talvitie et al., 2017a). Παραταύτα, ο όγκος των λυμάτων, που εισέρχεται καθημερινά είναι μεγάλος. Συνέπεια αυτού είναι η συσσώρευση των μικροπλαστικών στην επεξεργασμένη εκροή, ακόμα και αν το ποσοστό συγκράτησης των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών είναι υψηλό. Για παράδειγμα, στη Δανία η ετήσια παραγωγή λυμάτων είναι περίπου 700 εκατ. m^3/year (Simon et al., 2019), που ισοδυναμεί με μεγάλη ποσότητα απελευθερωμένων πλαστικών σωματιδίων, ακόμα και για 99.9% ποσοστιαία απομάκρυνση από τις ΕΕΛ.

Όσον αφορά στη ρύπανση από τα μικροπλαστικά, τα οποία προέρχονται από τις ΕΕΛ, μια πρόσφατη ανασκόπηση των Sun et al. (2019) αναφέρει ότι η συγκέντρωση των MPs στην επεξεργασμένη εκροή μπορεί να είναι έως 447 σωματίδια/L, με το πολυστυρένιο (PS) να είναι ο πιο συχνός τύπος πολυμερούς. Δεδομένα από 70 ΕΕΛ έδειξαν ότι παρόλο που η τριτοβάθμια επεξεργασία μειώνει τη μέση ποσότητα των σωματιδίων στην εκροή, αυτή μπορεί να είναι υψηλή έως και 51 σωματίδια/L και επίσης, μόνο 24% των ΕΕΛ διαθέτουν τριτοβάθμια επεξεργασία. Για τις υπό μελέτη ΕΕΛ υπολογίστηκε ότι περίπου 2×10^6 σωματίδια/d απελευθερώνονται στο περιβάλλον, γεγονός που εγείρει ανησυχία για την έκταση της ρύπανσης, που οφείλεται στα προερχόμενα από τις ΕΕΛ μικροπλαστικά. Συνεπώς, κρίνεται επιτακτικός ο σχεδιασμός και η εφαρμογή εξειδικευμένων διεργασιών, που στοχεύουν στην απομάκρυνση των μικροπλαστικών και των νανοπλαστικών από την επεξεργασμένη εκροή, για να αποφευχθεί η μαζική απελευθέρωση των σωματιδίων στο περιβάλλον (Cunha et al., 2020).

Πρόσφατες μελέτες έχουν προτείνει προηγμένες διεργασίες αποκλειστικά για την απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο από 5 mm. Τα μικροπλαστικά συνεχίζουν να είναι μια διαρκής πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα, που επικεντρώνεται στην προσπάθεια ελαχιστοποίησης της συγκέντρωσής τους και

παράλληλα των επιπτώσεών τους στο περιβάλλον και στους οργανισμούς. Με στόχο την πλήρη συγκράτηση των σωματιδίων και την αποφυγή της ρύπανσης του περιβάλλοντος από αυτά, έχουν προταθεί ορισμένες προηγμένες διεργασίες, που περιλαμβάνουν ένζυμα, σφουγγάρια, βιοαποκαστάσταση, βλεννώδεις μεμβράνες, ειδικά σχεδιασμένα διηθητικά φίλτρα και περιγράφονται στη συνεχεία. Αυτές οι διεργασίες έχουν ελεγχθεί σε πειραματικό επίπεδο. Παρόλο που τα μικροπλαστικά και η επακόλουθη ρύπανση, που επιφέρουν, συνιστούν ένα μείζον ζήτημα, επί του παρόντος οι ΕΕΛ δε διαθέτουν εξειδικευμένες διεργασίες για την απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων.

5.1. Βιοπολυμερές παραγόμενο από μικροάλγη

Πρόσφατα, η χρήση των εξωκυτταρικών πολυμερών ουσιών (EPS) αυξήθηκε λόγω των ποικίλων εφαρμογών τους, που είναι μεταξύ άλλων τα τρόφιμα, τα καλλυντικά, οι υδατοκαλλιέργειες και τα φαρμακευτικά προϊόντα. Οι εξωκυτταρικές πολυμερείς ουσίες είναι βιοαποικοδομήσιμες (Nouha et al., 2018) και συναντώνται ως πηκτές ουσίες αλλά και ως πλήρως διαλυμένες (Decho, 2000). Εμφανίζουν ιξώδεις δομές τύπου γέλης (Cunha et al., 2019), στις οποίες τα μόρια πολυμερούς συνενώνονται για να σχηματίσουν δίκτυα (Decho, 2000). Οι EPS ήδη χρησιμοποιούνται σε βιομηχανίες κυρίως ως πηκτικές ύλες, επιδεικνύοντας ιδιότητες σχηματισμού συσσωματωμάτων από γέλη, που μπορεί να αξιοποιηθεί για την αφαίρεση των νανοπλαστικών και μικροπλαστικών (Cunha et al., 2020). Η χρήση των εν λόγω ουσιών, οι οποίες παράγονται από βακτήρια και άλγη, πιθανώς να αποτελεί μια οικολογική λύση για την απομάκρυνση επικίνδυνων χρησιμοποιούμενων κροκιδωτικών μέσων και πλαστικών σωματιδίων, που συναντώνται στις ΕΕΛ (Deng et al., 2003).

Το μικροάλγος Cyanothece sp., που αναπτύσσεται στο γλυκό νερό έχει χρησιμοποιηθεί για τη βιοεπεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (Dubey et al., 2011) και ιδίως για την απομάκρυνση του αζώτου και των διαφόρων μετάλλων (Shah et al., 2000). Το συγκεκριμένο μικροάλγος είναι ικανό να εκκρίνει μεγάλες ποσότητες εξωκυτταρικών πολυμερών ουσιών (EPS) (Ohki et al., 2014), οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διεργασίες κροκίδωσης (Patil et al., 2010). Οι EPS αποτελούνται κυρίως από εξειδικευμένους εξω-ετεροπολυσακχαρίτες (Mota et al., 2013). Η απομάκρυνση των μικροπλαστικών και

νανοπλαστικών από τα υγρά απόβλητα μπορεί να γίνει μέσω των παραγόμενων του Cyanothece sp. ουσιών , οι οποίες σχηματίζουν γέλη και παγιδεύουν τα σωματίδια (Cunha et al., 2020).

5.1.1. Συμπεριφορά μικροαλγών στην παρουσία μικροπλαστικών και νανοπλαστικών

Η ανάπτυξη των μικροαλγών διαταράσσεται, παρουσία νανοπλαστικών και μικροπλαστικών. Ειδικότερα, τα πλαστικά σωματίδια καλύπτουν τα μικροάλγη, μειώνοντας αισθητά την έκθεσή τους στην ηλιακή ακτινοβολία (Sjollema et al., 2016), με αποτέλεσμα την παρακώλυση της φωτοσυνθετικής διαδικασίας, που είναι αναγκαία για την ανάπτυξή τους. Επίσης, λόγω της προσρόφησης των πλαστικών σωματιδίων στην επιφάνεια των μικροαλγών δυσχεραίνεται η κινητικότητά τους (Davarpanah and Guilhermino, 2015). Ως συνέπεια των ανωτέρω, προκαλούνται λειτουργικά προβλήματα στα μικροάλγη (Mao et al., 2018), παρεμποδίζεται η ανάπτυξή τους (Chae et al., 2018) και τροποποιούνται τα γονίδια, που σχετίζονται με την παραγωγή των εξωκυτταρικών πολυμερών ουσιών (EPS) (Lagarde et al., 2016). Συνεπώς, τα μικροάλγη εμφανίζουν ευαισθησία στην παρουσία των πλαστικών σωματιδίων με πιθανή μείωση της ανάπτυξής τους σε ποσοστό έως και 47% (Cunha et al., 2020).

5.1.2. Σχηματισμός βιοκροκίδων με τα πλαστικά σωματίδια

Τα έως τώρα χρησιμοποιούμενα κροκιδωτικά μέσα θεωρούνται τοξικά (Makene et al., 2019) και επομένως, είναι απαραίτητο να βρεθεί μια ουσία, που να μπορεί να τα αντικαταστήσει. Μελέτες, όπως αυτές των Lotti et al. (2019) και των Cunha et al. (2020), έδειξαν ότι η υψηλή βιοκροκιδωτική ικανότητα των EPS προσφέρει αυξημένη δυνατότητα συσσωμάτωσης των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών στις ΕΕΛ.

Το Cyanothece sp. είναι ένα είδος μικροάλγους, που παράγει εξωκυτταρική πολυμερή ουσία (EPS) (Ohki et al., 2014). Σύμφωνα με τη μελέτη των Cunha et al. (2020), τα μικροάλγη παράγουν μεγαλύτερη ποσότητα EPS παρουσία υψηλής συγκέντρωσης νανοπλαστικών από πολυστυρένιο (PS). Κατά την καλλιέργεια των EPS από το Cyanothece sp., παρατηρήθηκε ότι αυτές είναι ορατές και σταθερές και δεν διαχωρίζονται εύκολα. Η απόδοση, το μέγεθος και η σταθερότητα των εξωκυτταρικών πολυμερών ουσιών επηρεάζουν θετικά τις δυνατότητες

συσσωμάτωσης των μικροαλγών (Cunha et al., 2019). Τα συσσωματώματα, που σχηματίζονται και καθιζάνουν, μπορούν να είναι ομοσυσσωματώματα (μικροάλγη και EPS) ή ετεροσυσσωματώματα (μικροάλγη, EPS και NPs/MPs από PS).

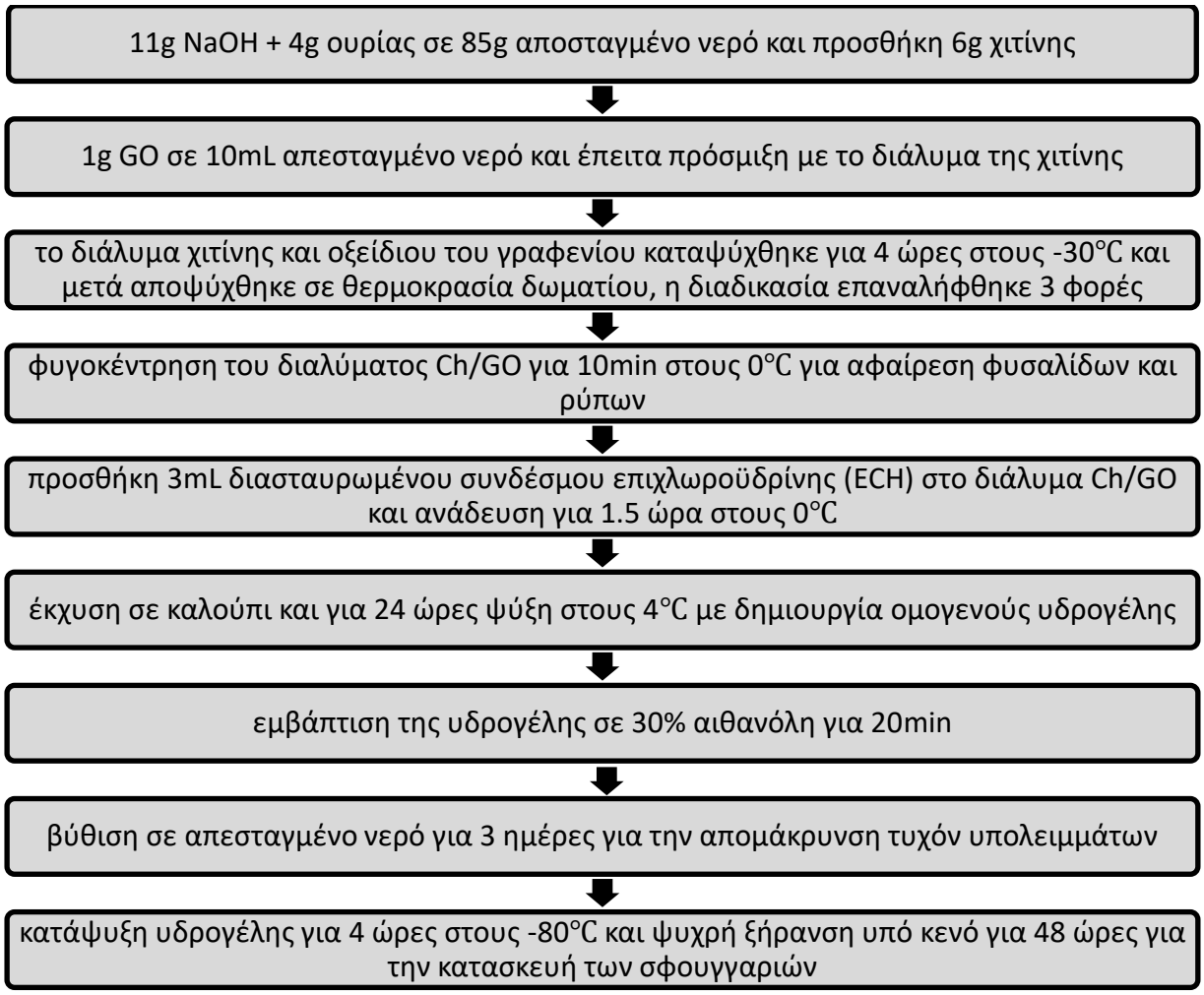
Εκτός από τη δυνατότητα συσσωμάτωσης των NPs και MPs, τα μικροάλγη έδειξαν ότι μπορούν να επικάθονται στην επιφάνεια των πλαστικών σωματιδίων με μέγεθος 1 - 400 μm (Lagarde et al., 2016; Cunha et al., 2019). Οι εν λόγω ουσίες είναι αποτελεσματικές για την απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο από αυτό των σωματιδίων, που δύνανται να συγκρατηθούν στις ΕΕΛ. Οι ΕΕΛ συγκρατούν πλαστικά σωματίδια μεγαλύτερα από 300 μm με ποσοστιαία απομάκρυνση έως και 99.9%, αλλά έχουν χαμηλή αποτελεσματικότητα στη συγκράτηση των σωματιδίων μικρότερων από 300 μm. Όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των συσσωματωμάτων τόσο αυξάνεται η ικανότητα προσρόφησης των EPS (Long et al., 2015), καθώς πολλαπλασιάζεται η πιθανότητα συγκρούσεων μεταξύ μικροαλγών / EPS και NPS / MPs. Οι EPS δύνανται να συσσωματώσουν μικροπλαστικά και νανοπλαστικά σε μεγάλο εύρος μεγεθών (Cunha et el., 2019). Παραταύτα, παραμένει άγνωστο εάν οι EPS μπορούν να συμβάλλουν στη συσσωμάτωση μικροϊνών.

Καταληκτικά, η παρουσία μικροπλαστικών και νανοπλαστικών επιδρά αρνητικά στην ανάπτυξη των μικροαλγών. Ωστόσο, ευνοεί την έκκριση των εξωκυτταρικών πολυμερών ουσίων (EPS), εξαιτίας της υπερέκφρασης γονιδίων, που σχετίζονται με τη βιοσύνθεση των ουσιών. Το μικροάλγος Cyanothece sp. παράγει EPS με μεγάλη βιοκροκιδωτική ικανότητα. Οι παραγόμενες EPS είναι κατάλληλες για την κροκίδωση και κατά συνέπεια, την καθίζηση των MPs/NPs, αφού εμφανίζουν δυνατότητα ετεροσυσσώρευσης. Οι συγκεκριμένες εξωκυτταρικές πολυμερείς ουσίες μπορούν να συσσωματώσουν πλαστικά σωματίδια μικρότερα από 300 μm, τα οποία οι ΕΕΛ αδυνατούν να απομακρύνουν με την εφαρμογή συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας. Τα βιοπολυμερή, που παράγονται από μικροάλγη, δύνανται να αντικαταστήσουν επικίνδυνα συνθετικά κροκιδωτικά μέσα, που χρησιμοποιούνται ευρέως στην επεξεργασία των λυμάτων. Η αναφερόμενη διεργασία αποτελεί μια οικολογική και βιώσιμη εναλλακτική για τη μείωση της συγκέντρωσης των πλαστικών σωματιδίων στο περιβάλλον.

5.2. Σφουγγάρι από χιτίνη και οξείδιο του γραφενίου

Η χιτίνη είναι ένα είδος πολυσακχαρίτη, ο οποίος συναντάται στα καρκινοειδή, τα φύκια, τους μύκητες και τους ζυμομύκητες (Sun et al., 2020). Η χιτίνη, παρά την υψηλή βιοαποικοδομησιμότητα και βιοσυμβατότητα, έχει χαμηλή μηχανική αντοχή και χαμηλή διαλυτότητα σε κοινούς διαλύτες (González et al., 2014). Οι Chang et al. (2011) κατασκεύασαν ένα σφουγγάρι από χιτίνη για την απομάκρυνση οργανικών ουσιών από το νερό, εφόσον ανακάλυψαν ότι η χιτίνη διαλύεται σε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου και ουρίας. Η χιτίνη δεν έχει μελετηθεί για απομάκρυνση μικροπλαστικών (Sheng et al., 2018; Sun et al., 2020). Το οξείδιο του γραφενίου (GO) μπορεί να απορροφά μεταλλικά ιόντα και οργανικούς ρύπους (Sun et al., 2020). Ωστόσο, το GO διαλύεται στο νερό αμέσως και ως αποτέλεσμα, δυσχεραίνεται ο διαχωρισμός του από το υδατικό διάλυμα και η επαναχρησιμοποίησή του και συνιστά κίνδυνο για εκ νέου μόλυνση του νερού (Sheng et al., 2018).

Οι Sun et al. (2020) πρότειναν τη χρήση ενός σφουγγαριού, κατασκευασμένου από χιτίνη και οξείδιο του γραφενίου (ChGO), για την απορρόφηση των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών από τα υγρά απόβλητα. Σε αυτήν την κατασκευή, το οξείδιο του γραφενίου παγιδεύεται εντός πορωδών βιοαποικοδομήσιμων υλικών (χιτίνη). Η κατασκευή του σφουγγαριού πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την διαδικασία, που περιγράφεται στην Εικόνα 5.1. Το σφουγγάρι, που κατασκευάστηκε, μπορεί να συμπιεστεί και να επανέλθει σχεδόν πλήρως στο πρότερο σχήμα του, επιδεικνύοντας καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από το σφουγγάρι χιτίνης (Sun et al., 2020). Η υψηλή απορροφητικότητα του σφουγγαριού είναι απόρροια των μηχανικών ιδιοτήτων του (στιβαρότητα και συμπιεστότητα).



Εικόνα 5.1: Διαδικασία κατασκευής σφουγγαριών από χιτίνη και οξείδιο του γραφενίου (Sun et al., 2020).

Τα σφουγγάρια, ανάλογα με την ποσότητα του οξειδίου του γραφενίου, επέδειξαν διαφορετική απορροφητική ικανότητα για τα μικροπλαστικά από πολυστυρένιο (PS) σε διάστημα 24 ωρών, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1. Όσον αφορά στο pH, η αποτελεσματικότητα του σπόγγου παρέμεινε ίδια για τις τιμές pH 6 έως 8 και δεδομένου ότι στις ΕΕΛ το pH κυμαίνεται από 6 έως 9, μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς να διαφοροποιείται η αποτελεσματικότητά του (Sun et al., 2020). Η μέγιστη απορρόφηση του πολυστυρενίου επιτυγχάνεται στους 45°C και ισούται με 8.461(mg πολυστυρενίου) / (g σφουγγαριού). Για ChGO-300 σφουγγάρι και έπειτα από τρεις χρήσεις, η απορροφητικότητά του για μικροπλαστικά PS μειώθηκε από 92.2% σε 89.8% (Sun et al., 2020). Επομένως, το σφουγγάρι μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί χωρίς μεγάλες διακυμάνσεις στην αποτελεσματικότητά του. Η βιοσυμβατότητα του αποδείχτηκε, καθώς η προσθήκη του σε νερό με άλγη δεν

επηρέασε την ανάπτυξη ή τη συμπεριφορά τους (Sun et al., 2020). Αφού, το ChGO σφουγγάρι δεν είναι τοξικό για τους οργανισμούς, η χρήση του στις ΕΕΛ δεν επηρεάζει τις αερόβιες και αναερόβιες διεργασίες, που πραγματοποιούν οι μικροοργανισμοί. Τέλος, η βιοαποικοδόμηση των σφουγγαριών γίνεται εύκολα από μικροοργανισμούς, που ζουν στο έδαφος και ολοκληρώνεται εντός περίπου 30 ημερών (Sun et al., 2020).

Πίνακας 5.1: Απορρόφηση μικροπλαστικών από PS για σφουγγάρια με διαφορετικές ποσότητες οξειδίου του γραφενίου (Sun et al., 2020).

ΠΟΣΟΤΗΤΑ GO	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ PS
Ch (0mL GO)	62.3%
ChGO-50 (5mL GO)	74.6%
ChGO-100 (1mL GO)	92.2%
ChGO-300 (3mL GO)	92.2%

Καταληκτικά, οι σπόγγοι από χιτίνη και οξείδιο του γραφένιου είναι επαναχρησιμοποιήσιμοι, βιοσυμβατοί και βιοαποικοδομήσιμοι και δύνανται να εφαρμοστούν στις ΕΕΛ για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών και των νανοπλαστικών από τα υγρά απόβλητα. Το εν λόγω σφουγγάρι αποτελεί έναν οικονομικό και φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο απομάκρυνσης των πλαστικών σωματιδίων. Η μεγάλη ελαστικότητά του και η διατήρηση του πορώδους του, καθιστά το σφουγγάρι αποτελεσματικό στην απορρόφηση των σωματιδίων ακόμα και μετά από πολλές χρήσεις.

5.3. Βιοαποικοδόμηση από ζώα και φυτά υψηλότερων τροφικών επιπέδων

Η βιοαποικοδόμηση αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική, για την αύξηση της αποτελεσματικότητας των ΕΕΛ στην απομάκρυνση των μικροπλαστικών και των νανοπλαστικών (Enfrin et al., 2019). Η συγκεκριμένη διεργασία βασίζεται στην αποδόμηση διαφόρων υλικών και σωματιδίων μέσω οργανισμών, όπως βακτήρια, μύκητες και φύκια (Shahnawaz et al., 2019) και χρησιμοποιείται ενίοτε στις ΕΕΛ για την απομάκρυνση ρύπων (Gargouri et al., 2014). Ποικίλες μελέτες έχουν ασχοληθεί με την αποικοδόμηση των

μικροπλαστικών από βακτήρια και μύκητες. Οι Auta et al. (2018) διερεύνησαν την αποικοδόμηση των σωματιδίων πολυπροπυλενίου (PP) από το βακτηριακό στέλεχος Rhodococus, το οποίο αποδόμησε το 6.4% της μάζας του πολυμερούς σε 40 ημέρες. Η έκθεση των πλαστικών σωματιδίων πολυαιθυλενίου (PE) για 14 μέρες στον μύκητα Zalerion maritimum συνετέλεσε στην αποδόμηση τους σε ποσοστό 43% (Caruso, 2015). Σύμφωνα με την έρευνα των Yoshida et al. (2016), η πλήρης αποδόμηση μιας πλαστική μεμβράνης από τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) πραγματοποιήθηκε σε 6 εβδομάδες με τη συμβολή του βακτηρίου Ideonellas akaiensis. Ο απαιτούμενος χρόνος για την ολοκλήρωση της βιοαποικοδόμησης, ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο είδος, μπορεί να είναι έως και 6 εβδομάδες. Απόρροια αυτού είναι η ανέφικτη εφαρμογή της εν λόγω διεργασίας για την αποδόμηση των MPs και NPs στα υγρά απόβλητα και στην ιλύ (Caruso, 2015; Paço et al., 2017). Επιπλέον, τα άλγη και οι ευκαρυωτικοί οργανισμοί κατώτερων τροφικών επιπέδων (μύκητες, βακτήρια) δε δύνανται να συγκρατηθούν πλήρως από τις ΕΕΛ και επομένως, απελευθερώνονται στους υδάτινους αποδέκτες, προκαλώντας διαταραχή στο οικοσύστημα (Nuzzo et al., 2020).

Για την αποφυγή του πιθανού κινδύνου απελευθέρωσης βακτηρίων και μυκήτων στους αποδέκτες της επεξεργασμένης εκροής της ΕΕΛ αλλά και την επίσπευση της διεργασίες, έχουν προταθεί άλλοι οργανισμοί για βιοαποικοδόμηση. Οι Masiá et al. (2020) διερεύνησαν το δυναμικό των υδρόβιων ευκαρυωτικών οργανισμών και φυτών υψηλότερων τροφικών επιπέδων για τη βιοθεραπεία των υγρών αποβλήτων. Τα είδη, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εν λόγω διεργασία, οφείλουν να έχουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία 2010/63/ΕΕ. Η οδηγία δεν επιτρέπει τη χρήση ειδών, για τα οποία τα μικροπλαστικά είναι τοξικά και προκαλούν διαταραχή στη λειτουργία και την αναπαραγωγή τους, όπως τα σπονδυλωτά, τα δεκαπόδα και τα κεφαλόποδα. Επιπλέον, οι οργανισμοί, που επιλέγονται, πρέπει να προσλαμβάνουν, να κατακρατούν και να αποβάλλουν τα πλαστικά σωματίδια σε υψηλά ποσοστά, αποτρέποντάς τα να καταλήξουν στο περιβάλλον. Οι οργανισμοί πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνο εντός της φυσικής τους περιοχής για λόγους διατήρησης της βιοποικιλότητας.

Η επιλογή των θαλάσσιων ευκαρυωτικών οργανισμών υψηλότερων τροφικών επιπέδων είναι δύσκολη, καθώς πολλοί από αυτούς έχουν χαμηλά ποσοστά συγκράτησης και αμφίβολη

επίδραση από τα πλαστικά σωματίδια. Τα γαστρόποδα, τα κωπήποδα και τα αμφίποδα αποβάλλουν γρήγορα τα μικροπλαστικά μέσω των κοπράνων τους (Cole et al., 2013; Au et al., 2015; Gutow et al., 2015). Οι διηθηματοφάγοι οργανισμοί επιτυγχάνουν υψηλό βαθμό πρόσληψης και κατακράτησης των μικροπλαστικών (Courtene-Jones et al., 2019). Τα μύδια Mytilus συγκρατούν τα θραύσματα MPs στο κυκλοφορικό τους σύστημα για 48 ημέρες (Browne et al., 2008), ενώ τις συνθετικές ίνες για 24 ώρες (Chae and An, 2020). Επίσης, τα κοράλλια συγκεντρώνουν τα μικροπλαστικά αλλά, επηρεάζονται από αυτά και επομένως, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποικοδόμησή τους (Murphy and Quinn, 2018; Reichert et al., 2018; Martin et al., 2019). Το θαλάσσιο σκουλήκι της άμμου Arenicola κατακρατεί 240-700 MPs κατά τη διάρκεια της ζωής του και δεν έχουν παρατηρηθεί τροποποιήσεις στο μεταβολισμό του (Van Cauwenberghe et al., 2015). Παραδείγματα κατακράτησης των μικροπλαστικών από κάποιους ευκαρυωτικούς οργανισμούς παρατίθενται στον Πίνακα 5.2. Το εχινόδερμο ολοθούριο απορροφά επιλεκτικά πλαστικά σωματίδια έναντι άλλων σωματιδίων στα ιζήματα (Graham and Thompson, 2009) και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την αποικοδόμηση των μικροπλαστικών στην λυματολάσπη. Ένα ολοθούριο, σύμφωνα με τους Graham και Thompson (2009), μπορεί να προσλάβει 93 έως 149 σωματίδια μικροπλαστικών. Συνεπώς, οι κόκκινοι σκώληκες της άμμου και τα ολοθούρια είναι κατάλληλοι οργανισμοί για τη βιοαποικοδόμηση των μικροπλαστικών, αλλά πρέπει να διερευνηθούν οι επιδράσεις των σωματιδίων σε αυτούς.

Το βασικό πλεονέκτημα των φυτών έναντι των ευκαρυωτικών οργανισμών είναι ότι μένουν ανεπηρέαστα ερχόμενα σε επαφή με τα μικροπλαστικά. Κατά κανόνα, οι μηχανισμοί συγκράτησης των μικροπλαστικών από τα θαλάσσια φυτά είναι η προσρόφηση στην επιφάνειά τους και η προσκόλληση στα στρώματα βλέννας από πολυσακχαρίτες. Τα φυτά λειτουργούν ως συλλέκτες των πλαστικών σωματιδίων (Huang et al., 2020; Jones et al., 2020), έχοντας τη δυνατότητα επεξεργασίας λυματολάσπης -εάν μπορούν να αναπτυχθούν εκεί. Για παράδειγμα, το αγγείοσπερμο Thalassia testudinum μπορεί να συσσωρεύσει MPs στην επιφάνεια του φυλλώδους ιστού του (Jones et al., 2020). Τα φύκια, όπως το Fucus vesiculosus, μπορούν να διατηρήσουν τα MPs στην επιφάνειά τους (Gutow et al., 2015). Τα φυτά, που αποδομούν τα πλαστικά σωματίδια, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1. Ωστόσο, τα φυτοφάγα, που τρέφονται με αυτά τα θαλάσσια φυτά, καταναλώνουν ακούσια

μικροπλαστικά και τα μεταφέρουν σε υψηλότερα επίπεδα στην τροφική αλυσίδα. Η καλλιέργεια των φυτών σε ελεγχόμενες συνθήκες στη λάσπη των ΕΕΛ πιθανόν να αποτρέψει την εισροή των MPs στη θάλασσα και άρα, τη συσσώρευσή τους στην τροφική αλυσίδα. Η επιλογή των κατάλληλων φυτών (θαλάσσιων ή γλυκού νερού) γίνεται ανάλογα με την τοποθεσία της εκάστοτε ΕΕΛ, για να αποφευχθούν οι μετακινήσεις τους και να διατηρηθεί το φυσικό τους περιβάλλον.

Πίνακας 5.2: Οργανισμοί που μπορούν να αποικοδομήσουν τα πλαστικά σωματίδια.

ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	ΚΑΤΑΚΡΑΤΗΣΗ	ΑΝΑΦΟΡΑ
ΖΩΑ			
Ophiomusium lymani	εχινόδερμο	1.96 ± 0.66 MPs/g έως 3.43 ± 1.35 MPs/g	Courtene-Jones et al. (2019)
Hymenaster pellucidus	θηρευτής	0.48 ± 0 MPs/g έως 9.10 ± 4.21 MPs/g	Courtene-Jones et al. (2019)
Arenicola marina	κόκκινος σκώληκας της άμμου	1.2 ± 2.8 MPs/g	Van Cauwenberghe et al. (2015)
ΦΥΤΑ			
Thalassia testudinum	αγγειόσπερο	0.75 ± 0.25 σφαιρίδια/g 3.69 ± 0.99 μικροΐνες/g	Goss et al. (2018)
Zostera marina	θαλάσσιο φυτό	4.25 ± 0.59 MPs/g	Jones et al. (2020)

Όσον αφορά στα ζώα, η ιδανική πρόταση είναι να αναπτυχθούν σε εγκαταστάσεις υδατοκαλλιέργειας, να μεταφερθούν στις ΕΕΛ και να αφεθούν εκεί για το χρονικό διάστημα, που κρίνεται βέλτιστο για τη συσσώρευση μικροπλαστικών, χωρίς να προκαλείται βλάβη σε αυτά (Masiá et al., 2020). Έπειτα, τα ζώα, που χρησιμοποιούνται για την βιοαποικοδόμηση των μικροπλαστικών, προτείνεται να μεταφέρονται σε καθαρό περιβάλλον, όπου μπορεί να γίνει η αποβολή των μικροπλαστικών μέσω των κοπράνων, πριν επιστρέψουν ξανά στις ΕΕΛ (Masiá et al., 2020). Τα φυτά, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για βιοαποικοδόμηση των λυμάτων, συγκρατούν τα μικροπλαστικά κυρίως στους φυλλώδεις ιστούς τους αλλά και στα

ριζόσφαιρα (Li et al., 2019d) και στα ιζήματα της θαλάσσιας βλάστησης (Huang et al., 2020; Jones et al., 2020). Δεδομένης της ανομοιομορφίας των μηχανισμών κατακράτησης στα υδρόβια φυτά, η αποβολή των μικροπλαστικών διαφέρει ανάλογα με το είδος (Masiá et al., 2020). Επομένως, τα φυτά θα μπορούσαν να αναπτυχθούν στο στάδιο των ΕΕΛ, κατά το οποίο η κατακράτηση των MPs είναι πιο αποτελεσματική. Εκεί, τα μέρη των φυτών, στα οποία κατακρατούνται τα MPs, τα ιζήματα ή ολόκληρα τα φυτά, θα μπορούσαν να συλλεχθούν και να απομακρυνθούν από αυτά τα πλαστικά σωματίδια (Masiá et al., 2020). Η αναπαραγωγή των φυτών μέσω σπόρων ή άλλων μηχανισμών πρέπει να προλαμβάνεται για να αποφεύγεται η διατάραξη των κοντινών οικοσυστημάτων (Masiá et al., 2020).

Συμπερασματικά, οι ευκαρυωτικοί οργανισμοί και τα φυτά, που ανήκουν σε υψηλότερα τροφικά επίπεδα, μπορούν να αποικοδομήσουν μικροπλαστικά και νανοπλαστικά στις ΕΕΛ. Οι δακτηλιωτοί σκώληκες (κόκκινο σκουλήκι της άμμου) και τα εχινόδερμα (αγγούρια της θάλασσας, ολοθούρια) αποικοδομούν επαρκώς τα πλαστικά σωματίδια. Τα θαλάσσια φυτά και τα μακρόφυτα, επίσης, μπορεί να είναι κατάλληλα, με ορισμένες προφυλάξεις για τον περιορισμό της αναπαραγωγής τους. Παραταύτα, η βιοαποικοδόμηση σε ΕΕΛ χρήζει περαιτέρω διερεύνησης και πειραμάτων για τη διασφάλιση της αποτελεσματικότητας των οργανισμών.

5.4. Βλεννώδη φίλτρα από μέδουσες

Τα φίλτρα, που συντίθενται από βλέννα, δύνανται να αποτελέσουν καινοτόμα μέθοδο για τη συγκράτηση μικρών πλαστικών σωματιδίων. Η βλέννα προέρχεται από ζελατινώδη ζωοπλαγκτόν, όπως μέδουσες και larvaceans (Freeman et al., 2020). Πολλές μελέτες ασχολούνται με τις συνθήκες έκκρισης της βλέννας από τα συγκεκριμένα είδη και τη δυνατότητα συγκράτησης μικρών σωματιδίων. Οι γιγαντιαίες larvaceans, του γένους Bathochordaeus, εκκρίνουν μεγάλες ποσότητες βλέννας, δημιουργώντας φίλτρα, για να παγιδεύσουν την τροφή τους (Katija et al., 2017). Οι Katija et al. (2017) μελέτησαν τα βλεννώδη φίλτρα και κατέληξαν στο ότι μπορούν να δράσουν ως παγίδες για τα μικροπλαστικά, τα οποία έπειτα εξαναγκάζονται σε καθίζηση. Επιπροσθέτως, οι Patwa et al. (2015) διαπίστωσαν ότι οι μέδουσες εκκρίνουν βλεννώδεις ουσίες σε συνθήκες άγχους. Η βλέννα των μεδουσών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύλληψη και τη συσσώρευση των

νανοσωματιδίων (Patwa et al., 2015). Κατά κανόνα, η βλέννα, λόγω των ιδιοτήτων της, μπορεί να συλλαμβάνει ταχέως και αποτελεσματικά μικρά σωματίδια και να τα διαχωρίζει από το υγρό στοιχείο. Οι Patwa et al. (2015) και οι Katija et al. (2017) μελέτησαν την έκκριση βλέννας και τη δυνητική συγκράτηση των μικροπλαστικών σε συνθήκες εργαστηρίου.

Το πανεπιστήμιο SDU της Νότιας Δανίας με το ερευνητικό σχέδιο GoJelly | a gelatinous solution to plastic pollution (2020) αξιολόγησε τις δυνατότητες ανάπτυξης ενός πρωτότυπου φίλτρου, που βασίζεται στη βλέννα των μεδουσών, εντός των ΕΕΛ για τη μείωση της απελευθέρωσης των μικροπλαστικών στο περιβάλλον. Τα χαρακτηριστικά της προτεινόμενης μεθόδου είναι η αποτελεσματική απομάκρυνση, η χαμηλή απαίτηση ενέργειας και πόρων, το χαμηλό κόστος κεφαλαίου και συντήρησης. Το εν λόγω φίλτρο μπορεί να τοποθετηθεί είτε στην πρωτοβάθμια επεξεργασία είτε πριν την τριτοβάθμια επεξεργασία και συγκεκριμένα, τη διύλιση βαρύτητας σε αμμόφιλτρο (Freeman et al., 2020). Στην πρώτη περίπτωση, η βλέννα μπορεί να συσσωρεύσει τα πλαστικά σωματίδια και να επιταχύνει την καθίζησή τους στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης (Freeman et al., 2020). Εάν το βλεννώδες φίλτρο τοποθετηθεί πριν το αμμόφιλτρο, η βλέννα δύναται να διευκολύνει τη σύλληψη των MPs εντός του αμμόφιλτρου, ανεξάρτητα από το μέγεθος των πόρων του και των σωματιδίων, που το διαπερνούν (Freeman et al., 2020).

Η εφαρμογή της μεθόδου συνεπάγεται τη διασφαλισμένη σταθερή παροχή της βλέννας. Επομένως, η ανάπτυξη μεθόδων σύλληψης διαφορετικών μεδουσών, η εξαγωγή της βλέννας και η επεξεργασία της, ώστε να δημιουργηθεί το φίλτρο, είναι υψίστης σημασίας (GoJelly | a gelatinous solution to plastic pollution, 2020). Η συλλογή των μεδουσών με τη συμβολή των αλιέων είναι μια εφικτή λύση, που χρήζει ανάλυσης όσον αφορά στις αλιευτικές πρακτικές και την προσαρμογή τους για τον εν λόγω σκοπό (Nakar et al., 2011; Tiller et al., 2015). Σύμφωνα με τους ερευνητές του GoJelly | a gelatinous solution to plastic pollution (2020), η συλλογή της βλέννας πρέπει να γίνεται εντός λίγων ωρών από την συλλογή των μεδουσών και όσο αυτές είναι ζωντανές. Στη συνέχεια, η βλέννα πρέπει να μεταφέρεται σε καταψύκτη για την αποφυγή βακτηριακής αποικοδόμησης, εωσότου υποβληθεί σε επεξεργασία.

Η χρήση βλέννας για τη συγκράτηση των μικροπλαστικών εντός των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων αποτελεί μια καινοτόμο μέθοδο με πολλές προοπτικές. Ωστόσο, η δημιουργία φίλτρου είναι ακόμη σε πειραματικό στάδιο και δεν έχει καθοριστεί πλήρως το

πρωτόκολλο για τη συλλογή και την επεξεργασία της βλέννας. Η εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου στις ΕΕΛ απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση. Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της χρήσης του βλεννώδους φίλτρου.

Πίνακας 5.3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της εφαρμογής του φίλτρου από βλέννα μεδουσών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Freeman et al., 2020).

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
▪ Χαμηλό ενεργειακό, οικονομικό και λειτουργικό κόστος ▪ Απαίτηση μικρού κεφαλαίου για τις υποδομές ▪ Χαμηλό ανθρακικό αποτύπωμα ▪ Εργασία για αλιείς που προμηθεύουν μέδουσες στις ΕΕΛ ▪ Μετατροπή ενός ενοχλητικού είδους σε χρήσιμο	▪ Βρίσκεται σε πειραματικό στάδιο ▪ Ο ρυθμός απομάκρυνσης ποικίλει ανάλογα με τα είδη μεδουσών που παρέχουν τη βλέννα ▪ Η βέλτιστη επεξεργασία της βλέννας δεν είναι ακόμη καθορισμένη ▪ Οι βέλτιστες επιλογές εγκατάστασης σε ΕΕΛ δεν έχουν ακόμη καθοριστεί ▪ Η εξασφάλιση της παροχής βλέννας μπορεί να είναι δύσκολη δεδομένης της διακύμανσης στο μέγεθος του πληθυσμού των άγριων μεδουσών ▪ Αβέβαιη δυνατότητα ανάπτυξης των μεδουσών στις ΕΕΛ

5.5. Αυτοκαθαριζόμενο διηθητικό φίλτρο για μικροπλαστικά και νανοπλαστικά

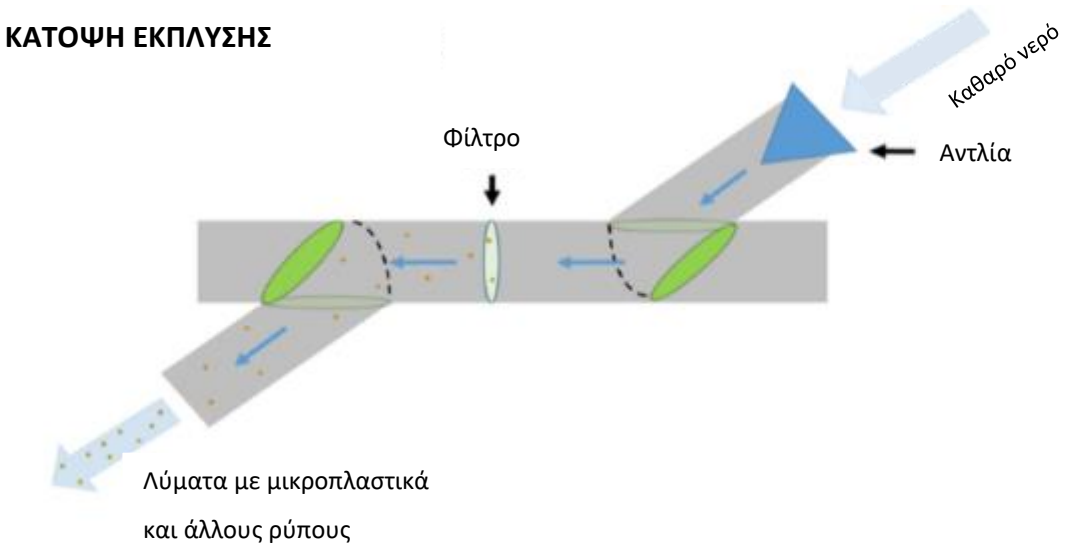
Οι Beljanski et al. (2016) σχεδίασαν ένα αυτοκαθαριζόμενο φίλτρο για τη συγκράτηση των μικροπλαστικών από την εκροή των ΕΕΛ. Η αναφερόμενη διεργασία επιτρέπει την απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων και την πρόληψη της ρύπανσης των υδάτινων αποδεκτών. Η προτεινόμενη θέση του φίλτρου εντός των ΕΕΛ είναι έπειτα από τη δευτεροβάθμια επεξεργασία και συγκεκριμένα, έπειτα από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης. Σε αυτή τη θέση, η έμφραξη του φίλτρου περιορίζεται, καθώς τα περισσότερα σωματίδια έχουν απομακρυνθεί με την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία.

Προτείνεται τοποθέτηση του φίλτρου πριν την απολύμανση, για την αποφυγή τυχόν αλληλεπιδράσεων του φίλτρου και των προστιθέμενων χημικών.

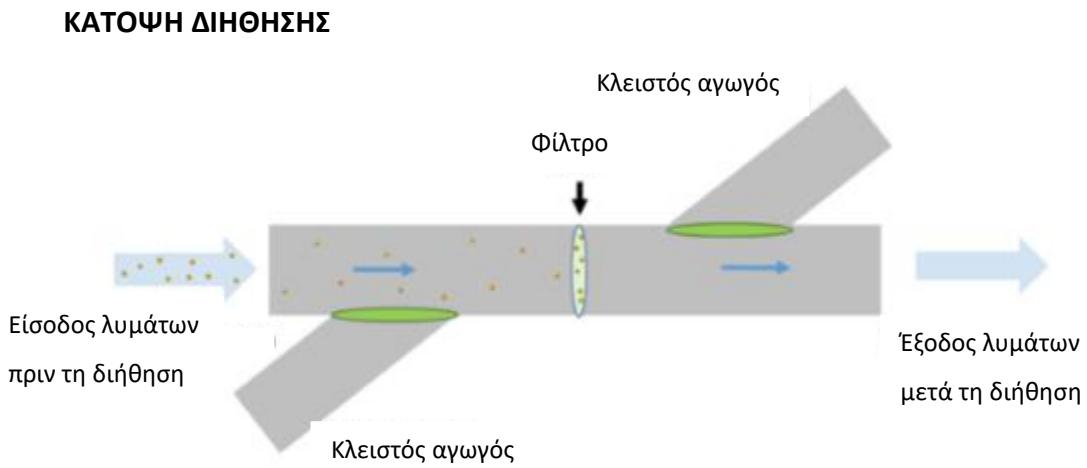
Στην Εικόνα 5.2 παρουσιάζεται ο σχεδιασμός του διηθητικού συστήματος των Beljanski et al. (2016). Το σύστημα λαμβάνει τη δευτεροβάθμια εκροή μέσω ενός σωλήνα και την οδηγεί σε διηθητικά κανάλια. Τα πολλαπλά κανάλια συμβάλλουν στη διαρκή και σταθερή ροή των λυμάτων εντός του συστήματος. Όταν κάποιο κανάλι παύει να λειτουργεί, λόγω έμφραξης ή έκπλυσης, τότε τα λύματα μπορούν να διέρχονται από τα υπόλοιπα κανάλια, χωρίς να εμποδίζεται η λειτουργία των ΕΕΛ. Επίσης, τα κανάλια επιτρέπουν την ομαλή ροή των λυμάτων, αποφεύγοντας τις διαταραχές, οι οποίες μειώνουν την απόδοση των φίλτρων και το ρυθμό διήθησης. Το διηθητικό σύστημα περιλαμβάνει, επίσης, ένα μεγάλο αγωγό υπερχείλισης, ο οποίος είναι χρήσιμος στην περίπτωση που όλα τα διηθητικά κανάλια είναι φραγμένα ή όταν το σύστημα δεν μπορεί να διαχειριστεί τη μεγάλη εισερχόμενη ροή.

Εικόνα 5.2: Σχεδιασμός συστήματος διήθησης των Beljanski et al. (2016).

Το σύστημα αποτελείται από δύο φάσεις: τη διήθηση και την έκπλυση. Όταν τα διηθητικά κανάλια φράξουν, ενεργοποιείται μια αντλία, η οποία ανοίγει τις δικλείδες στην εισροή και την εκροή (Εικόνα 5.3). Κατά την έκπλυση, εισέρχεται καθαρό νερό στο σύστημα με κατεύθυνση ροής αντίθετη από τη διήθηση και αποκολλά από το φίλτρο τα συγκρατημένα μικροπλαστικά. Το νερό, που περιέχει τα μικροπλαστικά, στη συνέχεια, αποβάλλεται. Όταν λειτουργεί η διήθηση, οι δικλείδες στην εισροή και εκροή είναι κλειστές και η αντλία ανενεργή (Εικόνα 5.4).



Εικόνα 5.3: Κάτοψη έκπλυσης (Beljanski et al., 2016).



Εικόνα 5.4: Κάτοψη διήθησης (Beljanski et al., 2016).

Η βέλτιστη αποτελεσματικότητα στο διηθητικό σύστημα, που σχεδιάστηκε από τους Beljanski et al. (2016), επιτεύχθηκε με 3D φίλτρο. Η έμφραξη του 3D φίλτρου ήταν σπανιότερη σε σύγκριση με του 2D. Το 3D φίλτρο διαθέτει πολλά στρώματα και επιτρέπει στα λύματα να περνούν ακόμα και όταν τα πρώτα επίπεδα φράξουν μερικώς από την εισροή των σωματιδίων. Ωστόσο, η έκπλυση είναι ταχύτερη στο 2D φίλτρο, καθώς αποτελείται από ένα μόνο επίπεδο. Στο 3D φίλτρο η διάρκεια της έκπλυσης με πίεση 3.68kPa είναι 25sec, ενώ με πίεση 1.68kPa είναι 45sec. Η απομάκρυνση των συγκρατημένων στο φίλτρο μικροϊνών είναι το ίδιο αποτελεσματική υπό πίεση 3.68kPa και 1.68kPa.

Συμπερασματικά, το βέλτιστο διηθητικό σύστημα, σύμφωνα με τους Beljanski et al. (2016), αποτελείται από 3D φίλτρο υπό γωνία 90°. Η άσκηση πίεσης ίσης με 3.68kPa για την έκπλυση του φίλτρου επιτυγχάνει την καλύτερη εξοικονόμηση ενέργειας. Το διηθητικό σύστημα είναι μια οικονομική και αποτελεσματική διεργασία για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών από τις ΕΕΛ. Παραταύτα, ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας του συστήματος έχει πραγματοποιηθεί σε εργαστηριακές συνθήκες με προσομοίωση της πραγματικής ροής των λυμάτων. Οι ασκούμενες πιέσεις πιθανόν να μην αντιπροσωπεύουν τις πραγματικές. Η αποτελεσματικότητα του συστήματος για την απομάκρυνση των μικροϊνών είναι υψηλή, αλλά των μικρών σωματιδίων είναι άγνωστη (Beljanski et al., 2016). Τέλος, η ανθεκτικότητα του συστήματος είναι αβέβαιη και χρήζει εξέτασης, ώστε να αποφευχθούν διαρροές μικροπλαστικών από το σύστημα κατά τη χρήση του σε πραγματικές συνθήκες.

5.6. Σύγκριση προηγμένων διεργασιών

Οι ΕΕΛ αποτελούν πηγή των πλαστικών σωματιδίων, αλλά παράλληλα μπορούν με εξειδικευμένες διεργασίες να τα εξαλείψουν. Με στόχο την αύξηση της αποτελεσματικότητας των ΕΕΛ στην απομάκρυνση των μικροπλαστικών και νανοπλαστικών, έχουν προταθεί πιθανές διεργασίες από διάφορους ερευνητές. Οι προτεινόμενες διεργασίες, που περιγράφονται στο παρόν κεφάλαιο, βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο και επομένως, πιθανόν να μην είναι αποτελεσματικές σε ρεαλιστικές συνθήκες. Τα υγρά απόβλητα, που εισέρχονται στις ΕΕΛ, δεν έχουν σταθερή ροή και παροχή και η συγκέντρωση των περιεχόμενων μικροπλαστικών ποικίλει. Ως εκ τούτου, η απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων μέσω των περιγραφόμενων διεργασιών είναι αβέβαιη. Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 5.4) αναφέρονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της κάθε διεργασίας.

Πίνακας 5.4: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα προτεινόμενων διεργασιών για την απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων από τα υγρά απόβλητα.

ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ	ΑΝΑΦΟΡΑ	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ-ΕΛΛΕΙΨΕΙΣ
Βιοπολυμερές από το μικροάλγος Cyanothece sp.	Cunha et al. (2020)	▪ Οικονομική μέθοδος ▪ Μη τοξικό κροκιδωτικό μέσο ▪ Αποτελεσματική απομάκρυνση μικρότερων σωματιδίων (<300 μm) ▪ Μεγάλες ποσότητες EPS ▪ Φιλική προς το περιβάλλον διεργασία	▪ Αβέβαιη συσσωμάτωση μικροϊνών ▪ Μείωση ανάπτυξης μικροαλγών (τα MPs είναι τοξικά για αυτά) ▪ Δυσκολία ένταξης διεργασίας στις ΕΕΛ ▪ Αμφίβολη αποτελεσματικότητα
Σφουγγάρι από χιτίνη και οξείδιο του γραφενίου	Sun et al. (2020)	▪ Επαναχρησιμοποιούμενο ▪ Βιοσυμβατό ▪ Βιοαποικοδομήσιμο ▪ Οικονομική διεργασία ▪ Υψηλή αποτελεσματικότητα για PS ▪ Φιλική προς το περιβάλλον διεργασία	▪ Πολύπλοκη και χρονοβόρα κατασκευή ▪ Άγνωστη αποτελεσματικότητα για είδη πολυμερών εκτός από PS
Βιοαποικοδόμηση	Masiá et al. (2020)	▪ Οικονομική διεργασία ▪ Φιλική προς το περιβάλλον ▪ Ταχεία διαδικασία ▪ Υψηλή αποτελεσματικότητα από ορισμένα είδη (ολοθούρια, κόκκινοι σκώληκες της άμμους, υδρόβια φυτά)	▪ Εφαρμογή στις ΕΕΛ (τοποθέτηση, χρόνος) ▪ Αβέβαιη η αποτελεσματικότητα της βιοαποικοδόμησης για όλους τους οργανισμούς ▪ Πιθανή τοξικότητα σε ορισμένα είδη ▪ Ανάπτυξη και μεταφορά κατάλληλων οργανισμών στις ΕΕΛ ▪ Απομόνωση MPs

			▪ Δεν μπορεί να υπάρξει κοινό πρωτόκολλο σε όλες τις ΕΕΛ, καθώς αναπτύσσονται διαφορετικά είδη σε κάθε περιοχή ▪ Κίνδυνος διατάραξης οικοσυστημάτων
Βλεννώδη φίλτρα από μέδουσες	Freeman et al. (2020)	▪ Υψηλή αποτελεσματικότητα ▪ Οικονομική διεργασία ▪ Φιλική προς το περιβάλλον	▪ Έλλειψη πρακτικών αλιείας μεδουσών ▪ Άγνοια για τη συλλογή και την επεξεργασία της βλέννας ▪ Αμφίβολη η δυνατότητα εφαρμογής σε ΕΕΛ ▪ Απαίτηση μεγάλων ποσοτήτων βλέννας
Αυτοκαθαριζόμενο διηθητικό φίλτρο	Beljanski et al. (2016)	▪ Οικονομική διεργασία ▪ Υψηλή αποτελεσματικότητα για μικροΐνες ▪ Απλός σχεδιασμός ▪ Λύση στη συχνή έμφραξη των φίλτρων	▪ Η μελέτη, που έγινε σε εργαστηριακό επίπεδο, μπορεί να μην αντιπροσωπεύει τις πραγματικές συνθήκες (πίεση, ροή) ▪ Αβέβαιη αποτελεσματικότητα για απομάκρυνση μικρών σωματιδίων ▪ Άγνωστη η ανθεκτικότητα των φίλτρων

Το αυτοκαθαριζόμενο φίλτρο και ο σπόγγος αποτελούν εξέλιξη ήδη εφαρμοζόμενων μεθόδων, οι οποίες προσαρμόστηκαν στη διαρκώς αυξανόμενη ανάγκη για απομάκρυνση

των μικροπλαστικών από τα λύματα. Οι διεργασίες, που βασίζονται στη βιοαποικοδόμηση, στο βιοπολυμερές και στη βλέννα, αξιοποιούν ιδιότητες ζωντανών οργανισμών για την απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων. Στις εμπλεκόμενες με ζωντανούς οργανισμούς διεργασίες υπάρχουν πολλοί περιορισμοί, που σχετίζονται με την καλή διαχείρισή τους και την διατήρηση του φυσικού τους περιβάλλοντος. Όλες οι μελέτες είναι φιλικές προς το περιβάλλον, με χαμηλό ανθρακικό αποτύπωμα, ώστε να ανταποκρίνονται στη διαρκώς αυξανόμενη ανάγκη για βιώσιμες και βιοσυμβατές διεργασίες, που δε βλάπτουν το περιβάλλον και τα οικοσυστήματα.

Έως σήμερα, οι μελέτες, που έχουν πραγματοποιηθεί για τις αναφερόμενες διεργασίες, δεν έχουν εφαρμοστεί στις ΕΕΛ και η αποτελεσματικότητά τους εξετάζεται σε πειραματικό επίπεδο. Ως εκ τούτου, είναι ανέφικτη η σύγκριση των προτεινόμενων μεθόδων, όσον αφορά στην αποτελεσματικότητά τους σε πραγματικές συνθήκες. Οι παραπάνω μέθοδοι ενδέχεται να δώσουν λύση στο πρόβλημα της ρύπανσης του περιβάλλοντος από τα μικροπλαστικά, αλλά για την εφαρμογή τους στις ΕΕΛ απαιτείται επιπλέον μελέτη και θέσπιση συγκεκριμένων πρωτοκόλλων.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα μικροπλαστικά είναι πλαστικά σωματίδια με μέγεθος, που κυμαίνεται από 1 μm έως 5 mm, ενώ τα νανοπλαστικά είναι μικρότερα από 1 μm. Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) δέχονται μεγάλες ποσότητες μικροπλαστικών μέσω των αστικών λυμάτων. Η μορφολογία των πλαστικών σωματιδίων εξαρτάται από την προέλευσή τους ή από τον μηχανισμό δημιουργίας τους και είναι κυρίως κόκκοι, ίνες, θραύσματα, σφαιρίδια. Η σύσταση των μικροπλαστικών ταυτίζεται με εκείνη των κοινών πλαστικών. Τα μικροπλαστικά κατηγοριοποιούνται σε πρωτογενή και δευτερογενή ανάλογα με την πηγή τους. Οι συνθετικές ίνες είναι το δευτερογενές είδος μικροπλαστικών που βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στα αστικά λύματα (80%) και στην επεξεργασμένη εκροή. Άλλα δευτερογενή μικροπλαστικά προέρχονται από τη φθορά των ελαστικών των οχημάτων και των βαφών. Τα πρωτογενή μικροπλαστικά, που συναντώνται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, είναι τα πλαστικά σφαιρίδια προπαραγωγής από τη βιομηχανία πλαστικών προϊόντων αλλά και τα σωματίδια που προέρχονται από τα προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής. Τα μικροπλαστικά, που καταλήγουν στις ΕΕΛ, είναι κυρίως συνθετικές ίνες (80%) και σφαιρίδια-θραύσματα (17%) και τα κυρίαρχα πολυμερή είναι το πολυαιθυλένιο (PE) (42%) και το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) (36%).

Τα επεξεργασμένα λύματα λειτουργούν ως φορείς πλαστικών σωματιδίων για το περιβάλλον. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είναι αναποτελεσματικές στην πλήρη συγκράτηση των πλαστικών σωματιδίων μέσω των ήδη εφαρμοζόμενων διεργασιών. Τα μικροπλαστικά, που βρίσκονται στα εκρέοντα επεξεργασμένα λύματα, λόγω της τοξικότητας της σύστασής τους αλλά και των ρύπων και των παθογόνων μικροοργανισμών που προσροφούν, εγκυμονούν κινδύνους για τους οργανισμούς στο φυσικό περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία.

Τα πρωτόκολλα, που ακολουθούνται για την ποσοτικοποίηση και την ταυτοποίηση των πλαστικών σωματιδίων, δεν είναι πλήρως καθορισμένα. Κατά κανόνα, η διαδικασία περιλαμβάνει τρία βήματα: δειγματοληψία, προ-επεξεργασία δείγματος και τεχνικές ταυτοποίησης/ποσοτικοποίησης. Οι τεχνικές ποσοτικοποίησης περιλαμβάνουν μικροσκοπία, φασματοσκοπία, θερμικές και χημικές (χρώση) μεθόδους. Η ταυτοποίηση πραγματοποιείται

με μικροσκοπικές, φασματοσκοπικές και θερμοαναλυτικές μεθόδους, ενώ λόγω της διαφοροποίησης στα εφαρμοζόμενα πρωτόκολλα, η αξιολόγηση των διεργασιών, που εφαρμόζονται στις ΕΕΛ και η καταμέτρηση των μικροπλαστικών, που διαφεύγουν, είναι ιδιαιτέρως δύσκολη.

Σε ότι αφορά στην απομάκρυνση των μικροπλαστικών μέσω των ΕΕΛ, αυτή εξαρτάται από το μέγεθος, τη μορφολογία και την πυκνότητα των σωματιδίων. Τα πλαστικά σωματίδια με μεγάλη πυκνότητα, μέγεθος κοντά στα 5 mm και μορφή ινών ή σφαιριδίων συγκρατούνται κυρίως στο στάδιο της προ-επεξεργασίας και της πρωτοβάθμιας καθίζησης. Η εσχάρωση παγιδεύει σωματίδια με μέγεθος μικρότερο των ανοιγμάτων των εσχάρων. Στην μονάδα συνδυασμένης εξάμμωσης-απολίπανσης, οι ίνες παγιδεύονται στα καθιζάνοντα σωματίδια άμμου και μικροπλαστικά (όπως τα σφαιρίδια πολυαιθυλενίου) με χαμηλή πυκνότητα επιπλέουν μαζί με τα λίπη και τα έλαια, από όπου απομακρύνονται με ξέστρα. Στην πρωτοβάθμια καθίζηση τα μικροπλαστικά με μεγαλύτερη πυκνότητα καθιζάνουν και συγκεντρώνονται στην ιλύ. Στο στάδιο της προ-επεξεργασίας και της πρωτοβάθμιας καθίζησης των ΕΕΛ απομακρύνεται το μεγαλύτερο ποσοστό μικροπλαστικών και μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 78% και 98%. Μόνο κατά την προ-επεξεργασία απομακρύνεται το 45% των μικροπλαστικών.

Ανάλογα με τη δευτεροβάθμια διεργασία, που επιλέγεται σε κάθε εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, το ποσοστό συγκράτησης μπορεί να κυμαίνεται από 66.7% έως 99.9%. Το σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR) είναι η διεργασία που επιτυγχάνει τη μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση των μικροπλαστικών, η οποία ισούται με 99.9%. Τα βιολογικά φίλτρα έχουν τη χαμηλότερη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων και ακολουθούν το σύστημα ενεργού ιλύος με 66.7% και ο συμβατικός αντιδραστήρας ανοδικής ροής ιλύος (UASB) με 97%. Η απομάκρυνση των πλαστικών σωματιδίων με το σύστημα ενεργού ιλύος και με το βιολογικό φίλτρο πραγματοποιείται μέσω της καθίζησης, στο σύστημα MBR μέσω της κατακράτησης από τις μεμβράνες και στον UASB μέσω της προσρόφησης από τη βιομάζα. Η συγκέντρωση των μικροπλαστικών δεν επηρεάζει τους μικροοργανισμούς που επιτελούν τη νιτροποίηση/απονιτροποίηση. Στον συμβατικό UASB η τοξικότητα των πλαστικών

σωματιδίων προκαλεί θνησιμότητα στους αναερόβιους μικροοργανισμούς και μειώνει την παραγωγή βιοαερίου.

Οι πιο αποτελεσματικές τριτοβάθμιες διεργασίες είναι η ηλεκτροκροκίδωση (99.2%) και το φίλτρο δίσκων (98.5%). Ωστόσο, η τριτοβάθμια επεξεργασία απομακρύνει λιγότερο από 7% των μικροπλαστικών, που βρίσκονται στα υπό επεξεργασία λύματα. Μεταξύ των περιορισμών και των προβλημάτων, που δημιουργεί η παρουσία των μικροπλαστικών, είναι ότι αυτά αλληλεπιδρούν με τους μικροοργανισμούς και προκαλούν έμφραξη στις μεμβράνες και τα φίλτρα, με αποτέλεσμα να παρακωλύουν την κανονική λειτουργία των ΕΕΛ.

Συνεπώς, με δεδομένο ότι τα μικροπλαστικά δεν αποδομούνται μέσω βιολογικών διεργασιών, αλλά, κατά κανόνα, συγκρατούνται και απομακρύνονται από τις εγκαταστάσεις μέσω της ιλύος (80% των μικροπλαστικών), μπορεί να καταλήξουν στο έδαφος. Το 50% της παραγόμενης ιλύος από τις ΕΕΛ στην Ευρώπη, αξιοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό ή λίπασμα και επομένως, τα MPs ενδέχεται να καταλήξουν στις γεωργικές καλλιέργειες. Τα μικροπλαστικά που καταλήγουν στο έδαφος παραμένουν για δεκαετίες και προσροφούν ρύπους που τα καθιστούν επικίνδυνα για τους οργανισμούς και τους ανθρώπους, που καταναλώνουν τα γεωργικά προϊόντα. Επιπλέον, όταν η ιλύς διατίθεται σε ΧΥΤΑ, τα μικροπλαστικά μπορεί να καταλήξουν στον υπόγειο υδροφορέα μέσω των απορροών.

Με σκοπό τη βέλτιστη συγκράτηση των μικροπλαστικών από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, έχουν προταθεί ποικίλες νέες τεχνολογίες, οι οποίες βρίσκονται ακόμη σε πρώιμο στάδιο και απέχουν από το να εφαρμοστούν σε πλήρη κλίμακα. Η βιοαποικοδόμηση, τα φίλτρα από βλέννα μεδουσών και τα βιοπολυμερή από μικροάλγη αποτελούν οικολογικές, οικονομικές και δυνητικά αποτελεσματικές τεχνολογίες. Ο σπόγγος από χιτίνη και οξείδιο γραφενίου αλλά και το αυτοκαθαριζόμενο διηθητικό φίλτρο συνιστούν τεχνικές, που πιθανόν έχουν υψηλό δυναμικό απομάκρυνσης των μικροπλαστικών. Οι νέες αυτές τεχνολογίες βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο και επομένως, η αποτελεσματικότητά τους και η δυνατότητα εφαρμογής τους στις ΕΕΛ είναι αμφίβολες. Το ζήτημα των μικροπλαστικών χρήζει επιπλέον έρευνας και εξέτασης προκειμένου να βρεθούν οι πιο κατάλληλες διεργασίες, οι οποίες θα μετριάσουν τη ρύπανση από αυτά.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Ανδρεαδάκης, Α., 2015. *Επεξεργασία Και Διαχείριση Λυμάτων Και Ιλύος*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Καραπαναγιώτη, Χ., 2019. Μικροπλαστικά στο Νερό και στα Απόβλητα. Εσπερίδα: Τα Μικροπλαστικά στο Νερό, στα Απόβλητα και στο Περιβάλλον, Αθήνα.

Νταράκας, Ε., 2014. *Τεχνική Περιβάλλοντος*. Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών. Εκδόσεις Σοφία.

Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W., Thomaidis, N.S., Xu, J., 2017. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *J. Hazard. Mat*., 323, 274-298.

Al-Berfkani, M.I., Zubair, A.I., Bayazed, H., 2014. Assessment of chlorine resistant bacteria and their susceptibility to antibiotic from water distribution system in Duhok province. *J. Appl. Biol. Biotechnol*., 2 (06), 010-013.

Alexander, J., Barregard, L., Bignami, M., Ceccatelli, S., Cottrill, B., Dinovi, M., Edler, L., Grasl-Kraupp, B., Hogstrand, C., Hoogenboom, L., Knutsen, H., Nebbia, C., Oswald, I., Petersen, A., Rogiers, V., Rose, M., Roudot, A., Schwerdtle, T., Vleminckx, C., Vollmer, G. and Wallace, H., 2016. Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood. *EFSA Journal*, 14(6).

Anderson, P., Warrack, S., Langen, V., Challis, J., Hanson, M. and Rennie, M., 2017. Microplastic contamination in Lake Winnipeg, Canada. *Environmental Pollution*, 225, pp.223-231.

Anderson, Z.T., Cundy, A.B., Croudace, I.W., Warwick, P.E., Celis-Hernandez, O., Stead, J.L., 2018. A rapid method for assessing the accumulation of microplastics in the sea surface microlayer (SML) of estuarine systems. *Sci. Rep*., 8, 9428.

Andrady, A. L., 2003. *Plastics in the environment. Plastics in the Environment.* New Jersey: Wiley.

Andrady, A. L., 2011. Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 1596–1605.

Andrady, A. L., 2015. Persistence of plastic litter in the oceans. In M. Bergmann., L. Gutow, M. Klages (Eds.), *Marine anthropogenic litter* (pp. 57–72). Berlin: Springer.

Andrady, A., 2017. The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 119(1), pp.12-22.

Araujo, C.F., Nolasco, M.M., Ribeiro, A.M.P., Ribeiro-Claro, P.J.A., 2018. Identification of microplastics using Raman spectroscopy: latest developments and future prospects. *Water Res*., 142, 426–440.

Arthur, C., Baker, J., and Bamford, H. 2009. *Proceedings of the international research workshop on the occurrence, effects and fate of microplastic marine debris.* Sept 9–11, 2008, NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R30.

Au, S.Y., Bruce, T.F., Bridges, W.C., Klaine, S.J., 2015. Responses of Hyalella azteca to acute and chronic microplastic exposures. *Environ. Toxicol. Chem*., 34 (11), 2564–2572.

Auta, H.S., Emenike, C.U., Jayanthi, B., Fauziah, S.H., 2018. Growth kinetics and biodeterioration of polypropylene microplastics by Bacillus sp. and Rhodococcus sp. isolated from mangrove sediment. *Mar. Pollut. Bull*., 127, 15-21

Avio, C.G., Gorbi, S., Regoli, F., 2015. Experimental development of a new protocol for extraction and characterization of microplastics in fish tissues: first observations in commercial species from Adriatic Sea. *Mar. Environ. Res.*, 111, 18–26.

Avio, C., Gorbi, S. and Regoli, F., 2017. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. *Marine Environmental Research*, 128, pp.2-11.

Babuponnusami, A., Muthukumar, K., 2014. Journal of environmental chemical engineering a review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng*., 2, 557–572.

Baidya, S., Borken-Kleefeld, J, 2009. Atmospheric emissions from road transportation in India. *Energy Policy*, 37, 3812–3822.

Bal, A.S., Dhagat, N.N., 2001. Upflow anaerobic sludge blanket reactor--a review. *Indian J Environ Health*., 43(2), 1-82.

Ballance, A., Ryan, P. G., Turpie, J. K. (2000). How much is a clean beach worth? The impact of litter on beach users in the Cape Peninsula, South Africa. South African Journal of Science, Vol.96, No.5.

Barceló, D., Aboul-Kassim, T., Bahnemann, D., Beek, B., Bosland, M., Boule, P., Dörr, H., Einax, J., Fabian, P., Fiedler, H., Gribble, G., Gruden, D., Grune, T., Hargrave, B., Hites, R.,

Hocking, M., Hocking, D., Hrubec, J., Hutzinger, O., Knepper, T., Konstantinou, I., Kosarev, A., Kostianoj, A., Kouimtzis, T., Kruk, I., Metzler, M., Neilson, A., Nikolaou, A., Paasivirta, J., Petrovic, M., Pluschke, P., Robertson, P., Rimkus, G., Saliot, A., Samara, C., Simoneit, B., Singh, O., Staples, C., Stohl, A., Volkman, J., Wangersky, P., Williamson, K. and Hansen, P., 2006., *The Handbook Of Environmental Chemistry*.

Barceló, D. and Picó, Y., 2019. Microplastics in the global aquatic environment: Analysis, effects, remediation and policy solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), p.103421.

Baresel, C., Harding, M., Fang, J., 2019. Ultrafiltration/Granulated active carbonbiofilter: efficient removal of a broad range of micropollutant. *Appl. Sci*., 9, 710.

Barnes, D., Galgani, F., Thompson, R. and Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), pp.1985-1998.

Bautista, P.A., Mohedano, F., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodriguez, J.J., 2008. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol*., 83, 1323–1338.

Bayo, J., Olmos, S. and López-Castellanos, J., 2020. Microplastics in an urban wastewater treatment plant: The influence of physicochemical parameters and environmental factors. *Chemosphere*, 238, p.124593.

Beachell, H.C., Nemphos, S.P., 1959. Ozone Chemistry and Technology. *American Chemical Society*, pp. 168-175.

Beljanski, A., Cole, C., Fuxa, F., Setiawan, E., Singh, H., 2016. Efficiency and effectiveness of a low-cost, self-cleaning microplastic filtering system for wastewater treatment plants. NCUR Proceedings. 30th National Conference on Undergraduate Research (NCUR), pp. 1388–1395. Asheville, North Carolina. http://www.ncurproceedings.org/ojs/index.php/NCUR2016/article/download/2064/1021.

Bentley, J., 1999. *Organic film formers. Paint and surface coatings: theory and practice*, 19.

Bergmann, M., Wirzberger, V., Krumpen, T., Lorenz, C., Primpke, S., Tekman, M. and Gerdts, G., 2017. High Quantities of Microplastic in Arctic Deep-Sea Sediments from the

HAUSGARTEN Observatory. *Environmental Science & Technology*, 51(19), pp.11000-11010.

Bergmann, M., Mützel, S., Primpke, S., Tekman, M., Trachsel, J. and Gerdts, G., 2019. White and wonderful? Microplastics prevail in snow from the Alps to the Arctic. *Science Advances*, 5(8), p.eaax1157.

Besseling, E., Quik, J., Sun, M. and Koelmans, A., 2017. Fate of nano- and microplastic in freshwater systems: A modeling study. *Environmental Pollution*, 220, pp.540-548.

Bhargava, S., Chen Lee, S., Min Ying, L., Neo, M., Lay-Ming Teo, S. and Valiyaveettil, S., 2018. Fate of Nanoplastics in Marine Larvae: A Case Study Using Barnacles, Amphibalanus amphitrite. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(5), pp.6932-6940.

Blair, R.M., Waldron, S., Gauchotte-Lindsay, C., 2019. Average daily flow of microplastics through a tertiary wastewater treatment plant over a ten-month period. *Water Res*., 163, 114909.

Blight, L.K., and Burger, A.E., 1997. Occurrence of plastic particles in seabirds from the eastern North Pacific. *Marine Pollution Bulletin,* 34, 323–325.

Bosker, T., Behrens, P. and Vijver, M., 2017. Determining global distribution of microplastics by combining citizen science and in-depth case studies. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13(3), pp.536-541.

Boucher, J. and Friot, D., 2017. *Primary Microplastics in the Oceans: A Global Evaluation of Sources.* IUCN, Gland, Switzerland.

Bourne, W.R.P., and Imber, M.J., 1982. Plastic pellets collected by a prion on Gough Island, Central South-Atlantic ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 13, 20–21.

Braun, U., Jekel, M., Gerdts, G., Ivleva, N.P., Reiber, J., 2018. *Microplastics Analytics: Sampling, Preparation and Detection Methods*. BMBF, Berlin, Germany. https:// bmbf-plastik.de/sites/default/files/2018-12/Discussion Paper Mikroplastics Analytics Nov 2018.pdf.

Bretas Alvim, C., Mendoza-Roca, J. and Bes-Piá, A., 2020. Wastewater treatment plant as microplastics release source – Quantification and identification techniques. *Journal of Environmental Management*, 255, p.109739.

Browne, M.A., Galloway, T.S., and Thompson, R.C., 2007. Microplastic—An emerging contaminant of potential concern. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 3, 559–566.

Browne, M.A., Dissanayake, A., Galloway, T.S., Lowe, D.M., Thompson, R.C., 2008. Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, Mytilus edulis (L.). *Environ. Sci. Technol.*, 42 (13), 5026–5031.

Browne, M.A., Crump, P., Niven, S.J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., Thompson, R., 2011. Accumulation of microplastics on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environ. Sci. Technol*., 45 (21), 9175–9179.

Browne, M.A., Niven, S.J., Galloway, T.S., Rowland, S.J., Thompson, R.C., 2013. Microplastic moves pollutants and additives to worms, reducing functions linked to health and biodiversity. *Curr. Biol.,* 23, 2388–2392.

Browne, M.A., 2015 What comes out in the wash*. The New Your Times 29*(11):2015.

Cai, Q., Mo, C., Wu, Q., Zeng, Q., Katsoyiannis, A. and Férard, J., 2007. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-contaminated sewage sludge by different composting processes. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), pp.535-542.

Canale A., Canovai R., Cosci F., Giannotti P., Benelli G., 2014. Survey of Italian honeys for the presence of foreign matter using the filth test. Food Add Contam: Part A. 31, 905–909.

Carmichael, A., 2015. Man-made fibers continue to grow. *Textile World,* 165, 2588–2597.

Carney Almroth, B., Åström, L., Roslund, S., Petersson, H., Johansson, M. and Persson, N., 2017. Quantifying shedding of synthetic fibers from textiles; a source of microplastics released into the environment. *Environmental Science and Pollution Research,* 25(2), pp.1191-1199.

Carpenter, E.J., Smith, K.L., 1972. Plastics on the sargasso sea surface. *Science,* 175, 1240-1241.

Carr, S., Liu, J. and Tesoro, A., 2016. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Research*, 91, pp.174-182.

Carré, E., Pérot, J., Jauzein, V., Lopez-Ferber, M., 2018. Impact of suspended particles on UV disinfection of activated-sludge effluent with the aim of reclamation. *J. Water Process Eng*., 22, 87-93.

Caruso, G., 2015. Plastic degrading microorganisms as a tool for bioremediation of plastic contamination in aquatic environments. *J. Pollut. Eff. Cont*., 3 (3), 1-2.

Catarino, A.I., Thompson, R., Sanderson, W., Henry, T.B., 2017. Development and optimization of a standard method for extraction of microplastics in mussels by enzyme digestion of soft tissues. *Environ. Toxicol. Chem.,* 36, 947–951.

Catarino, A.I., Macchia, V., Sanderson, W.G., Thompson, R.C., Henry, T.B., 2018. Low levels of microplastics (MP) in wild mussels indicate that MP ingestion by humans is minimal compared to exposure via household fibers fallout during a meal. *Environ. Pollut*., 237, 675–684.

Central Intelligence Agency (CIA). The World Factbook. Available online: https://www.cia.gov/library/ publications/resources/the-world-factbook/ (accessed on 6 April 2020).

Chae, Y., An, Y.J., 2020. Effects of food presence on microplastic ingestion and egestion in Mytilus galloprovincialis. *Chemosphere*, 240, 124855.

Chae, Y., Kim, D., Kim, S., An, Y., 2018. Trophic transfer and individual impact of nano-sized polystyrene in a four-species freshwater food chain. *Sci. Rep*., 284 (8), 1-11.

Chang, C., Chen, S. and Zhang, L., 2011. Novel hydrogels prepared via direct dissolution of chitin at low temperature: structure and biocompatibility. *Journal of Materials Chemistry*, 21(11), p.3865.

Chang, M., 2015. Reducing microplastics from facial exfoliating cleansers in wastewater through treatment versus consumer product decisions. *Marine Pollution Bulletin*, 101(1), pp.330-333.

Chen, D., Bei, J. and Wang, S., 2000. Polycaprolactone microparticles and their biodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, 67(3), pp.455-459.

Chen, R., Qi, M., Zhang, G. and Yi, C., 2018. Comparative experiments on polymer degradation technique of produced water of polymer flooding oilfield. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 113, p.012208.

Chen, G., Feng, Q., Wang, J., 2020. Mini-review of microplastics in the atmosphere and their risks to humans. *Sci. Total Environ*., 703, 135504.

Chesters, S., Pena, N., Gallego, S., Fazel, M., Armstrong, M. and del Vigo, F., 2013. Results from 99 seawater RO membrane autopsies. *IDA Journal of Desalination and Water Reuse*, 5(1), pp.40-47.

Cheung, P.K., Fok, L., 2017. Characterization of plastic microbeads in facial scrubs and their estimated emissions in mainland China. *Water Res*., 122, 53–61.

Choy, C.A., Robison, B.H., Gagne, T.O., Erwin, B., Firl, E., Halden, R.U., Hamilton, J.A., Katija, K., Lisin, S.E., Rolsky, C. and Van Houtan, K.S., 2019. The vertical distribution and biological transport of marine microplastics across the epipelagic and mesopelagic water column. *Sci. Rep.*, 9, 7843.

Claessens, M., Van Cauwenberghe, L., Vandegehuchte, M.B., Janssen, C.R., 2013. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Mar. Pollut. Bull*., 70(1–2), 227–233.

Cole M., Lindeque P., Halsband C., Galloway T., 2011. "Microplastics as contaminants in the marine environment: A review". *Marine Pollution Bulletin,* 62, 2588–2597.

Cole, M., Lindeque, P., Fileman, E., Halsband, C., Goodhead, R., Moger, J., Galloway, T.S., 2013. Microplastic ingestion by zooplankton. *Environ. Sci. Technol*., 47 (12), 6646–6655.

Cole, M., Webb, H., Lindeque, P., Fileman, E., Halsband, C. and Galloway, T., 2014. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. *Scientific Reports*, 4(1).

Cole, G., Sherrington, C., 2016. *Study to Quantify Pellet Emission in the UK* - Report to Fidra. Eunomia.

Collignon, A., Hecq, J. H., Galgani, F., Voisin, P., Collard, F., Goffart, A., 2012. Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 64*,* 861–864.

Colton, J.B.J., Knapp, F.D. and Burns, B.R., 1974. Plastic particles in surface waters of the northwestern Atlantic. *Science,* 185, 491-497.

Conkle, J.L., Del Valle, C.D.B., Turner, J.W., 2018. We underestimating microplastic contamination in aquatic environments? *Environ. Manag*., 61, 1–8.

Corcoran, P.L., Norris, T., Ceccanese, T., Walzak, M.J., Helm, P.A., and Marvin, C.H., 2015. Hidden plastics of Lake Ontario: Canada and their potential preservation in the sediment record. *Environ. Pollut.,* 204, 17–25.

Cosmetics Europe, 2012. *Good Sustainability Practice (GSP) For The Cosmetics Industry*. [online] Cosmeticseurope.eu. Available at: <https://www.cosmeticseurope.eu/files/4214/6521/4452/GSP_Brochure.pdf> [Accessed 24 May 2020].

Courtene-Jones, W., Quinn, B., Murphy, F., Gary, S.F., Narayanaswamy, B.E., 2017. Optimisation of enzymatic digestion and validation of specimen preservation methods for the analysis of ingested microplastics. *Anal. Methods*, 9 (9), 1437-1445.

Courtene-Jones, W., Quinn, B., Ewins, C., Gary, S.F., Narayanaswamy, B.E., 2019. Consistent microplastic ingestion by deep-sea invertebrates over the last four decades (1976–2015), a study from the North East Atlantic. *Environ. Pollut*., 244, 503–512.

Cox, K.D., Covernton, G.A., Davies, H.L., Dower, J.F., Juanes, F., Dudas, S.E., 2019. Human consumption of microplastics. *Environ. Sci. Technol*., 53 (12), 7068– 7074.

Crawford, C.B., Quinn, B., 2017a. *Microplastic separation techniques*. In: Microplastic Pollutants, pp. 203–218.

Crawford, C.B., Quinn, B., 2017b. *Microplastic identification techniques*. In: Microplastic Pollutants, pp. 219–267.

Crawford, C. and Quinn, B., 2019. *Microplastic Pollutants*. Amsterdam [i pozostałe]: Elsevier.

Cunha, C., Faria, M., Nogueira, N., Ferreira, A., Cordeiro, N., 2019. Marine vs freshwater microalgae extracellular polymeric substance as biosolutions to microplastics pollution. *Environ. Pollut*., 249, 372-380.

Cunha, C., Silva, L., Paulo, J., Faria, M., Nogueira, N. and Cordeiro, N., 2020. Microalgal-based biopolymer for nano- and microplastic removal: a possible biosolution for wastewater treatment. *Environmental Pollution*, 263, p.114385.

Dahl, A., Gharibi, A., Swietlicki, E., Gudmundsson, A., Bohgard, M., Ljungman, A., Blomqvist, G. and Gustafsson, M., 2006. Traffic-generated emissions of ultrafine particles from pavement–tire interface. *Atmospheric Environment*, 40(7), pp.1314-1323.

Davarpanah, E., Guilhermino, L., 2015. Single and combined effects of microplastics and copper on the population growth of the marine microalgae Tetraselmis chuii. Estuar. *Coast Shelf Sci*., 167 (A), 269-275.

Decho, A., 2000. Microbial biofilms in intertidal systems: an overview. *Continent. Shelf Res*., 20 (10-11), 1257-1273.

De Falco, F., Di Pace, E., Cocca, M. and Avella, M., 2019. The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution. *Scientific Reports*, 9(1).

De Falco, F., Gullo, M.P., Gentile, G., Di Pace, E., Cocca, M., Gelabert, L., Brouta-Agnésa, M., Rovira, A., Escudero, R., Villalba, R., et al., 2018. Evaluation of microplastic release caused by textile washing processes of synthetic fabrics. *Environ. Pollut*., 236, 916–925.

Dehaut, A., Cassone, A.L., Frère, L., Hermabessiere, L., Himber, C., Rinnert, E., Rivière, G., Lambert, C., Soudant, P., Huvet, A., Duflos, G., Paul-Pont, I., 2016. Microplastics in seafood: benchmark protocol for their extraction and characterization. *Environ. Pollut.*, 215, 223–233.

Deng, S., Bai, R., Hu, X., Luo, Q., 2003. Characteristics of a bioflocculant produced by Bacillus mucilaginosus and its use in starch wastewater treatment. *Appl. Microbiol. Biotechnol*., 60 (5), 588-593.

Deng, Yi, White, J., Xing, B., 2014. Interactions between engineered nanomaterials and agricultural crops: implications for food safety. *Appl. Phys. Eng*., 15 (8), 552– 572.

Desforges, J.P.W., Galbraith, M., Dangerfield, N., Ross, P.S., 2014. Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE pacific ocean. *Mar. Pollut. Bull*., 79 (1-2), 94-99.

Devi, P., Das, U., Dalai, A.K., 2016. In-situ chemical oxidation: principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. *Sci. Total Environ.,* 571, 643–657.

Ding, W., Cao, S., Jin, W., Zhou, X., Wang, C., Jiang, Q., Huang, H., Tu, R., Han, S.-F., Wang, Q., 2019. Ozone Disinfection of Chlorine-Resistant Bacteria in Drinking Water. *Water Research*, 160, 339-349.

Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Saad, M., Renault, N., Tassin, B., 2015. Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. *Environ. Chem*., 12 (5), 592–599.

Dris, R., Gasperi, J., Mirande, C., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V. and Tassin, B., 2017. A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environmental Pollution*, 221, pp.453-458.

Dubais, F. and Liebezeit, G., 2013 Suspended microplastics and black carbon particles in the Jade system, southern North Sea. *Water Air Soil Pollut*., 224, 1352.

Dubey, S., Mehra, S., Tiwari, P., Bishwas, A., 2011. Potential use of cyanobacterial species in bioremediation of industrial effluents. *Afr. J. Biotechnol*., 10 (7), 1125-1132

Duemichen, E., Braun, U., Senz, R., Fabian, G., Sturm, H., 2014. Assessment of a new method for the analysis of decomposition gases of polymers by a combining thermogravimetric solid-phase extraction and thermal desorption gas chromatography mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1354, 117–128.

Duis, K. and Coors, A., 2016. Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. *Environmental Sciences Europe*, 28(1).

Dümichen, E., Eisentraut, P., Gerhard, C., Barthel, A., Senz, R., Braun, U., 2017. Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method. *Chemosphere*, 174, 572–584

Dyachenko, A., Mitchell, J., Arsem, N., 2017. Extraction and identification of microplastic particles from secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent. *Anal. Met*., 9, 1412-1418.

Edo, C., González-Pleiter, M., Leganés, F., Fernández-Piñas, F., Rosal, R., 2020. Fate of microplastics in wastewater treatment plants and their environmental dispersion with effluent and sludge. *Environ. Pollut*., 259, 113837.

Elert, A.M., Becker, R., Duemichen, E., Eisentraut, P., Falkenhagen, J., Sturm, H., Braun, U., 2017. Comparison of different methods for MP detection: what can we learn from them, and why asking the right question before measurements matters? *Environ. Pollut*., 231, 1256–1264.

El-Shahawi, M.S., Hamza, A., Bashammakh, A.S., Al-Saggaf, W.T., 2010. An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. *Talanta*, 80, 1587-1597.

Enders, K., Lenz, R., Beer, S., Stedmon, C.A., 2017. Extraction of microplastic from biota : recommended acidic digestion destroys common plastic polymers. ICES (Int. Counc. Explor. Sea) J. *Mar. Sci*., 74, 326–331.

Enfrin, M., Dumée, L., Lee, J., 2019. Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes – Origin, impact and potential solutions. *Water Research*, 161, pp.621-638.

Environment Agency News, 1999. Tyres in the environment: Executive summary. *Sci. Total Environ*., 234, 243–245.

Enyoh, C.E., Verla, A.W., Verla, E.N., 2019. Uptake of Microplastics by Plant: A Reason to Worry or to be Happy? *World Sci. News*, 131, 256–267.

Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., et al., 2013. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Marine Pollution Bulletin*, 77, 177–182.

Eriksen, M., Lebreton, L., Carson, H.S., Thiel, M., Moore, C.J., Borerro, J.C., Galgani, F., Ryan, P.G and Reisser, J., 2014. Plastic pollution in the world's oceans: More than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea. *PLOS ONE,* 9, e111913.

Erni-Cassola, G., Gibson, M., Thompson, R. and Christie-Oleza, J., 2017. Lost, but Found with Nile Red: A Novel Method for Detecting and Quantifying Small Microplastics (1 mm to 20 µm) in Environmental Samples. *Environmental Science & Technology*, 51(23), pp.13641-13648.

Essel, R., Engel, L., Carus, M., Ahrens, R.H., 2015. Sources of Microplastics Relevant to Marine Protection in Germany. Texte 64/2015. German Federal Environment Agency, Umweltbundesamt.

Estahbanati, S., Fahrenfeld, N.L., 2016. Influence of wastewater treatment plant discharges on microplastic concentrations in surface water. *Chemosphere*, 162, 277-284.

Eunomia Research and Consulting, 2016. *Study to support the development of measures to combat a range of marine litter sources,* Report for European Commission DG Environment.

Fabbri, D, Tartari, D, Trombini, C., 2000. Analysis of poly (vinyl chloride) and other polymers in sediments and suspended matter of a coastal lagoon by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 413, 3-11.

Farrell, P. and Nelson, K., 2013. Trophic level transfer of microplastic: Mytilus edulis (L.) to Carcinus maenas (L.). *Environmental Pollution*, 177, pp.1-3.

Fauser, P., Tjell, J., Mosbaek, H. and Pilegaard, K., 2002. TIRE-TREAD AND BITUMEN PARTICLE CONCENTRATIONS IN AEROSOL AND SOIL SAMPLES. *Petroleum Science and Technology*, 20(1-2), pp.127-141.

Fendall, L. and Sewell, M., 2009. Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. *Marine Pollution Bulletin*, 58(8), pp.1225-1228.

Fischer, E., Paglialonga, L., Czech, E. and Tamminga, M., 2016. Microplastic pollution in lakes and lake shoreline sediments – A case study on Lake Bolsena and Lake Chiusi (central Italy). *Environmental Pollution*, 213, pp.648-657.

Fischer, M. and Scholz-Böttcher, B.M., 2017. Simultaneous trace identification and quantification of common types of microplastics in environmental samples by pyrolysis-gas chromatographyemass spectrometry. *Environ. Sci. Technol*., 51(9), 5052-5060.

Foerster, K.H., 2017. In: Idweaver (Ed.), Plastics - the Facts 2017, Plastics Europe Association of Plastic Manufacturers.

Foglia, A., Cipolletta, G., Frison, N., Sabbatini, S., Gorbi, S., Eusebi, A. and Fatone, F., 2019. Anaerobic Membrane Bioreactor for Urban Wastewater Valorisation: Operative Strategies and Fertigation Reuse. *Chemical Engineering Transactions*, 74.

Fok, L., Lam, T., Li, H. and Xu, X., 2020. A meta-analysis of methodologies adopted by microplastic studies in China. *Science of The Total Environment*, 718, p.135371.

Fortin, S., Song, B. and Burbage, C., 2019. Quantifying and identifying microplastics in the effluent of advanced wastewater treatment systems using Raman microspectroscopy. *Marine Pollution Bulletin*, 149, p.110579.

Fotopoulou, K.N., Karapanagioti, H.K., 2012. Surface properties of beached plastic pellets. *Mar. Environ. Res*., 81, 70-77.

Freeman, S., Booth, A., Sabbah, I., Tiller, R., Dierking, J., Klun, K., Rotter, A., Ben-David, E., Javidpour, J. and Angel, D., 2020. Between source and sea: The role of wastewater

treatment in reducing marine microplastics. *Journal of Environmental Management*, 266, p.110642.

Fries, E., Dekiff, J.H., Willmeyer, J., Nuelle, M.T., Ebert, M., Remy, D., 2013. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Process. Impacts*, 15, 1949–1956.

Fu, S.F., Ding, J.N., Zhang, Y., Li, Y.F., Zhu, R., Yuan, X.Z., Zou, H., 2018. Exposure to polystyrene nanoplastic leads to inhibition of anaerobic digestion system. *Sci. Total Environ*., 625, 64-70.

Galafassi, S., Nizzetto, L. and Volta, P., 2019. Plastic sources: A survey across scientific and grey literature for their inventory and relative contribution to microplastics pollution in natural environments, with an emphasis on surface water. *Science of The Total Environment*, 693, p.133499.

Galgani, F., Fleet, D., Van Franeker, J., Katsanevakis, S., Maes, T., Mouat, J., et al., 2010. Marine strategy framework directive, task group 10 report: Marine litter. In N. Zampoukas (Ed.), *JRC scientific and technical reports*. Ispra: European Comission Joint Research Centre.

Galloway, T.S., 2015. *Micro- and nano-plastic and human health*. In: Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M. (Eds.), Marine Anthropogenic Litter. *Springer, Cham*, pp. 343–366.

Gargouri, B., Karray, F., Mhiri, N., Aloui, F., Sayadi, S., 2014. Bioremediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soil by bacterial consortium isolated from an industrial wastewater treatment plant. *J. Chem. Technol. Biotechnol*., 89 (7), 978–987.

Gatidou, G., Arvaniti, O.S., Stasinakis, A.S., 2019. Review on the occurrence and fate of microplastics in sewage treatment plants. *J. Hazard. Mater*., 367, 504–512.

GESAMP, 2015. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment. In: Kershaw, P.J. (Ed.), (IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/ IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection), vol. 90. Rep. Stud. GESAMP No., p. 96

Geyer, R., Jambeck, J. and Law, K., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), p.e1700782.

Gewert, B., Plassmann, M. and MacLeod, M., 2015. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17(9), pp.1513-1521.

Gies, E.A., LeNoble, J.L., Nöel, M., Etemadifar, A., Bishay, F., Hall, E.R., Ross, P.S., 2018. Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. *Mar. Pollut. Bull*., 133, 553-561.

Gojelly.eu. 2020. *Gojelly | A Gelatinous Solution To Plastic Pollution*. [online] Available at: <https://gojelly.eu> [Accessed 5 July 2020].

Goh, P.S., Lau, W.J., Othman, M.H.D., Ismail, A.F., 2018. Membrane fouling in desalination and its mitigation strategies. *Desalin.*, 425, 130–155.

Goldstein, M., Rosenberg, M., and Cheng, L., 2012. Increased oceanic microplastic debris enhances oviposition in an endemic pelagic insect. *Biology Letters*, 11.

González, J., Mazzobre, M., Villanueva, M., Díaz, L. and Copello, G., 2014. Chitin hybrid materials reinforced with graphene oxide nanosheets: chemical and mechanical characterisation. *RSC Adv.*, 4(32), pp.16480-16488.

Gorycka, M., 2009. "Environmental risks of microplastics". Faculteit der Aard- en Levenswetenschappen, Vrije Universiteit. Netherlands.

Goss, H., Jaskiel, J., Rotjan, R., 2018. Thalassia testudinum as a potential vector for incorporating microplastics into benthic marine food webs. *Mar. Pollut. Bull.*, 135, 1085–1089.

Gouin, T., Avalos, J., Brunning, I., Brzuska, K., de Graaf, J., Kaumanns, J., et al., 2015. Use of micro-plastic beads in cosmetic products in Europe and their estimated emissions to the North Sea environment. SOFW-J, 141, 40–46.

Gouveia, R., Antunes, J., Sobral, P., Amaral, L., 2018. *Microplastics from wastewater treatment plants- preliminary data*. In: Proceedings of the International Conference on Microplastic Pollution in the Mediterranean Sea, pp. 53-57.

Goynes, W.R., Rollins, M.L., 1971. A scanning electron-microscope study of washer-dryer abrasion in cotton fibers. *Text. Res. J.*, 41 (3), 226–231.

Graham, E.R., Thompson, J.T., 2009. Deposit- and suspension-feeding sea cucumbers (Echinodermata) ingest plastic fragments. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol*., 368 (1), 22–29.

Gregory, M.R., 1996. Plastic 'scrubbers' in hand-cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified. *Mar. Pollut. Bull.,* 32, 867–871.

Grigoratos, T., Martini, G., 2015. Brake wear particle emissions: A review. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int*., 22, 2491–2504

Grigoratos, T. and Martini, G., 2014. *Non-Exhaust Traffic Related Emissions. Brake and Tyre Wear PM*; European Commission, Joint Research Centre, Institute of Energy and Transport: Ispra, Italy.

Gündoğdu, S., Çevik, C., Güzel, E., Kilercioğlu, S., 2018. Microplastics in municipal wastewater treatment plants in Turkey: a comparison of the influent and secondary effluent concentrations*. Environ. Monit. Assess*., 190.

Gutow, L., Eckerlebe, A., Giménez, L., Saborowski, R., 2015. Experimental evaluation of seaweeds as a vector for microplastics into marine food webs. *Environ. Sci. Technol*., 50 (2), 915–923.

Habib, R., Thiemann, T. and Al Kendi, R., 2020. Microplastics and Wastewater Treatment Plants—A Review. *Journal of Water Resource and Protection*, 12(01), pp.1-35.

Hahladakis, J.N., Velis, C.A., Weber, R., Iacovidou, E., Purnell, P., 2018. An overview of chemical additives present in plastics: migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *J. Hazard Mater*., 344, 179-199.

Hale, R.C., Seeley, M.E., La Guardia, M.J., Mai, L., and Zeng, E.Y., 2020. A Global Perspective on Microplastics. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 125, e2018JC014719.

Hall, N., et al., 2015. Microplastic ingestion by scleractinian corals. *Mar. Biol*., 162, 725–732.

Hann, S., Kershaw, P., Sherrington, C., Bapasola, A., Jamieson, O., Cole, G., Hickman, M., 2018. *Investigating options for reducing releases in the aquatic environment of microplastics emitted by (but not intentionally added in) products*. Report for DG Environment of the European Commission. 23rd February 2018.

Hanvey, J., Lewis, P., Lavers, J., Crosbie, N., Pozo, K. and Clarke, B., 2017. A review of analytical techniques for quantifying microplastics in sediments. *Analytical Methods*, 9(9), pp.1369-1383.

Harper, P.C., and Fowler, J.A., 1987. Plastic pellets in New Zealand storm-killed prions (*Pachyptila spp*.), 1958–1998. *Notornis*, 34, 65–70.

Hartline, N.L., Bruce, N.J., Karba, S.N., Ruff, E.O., Sonar, S.U., Holden, P.A., 2016. Microfiber masses recovered from conventional machine washing of new or aged garments. *Environ. Sci. Technol*., 50 (21), 11532–11538.

Hays, H., and Cormons, G., 1974. Plastic particles found in tern pellets, on coastal beaches and at factory sites. *Marine Pollution Bulletin*, 5, 44–46.

He, D., Luo, Y., Lu, S., Liu, M., Song, Y., Lei, L., 2018. Microplastics in soils: analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. TrAC *Trends Anal. Chem.* (Reference Ed.).

He, P., Chen, L., Shao, L., Zhang, H., Lü, F., 2019. Municipal solid waste (MSW) landfill: a source of microplastics?-Evidence of microplastics in landfill leachate. *Water Res*., 159, 38-45.

Hermabessiere, L., Himber, C., Boricaud, B., Kazour, M., Amara, R., Cassone, A., Laurentie, M., Paul-pont, I., Soudant, P., Dehaut, A., Duflos, G., 2018. *Optimization, Performance, and Application of a Pyrolysis-GC/MS Method for the Identification of Microplastics*, pp. 6663–6676.

Hernandez, E., Nowack, B. and Mitrano, D., 2017. Polyester Textiles as a Source of Microplastics from Households: A Mechanistic Study to Understand Microfiber Release During Washing. *Environmental Science & Technology*, 51(12), pp.7036-7046.

Hernandez, L., Yousefi, N. and Tufenkji, N., 2017. Are There Nanoplastics in Your Personal Care Products?. *Environmental Science & Technology Letters*, 4(7), pp.280-285.

Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. and Thiel, M., 2012. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environmental Science & Technology*, 46(6), pp.3060-3075.

Hidayaturrahman, H. and Lee, T.G., 2019. A study on characteristics of microplastic in wastewater of South Korea: identification, quantification, and fate of microplastics during treatment process. *Mar. Pollut. Bull*., 146, 696-702.

Hillenbrand, Thomas, Toussaint, Dominik, Boehm, Eberhard, Fuchs, Stephan, Scherer, Ulrike, Rudolphi, Alexander, and Hoffmann, Martin. 2005. *Discharges of copper, zinc and lead to water and soil. Analysis of the emission pathways and possible emission reduction measures;* Eintraege von Kuper, Zink und Blei in Gewaesser und Boeden. Analyse der Emissionspfade und moeglicher Emissionsminderungsmassnahmen. Germany.

Hintersteiner, I., Himmelsbach, M., Buchberger, W.W., 2015. Characterization and quantitation of polyolefin microplastics in personal-care products using high-temperature gel-permeation chromatography. *Anal. Bioanal*., 407 (4), 1253–1259.

Hopewell, J., Dvorak, R., Kosior, E., 2009. Plastic recycling: challenges and opportunities. Philos. Trans. R. Soc., B 364, 2115–2126. http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2008.0311.

Horton, A., Walton, A., Spurgeon, D., Lahive, E. and Svendsen, C., 2017. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of The Total Environment*, 586, pp.127-141.

Huang, Y., Xiao, X., Xu, C., Perianen, Y.D., Hu, J., Holmer, M., 2020. Seagrass beds acting as a trap of microplastics—emerging hotspot in the coastal region? *Environ. Pollut.*, 257, 113450.

Huo, H., Zhang, Q., He, K., Yao, Z., Wang, M., 2011. Vehicle-use intensity in China: Current status and future trend. *Energy Policy*, 43, 6–16.

Huppertsberg, S., Knepper, T.P., 2018. Instrumental analysis of microplastics—benefits and challenges. *Anal. Bioanal. Chem*., 410, 6343–6352.

Hurley, R.R., Lusher, A.L., Olsen, M., Nizzetto, L., 2018. Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices. *Environ. Sci. Technol.,* 52, 7409–7417

Imhof, H. K., Ivleva, N. P., Schmid, J., Niessner, R., and Laforsch, C., 2013. Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles. *Current Biology*, 23, R867–R868.

Imhof, H.K., Laforsch, C., Wiesheu, A.C., Schmid, J., Anger, P.M., Niessner, R., Ivleva, N.P., 2016. Pigments and plastic in limnetic ecosystems: a qualitative and quantitative study on microparticles of different size classes. *Water Res*., 98, 64-74.

Iñiguez, M., Conesa, J. and Fullana, A., 2017. Microplastics in Spanish Table Salt. *Scientific Reports*, 7(1).

Innes, P.J.A., 2019. *Apllication of Low Pressure Reverse Osmosis Membranes for the treatment of UASB effluent.* Thesis. University of Guelph.

International Organization for Standardization (ISO) 3103, 1980. *Tea—Preparation of Liquor for Use in Sensory Tests; International Organization for Standardization*: Geneva, Switzerland.

Isobe, A., Uchiyama-Matsumoto, K., Uchida, K. and Tokai, T., 2017. Microplastics in the Southern Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 114(1), pp.623-626.

IUCN, 2017. Primary *Microplastics in the Oceans: a Global Evaluation of Sources,* Report for International Union for Conservation of Nature.

Ivar do Sul, J.A., and Costa, M.F., 2014. The present and future of microplastic pollution in the marine environment. *Environmental Pollution*, 185, 352–364.

Ivar do Sul, J.A., Costa, M.F., Barletta, M., and Cysneiros, F.J.A., 2013. Pelagic microplastics around an archipelago of the equatorial Atlantic. *Marine Pollution Bulletin*, 75, 305–309.

Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T.R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., Law, K.L., 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347 (6223), 768-771.

Jiang, C., Yin, L., Wen, X., Du, C., Wu, L., Long, Y., Liu, Y., Ma, Y., Yin, Q., Zhou, Z., 2018. Microplastics in sediment and surface water of west dongting lake and south dongting lake: abundance, source and composition. *Int. J. Environ. Res. Public Health,* 15, 2164.

Jones, K.L., Hartl, M.G., Bell, M.C., Capper, A., 2020. Microplastic accumulation in a Zostera marina L. bed at Deerness Sound, Orkney, Scotland. *Mar. Pollut. Bull*., 152, 110883.

Kaegi, R., Ulrich, A., Sinnet, B., Vonbank, R., Wichser, A., Zuleeg, S., Simmler, H., Brunner, S., Vonmont, H., Burkhardt, M., Boller, M., 2008. Synthetic TiO2 nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ. Pollut*., 156, 233–239.

Kane, I., Clare, M., Miramontes, E., Wogelius, R., Rothwell, J., Garreau, P. and Pohl, F., 2020. Seafloor microplastic hotspots controlled by deep-sea circulation. *Science*, p.eaba5899.

Käppler, A., Fischer, D., Oberbeckmann, S., Schernewski, G., Labrenz, M., Eichhorn, K.J., Voit, B., 2016. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Anal. Bioanal. Chem*., 408, 8377–8391.

Käppler, A., Fischer, M., Scholz-Böttcher, B.M., Oberbeckamann, S., Labrenz, M., Fischer, D., Eichhorn, K., Voit, B., 2018. Comparison of μ-ATR-FTIR spectroscopy and py-GCMS as identification tools for microplastic particles and fibers isolated from river sediments. *Anal. Bioanal. Chem*., 410, 5313–5327.

Karami, A., Golieskardi, A., Choo, C.K., Larat, V., Galloway, T.S., Salamatinia, B., 2017a. The presence of microplastics in commercial salts from different countries. *Sci. Rep*., 7, 46173.

Karami, A., Golieskardi, A., Choo, C.K., Romano, N., Ho, Y.B., Salamatinia, B., 2017b. A high performance protocol for extraction of microplastics in fish. *Sci. Total Environ*., 578, 485–494.

Karlsson, T., Arneborg, L., Broström, G., Almroth, B., Gipperth, L. and Hassellöv, M., 2018. The unaccountability case of plastic pellet pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 129(1), pp.52-60.

Katija, K., Choy, C., Sherlock, R., Sherman, A. and Robison, B., 2017. From the surface to the seafloor: How giant larvaceans transport microplastics into the deep sea. *Science Advances*, 3(8), p.e1700715.

Kelkar, V., Rolsky, C., Pant, A., Green, M., Tongay, S. and Halden, R., 2019. Chemical and physical changes of microplastics during sterilization by chlorination. *Water Research*, 163, p.114871.

Kettner, M., Oberbeckmann, S., Labrenz, M. and Grossart, H., 2019. The Eukaryotic Life on Microplastics in Brackish Ecosystems. *Frontiers in Microbiology*, 10.

Khatua, S. and Hsieh, Y.Lo, 1997. Chlorine degradation ofpolyether-based polyurethane. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem*., 35, 3263-3273.

Klein, S., Worch, E. and Knepper, T., 2015. Occurrence and Spatial Distribution of Microplastics in River Shore Sediments of the Rhine-Main Area in Germany. *Environmental Science & Technology*, 49(10), pp.6070-6076.

Klein, S., Dimzon, I.K., Eubeler, J., Knepper, T.P., 2018. Freshwater Microplastics : Emerging Environmental Contaminants? *Springer International Publishing, Cham*, pp. 51-67.

Koelmans, A.A., Bakir, A., Burton, G.A., Janssen, C.R., 2016. Microplastic as a vector for chemicals in the aquatic environment: critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies. *Environ. Sci. Technol*., 50 (7), 3315-3326.

Koelmans, A., Kooi, M., Law, K.L., van Sebille, E., 2017. All is not lost: Deriving a top-down mass budget of plastic at sea. *Environ. Res. Lett.,* 12, 114028.

Koelmans, A., Mohamed Nor, N., Hermsen, E., Kooi, M., Mintenig, S. and De France, J., 2019. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water Research*, 155, pp.410-422.

Kole, P., Löhr, A., Van Belleghem, F. and Ragas, A., 2017. Wear and Tear of Tyres: A Stealthy Source of Microplastics in the Environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(10), p.1265.

Kosuth, M., Mason, S. and Wattenberg, E., 2018. Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt. *PLOS ONE*, 13(4), p.e0194970.

Kreider, M., Panko, J., McAtee, B., Sweet, L. and Finley, B., 2010. Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies. *Science of The Total Environment*, 408(3), pp.652-659.

Kühn, S., van Werven, B., van Oyen, A., Meijboom, A., Bravo Rebolledo, E.L., van Franeker, J.A., 2017. The use of potassium hydroxide (KOH) solution as a suitable approach to isolate plastics ingested by marine organisms. *Mar. Pollut. Bull.,* 115, 86–90.

Kwon, Y.N. and Leckie, J.O., 2006. Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes. II. Changes in hydrogen bonding behavior and performance. *J. Membr. Sci*., 282, 456-464.

Ladewig, S.M., Bao, S., Chow A.T., 2015. Natural fibers: a missing link to chemical pollution dispersion in aquatic environments. *Environ. Sci. Technol*., 49, 12609–12610.

Lagarde, F., Olivier, O., Zanella, M., Daniel, P., Hiard, S. and Caruso, A., 2016. Microplastic interactions with freshwater microalgae: Hetero-aggregation and changes in plastic density appear strongly dependent on polymer type. *Environmental Pollution*, 215, pp.331-339.

Laitala, K., Boks, C., Kleep, I.G., 2011. Potential for environmental improvements in laundering. Int. J. *Consum. Stud*., 35 (2), 254–264.

Lam, C.S., Ramanathan, S., Carbery, M., Gray, K., Swaroop Vanka, K., Maurin, C., Bush, R., Palanisami, T., 2018. A comprehensive analysis of plastics and microplastic legislation worldwide. *Water Air Soil Pollut*., 229, 345.

Lambert, S., Scherer, C. and Wagner, M., 2017. Ecotoxicity testing of microplastics: Considering the heterogeneity of physicochemical properties. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13(3), pp.470-475.

Lares, M., Ncibi, M., Sillanpää, M. and Sillanpää, M., 2018. Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Research*, 133, pp.236-246.

Larue, O., Vorobiev, E., Vu, C., Durand, B., 2003. Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions. *Separation and Purification Technology*, 31, 177–192.

Lassen, C., Foss Hansen, S., Magnusson, K., Norén, F., Bloch Hartmann, N.I., Rehne Jensen, P., Gissel Nielsen, T., Brinch, A., 2015. *Microplastics—occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark*. Environmental project No. 1793. Copenhagen: Environment Protection Agency, Ministry of Environment and Food of Denmark.

Latif, M., Ghufran, R., Wahid, Z. and Ahmad, A., 2011. Integrated application of upflow anaerobic sludge blanket reactor for the treatment of wastewaters. *Water Research*, 45(16), pp.4683-4699.

Law, K.L., and Thompson, R.C., 2014. Microplastics in the seas. *Science*, 345, 144–145.

Law, K.L., Morét-Ferguson, S., Maximenko, N.A., Proskurowski, G., Peacock, E.E., Hafner, J., et al., 2010. Plastic accumulation in the North Atlantic subtropical gyre. *Science*, 329, 1185–1188.

Leber, A., 2001. Human exposures to monomers resulting from consumer contact with polymers. *Chemico-Biological Interactions*, 135-136, pp.215-220.

Lebreton, L., van der Zwet, J., Damsteeg, J.W., Slat, B., Andrady, A. and Reisser, J., 2017. River plastic emissions to the world's oceans. *Nat. Commun.*, 8, 15611.

Lebreton, L., Egger, M. and Slat, B., 2019. A global mass budget for positively buoyant macroplastic debris in the ocean. *Scientific Reports*, 9(1).

Lechner, A., Ramler, D., 2015. The discharge of certain amounts of industrial microplastic from a production plant into the river Danube is permitted by the Austrian legislation. *Environ. Pollut*., 200, 159–160.

Lechner, A., Keckeis, H., Lumesberger-Loisl, F., Zens, B., Krusch, R., Tritthart, M., Glas, M., Schludermann, E., 2014. The Danube so colourful: a potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river. *Environ. Pollut.,* 188, 177–181.

Lee, J.W., Nam, J.H., Kim, Y.H., Lee, K.H., Lee, D.H., 2008. Bacterial communities in the initial stage of marine biofilm formation on artificial surfaces. *J. Microbiol.*, 46 (2), 174-182.

Lee, J., 2015. *Economic valuation of marine litter and microplastic pollution in the marine environment: An initial assessment of the case of the United Kingdom.* Discussion Paper 126. Centre for Financial & Management Studies: SOAS, University of London.

Lee, H. and Kim, Y., 2018. Treatment characteristics of microplastics at biological sewage treatment facilities in Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 137, pp.1-8.

Leggett, C., et al., 2014. *Assessing the Economic Benefits of Reductions in Marine Debris: A Pilot Study of Beach Recreation in Orange County, California*. 45 NOAA Mar Debris Progr Ind Econ Inc.

Lei, K., Qiao, F., Liu, Q., Wei, Z., Qi, H., Cui, S., Yue, X., Deng, Y. and An, L., 2017. Microplastics releasing from personal care and cosmetic products in China. *Marine Pollution Bulletin*, 123(1-2), pp.122-126.

Lenz, R., Enders, K., Stedmon, C., Mackenzie, D. and Nielsen, T., 2015. A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. *Marine Pollution Bulletin*, 100(1), pp.82-91.

Leslie, H., van der Meulen, M.D., Kleissen, F., Vethaak, A.D., 2011. Microplastic Litter in the Dutch Marine Environment Providing facts and analysis for Dutch policymakers concerned with marine microplastic litter. *Deltares*, p. 105.

Leslie, H.A., 2014. *Review Of Microplastics In Cosmetics: Scientific Background On A Potential Source Of Plastic Particulate Marine Litter To Support Decision-Making*. Amsterdam: Institute for Environmental Studies.

Leslie, H.A., van Velzen, M.J.M. and Vethaak, A.D., 2013. *Microplastic survey of the Dutch environment. Novel data set of microplastics in North Sea sediments, treated wastewater effluents and marine biota.* IVM Institute for Environmental Studies, Report no. R-13/11, Amsterdam, 30 pages.

Leslie, H.A., Brandsma, S.H., van Velzen, M.J.M., Vethaak, A.D., 2017. Microplastics en route: field measurements in the Dutch river delta and Amsterdam canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. *Environ. Int*., 101, 133–142.

Li, J., Qu, X., Su, L., Zhang, W., Yang, D., Kolandhasamy, P., Li, D., Shi, H., 2016a. Microplastics in mussels along the coastal waters of China. *Environ. Pollut*., 214, 177–184.

Li, H.X., Getzinger, G.J., Ferguson, P.L., Orihuela, B., Zhu, M., Rittschof, D., 2016b. Effects of toxic leachate from commercial plastics on larval survival and settlement of the barnacle Amphibalanus Amphitrite. *Environ. Sci. Technol*., 50 (2), 924−931.

Li, J., Liu, H., Paul Chen, J., 2018a. Microplastics in freshwater systems: a review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Res*., 137, 362–374.

Li, X., Chen, L., Mei, Q., Dong, B., Dai, X., Ding, G., Zeng, E.Y., 2018b. Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water Res*., 142, 75–85.

Li, J., Zhang, K., Zhang, H., 2018c. Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environ. Pollut*., 237, 460-467.

Li, X., Mei, Q., Chen, L., Zhang, H., Dong, B., Dai, X., He, C. and Zhou, J., 2019a. Enhancement in adsorption potential of microplastics in sewage sludge for metal pollutants after the wastewater treatment process. *Water Research*, 157, pp.228-237.

Li, D., Zhang, S., Li, S., Zeng, H., Zhang, J., 2019b. Aerobic granular sludge operation and nutrients removal mechanism in a novel configuration reactor combined sequencing batch reactor and continuous-flow reactor. Bioresour. Technol. 292, 122024.

Li, L., Song, K., Yeerken, S., Geng, S., Liu, D., Dai, Z., Xie, F., Zhou, X. and Wang, Q., 2019c. Effect evaluation of microplastics on activated sludge nitrification and denitrification. *Science of the Total Environment*, 707, p.135953.

Li, R., Zhang, L., Xue, B., Wang, Y., 2019d. Abundance and characteristics of microplastics in the mangrove sediment of the semi-enclosed Maowei Sea of the South China Sea: new implications for location, rhizosphere, and sediment compositions. Environ. Pollut., 244, 685–692.

Li, L., Geng, S., Li, Z. and Song, K., 2020. Effect of microplastic on anaerobic digestion of wasted activated sludge. *Chemosphere*, 247, p.125874.

Liebezeit, G. and Liebezeit, E., 2013. Non-pollen particulates in honey and sugar. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30(12), pp.2136-2140.

Liebezeit, G. and Liebezeit, E., 2014. Synthetic particles as contaminants in German beers. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31(9), pp.1574-1578.

Liebezeit, G. and Liebezeit, E., 2015. Origin of synthetic particles in honey. *Polish J. Food Nutr. Sci*., 65, 143–147.

Liebmann, B., Köppel, S., Königshofer, P., Bucsics, T., Reiberger, T. and Schwabl, P., 2020. ASSESSMENT OF MICROPLASTIC CONCENTRATIONS IN HUMAN STOOL: FINAL RESULTS OF A PROSPECTIVE STUDY. In: *Conference on Nano and microplastics in technical and freshwater systems*. Vienna: Environment Agency Austria.

Liu, Q., Huang, S., Zhang, Y., Zhao, S., 2018. Comparing the antifouling effects of activated carbon and TiO2 in ultrafiltration membrane development. *J. Colloid Interface Sci*., 515, 109-118.

Liu, X., Yuan, W., Di, M., Li, Z., Wang, J., 2019a. Transfer and fate of microplastics during the conventional activated sludge process in one wastewater treatment plant of China. *Chem. Eng. J.,* 362, 176-182.

Liu, P., Qian, L., Wang, H., Zhan, X., Lu, K., Gu, C., Gao, S., 2019b. New insights into the aging behavior of microplastics accelerated by advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol*., 53 (7), 3579-3588.

Liu, P., Zhan, X., Wu, X., Li, J., Wang, H. and Gao, S., 2020. Effect of weathering on environmental behavior of microplastics: Properties, sorption and potential risks. *Chemosphere*, 242, p.125193.

Lobelle, D., Cunliffe, M., 2011. Early microbial biofilm formation on marine plastic debris. *Mar. Pollut. Bull*. 62 (1), 197e200.

Löder, M.G.J., Gerdts, G., 2015. Marine anthropogenic litter. *Mar. Anthropog. Litter*, 1-447.

Löder, M., Kuczera, M., Mintenig, S., Lorenz, C. and Gerdts, G., 2015. Focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging for the analysis of microplastics in environmental samples. *Environmental Chemistry*, 12(5), p.563.

Long, M., Moriceau, B., Gallinari, M., Lambert, C., Huvet, A., Raffray, J., Soudant, P., 2015. Interactions between microplastics and phytoplankton aggregates: impact on their respective fates. *Mar. Chem.*, 175 (20), 39-46.

Long, Z., Pan, Z., Wang, W., Ren, J., Yu, X., Lin, L., Lin, H., Chen, H., Jin, X., 2019. Microplastic abundance, characteristics, and removal in wastewater treatment plants in a coastal city of China. Water Res., 155, 255-265.

Lotti, T., Carretti, E., Berti, D., Montis, C., Buffa, S., Lubello, C., Feng, C., Malpei, F., 2019. Hydrogels formed by anammox extracellular polymeric substances: structural and mechanical insights. *Sci. Rep*., 9, 11633.

Luhana, L., Sokhi, R., Warner, L., Mao, H., Boulter, P., McCrae, I., Wright, J., Osborn, D., 2004. *Characterisation of Exhaust Particulate Emissions from Road Vehicles; Measurement of Non-Exhaust Particulate Matter;* European Commission—DG TrEn, 5th Framework Programme: Brussels, Belgium.

Luo, J., Zhang, Q., Zhao, J., Wu, Y., Wu, L., Li, H., Tang, M., Sun, Y., Guo, W., Feng, Q., Cao, J., Wang, D., 2020. Potential influences of exogenous pollutants occurred in waste activated sludge on anaerobic digestion: a review. *J. Hazard Mater*., 383, 121176.

Lusher, A., Tirelli, V., O'Connor, I. and Officer, R., 2015. Microplastics in Arctic polar waters: the first reported values of particles in surface and sub-surface samples. *Scientific Reports*, 5(1).

Lusher, A., Hollman, P. and Mendoza-Hill, J., 2017. *Microplastics In Fisheries And Aquaculture: Status Of Knowledge On Their Occurrence And Implications For Aquatic Organisms And Food Safety*. Rome: FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS.

Lusher, A.L., Hurley, R.R., Vogelsang, C., Nizzetto, L., Olsen, M., 2018. *Mapping microplastics in sludge*. Technical Report.

Lv, L., Qu, J., Yu, Z., Chen, D., Zhou, C., Hong, P., Sun, S., Li, C., 2019. A simple method for detecting and quantifying microplastics using fluorescent dyes—Safranine T, fluorescein isophosphate, Nile Red based on thermal expansion and contraction property. *Environ. Pollut.*, 255 (2), 113283.

Ma, J., Wang, Z., Zou, X., Feng, J., Wu, Z., 2013a. Microbial communities in an anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for municipal wastewater treatment: Comparison of bulk sludge and cake layer. *Process Biochem*., 48, 510–516.

Ma, J., Wang, Z., Xu, Y., Wang, Q., Wu, Z., Grasmick, A., 2013b. Organic matter recovery from municipal wastewater by using dynamic membrane separation process. *Chem. Eng. J*., 219, 190–199.

Maes, T., Jessop, R., Wellner, N., Haupt, K., Mayes, A.G., 2017a. A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red. *Sci. Rep*., 7, 44501.

Maes, T., Van der Meulen, M., Devriese, L.I., Leslie, H.A., Huvet, A., Frère, L., Robbens, J., Vethaak, A.D., 2017b. Microplastic baseline surveys at the water surface and in sediments of the North-East Atlantic. *Front. Mar. Sci*., 4, 136

Magni, S., Binelli, A., Pittura, L., Avio, C.G., Della Torre, C., Parenti, C.C., Gorbi, S., Regoli, F., 2019. The fate of microplastics in an Italian wastewater treatment plant. *Sci. Total Environ*., 652, 602-610.

Magnusson, K., Eliasson, K., Fråne, A., Haikonen, K., Hultén, J., Olshammar, M., Stadmark, J., Voisin, A., 2016. *Swedish Sources and Pathways for Microplastics to the Marine Environment;* IVL Svenska Miljöinstitutet: Stockholm, Sweden.

Magnusson, K. and Norén, F., 2014. *Screening Of Microplastic Particles In And Down-Stream A Wastewater Treatment Plant*. C 55. Stockholm: IVL Swedish Environmental Research Institute.

Magnusson, K, Wahlberg, C., 2014. *Mikroskopiska skräppartiklar i vatten från avloppsreningsverk [Microscopic litter particles in water from STPs].* IVL Swedish Environmental Research Institute, p. 30. (in Swedish).

Mahon, A., O'Connell, B., Healy, M., O'Connor, I., Officer, R., Nash, R. and Morrison, L., 2017. Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment. *Environmental Science and Technology*, 51. 810-818.

Mallow, O., Spacek, S., Schwarzböck, T., Fellner, J. and Rechberger, H., 2020. A new thermoanalytical method for the quantification of microplastics in industrial wastewater. *Environmental Pollution*, 259, p.113862.

Makene, V., Tijano, J., Massima, E., Petrik, L., Pool, E., 2019. Toxicity study of a textile effluent treated with electrohydraulic discharge and coagulant/flocculants. *Water, air, Soil Pollut*., 230, 167.

Maluf, E., Kolbe, W., 2003. *Dados tecnicos para a industria textil ("Technical Data for the Textile Industry").* second ed. Sao Paulo, IPT/ABIT (336 pp.).

Mani, T., et al., 2015. Microplastics profile along the Rhine River. *Sci. Rep*., 5.

Mao, Y., Ai, H., Chen, Y., Zhang, Z., Zeng, P., Kang, L., Li, W., Gu, W., He, Q., Li, H., 2018. Phytoplankton response to polystyrene microplastics: perspective from an entire growth period. *Chemosphere*, 208, 59-68.

Martin, C., Corona, E., Mahadik, G.A., Duarte, C.M., 2019. Adhesion to coral surface as a potential sink for marine microplastics. *Environ. Pollut.*, 255, 113281.

Masiá, P., Sol, D., Ardura, A., Laca, A., Borrell, Y., Dopico, E., Laca, A., Machado-Schiaffino, G., Díaz, M. and Garcia-Vazquez, E., 2020. Bioremediation as a promising strategy for microplastics removal in wastewater treatment plants. *Marine Pollution Bulletin*, 156, p.111252.

Mason, S.A., Garneau, D., Sutton, R., Chu, Y., Ehmann, K., Barnes, J., Fink, P., Papazissimos, D., Rogers, D.L., 2016. Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent. *Environ. Pollut*., 218, 1045-1054.

Mason, S., Welch, V. and Neratko, J., 2018. Synthetic Polymer Contamination in Bottled Water. *Frontiers in Chemistry*, 6.

Massonnet, G., Buzzini, P., Monard, F., Jochem, G., Fido, L., Bell, S., Stauber, M., Coyle, T., Roux, C., Hemmings, J., Leijenhorst, H., Van Zanten, Z., Wiggins, K., Smith, C., Chabli, S., Sauneuf, T., Rosengarten, A., Meile, C., Ketterer, S., Blumer, A., 2012. Raman spectroscopy and microspectrophotometry of reactive dyes on cotton fibres: analysis and detection limits. *Forensic Sci. Int*., 222, 200–207.

Masur, J., Baker, J., Foster, G., Arthur, C., 2015. *Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment.* NOAA Technical Memorandum NOSOR&R-48

Masura, J., et al., 2015. *Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments*. NOAA Technical Memorandum NOS-OR & R-48.

Mathissen, M., Scheer, V., Vogt, R. and Benter, T., 2011. Investigation on the potential generation of ultrafine particles from the tire–road interface. *Atmospheric Environment*, 45(34), pp.6172-6179.

Mcintyre, J.E., 2005. Synthetic fibers: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyolefin. first ed. Woodhead Publishing Limited, Boca Raton (300 pp.).

McIlgorm, A., Campbell, H.F., Rule, M.J., 2011. The economic cost and control of marine debris damage in the Asia-Pacific region, *Ocean & Coastal Management*, 54, 643-651.

Mepex, 2014 *Sources of microplastic pollution to the marine environment*, Report for Norwegian Environment Agency, April 2014.

Metcalf & Eddy, Tchobanoglous, G., Stensel, H., Tsuchihashi, R., Burton, F., Abu-Orf, M., Bowden, G. and Pfrang, W., 2014. *Wastewater Engineering*.

Miao, F., Liu, Y., Gao, M., Yu, X., Xiao, P., Wang, M., Wang, S. and Wang, X., 2020. Degradation of polyvinyl chloride microplastics via an electro-Fenton-like system with a TiO2/graphite cathode. *Journal of Hazardous Materials*, 399, p.123023.

Michielssen, M., Michielssen, E., Ni, J. and Duhaime, M., 2016. Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2(6), pp.1064-1073.

Milani, M., Pucillo, F.P., Ballerini, M., Camatini, M., Gualtieri, M., Martino, S, 2004. First evidence of tyre debris characterization at the nanoscale by focused ion beam. *Mater. Charact*., 52, 283–288.

Miles, R., Clark, L., Ellicks, D., Hoch, R., Garrett, L., Chambers, B., 2002. Plastic media blasting: the paint remover of choice for the air force. *Met. Finish*., 100, 14–17.

Miller, D.J., Dreyer, D.R., Bielawski, C.W., Paul, D.R., Freeman, B.D., 2017. Surface modification of water purification membranes. *Angew. Chem. Int. Ed*., 56 (17), 4662-4711.

Mintenig, S., Int-Veen, I., Löder, M., Primpke, S. and Gerdts, G., 2017. Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Research*, 108, pp.365-372.

Mintenig, S.M., Bäuerlein, P.S., Koelmans, A.A., Dekker, S.C., van Wezel, A.P., 2018. Closing the gap between small and smaller: towards a framework to analyse nano- and microplastics in aqueous environmental samples. *Environ. Sci. Nano*, 5 (7), 1640-1649.

Mintenig, S.M., Löder, M.G.J., Primpke, S., Gerdts, G., 2019. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Sci. Total Environ*., 648, 631-635.

Mitroka, S.M., Smiley, T.D., Tanko, J.M., Dietrich, A.M., 2013. Reaction mechanism for oxidation and degradation of high density polyethylene in chlorinated water. *Polym. Degrad. Stab*., 98, 1369-1377.

Mohajerani, A., Ukwatta, A., Jeffrey-Bailey, T., Swaney, M., Ahmed, M., Rodwell, G., Bartolo, S., Eshtiaghi, N. and Setunge, S., 2019. A Proposal for Recycling the World's Unused Stockpiles of Treated Wastewater Sludge (Biosolids) in Fired-Clay Bricks. *Buildings*, 9(1), p.14.

Mohajerani, A. and Karabatak, B., 2020. Microplastics and pollutants in biosolids have contaminated agricultural soils: An analytical study and a proposal to cease the use of biosolids in farmlands and utilise them in sustainable bricks. *Waste Management*, 107, pp.252-265.

Moslehyani, A., Ismail, A.F., Matsuura, T., Rahman, M.A., Goh, P.S., 2019. Recent Progresses of Ultrafiltration (UF) Membranes and Processes in Water Treatment. In Membrane Separation Principles and Applications., Ismail, A.F., Rahman, M.A., Othman, M.H.D., Matsuura, T., Eds., ElsevierInc.: Amsterdam,TheNetherlands, pp. 85–109

Moore, C., 2008. Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. *Environmental Research*, 108(2), pp.131-139.

Morritt, D., Stefanoudis, P., Pearce, D., Crimmen, O. and Clark, P., 2014. Plastic in the Thames: A river runs through it. *Marine Pollution Bulletin*, 78(1-2), pp.196-200.

Mota, R., Guimarães, R., Büttel, Z., Rossi, F., Colica, G., Silva, C., Santos, C., Gales, L., Zille, A., De Philippis, R., Pereira, S. and Tamagnini, P., 2013. Production and characterization of extracellular carbohydrate polymer from Cyanothece sp. CCY 0110. *Carbohydrate Polymers*, 92(2), pp.1408-1415.

Mouat, J., Lopez Lozano, R., Bateson, H., 2010. *Economic Impacts of Marine Litter*, in: KIMO. NOAA/UNEP, 2011. The Honululu Strategy - A Global Framework for Prevention and Management of Marine Debris.

Mozia, S., Darowna, D., Wróbel, R. and Morawski, A., 2015. A study on the stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes in a photocatalytic membrane reactor. *Journal of Membrane Science*, 495, pp.176-186.

Munno, K., Helm, P.A., Jackson, D.A., Rochman, C., Sims, A., 2018. Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles. *Environ. Toxicol. Chem*., 37, 91–98.

Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., Quinn, B., 2016. Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol*., 50, 5800-5808.

Murphy, F., Quinn, B., 2018. The effects of microplastic on freshwater Hydra attenuata feeding, morphology & reproduction. *Environ. Pollut*., 234, 487–494.

Mühlschlegel, P., Hauk, A., Walter, U. and Sieber, R., 2017. Lack of evidence for microplastic contamination in honey. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 34(11), pp.1982-1989.

Naidoo, T., Goordiyal, K., Glassom, D., 2017. Are nitric acid (HNO3) digestions efficient in isolating microplastics from juvenile fish? *Water, air. Soil Pollut.*, 228, 470.

Nakar, N., Disegni, D., Angel, D.L., 2011. *Economic evaluation of jellyfish effects on the fishery sector—case study from the eastern Mediterranean*. BIOECON. Proceedings of the Thirteenth Annual BIOECON Conference Geneva, Switzerland 1–15, 11-13th September 2011.

Napper, I., Bakir, A., Rowland, S. and Thompson, R., 2015. Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. *Marine Pollution Bulletin*, 99(1-2), pp.178-185.

Napper, I.E., Thompson, R.C., 2016. Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: effects of fabric type and washing conditions. *Mar. Pollut. Bull.,* 112 (1–2), 39–45.

Narkis, N., Armon, R., Offer, R., Orshansky, F., Friedland, E.,1995. Effect of suspended solids on wastewater disinfection efficiency by chlorine dioxide. *Water Res*., 29 (1), 227-236.

Neves, D., Sobral, P., Ferreira, J.L., Pereira, T., 2015. Ingestion of microplastics by commercial fish off the Portuguese coast. *Mar. Pollut. Bull*., 101 (1), 119–126.

Ng, K. and Obbard, J., 2006. Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 52(7), pp.761-767.

Ngo, P., Pramanik, B., Shah, K. and Roychand, R., 2019. Pathway, classification and removal efficiency of microplastics in wastewater treatment plants. *Environmental Pollution*, 255, p.113326.

Nizzetto, L., Futter, M., Langaas, S., 2016. Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin? *Environ. Sci. Technol*., 50, 10777–10779.

Norén, F., 2007. Small plastic particles in coastal Swedish waters. Lysekil, Sweden: KIMO Sweden, N-Research

Norén, F., and Naustvoll, L.J., 2010. Survey of microscopic anthropogenic particles in Skagerrak. Klima- og forurensningsdirektoratet TA, 2779–2011, 1–20.

Norén, K., Magnusson, K., Westling, K., Olshammar, M., 2016. Report Concerning Techniques to Reduce Litter in Waste Water and Storm Water; Swedish Meteorological and Hydrological Institute: Norrköping, Sweden.

Nouha, K., Kumar, R., Balasubramanian, S., Tyagi, R., 2018. Critical review of EPS production, synthesis and composition for sludge flocculation. *J. Environ. Sci.* (China), 66, 225-245.

Nuelle, M.T., Dekiff, J. H., Remy, D., and Fries, E., 2014. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. Environmental Pollution, 184, 161–169.

Nuzzo, A., Puccio, S., Martina, C., Pietrangeli, B., Martinez, G.A., Bertin, L., Mancini, M., Fava, F., Zanaroli, G., 2020.Containment of a genetically modified microorganism by an activated sludge system. *New Biotechnol*., 55, 58–64.

Oßmann, B.E., Sarau, G., Holtmannspötter, H., Pischetsrieder, M., Christiansen, S.H., Dicke, W., 2018. Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water. *Water Res*., 141, 307–316.

OECD, 2014, Nanotechnology and Tyres: Greening Industry and Transport. pag

Ofiara, D.D., 2001. Assessment of the economic losses from marine pollution: an Introduction to economic principles and methods. *Marine Pollution Bulletin*, 42(9), 709-725.

Ohki, K., Le, N., Yoshikawa, S., Kanesaki, Y., Okajima, M., Kaneko, T., Thi, T., 2014. Extracellular polymeric substance production by a unicellular freshwater cyanobacterium Cyanothece sp. isolated from a rice field in Vietnam. *J. Appl. Phycol*., 26 (1), 265-272

Ojeda, J., Romero-González, M. and Banwart, S., 2009. Analysis of Bacteria on Steel Surfaces Using Reflectance Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 81(15), pp.6467-6473.

Okel, T.A., Rueby, J.A., 2016. Silica morphology and functionality: Addressing winter tire performance. *Rubber World*, 253, 21–52.

Olmos, S., López-Castellanos, J. and Bayo, J., 2019. Are advanced wastewater treatment technologies a solution for total removal of microplastics in treated effluents?. *Transactions on Ecology and the Environment*, 229.

OSPAR 2009. *Marine litter in the North-East Atlantic Region: Assessment and priorities for response*. London: United Kingdom.

Oturan, M.A., Aaron, J.J., 2014. Advanced oxidation processes in Water/Wastewater treatment: principles and applications. A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*., 44, 2577–2641.

Ou, H., Zeng, E.Y., 2018. Chapter 10 - occurrence and fate of microplastics in wastewater treatment plants. In: Zeng, E.Y. (Ed.), *Microplastic Contamination in Aquatic Environments.* Elsevier, pp. 317-338.

Paço, A., Duarte, K., da Costa, J.P., Santos, P.S.M., Pereira, R., Pereira, M.E., Freitas, A.C., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T.A.P., 2017. Biodegradation of polyethylene microplastics by the marine fungus Zalerion maritimum. *Sci. Total Environ.,* 586, 10-15.

Pages, P., Carrasco, F., Saurina, J., Colom, X., 1996. FTIR and DSC study of HDPE structural changes and mechanical properties variation when exposed to weathering aging during Canadian winter. *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 153-159.

Pandit A.B., Kumar J.K., 2013. *Drinking Water Disinfection Techniques.* CRC Press.

Patil, S., Salunkhe, R., Patil, C., Patil, D., Salunke, B., 2010. Bioflocculant extracellular polymeric substance production by Azotobacter indicus using flower extract of Madhuca latifolia L. *Appl. Biochem. Biotechnol*., 162 (4), 1095-1098.

Patwa, A., Thiéry, A., Lombard, F., Lilley, M., Boisset, C., Bramard, J., Bottero, J. and Barthélémy, P., 2015. Accumulation of nanoparticles in “jellyfish” mucus: a bio-inspired route to decontamination of nano-waste. *Scientific Reports*, 5(1).

Peeken, I., Primpke, S., Beyer, B., Gütermann, J., Katlein, C., Krumpen, T., Bergmann, M., Hehemann, L., Gerdts, G., 2018. Arctic sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic. *Nat. Commun*., 9(1), 1505

Peng, G., Zhu, B., Yang, D., Su, L., Shi, H. and Li, D., 2017. Microplastics in sediments of the Changjiang Estuary, China. *Environmental Pollution*, 225, pp.283-290.

Perren, W., Wojtasik, A. and Cai, Q., 2018. Removal of Microbeads from Wastewater Using Electrocoagulation. *ACS Omega*, 3(3), pp.3357-3364.

Picó, Y. and Barceló, D., 2019. Analysis and Prevention of Microplastics Pollution in Water: Current Perspectives and Future Directions. *ACS Omega*, 4(4), pp.6709-6719.

Pirc, U., Vidmar, M., Mozer, A., Kržan, A., 2016. Emissions of microplastic fibers from microfiber fleece during domestic washing. *Environ. Sci. Pollut. Res*., 23, 22206.

Pivokonski, M., Cermakova, L., Novotna, K., Peer, P., Cajthaml, T., Janda, V., 2018. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. *Sci. Total Environ.,* 643, 1644-1651.

Plastics Europe, 2013, *Plastics - The facts 2013. An analysis of European latest plastics production, demand and waste data. Brussels*, 40 pages

Plasticseurope.org. 2020. *Plasticseurope*. [online] Available at: <https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf> [Accessed 1 May 2020].

Poerio, T., Piacentini, E. and Mazzei, R., 2019. Membrane Processes for Microplastic Removal. *Molecules*, 24(22), p.4148.

Porter, A., Lyons, B.P., Galloway, T.S., Lewis, C., 2018. Role of marine snows in microplastic fate and bioavailability. *Environ. Sci. Technol*., 52, 7111-7119.

Pramila, R., Ramesh, K.V., 2011. Biodegradation of low density polyethylene (LDPE) by fungi isolated from municipal landfill area. J. *Microbiol. Biotechnol. Res*., 1, 131-136.

Prata, J.C., 2018a. Airborne microplastics: consequences to human health? *Environ. Pollut.,* 234, 115-126.

Prata, J., 2018b. Microplastics in wastewater: State of the knowledge on sources, fate and solutions. *Marine Pollution Bulletin*, 129(1), pp.262-265.

Prata, J., da Costa, J., Lopes, I., Duarte, A. and Rocha-Santos, T., 2019a. Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects. [online] Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134455> [Accessed 24 March 2020].

Prata, J.C., da Costa, J.P., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T., 2019b. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: a critical review. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 110, 150–159.

Prata, J., da Costa, J., Girão, A., Lopes, I., Duarte, A. and Rocha-Santos, T., 2019c. Identifying a quick and efficient method of removing organic matter without damaging microplastic samples. *Science of The Total Environment*, 686, pp.131-139.

Prata, J., Alves, J., da Costa, J., Duarte, A. and Rocha-Santos, T., 2020. Major factors influencing the quantification of Nile Red stained microplastics and improved automatic quantification (MP-VAT 2.0). *Science of The Total Environment*, 719, p.137498.

Qin, R., Su, C., Liu, W., Tang, L., Li, X., Deng, X., Wang, A., Chen, Z., 2020. Effects of Exposure to Polyether Sulfone Microplastic on the Nitrifying Process and Microbial Community Structure in Aerobic Granular Sludge. *Bioresource Technology*, 122827.

Qiu, Q., Tan, Z., Wang, J., Peng, J., Li, M., Zhan, Z., 2016. Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment. *Estuar. Coast Shelf Sci*., 176, 102–109.

Rainieri, S., Conlledo, N., Larsen, B., Granby, K. and Barranco, A., 2018. Combined effects of microplastics and chemical contaminants on the organ toxicity of zebrafish (Danio rerio). *Environmental Research*, 162, pp.135-143.

Rajala, K., Grönfors, O., Hesampour, M. and Mikola, A., 2020. Removal of microplastics from secondary wastewater treatment plant effluent by coagulation/flocculation with iron, aluminum and polyamine-based chemicals. *Water Research*, p.116045.

Reichert, J., Schellenberg, J., Schubert, P., Wilke, T., 2018. Responses of reef building corals to microplastic exposure. *Environ. Pollut*., 237, 955-960.

Rillig, M.C., 2012. Microplastic in terrestrial ecosystems and the soil? *Environ. Sci. Technol*., 46 (46), 6453-6454.

Rist, S., Almroth, B.C., Hartmann, N.B., Karlsson, T.M., 2018. A critical perspective on early communications concerning human health aspects of microplastics. *Sci. Total Environ*., 626, 720–726.

Rocha-Santos, T. and Duarte, A., 2015. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 65, pp.47-53.

Rochman, C.M., Kross, S.M., Armstrong, J.B., Bogan, M.T., Darling, E.S., Green, S.J., Smyth, A.R. and Verissimo, D., 2015. Scientific Evidence Supports a Ban on Microbeads. *Environmental Science & Technology* , 49, 10759-10761.

Rochman, C.M., Hoh, E., Hentschel, B.T., Kaye, S., 2013. Long-term field measurement of sorption of organic contaminants to five types of plastic pellets: implications for plastic marine debris. *Environ. Sci. Technol*., 47 (3), 1646−1654.

Rodrigues, J., Duarte, A., Santos-Echeandía, J. and Rocha-Santos, T., 2019. Significance of interactions between microplastics and POPs in the marine environment: A critical overview. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 111, pp.252-260.

Rodríguez Chialanza, M., Sierra, I., Pérez Parada, A., Fornaro, L., 2018. Identification and quantitation of semi-crystalline microplastics using image analysis and differential scanning calorimetry. *Environ. Sci. Pollut. Res*., 25 (17), 16767-16775.

Romeo, T., et al., 2015. First evidence of presence of plastic debris in stomach of large pelagic fish in the Mediterranean Sea. *Mar. Pollut. Bull*., 95, 358–361.

Rose, C., Parker, A., Jefferson, B. and Cartmell, E., 2015. The Characterization of Feces and Urine: A Review of the Literature to Inform Advanced Treatment Technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(17), pp.1827-1879.

Rummel, C., Jahnke, A., Gorokhova, E., Kühnel, D. and Schmitt-Jansen, M., 2017. Impacts of Biofilm Formation on the Fate and Potential Effects of Microplastic in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology Letters*, 4(7), pp.258-267.

Salvador Cesa, F., Turra, A. and Baruque-Ramos, J., 2017. Synthetic fibers as microplastics in the marine environment: A review from textile perspective with a focus on domestic washings. *Science of The Total Environment*, 598, pp.1116-1129.

Scherer, C., Weber, A., Lambert, S., Wagner, M., 2018. Interactions of Microplastics with Freshwater Biota. Freshwater Microplastics. *Springer, Cham*, pp. 153-180.

Schneiderman, E.T., 2015. Discharging Microbeads to Our Waters: an Examination of Wastewater Treatment Plants in New York. *New York State Office of the Attorney General*, pp. 1-11.

Schwabl, P., Köppel, S., Königshofer, P., Bucsics, T., Trauner, M., Reiberger, T., Liebmann, B., 2019. Detection of Various Microplastics in Human Stool: A Prospective Case Series. *Ann. Intern. Med.*, 171, 453–457.

Schymanski, D., Goldbeck, C., Humpf, H., Fürst, P., 2018. Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: release of plastic particles from different packaging into mineral water. *Water Res*., 129, 154–162.

Shah, V., Ray, A., Garg, N., Madamwar, D., 2000. Characterization of the extracellular polysaccharide produced by a marine cyanobacterium, Cyanothece sp. ATCC 51142, and its exploitation toward metal removal from Solutions. *Curr. Microbiol*., 40 (4), 274-278.

Shahi, N., Maeng, M., Kim, D. and Dockko, S., 2020. Removal behavior of microplastics using alum coagulant and its enhancement using polyamine-coated sand. *Process Safety and Environmental Protection*, 141, pp.9-17.

Shahnawaz, M., Sangale, M.K., Ade, A.B., 2019. Case Studies and Recent Update of Plastic Waste Degradation. In: Bioremediation Technology for Plastic Waste. Springer, Singapore, pp. 31-43.

Sheng, G., Huang, C., Chen, G., Sheng, J., Ren, X., Hu, B., Ma, J., Wang, X., Huang, Y., Alsaedi, A. and Hayat, T., 2018. Adsorption and co-adsorption of graphene oxide and Ni(II) on iron oxides: A spectroscopic and microscopic investigation. *Environmental Pollution*, 233, pp.125-131.

Shiber, J.G., 1987. Plastic pellets and tar on spain mediterranean beaches. *Marine Pollution Bulletin*, 18, 84–86.

Shim, W., Song, Y., Hong, S. and Jang, M., 2016. Identification and quantification of microplastics using Nile Red staining. *Marine Pollution Bulletin*, 113(1-2), pp.469-476.

Shim, W.J., Hong, S.H., Eo, S.E., 2017. Identification methods in microplastic analysis: a review. *Anal. Methods*, 9 (9),1384-1391.

Sillanpää, M. and Sainio, P., 2017. Release of polyester and cotton fibers from textiles in machine washings. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int*., 24 (23), 19313–19321.

Simon, M., van Alst, N., Vollertsen, J., 2018. Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying focal plane array (FPA)-based Fourier transform infrared (FT-IR) imaging. *Water Res*., 142, 1–9.

Simon, M., Vianello, A. and Vollertsen, J., 2019. Removal of >10 µm Microplastic Particles from Treated Wastewater by a Disc Filter. *Water*, 11(9), p.1935.

Sjollema, S., Redondo-Hasselerharm, P., Leslie, H., Kraak, M., Vethaak, A., 2016. Do plastic particles affect microalgal photosynthesis and growth? *Aquat. Toxicol*., 170, 259-261.

Smith, B., 1996. *Fundamentals Of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Press: Boca Raton, FL.

Smith, S.R., 2009. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environ. Int*., 35 (1), 142-156.

Smith, M., Love, D.C., Rochman, C.M., Neff, R.A., 2018. Microplastics in Seafood and the Implications for Human Health. *Curr. Environ. Health Rep*., 5, 375–386.

Sol, D., Laca, A., Laca, A. and Díaz, M., 2020. Approaching the environmental problem of microplastics: Importance of WWTP treatments. *Science of The Total Environment*, 740, p.140016.

Statista. 2020. *Global Plastic Production | Statista*. [online] Available at: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> [Accessed 1 May 2020].

St Laurent, J.B., Buzzaccarini, F., Clerck, K., Demeyere, H., Labeque, R., Lodewick, R., Langenhove, L.V., 2007. Laundry Cleaning of Textiles. Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces, 1, pp. 57–102.

Stolte, A., Forster, S., Gerdts, G. and Schubert, H., 2015. Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast. *Marine Pollution Bulletin*, 99(1-2), pp.216-229.

Strand, J., 2014. Contents of polyethylene microplastic in some selected personal care products in Denmark. Poster*,* NMC Conference on Plastics in the Marine Environment, September 24, 2014, Reykjavík, Iceland.

Su, L., Xue, Y., Li, L., Yang, D., Kolandhasamy, P., Li, D., Shi, H., 2016. Microplastics in taihu lake, China. *Environ. Pollut,. 216*, 711–719.

Sujathan, S., Kniggendorf, A.K., Kumar, A., Roth, B., Rosenwinkel, K.H., Nogueira, R., 2017. Heat and bleach: a cost-efficient method for extracting microplastics from return activated sludge. *Arch. Environ. Contam. Toxicol*., 73, 641–648

Sumitomo, S., Koizumi, H., Uddin, M. and Kato, Y., 2018. Comparison of dispersion behavior of agglomerated particles in liquid between ultrasonic irradiation and mechanical stirring. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40, pp.822-831.

Summers, S., Henry, T., Gutierrez, T., 2018. Agglomeration of nano- and microplastic particles in seawater by autochthonous and de novo-produced sources of exopolymeric substances. *Mar. Pollut. Bull*., 130, 258-267.

Sun, X., Chen, B., Li, Q., Liu, N., Xia, B., Zhu, L., Qu, K., 2018. Toxicities of polystyrene nano- and microplastics toward marine bacterium Halomonas alkaliphila. *Sci. Total Environ*., 642, 1378-1385.

Sun, J., Dai, X., Wang, Q., van Loosdrecht, M.C.M., Ni, B.J., 2019. Microplastics in wastewater treatment plants: detection, occurrence and removal. *Water Res.,* 152, 21–37.

Sun, C., Wang, Z., Chen, L. and Li, F., 2020. Fabrication of robust and compressive chitin and graphene oxide sponges for removal of microplastics with different functional groups. *Chemical Engineering Journal*, 393, p.124796.

Sundt, P., Schulze, P.E., Syversen, F., 2014 *Sources of Microplastics-Pollution to the Marine Environment*; Mepex Consult AS: Asker, Norway, p. 108.

Sutton, R., Mason, S., Stanek, S., Willis-Norton, E., Wren, I. and Box, C., 2016. Microplastic contamination in the San Francisco Bay, California, USA. *Marine Pollution Bulletin*, 109(1), pp.230-235.

Swedish Chemicals Agency (KEMI), 2003. *HA Oils in Automotive Tyres—Prospects for a National Ban;* Swedish National Chemicals Inspectorate: Solna, Sweden.

Tadano, Y.S., Mazza, R.A., Tomaz, E., 2011. *Evaluation of Air Quality: Simulation of Air Pollutants Dispersion in Paulinia (Brazil) Using ISCST3. In Proceedings of the 21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering, Natal, Brazil,* 24–28 October 2011; ABCM, Natal, Brazil.

Tagg, A., Sapp, M., Harrison, J. and Ojeda, J., 2015. Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FT-IR Imaging. *Analytical Chemistry*, 87(12), pp.6032-6040.

Tagg, A.S., Harrison, J.P., Ju-Nam, Y., Sapp, M., Bradley, E.L., Sinclair, C.J., Ojeda, J.J., 2017. Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater. *Chem. Commun*., 53, 372–375

Talvitie, J., Heinonen, M., Pääkkönen, J., Vahtera, E., Mikola, A., Setälä, O. and Vahala, R., 2015. Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea. *Water Science and Technology*, 72(9), pp.1495-1504.

Talvitie, J., Mikola, A., Setälä, O., Hernonen, M., Koistinen, A., 2017a. How well is microlitter purified from wastewater? - A detailed study on the stepwise removal of microlitter in a tertiary level wastewater treatment plant. *Water Res*., 109, 164–172.

Talvitie, J., Mikola, A., Koistinen, A., Setälä, O., 2017b. Solutions to microplastic pollution-Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Res*., 123, 401-407.

Tamminga, M., 2017. Nile Red Staining as a Subsidiary Method for Microplastic Quantification: A Comparison of Three Solvents and Factors Influencing Application Reliability. *SDRP Journal of Earth Sciences & Environmental Studies*, 2(2).

Taylor, M., et al., 2016. Plastic microfiber ingestion by deep-sea organisms. *Sci. Rep*., 6, 33997.

Tchobanoglous G., Stensel H. David, Tsuchihashi P., Burton F., 2014. *Wastewater Engineering Treatment and Resource Recovery*. Fifth Edition, Mc Graw Hill.

The Lancet Planetary Health, 2017. Microplastics and human health—an urgent problem. *The Lancet Planetary Health*, 1(7), p.254.

Thurber, A.R., Sweetman, A.K., Narayanaswamy, B.E., Jones, D.O.B., Ingels, J. and Hansman, R.L., 2014. Ecosystem function and services provided by the deep sea. *Biogeosciences*, 11, 3941–3963.

Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., McGonigle, D. and Russell, A.E., 2004. Lost at sea: Where is all the plastic? *Science,* 304, 838.

Tiller, R., Mork, J., Liu, Y., Borgersen, Å. and Richards, R., 2015. To Adapt or Not Adapt: Assessing the Adaptive Capacity of Artisanal Fishers in the Trondheimsfjord (Norway) to Jellyfish (Periphylla periphylla) Bloom and Purse Seiners. *Marine and Coastal Fisheries*, 7(1), pp.260-273.

Tofa, T., Ye, F., Kunjali, K. and Dutta, J., 2019. Enhanced Visible Light Photodegradation of Microplastic Fragments with Plasmonic Platinum/Zinc Oxide Nanorod Photocatalysts. *Catalysts*, 9(10), p.819.

UNECE Working Party on Pollution and Energy (GRPE), 2013. *Informal Document GRPE-65–20, (65th GRPE, 15–18 January 2013, Agenda Item 16) Transmitted by the Expert from the Russian Federation;* GRPE: Geneva, Switzerland.

UNEP, GESAMP. 2005. Marine Litter: An Analytical Overview, Intergovernmental Oceanographic Commission of the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organisation.

UNEP, 2014. Valuing Plastics: The Business Case for Measuring, Managing and Disclosing Plastic Use in the Consumer Goods Industry.

UNEP (United Nations Environment Programme), 2015. Plastic in Cosmetics. 38 pages. Available for download at: http://apps.unep.org/publications/index.php?option=com_pub&task=download&file=011718_en.

UNEP, 2016. Marine plastic debris and microplastics – Global lessons and research to inspire action and guide policy change. United Nations Environment Programme, Nairobi.

Unice, K.M., Weeber, M.P., Abramson, M.M., Reid, R.C.D., van Gils, J.A.G., Markus, A.A., Vethaak, A.D., Panko, J.M., 2019a. Characterizing export of land-based microplastics to the estuary-part I: application of integrated geospatial microplastic transport models to

assess tire and road wear particles in the seine watershed. *Sci. Total Environ*., 646, 1639–1649.

Unice, K.M., Weeber, M.P., Abramson, M.M., Reid, R.C.D., van Gils, J.A.G., Markus, A.A., Vethaak, A.D., Panko, J.M., 2019b. Characterizing export of land-based microplastics to the estuary-part II: sensitivity analysis of an integrated geospatial microplastic transport modeling assessment of tire and road wear particles. *Sci. Total Environ*., 646, 1650–1659.

Van Amber, R.R., Niven, B.E., Wilson, C.A., 2010. Effects of laundering and water temperature on the properties of silk and silk-blend knitted fabrics. *Text. Res. J.,* 80 (15), 1557–1568.

Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., and Janssen, C.R., 2013. Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 182, 495–499.

Van Cauwenberghe, L. and Janssen, C., 2014. Microplastics in bivalves cultured for human consumption. *Environmental Pollution*, 193, pp.65-70.

Van Cauwenberghe, L., Claessens, M., Vandegehuchte, M.B., Janssen, C.R., 2015. Microplastics are taken up by mussels (Mytilus edulis) and lugworms (Arenicola marina) living in natural habitats. *Environ. Pollut*., 199, 10–17.

Vandermeersch, G., Van Cauwenberghe, L., Janssen, C.R., Marques, A., Granby, K., Fait, G., Kotterman, M.J., Diogene, J., Bekaert, K., Robbens, J. and Devriese, L., 2015. A critical view on microplastic quantification in aquatic organisms. *Environ. Res*., 143, 46–55.

van Raamsdonk, L., van der Zande, M., Koelmans, A., Hoogenboom, R., Peters, R., Groot, M., Peijnenburg, A. and Weesepoel, Y., 2020. Current Insights into Monitoring, Bioaccumulation, and Potential Health Effects of Microplastics Present in the Food Chain. *Foods*, 9(1), p.72.

van Sebille, E., Wilcox, C., Lebreton, L., Maximenko, N., Hardesty, B.D., van Franeker, J.A., Eriksen, M., Siegel, D., Galgani, F. and Law, K.L., 2015. A global inventory of small floating plastic debris. *Environ. Res. Lett*., 10, 124006.

Van Wezel, A., Caris, I. and Kools, S., 2016. Release of primary microplastics from consumer products to wastewater in the Netherlands. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(7), pp.1627-1631.

Vermaire, J.C., Pomeroy, C., Herczegh, S.M., Haggart, O. and Murphy, M., 2017. Microplastic Abundance and Distribution in the Open Water and Sediment of the Ottawa River, Canada, and Its Tributaries. *Facets* , 2, 301-314.

Vermeiren, P., Muñoz, C. and Ikejima, K., 2020. Microplastic identification and quantification from organic rich sediments: A validated laboratory protocol. *Environmental Pollution*, 262, p.114298.

Verschoor, A., de Poorter, L., Roex, E. and Bellert, B., 2014. *Quick Scan And Prioritization Of Microplastic: Sources And Emissions*. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM).

Verschoor, A., 2015. *Towards A Definition Of Microplastics: Considerations For The Specification Of Physico-Chemical Properties*. Bilthoven: National Institute for Public Health and the Environment.

Verschoor, A., De Poorter, L., Dröge, R., Kuenen, J., De Valk, E., 2016. *Emission of Microplastics and Potential Mitigation Measures. Abrasive Cleaning Agents, Paints and Tyre Wear;* National Institute for Public Health and the Environment: Bilthoven, The Netherlands.

Vianello, A., Jensen, R.L., Liu, L., Vollertsen, J., 2019. Simulating human exposure to indoor airborne microplastics using a breathing thermal manikin. *Sci. Rep.,* 9, 8670.

von Moos, N., Burkhardt-Holm, P. and Köhler, A., 2012. Uptake and Effects of Microplastics on Cells and Tissue of the Blue Mussel Mytilus edulis L. after an Experimental Exposure. *Environmental Science & Technology*, 46(20), pp.11327-11335.

Wagner, S., Hüffer, T., Klöckner, P., Wehrhahn, M., Hofmann, T., Reemtsma, T., 2018. Tire wear particles in the aquatic environment - a review on generation, analysis, occurrence, fate and effects. *Water Res*., 139, 83–100.

Walling, D.E., Woodward, J.C., 1993. Use of a field-based water elutriation system for monitoring the in situ particle size characteristics of fluvial suspended sediment. *Water Res.,* 27(9), 1413–1421.

Wang, W. and Wang, J., 2018. Investigation of microplastics in aquatic environments: An overview of the methods used, from field sampling to laboratory analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 108, pp.195-202.

Wang, F., Wong, C.S., Chen, D., Lu, X., Wang, F., Zeng, E.Y., 2018. Interaction of toxic chemicals with microplastics: a critical review. Water Res., 139, 208-219.

Wang, H., Zhang, Y., Wang, C., 2019. Surface modification and selective flotation of waste plastics for effective recycling a review. *Separ. Purif. Technol*., 226, 75-94.

Watts, A.J., et al., 2014. Uptake and retention of microplastics by the shore crab Carcinus maenas. *Environ. Sci. Technol*., 48, 8823–8830.

Wegner, A., Besseling, E., Foekema, E.M., Kamermans, P., Koelmans, A.A., 2012. Effects of nanopolystyrene on the feeding behavior of the blue mussel (Mytilus edulis L.). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31, 2490-2497.

Wei, W., Zhou, X., Wang, D., Sun, J., Wang, Q., 2017. Free ammonia pre-treatment of secondary sludge significantly increases anaerobic methane production. *Water Res*., 118, 12−19.

Wei, W., Huang, Q., Sun, J., Wang, J., Wu, S. and Ni, B., 2019. Polyvinyl Chloride Microplastics Affect Methane Production from the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge through Leaching Toxic Bisphenol-A. *Environmental Science & Technology*, 53(5), pp.2509-2517.

Whelton, A.J. and Dietrich, A.M., 2009. Critical considerations for the accelerated ageing of high-density polyethylene potable water materials. *Polym. Degrad. Stab*., 94, 1163-1175.

Wiesheu, A.C., Anger, P.M., Baumann, T., Niessner, R., Ivleva, N.P., 2016. Raman microspectroscopic analysis of fibers in beverages. *Anal. Methods*, 8, 5722–5725.

Winther, M. and Slentø E., 2010. Heavy metal emissions for Danish road transport. A.U. National environmental research institute, Report no. 780, Denmark, 103 pag

Woodall, L.C., Sanchez-Vidal, A., Canals, M., Paterson, G.L.J., Coppock, R., Sleight, V., et al., 2014. The deep sea is a major sink for microplastic debris. *Royal Society Open Science*, 1, 140317.

World Health Organization (WHO), 2015. *Global Status Report on Road Safety 2015;* WHO: Geneva, Switzerland.

Wright, S.L., Thompson, R.C., and Galloway, T.S., 2013. The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environmental Pollution,* 178, 483–492.

Wright, S. and Kelly, F., 2017. Plastic and Human Health: A Micro Issue? *Environmental Science & Technology*, 51(12), pp.6634-6647.

Wu, P., Huang, J., Zheng, Y., Yang, Y., Zhang, Y., He, F., Chen, H., Quan, G., Yan, J., Li, T. and Gao, B., 2019. Environmental occurrences, fate, and impacts of microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 184, p.109612.

Xu, Z., Liao, J., Tang, H., Li, N., 2018. Antifouling polysulfone ultrafiltration membranes with pendent sulfonamide groups. *J. Membr. Sci*., 548, 481-489.

Xu, J., Thomas, K., Luo, Z. and Gowen, A., 2019a. FTIR and Raman imaging for microplastics analysis: State of the art, challenges and prospects. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 119, p.115629.

Xu, X., Jian, Y., Xue, Y., Hou, Q., Wang, L., 2019b. Microplastics in the wastewater treatment plants (WWTPs): occurrence and removal. *Chemosphere*, 235, 1089-1096.

Yamashita, M. and Yamanaka, S., 2013. Dust resulting from tire wear and the risk of health hazards. *J. Environ. Prot.*, 4, 509–515.

Yang, D., Shi, H., Li, L., Li, L., Jabeen, L., Kolandhasamy, P., 2015. Microplastic pollution in table salts from China. *Environ. Sci. Technol.,* 49 (22), 13622–13627.

Yang, L., Li, K., Cui, S., Kang, Y., An, L., Lei, K., 2019. Removal of microplastics in municipal sewage from China's largest water reclamation plant. *Water Res*., 155, 175-181.

Yoshida, S., Hiraga, K., Takehana, T., Taniguchi, I., Yamaji, H., Maeda, Y., Toyohara, K., Miyamoto, K., Kimura, Y., Oda, K., 2016. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate). *Science*, 351 (6278), 1196.

Yuvedha, S., Yoganandhan, U. and Nampoothiri, D., 2019. Quantitative analysis of microplastics in wastewater from treatment plant by visual identification and FT-IR imaging using H2O2 and FeSO4: A case study. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 561, p.012026.

Zebger, I., Goikoetxea, A.B., Jensen, S., Ogilby, P.R., 2003. Degradation of vinyl polymer films upon exposure to chlorinated water: the pronounced effect of a sample's thermal history. *Polym. Degrad. Stab*., 80, 293-304.

Zhang, Q., Hu, J., Lee, D.J., Chang, Y., Lee, Y.J., 2017. Sludge treatment: current research trends. *Bioresour. Technol*., 243, 1159-1172.

Zhang, X., Chen, J. and Li, J., 2020a. The removal of microplastics in the wastewater treatment process and their potential impact on anaerobic digestion due to pollutants association. *Chemosphere*, 251, p.126360.

Zhang, Y., Wei, W., Huang, Q., Wang, C., Wang, Y. and Ni, B., 2020b. Insights into the microbial response of anaerobic granular sludge during long-term exposure to polyethylene terephthalate microplastics. *Water Research*, 179, p.115898.

Ziajahromi, S., Neale, P.A., Leusch, F.D., 2016. Wastewater treatment plant effluent as a source of microplastics: review of the fate, chemical interactions and potential risks to aquatic organisms. *Water anal. Technol.,* 74, 2253-2269.

Ziajahromi, S., Neale, P.A., Rintoul, L., Leusch, F.D.L., 2017. Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: development of a new approach to sample wastewater-based microplastics. *Water Res*., 112, 93-99.

Zitko, V. and Hanlon, M., 1991. Another source of pollution by plastics: skin cleaners with plastic scrubbers*. Mar. Pollut. Bull*., 22, 41–42.

Zubris, K. and Richards, B., 2005. Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge. *Environmental Pollution*, 138(2), pp.201-211.