



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Διαχείριση μικροπλαστικών από απόβλητα
κλωστοϋφαντουργίας

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Βελέντζα Μαρία Αλεξάνδρα

Επιβλέπων καθηγητής:

Λυμπεράτος Γεράσιμος

Αθήνα, Φεβρουάριος 2024

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή ΕΜΠ Κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο, που μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με αυτό το ιδιαίτερα ενδιαφέρον και διαρκώς εξελισσόμενο επιστημονικό θέμα. Επιπλέον, ευχαριστώ ιδιαιτέρως την Δρ. Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, μέλος ΕΔΙΠ του εργαστηρίου, για την πολύτιμη βοήθειά της και τις χρήσιμες συμβουλές της. Επίσης, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών Χαράλαμπο Παυλόπουλο για την καθημερινή του βοήθεια, τις πολύτιμες συμβουλές του, την συνεχή εποπτεία των πειραμάτων και την άριστη σε όλους τους τομείς συνεργασία μας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως την Δρ Λαμπρινή-Αρετή Τσακανίκα, μέλος ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών, για την κομβικής σημασίας βοήθεια της στην πραγματοποίηση ορισμένων αναλύσεων καθώς και τις πολύτιμες συμβουλές της. Τέλος ευχαριστώ και τον Δρ Αναστάσιο Δημητρίου, μέλος του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Δημόκριτου, για την βοήθεια του σε ορισμένες αναλύσεις.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο κλάδος της κλωστοϋφαντουργίας, ακολουθεί σταθερά αυξανόμενη πορεία σε παραγωγικούς όρους, γεγονός που προκαλεί ανησυχίες σχετικά με την διαχείριση των αυξημένων αποβλήτων που προκύπτουν. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι οι συνθετικές ίνες από παράγωγα πετρελαίου κυριαρχούν στον τομέα της κλωστοϋφαντουργίας, είναι προφανές ότι τα πλαστικά απόβλητα σε μακρο, μικρο και νανο κλίμακα θέτουν σε κίνδυνο την υγεία όλων των έμβιων όντων. Οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (WWTP) θεωρούνται ως σημαντικές σημειακές πηγές απορρίψεων μικροπλαστικών στο περιβάλλον. Καθώς, ενώ η αποτελεσματικότητα αυτών των εγκαταστάσεων, όσον αφορά την αφαίρεση μικροπλαστικών από τα λύματα κρίνεται ιδιαίτερα μεγάλη, η ιλύς που προκύπτει μετέπειτα, η οποία περιέχει αυτά τα μικροπλαστικά συνήθως απορρίπτεται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Κρίνεται σημαντική λοιπόν η διαχείριση αυτών των μικροπλαστικών. Για να επιτευχθεί όμως αυτό, πρέπει σε πρώτο στάδιο να οριστεί ένας αποτελεσματικός και σαφής τρόπος ταυτοποίησης και ποσοτικοποίησης των μικροπλαστικών στα λύματα κλωστοϋφαντουργίας.

Στην παρούσα διπλωματική, αναλύθηκαν τρία είδη δειγμάτων, τα οποία προέρχονται από δειγματοληψία σε διαφορετικά στάδια επεξεργασίας του ίδιου αποβλήτου. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα Α πρόκειται για ιλύ η οποία επαναπροωθείται στον βιολογικό αντιδραστήρα, το δείγμα Β πρόκειται για λύμα το οποίο βρίσκεται σε στάδιο εισαγωγής στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, και το δείγμα Σ πρόκειται για συμπυκνωμένη ιλύ από έναν παχυντή ιλύος της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της βιομηχανίας. Πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων αυτών ως προς τα ολικά στερεά (TS), πτητικά στερεά (VS), ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS), πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD).

Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις προ επεξεργασίας για τη μείωση των οργανικών ουσιών, οι οποίες είναι η αντίδραση Fenton, η αλκαλική χώνευση με ΚΟΗ και η οξειδωτική πέψη με υδροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Τα δείγματα επιπλέον υποβλήθηκαν σε αντίδραση με διάλυμα $ZnCl_2$, προκειμένου να αφαιρεθούν ανόργανα συστατικά. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των αρχικών αλλά και των επεξεργασμένων δειγμάτων χρησιμοποιώντας την φασματοσκοπία FTIR, καθώς και ATR FTIR. Τα φάσματα που ελήφθησαν από τα δείγματα κατόπιν επεξεργασίας παρουσίασαν χειρότερη εικόνα όσον αφορά την ταυτοποίηση των πολυμερών, γεγονός που ενδεχομένως να ευθύνεται, σε μορφολογική αλλοίωση των μικροπλαστικών εξαιτίας των επεξεργασιών που αναφέρθηκαν. Επίσης πραγματοποιήθηκε μέτρηση Raman, κατά την οποία λόγω της περίπλοκης συνθήκης μέτρησης και της περιβαλλοντικής μήτρας του δείγματος ταυτοποιήθηκε ένα πολυμερές.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε προσπάθεια αξιολόγησης της πιθανότητας εξαγωγής μεθανίου και της βιοαποδομησιμότητας των δειγμάτων, εφαρμόζοντας Biochemical Methane Potential test (BMP test), στα αρχικά ακατέργαστα δείγματα, καθώς και στα δείγματα κατόπιν επεξεργασίας με αντίδραση Fenton και με οξειδωτική πέψη με υδροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Και στις δύο περιπτώσεις, η παραγωγή μεθανίου ήταν μικρή.

ABSTRACT

The textile industry is steadily growing in terms of production, which raises concerns about the management of the increased waste material that are generated. Considering that synthetic fibers from petroleum derivatives dominate the textile sector, it is obvious that plastic waste on macro, micro and nano scales endangers the health of all living beings. Wastewater treatment plants (WWTPs) are considered as important point sources of microplastic discharges into the environment. While the efficiency of these plants in removing microplastics from wastewater is considered to be very high, the resulting sludge containing these microplastics is usually disposed of in landfills. It is therefore important to manage these microplastics. However, in order to achieve this, an effective and clear way of identifying and quantifying microplastics in textile wastewater must be defined as a first step.

In this thesis, three types of samples were analyzed, which were obtained from sampling at different stages of treatment of the same waste. More specifically, sample A is sludge that is recycled to the biological reactor, sample B is wastewater that is in the process of being introduced into the wastewater treatment plant, and sample S is concentrated sludge from a sludge thickener at the industrial wastewater treatment plant. The characterization of these samples was carried out for total solids (TS), volatile solids (VS), total suspended solids (TSS), volatile suspended solids (VSS) and chemical oxygen demand (COD).

Three different pre-treatment approaches for the reduction of organics were tested, the Fenton reaction, alkaline digestion with KOH and oxidative digestion with hydrogen hydroxide (H_2O_2). Samples were additionally subjected to a reaction with $ZnCl_2$ solution in order to remove inorganic components. Afterwards, measurements of the original and treated samples were carried out using FTIR spectroscopy, as well as FTIR-ATR spectroscopy. The spectra obtained from the samples after treatment showed a worse picture in terms of polymer identification, which may have been the result of the morphological alteration of the microplastics due to the treatments mentioned. A Raman measurement was also performed, during which only one polymer was identified due to the complicated measurement condition.

In addition, an attempt was made to evaluate the methane extraction potential and biodegradability of the samples by applying Biochemical Methane Potential test (BMP test) to the initial raw samples, as well as to the samples after treatment with Fenton reaction and oxidative digestion with hydrogen hydroxide (H_2O_2). In both cases, methane production was in low levels.

Ευχαριστίες	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ABSTRACT	4
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	8
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ	9
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	11
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	12
1.ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ	12
1.1.ΜΟΛΥΝΣΗ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	12
1.1.1. ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ	12
1.1.2. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ Η ΑΦΘΟΝΙΑ ΤΟΥΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	15
1.1.3. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ	16
2. ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ	17
2.1. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΙΚΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ	17
2.2. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ	18
2.2.1. ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ (PRELIMINARY TREATMENT)	18
2.2.2. ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ (PRIMARY TREATMENT)	19
2.2.3. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ (SECONDARY TREATMENT)	19
2.2.3. ΤΡΙΤΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ (TERTIARY TREATMENT)	20
2.2.4. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΚΗΣ ΙΛΥΟΣ	22
2.3.ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ	24
3. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΙΚΗΣ ΙΛΥΟΣ	26
3.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΙΛΥΟΣ	26
3.2. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΙΛΥΟΣ ΣΤΑ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ	27
3.3. ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ ΤΗΣ ΙΛΥΟΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ	29
3.3.1. ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΙ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΠΟΥ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΟΥΝ ΤΑ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ	30
3.3.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΥΞΗΣΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΥΤΩΝ ΣΤΑ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ.....	31
4.ΜΕΘΟΔΟΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΛΥΜΑΤΑ	32
4.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	32
4.1.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΑΡΧΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΑΛΛΟΥΣ ΡΥΠΟΥΣ..	32
4.1.2. ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ – ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΣΕ ΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΙΛΥ	34
4.1.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΦΑΙΡΕΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ	35
4.1.3.1. ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΠΕΨΗ ΜΕ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	35
4.1.3.2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ FENTON	37
4.1.3.3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΕ ΗCl	37
4.1.3.4. ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΧΩΝΕΥΣΗ.....	38

4.1.3.5. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΦΑΙΡΕΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ.....	39
4.1.3.6. ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΠΕΨΗ.....	39
4.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ	40
4.2.1. ΟΠΤΙΚΗ ΔΙΑΛΟΓΗ	40
4.2.2. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΟΝΗΣΗΣ	42
4.2.2.1. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FTIR)	43
4.2.2.2. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ RAMAN	49
4.2.3. ΘΕΡΜΟΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	51
4.2.4. ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	52
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	53
5.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΙΛΥΟΣ	53
5.1.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TS).....	54
5.1.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (VS)	54
5.1.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TSS)	55
5.1.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (VSS)	56
5.1.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (COD)	56
5.2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ FTIR.....	57
5.2.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ (ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΑΣΤΙΛΙΑΣ)	57
5.2.1.1. ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	57
5.2.2. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΤΟΠΙΝ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ	58
5.2.2.. ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΜΕ FTIR/ATR	60
5.2.2.1. ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	60
5.4. ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΜΕ RAMAN	62
5.5. ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΜΕΘΑΝΕ POTENTIAL TEST (BMP test)	63
5.5.1. BMP TEST ΣΤΑ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΙΛΥΟΣ	63
5.5.2. BMP TEST ΣΤΑ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΙΛΥΟΣ.....	65
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	66
6.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΙΛΥΟΣ.....	66
6.2. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ FTIR.....	67
6.2.1. ΦΑΣΜΑΤΑ FTIR ΚΑΘΑΡΩΝ ΟΥΣΙΩΝ	67
6.2.2. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΕ ΜΕ FTIR ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΠΑΣΤΙΛΙΑΣ	70
6.2.3. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΠΡΟ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ FTIR ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΠΑΣΤΙΛΙΑΣ	77
6.2.3.1. ΜΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ FENTON.....	77
6.2.3.2. ΜΕ ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΧΩΝΕΥΣΗ ΜΕ ΚΟΗ	79
6.2.4. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΤΟΠΙΝ ΠΡΟ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ ΜΕ FTIR 82	
6.2.4.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ FENTON ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΜΕ ΟΞΙΝΟ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΝΑΤΡΙΟ	82
6.2.4.2. ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΧΩΝΕΥΣΗ ΜΕ ΚΟΗ ΚΑΙ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ ΜΕ ΒΟΡΙΚΟ ΟΞΥ	84
6.3. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ FTIR/ATR.....	88
6.4. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ RAMAN	88
6.5. ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΜΕΘΑΝΕ POTENTIAL TEST (BMP test)	90
6.5.1. BMP TEST ΣΤΑ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΙΛΥΟΣ	90
6.5.2. BMP TEST ΣΤΑ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΙΛΥΟΣ.....	92
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	93

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	96
<i>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</i>	<i>97</i>

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 Διάφορα χαρακτηριστικά των συνηθέστερων πλαστικών που συναντώνται ως μικροπλαστικά [1]	14
Πίνακας 2 Είδη δονήσεων	43
Πίνακας 3 Μικροπλαστικά που εμπεριέχονται στα δείγματα A, B και S	53
Πίνακας 4 Συνθήκες μέτρησης	59
Πίνακας 5 Συνθήκες μέτρησης	62
Πίνακας 6 Ποσότητες προ κατεργασίας Fenton για εισαγωγή σε BMP	65
Πίνακας 7 Ποσότητες προ κατεργασίας ΚΟΗ για εισαγωγή σε BMP	65
Πίνακας 8 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού δειγμάτων	66
Πίνακας 9 Χαρακτηριστικές κορυφές εξεταζόμενων πολυμερών	67
Πίνακας 10 Είδη μικροπλαστικών, που προσδιορίστηκαν σε κάθε δείγμα	76
Πίνακας 11 Ολικά και πτητικά στερεά για το δείγμα της αναερόβιας ιλύος	90

ΕΥΡΕΤΗΤΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 Α. Συλλογή μικροπλαστικών μέσω χωριστής άντλησης και διήθησης, με μια συσκευή διήθησης που αποτελείται από μια στοίβα κόσκινων. Β. Συλλογή μικροπλαστικών με διάταξη επιφανειακού φιλτραρίσματος[22]	33
Εικόνα 2 Μικροϊνες: α) βαμβάκι 100%, β) πολυεστέρας 100%. [23]	42
Εικόνα 3 Σχηματική απεικόνιση του συμβολόμετρου Michelson (α), συμβολόγραμμα (β) [30]	44
Εικόνα 4 Διάταξη φασματομέτρου υπερύθρου FTIR.....	44
Εικόνα 5 Τεχνική διαπερατότητας με παρασκευή παστίλιας.....	45
Εικόνα 6 Τεχνική διάχυτης ανάκλασης (αδρές επιφάνειες)	46
Εικόνα 7 Τεχνική κατοπτρικής ανάκλασης (λείες επιφάνειες, απορρόφηση από ένα μικρό στρώμα <10μm)	46
Εικόνα 8	47
Εικόνα 9 Τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance-ATR) ...	47
Εικόνα 10 Φασματομέτρο υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	60
Εικόνα 11 Μήτρα και παστίλια (α), πρέσα (β), δειγματοφορέας παστίλιας (γ).....	60
Εικόνα 12 Εξάρτημα ATR PRO410-S	62
Εικόνα 13 Εξάρτημα ATR PRO410-S ενός του θαλάμου	62
Εικόνα 14 Φασματομέτρο Raman.....	63
Εικόνα 15 Automatic Methane Potential Test System (AMPT S II)[34]	64
Εικόνα 16 Φάσμα καθαρού PA [36]	68
Εικόνα 17 Φάσμα καθαρού PET [37]	68
Εικόνα 18 Φάσμα καθαρού PS [38]	68
Εικόνα 19 Φάσμα καθαρού PVC [39].....	69
Εικόνα 20 Φάσμα καθαρού PP[40]	69
Εικόνα 21 Φάσμα καθαρού PE [41]	69
Εικόνα 22 Φάσμα FTIR του ακατέργαστου δείγματος Α	70
Εικόνα 23 Φάσμα FTIR του ακατέργαστου δείγματος Β.....	72
Εικόνα 24 Φάσμα FTIR του ακατέργαστου δείγματος S.....	74
Εικόνα 25 Σύγκριση των φασμάτων FTIR των τριών δειγμάτων κατόπιν προ κατεργασίας Fenton (Α-πράσινο, Β-μπλε, S-κόκκινο διάγραμμα)	77
Εικόνα 26 Φάσμα FTIR του καθαρού FeSO ₄ [41]	78
Εικόνα 27 Φάσμα FTIR του H ₂ SO ₄ [43]	79
Εικόνα 28 Σύγκριση των φασμάτων FTIR των δύο δειγμάτων κατόπιν αλκαλικής προ κατεργασίας με ΚΟΗ (Β-πράσινο, S-μπλε διάγραμμα)	80
Εικόνα 29 Φάσμα καθαρού ΚΟΗ [44]	80
Εικόνα 30 Φάσμα FTIR του δείγματος Β κατόπιν αλκαλικής προ κατεργασίας με ΚΟΗ και με επάλειψη του δείγματος στην παστίλια ΚΒr	81
Εικόνα 31 Φάσμα FTIR του δείγματος S κατόπιν αλκαλικής προ κατεργασίας με ΚΟΗ και με επάλειψη του δείγματος στην παστίλια ΚΒr	81
Εικόνα 32 Φάσμα FTIR του δείγματος Α κατόπιν προ κατεργασίας Fenton και εξουδετέρωσης με NaHCO ₃	82
Εικόνα 33 Φάσμα FTIR του δείγματος Β κατόπιν προ κατεργασίας Fenton και εξουδετέρωσης με NaHCO ₃	83
Εικόνα 34 Φάσμα FTIR του δείγματος S κατόπιν προ κατεργασίας Fenton και εξουδετέρωσης με NaHCO ₃	83

Εικόνα 35 Φάσμα καθαρού NaHCO_3 [45]	84
Εικόνα 36 Φάσμα FTIR του δείγματος Α κατόπιν αλκαλικής προ κατεργασίας με KOH και εξουδετέρωσης με H_3BO_3	85
Εικόνα 37 Φάσμα FTIR του δείγματος Β κατόπιν αλκαλικής προ κατεργασίας με KOH και εξουδετέρωσης με H_3BO_3	85
Εικόνα 38 Φάσμα FTIR του δείγματος S κατόπιν αλκαλικής προ κατεργασίας με KOH και εξουδετέρωσης με H_3BO_3	86
Εικόνα 39 Φάσμα καθαρού H_3BO_3 [46]	87
Εικόνα 40 Φάσμα FTIR/ATR του δείγματος S κατόπιν αλκαλικής προ κατεργασίας με KOH	88
Εικόνα 41 Φάσμα Raman	89
Εικόνα 42 Φάσματα Raman καθαρών πλαστικών πολυμερών. (α) PE, πολυαιθυλένιο (b)PP, πολυπροπυλένιο (c) PS, πολυστυρένιο (d) PET, τereφθαλικό πολυαιθυλένιο (e) PA, πολυαμίδιο (f) PVC, πολυβινυλοχλωρίδιο [47]	90

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1 Κατηγοριοποίηση πλαστικών με βάση το μέγεθος, όπως προτείνεται από διάφορους συγγραφείς [1]	12
Σχήμα 2 Παγκόσμια απελευθέρωση MPs στους παγκόσμιους ωκεανούς και σύγκριση αυτών με τα πλαστικά που προέρχονται από την κακή διαχείριση αποβλήτων (2017) [1].....	13
Σχήμα 3 Σχηματική αναπαράσταση πορείας βιομηχανικού αποβλήτου κλωστοϋφαντουργίας κατά την επεξεργασία[8].....	18
Σχήμα 4 Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας απορρόφησης [8]	21
Σχήμα 5 Στάδια της αναερόβιας χώνευσης [12]	23
Σχήμα 6 Στάδια επεξεργασίας των κλωστοϋφαντουργικών λυμάτων[13].....	23
Σχήμα 7 Πορεία μικροπλαστικών από την υφαντουργική παραγωγή μέχρι τον άνθρωπο[11]	26
Σχήμα 8 Πειραματικό πρωτόκολλο ποσοτικοποίησης μικροπλαστικών	32
Σχήμα 9 Μηχανισμός αντίδρασης υπεροξειδίου του υδρογόνου με οργανικές ουσίες [24]	36
Σχήμα 10 Μηχανισμός αντίδρασης HCl με οργανικές ουσίες [24]	38
Σχήμα 11 Μηχανισμός αποικοδόμησης πολυμερών από αλκαλικές ουσίες όπως το NaOH και το KOH [24]	39
Σχήμα 12 Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας που πραγματοποιείται σε ένα BMP test [35]	64

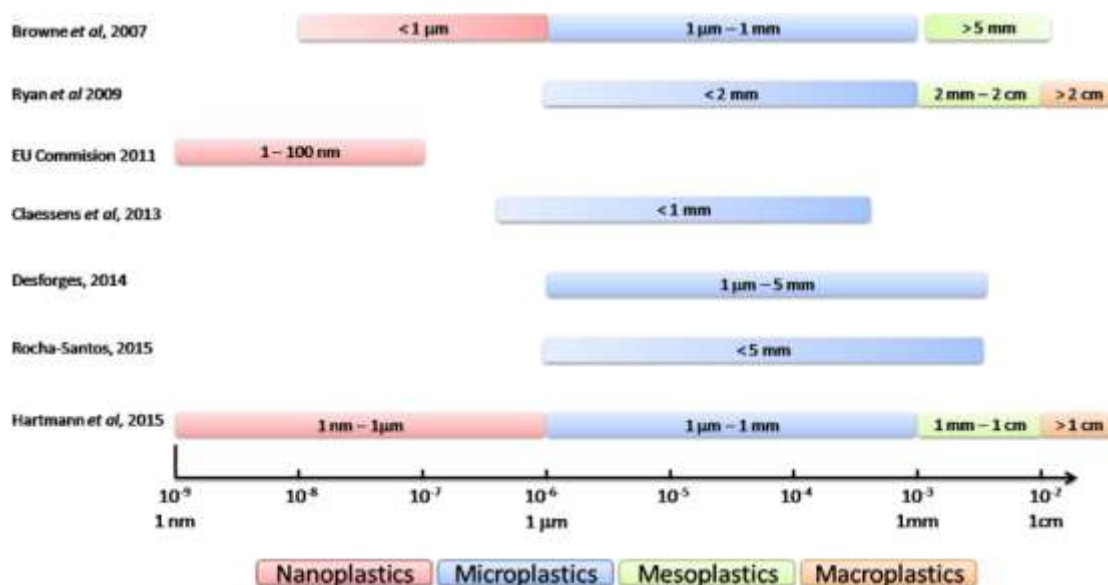
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ

1.1. ΜΟΛΥΝΣΗ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

1.1.1. ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

Εδώ και αρκετές δεκαετίες, η ρύπανση από πλαστικά σε υδάτινα περιβάλλοντα έχει ερευνηθεί και καλυφθεί εκτενώς. Τα μικροπλαστικά (MPs), τα οποία είναι πλαστικά σωματίδια, έχουν επίσης προσελκύσει μεγάλη προσοχή τα τελευταία χρόνια. Ο όρος "μικροπλαστικό" (MP) χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 2004, προκειμένου να αναδειχθεί το αυξανόμενο ζήτημα της πλαστικής ρύπανσης στους ωκεανούς. Έκτοτε, οι επιστήμονες, οι αρχές, το ευρύ κοινό και τα μέσα μαζικής ενημέρωσης έχουν ευαισθητοποιηθεί περισσότερο για την ύπαρξή τους στο περιβάλλον. Τα MPs είναι πλαστικά που ταξινομούνται ως πρωτογενή και δευτερογενή MPs και έχουν μέγεθος μικρότερο από 5mm. Ωστόσο, στην βιβλιογραφία συναντώνται ορισμένες αποκλίσεις σχετικά με το εύρος των μεγεθών των MPs, καθώς και μια εξέλιξη της ορολογίας ανάλογα με τις επιπτώσεις τους. Τα πρωτογενή MP είναι αυτά που έχουν ήδη παραχθεί σε μικροκλίμακα.[1] Παραδείγματα αυτών είναι τα μικροσφαιρίδια (μικρότερα από 500μm) που βρίσκονται σε διάφορα καλλυντικά προϊόντα και σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας και πλαστικά σφαιρίδια (που μερικές φορές ονομάζονται nurdles) που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανική παραγωγή και τα MPs που χρησιμοποιούνται στην τρισδιάστατη εκτύπωση και ως φαρμακευτικοί φορείς.[2] Τα δευτερογενή MP προκύπτουν από τη μηχανική ή φωτο-οξειδωτική διάσπαση μεγαλύτερων πλαστικών συστατικών κατά την έκθεση τους στις καιρικές συνθήκες ή σε συνθήκες όπως η δράση των κυμάτων, η τριβή από τον άνεμο και η υπεριώδης ακτινοβολία από την ηλιοφάνεια.[1][2]

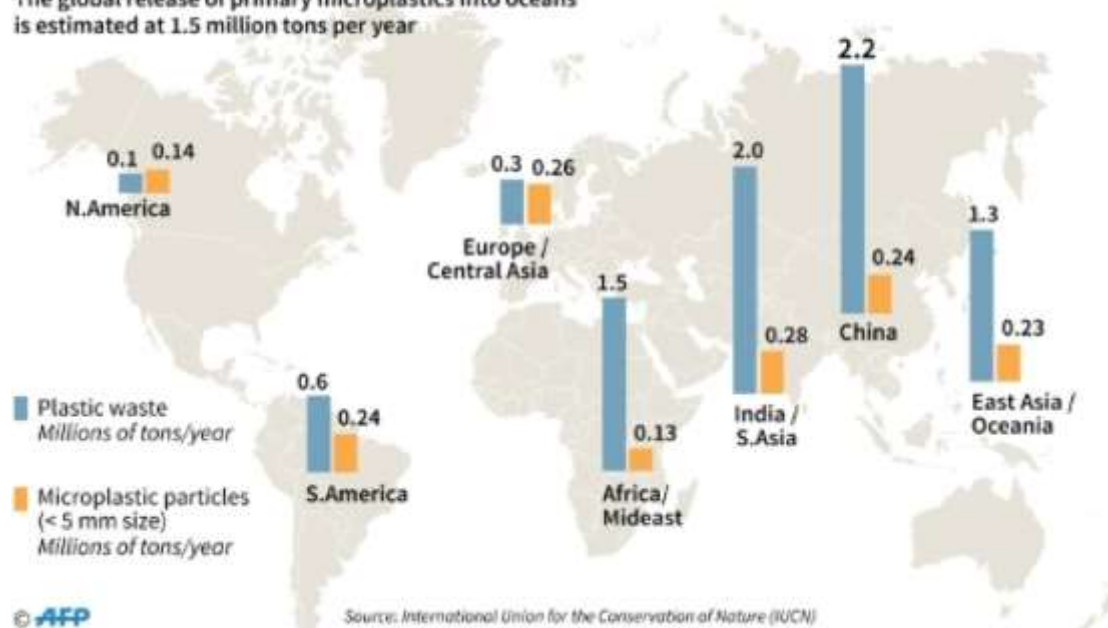


Σχήμα 1 Κατηγοριοποίηση πλαστικών με βάση το μέγεθος, όπως προτείνεται από διάφορους συγγραφείς [1]

Μια κατά προσέγγιση εκτίμηση της ποσότητας των πρωτογενών MPs που απορρίπτονται στο νερό κάθε χρόνο είναι 1,5 εκατομμύριο τόνοι, γεγονός που παρέχει κάποια προοπτική για την έκταση αυτής της μόλυνσης. Τα πλαστικά απόβλητα κακής διαχείρισης που εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον, τα οποία θα μπορούσαν να σχηματίσουν δευτερογενή MPs, είναι υψηλότερα σε όλες σχεδόν τις χώρες με εξαίρεση την ΕΕΥ.

Plastic pollution released into the world's oceans

The global release of primary microplastics into oceans is estimated at 1.5 million tons per year



Σχήμα 2 Παγκόσμια απελευθέρωση MPs στους παγκόσμιους ωκεανούς και σύγκριση αυτών με τα πλαστικά που προέρχονται από την κακή διαχείριση αποβλήτων (2017) [1]

Εκτός από τη χημική τους σύνθεση -πολυαιθυλένιο (PE), PE χαμηλής πυκνότητας (LDPE), τereφθαλικό PE (PET), πολυακρυλικά (PA) κ.ο.κ.- τα πολυμερή μπορούν επίσης να ομαδοποιηθούν με βάση τη μορφή τους, η οποία συνήθως έχει τη μορφή ινών, θραυσμάτων και σφαιρικών σφαιριδίων. Τα MPs είναι μια πολυποίκιλη κατηγορία υλικών που περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα τύπων πολυμερών, μεγεθών σωματιδίων (που κυμαίνονται πάνω από 6 τάξεις μεγέθους), μορφών (από σφαίρες έως ίνες) και χημικών συνθέσεων (χιλιάδες διαφορετικοί τύποι), τα οποία είναι πιθανό να βρίσκονται στο νερό. Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά που λαμβάνονται υπόψη, τα MPs μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε διάφορες ομάδες, περιγράφοντας μια διαφορετική κατηγορία υλικών που είναι πιθανό να βρεθούν στο νερό. [1]

Πίνακας 1 Διάφορα χαρακτηριστικά των συνηθέστερων πλαστικών που συναντώνται ως μικροπλαστικά [1]

Όνομα	Αρκτικόλεξο	Προϊόντα	Πυκνότητα (g/mL)	Διάρκεια ζωής (χρόνια)
τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο	PET	μπουκάλια νερού	1,37–1,45	20
πολυεστέρας	PES	Ρούχα από πολυεστέρα	1,39	>20
πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας	LDPE	πλαστικές σακούλες, μπουκάλια συμπίεσης	0,917–0,930	
πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας	HDPE	μπουκάλια απορρυπαντικού	0,93–0,97	>28
πολυβινυλοχλωρίδιο	PVC	σωλήνες, ηλεκτρικά καλώδια, ρούχα	1,20–1,45	140
πολυπροπυλένιο	PP	ρούχα, πώματα	0,89–0,94	>100
πολυαμίδιο	PA	ύφασμα (νάιλον), οδοντόβουρτσα	1,13–1,35/1,41	>20
πολυστυρένιο	PS	έτοιμο προς κατανάλωση φαγητό	1,04–1,11	50
Ακρυλονιτριλίου βουταδιενίου στυρολίου	ABS	συστήματα σωλήνων, μουσικά όργανα	1,04–1,06	
πολυτετραφθοροαιθυλένιο	PTFE	απλά ρουλεμάν, γρανάζια, πλάκες ολίσθησης, τσιμούχες, παρεμβύσματα, δακτύλιοι	2,10–2,30	>140

1.1.2. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ Η ΑΦΘΟΝΙΑ ΤΟΥΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Τα MPs απαντώνται συνήθως σε διάφορα φυσικά περιβάλλοντα, όπως τα γλυκά νερά, τα θαλάσσια, τα ιζηματογενή και τα χερσαία. Διάφορες διεργασίες, όπως το πλύσιμο προϊόντων προσωπικής φροντίδας σε συστήματα λυμάτων από τα σπίτια, ακούσιες διαρροές κατά την παραγωγή ή τη μεταφορά ή τριβή κατά το πλύσιμο (π.χ. πλύσιμο ρούχων από συνθετικά υφάσματα), απελευθερώνουν τα πρωτογενή σωματίδια πλαστικών στο περιβάλλον. [2]

Επιπλέον τα λύματα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων (WWTP- ΕΕΛ) αποτελούν σημαντική πηγή μικροπλαστικών (MPs). Τα ακατέργαστα λύματα μεταφέρονται στους σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων φέροντας μαζί τους μικροσφαιρίδια που χρησιμοποιούνται σε απολεπιστικά προσώπου, οδοντόκρεμες και άλλα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, καθώς και σε συνθετικές υφαντικές ίνες που προκύπτουν από το πλύσιμο των ρούχων. Λόγω του μικρού μεγέθους τους, αυτά τα μικροσφαιρίδια μπορεί να διαφύγουν από τις ΕΕΛ και να καταλήξουν στο υδάτινο περιβάλλον. Μια ΕΕΛ (ισοδύναμο πληθυσμού 650.000 κατοίκων) εκτιμάται ότι απελευθερώνει 65 εκατομμύρια MPs στο νερό υποδοχής την ημέρα. Τα λύματα των ΕΕΛ αντιπροσωπεύουν περισσότερο από το 80% των 209,7 τρισεκατομμυρίων μικροσφαιριδίων (306,9 τόνοι) που απελευθερώνονται ετησίως στο υδάτινο περιβάλλον της ηπειρωτικής Κίνας. Το ποσοστό απομάκρυνσης των MPs από τα δημοτικά λύματα μπορεί να φτάσει το 98,41%, αποδεικνύοντας την αποτελεσματικότητα των WWTPs από αυτή την άποψη. Με άλλα λόγια, η πλειονότητα των MPs που παρατηρούνται στα ακατέργαστα λύματα κατακρατούνται στην ιλύ των λυμάτων. Σύμφωνα με μελέτες, υπάρχουν σημαντικές ποσότητες MPs σε δείγματα ιλύος ΕΕΛ. Πιο συσκευριμένα, ανακαλύφθηκε ότι $4.20\text{--}15.4 \times 10^3 \text{ particles kg}^{-1}$ ξηρής ιλύος είναι το εύρος της συγκέντρωσης MP που εξάγεται από την ιλύ. Επίσης, το 2015 εντοπίστηκαν $1.00\text{--}24.0 \times 10^3 \text{ MP particles } (\geq 10 \mu\text{m})$ ανά kg ξηρής ιλύος στην ιλύ από γερμανικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Οι παρατηρήσεις αυτές, ωστόσο, βασίζονται συχνά σε μικρά δείγματα ιλύος από ορισμένες ΕΕΛ, και εξακολουθεί να λείπει η συστηματική έρευνα σχετικά με τις ιδιότητες των MP στην αφυδατωμένη λυματολάσπη, συμπεριλαμβανομένης της χωροχρονικής κατανομής τους και των πιθανών μεταβλητών που συμβάλλουν, ιδίως στην Κίνα.

Υπολογίστηκε ότι η Κίνα παρήγαγε συνολικά 40 εκατομμύρια τόνους ιλύος το 2015 (περιεκτικότητα σε υγρασία 80%). Με ετήσια αύξηση σχεδόν 13%, η συνολική ποσότητα της παραγόμενης ιλύος επεκτάθηκε επίσης σταδιακά μαζί με την ημερήσια δυναμικότητα επεξεργασίας λυμάτων και τον αριθμό των ΕΕΛ. Αναμένεται ότι το 2020 θα ξεπεράσει τα 60 εκατομμύρια τόνους. Το Υπουργείο Στέγασης και Αστικής-Αγροτικής Ανάπτυξης της Κίνας προωθεί την ανάπτυξη της εφαρμογής στο έδαφος, μια από τις πιο δημοφιλείς τεχνικές διάθεσης της ιλύος. Παρ' όλα αυτά, μια σημαντική πηγή MPs στα εδάφη είναι πιθανότατα η εκτεταμένη εφαρμογή της λυματολάσπης από ΕΕΛ σε γεωργικές εκτάσεις, με ασαφείς επιπτώσεις στην επισιτιστική ασφάλεια και τη βιωσιμότητα. Επιπλέον, μελέτες έχουν αποκαλύψει ότι ένα σημαντικό κλάσμα της λυματολάσπης απορρίπτεται ακατάλληλα στην Κίνα, γεγονός που προκαλεί την είσοδο υψηλών συγκεντρώσεων MPs στο έδαφος και στο περιβάλλον των γλυκών υδάτων. Κατά συνέπεια, είναι ζωτικής σημασίας να εξεταστούν τα MPs στην ιλύ από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, προκειμένου να κατανοηθούν σε βάθος οι πιθανοί κίνδυνοι που μπορεί να παρέχουν τα MPs με βάση την ιλύ για την υγεία των ανθρώπων και των ζώων, καθώς και για το έδαφος και άλλη φυσική ρύπανση.[3]

1.1.3. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

Επί του παρόντος, είναι γνωστό ότι τα MPs υπάρχουν σχεδόν σε κάθε τύπο υδάτινου περιβάλλοντος στη Γη, συμπεριλαμβανομένων των ποταμών, των λιμνών, της υδάτινης στήλης, των ανοικτών υδάτων και των βαθιών ωκεανών. Σύμφωνα με τις πιο αρνητικές προβλέψεις σχετικά με τα MPs, μέχρι το 2050, ο πληθυσμός τους θα ξεπεράσει αυτόν των ψαριών.[3] Όπως προαναφέρθηκε υπάρχουν αναφορές για εναπόθεση πλαστικών απορριμμάτων παγκοσμίως σε διάφορες φυσικές θέσεις. Οι περιοχές αυτές είναι ευάλωτες σε συνεχή αποσύνθεση, κυρίως λόγω της έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία και της μηχανικής τριβής. Δυστυχώς, η διαδικασία κατακερματισμού δεν αποσυνθέτει πλήρως τα πλαστικά απόβλητα, αλλά τα μετατρέπει σε μια σειρά από μικροπλαστικά σωματίδια ή MPs, τα οποία ορίζονται ως σωματίδια μεγέθους μικρότερα των 5 mm. Μόλις τα MPs διεισδύσουν σε υδάτινα συστήματα (επιφανειακά ύδατα, στήλη νερού και βενθικά ιζήματα), μπορούν να εξαπλωθούν πολύ μακριά λόγω των διαφορετικών σχημάτων και της πυκνότητας των πολυμερών τους.[2] Πιο συγκεκριμένα, πολλά πλαστικά έχουν μικρότερη πυκνότητα από το νερό και επιπλέουν στο μικροστρώμα της επιφάνειας της θάλασσας, όπου οι υδρόφοβες ενώσεις μπορούν να συγκεντρωθούν έως και 500 φορές περισσότερο από την υποκείμενη στήλη νερού. Τα πλωτά πλαστικά μπορούν να μεταφερθούν διαμέσου των ωκεανών σε απομακρυσμένες τοποθεσίες, γεγονός που συνεπάγεται ότι μπορούν να αποτελέσουν μηχανισμό μεταφοράς υδρόφοβων χημικών ρύπων σε απομακρυσμένες και παρθένες τοποθεσίες. Στη συνέχεια μπορεί να ακολουθήσει απόθεση τόσο των πλαστικών όσο και του φορτίου ρύπων που έχουν απορροφηθεί στη γραμμή της παλίρροιας και κατόπιν ενσωμάτωση στα παράκτια ιζήματα. Η ρύπανση των πλαστικών επιφανειών στη στήλη του νερού, ωστόσο, μπορεί να οδηγήσει σε επακόλουθη βύθιση των πλωτών πλαστικών. Η καθίζηση αυτών των πλαστικών και των προσροφημένων ρύπων μπορεί κατά συνέπεια να οδηγήσει σε δέσμευση αυτών των ρύπων στα παράκτια ιζήματα, με ελάχιστη μικροβιακή αποικοδόμηση λόγω της ισχυρής σύνδεσης με το πλαστικό. Δεδομένου του γρήγορου ρυθμού με τον οποίο συσσωρεύονται τα πλαστικά απορρίμματα στο περιβάλλον, θα μπορούσαν επομένως να καταστούν σημαντικά στη μεταφορά ρύπων σε παγκόσμια κλίμακα. Συνεπώς, είναι σημαντικό να εξακριβωθεί πόσο εύκολα μπορεί στη συνέχεια να απορροφηθεί το φορτίο του προσροφημένου ρύπου από τα πλαστικά στα ιζήματα και το θαλασσινό νερό, ιδίως όταν τα ιζήματα και τα πλαστικά προσλαμβάνονται από οργανισμούς που ζουν στα ιζήματα, καθώς αυτά εκλαμβάνονται λανθασμένα ως τροφή από πολυάριθμα ζώα, συμπεριλαμβανομένων των πτηνών, των ψαριών, των χελωνών, των θαλάσσιων θηλαστικών και των θαλάσσιων ασπόνδυλων. Επομένως, η πιθανότητα μεταφοράς ρύπων από τα πλαστικά σε διάφορους οργανισμούς χρήζει περαιτέρω διερεύνησης. Ειδικότερα, υπάρχει ανάγκη να εξεταστεί ένα εύρος ρυπαντών, τύπων πλαστικών και οι επιπτώσεις της περιβαλλοντικής έκθεσης στα χαρακτηριστικά απορρόφησης.

Είναι γνωστό ότι η διάβρωση των πολυμερών αυξάνει την επιφάνειά τους μέσω της ρωγμάτωσης και του κατακερματισμού, ενώ η φωτοοξειδωση λειτουργικοποιεί την επιφάνεια. Η γήρανση των πλαστικών μπορεί να μειώσει τον ρυθμό απελευθέρωσης των προσροφημένων ρύπων, ένα γνωστό φαινόμενο για τα ιζήματα και τη φυσική οργανική ύλη του εδάφους. Τα χαρακτηριστικά απορρόφησης μπορεί επίσης να μεταβληθούν από τη βιολογική ρύπανση των επιφανειών. Τέλος, η απορρόφηση των ρύπων στα πλαστικά μπορεί να διατηρήσει τους ρύπους στο περιβάλλον αναστέλλοντας τη μικροβιακή αποικοδόμηση.[4] Η ικανότητα των ζώων να απορροφούν MP έχει αποδειχθεί τόσο σε εργαστηριακές όσο και σε φυσικές συνθήκες. [1] Πιο συγκεκριμένα τα MPs καταναλώνονται από τους βιοτόπους και

συσσωρεύονται στο εσωτερικό των οργανισμών, προκαλώντας φυσικές βλάβες, όπως αποφράξεις και εσωτερικές εκδορές. Εν τω μεταξύ, τα ΜΡ που εισέρχονται κατά την κατάποση παράγουν επιβλαβείς ουσίες, συμπεριλαμβανομένων των πλαστικών πρόσθετων και μονομερών, οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο και να επηρεάσουν το ενδοκρινικό σύστημα. Επιπλέον, τα ΜΡs έχουν την ικανότητα να συγκεντρώνουν και να προσροφούν υδρόφοβους οργανικούς ρύπους, όπως μόλυβδο, ψευδάργυρο, κάδμιο και νικέλιο, βαρέα μέταλλα και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα και πολυχλωριωμένα. Μετά την κατάποση ή την εισπνοή του ΜΡ, οι συσσωρευμένοι χημικοί ρύποι μπορεί να διαρρεύσουν στους ανθρώπινους πνεύμονες ή στους γαστρεντερικούς σωλήνες των υδρόβιων οργανισμών, αποτελώντας απειλή τόσο για τα οικοσυστήματα όσο και για την ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, τα ΜΡ έχουν τη δυνατότητα να προκαλέσουν χρόνια τοξικότητα επιταχύνοντας τη βιοσυσσώρευση των απορριπτόμενων ρύπων.[3]

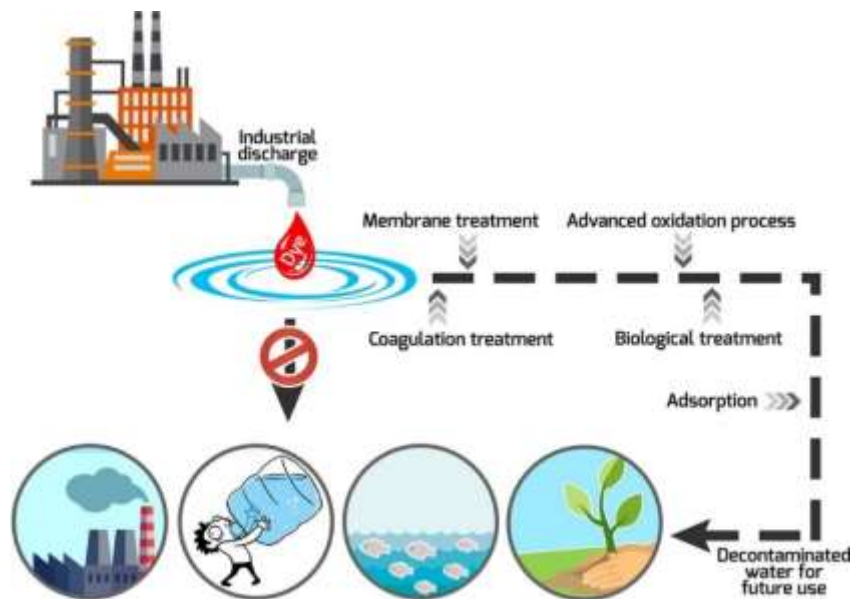
2. ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ

2.1. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΙΚΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

Σε παγκόσμιο επίπεδο, η παραγωγή συνθετικών ινών έφτασε πάνω από 5,4 εκατομμύρια τόνους το 2016. Οι εργασίες πλύσης υφασμάτων μπορούν να εισάγουν αυτές τις ίνες στο υδάτινο περιβάλλον. Σύμφωνα με δημοσιευμένες έρευνες, η πλειονότητα των πολυεστερικών μικροπλαστικών που βρίσκονται στο νερό, στα ιζήματα και σε διάφορα πλάσματα είναι συνθετικές ίνες. Για παράδειγμα, πάνω από το 90% των μικροπλαστικών που βρίσκονται σε αφθονία σε παράκτιες περιοχές παγκοσμίως είναι κατασκευασμένα από συνθετικές ίνες. Μία από τις κύριες πηγές συνθετικών ινών στο υδάτινο περιβάλλον είναι τα λύματα που παράγονται από τα οικιακά και εμπορικά πλυντήρια υφασμάτων. Ωστόσο, ο ρόλος που διαδραματίζουν οι βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας στη μόλυνση των μικροπλαστικών δεν έχει εξεταστεί διεξοδικά στο πλαίσιο έρευνας πεδίου μέχρι σήμερα.[5]

Η μονάδα υγρής επεξεργασίας των κλωστοϋφαντουργικών βιομηχανιών περιλαμβάνει διαδικασίες όπως η προ επεξεργασία, ο χρωματισμός (βαφή ή/και εκτύπωση), το πλύσιμο και το φινίρισμα.[6] Παλαιότερα, τα υγρά απόβλητα της κλωστοϋφαντουργίας θεωρούνταν σημαντική πηγή ρύπανσης λόγω της παρουσίας πολλών επιβλαβών χημικών ουσιών, όπως διαφορετικούς τύπους χρωστικών ουσιών, οργανικά οξέα και άλατα, ανόργανα οξέα, λευκαντικά, ιχνοστοιχεία μετάλλων σε μεταβλητή συγκέντρωση. Αυτά τα ανεπεξέργαστα βιομηχανικά λύματα όχι μόνο υποβαθμίζουν την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων, των υπόγειων υδάτων, του εδάφους και της βλάστησης, αλλά προκαλούν επίσης πολλές ασθένειες όπως αιμορραγία, έλκος του δέρματος, ναυτία, σοβαρό ερεθισμό του δέρματος και δερματίτιδα.[7] Η απελευθέρωση συνθετικών μικροπλαστικών ινών στα συστήματα υγρών αποβλήτων δεν ρυθμίζεται επί του παρόντος επαρκώς, σε αντίθεση με τους προαναφερθέντες ρύπους που συνήθως παρακολουθούνται και υποβάλλονται σε επεξεργασία στο σύστημα εκροής υγρών αποβλήτων κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων. Επιπλέον, το πλύσιμο, η συσκευασία και η μεταφορά των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων προκαλούν περαιτέρω απελευθέρωση μικροπλαστικών στο περιβάλλον.[5]

2.2. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΛΩΣΤΟΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ



Σχήμα 3 Σχηματική αναπαράσταση πορείας βιομηχανικού αποβλήτου κλωστοϋφαντουργίας κατά την επεξεργασία[8]

Όλα τα λύματα που συλλέγονται από τις επιχειρήσεις που χρησιμοποιούν νερό αναμειγνύονται και υποβάλλονται σε επεξεργασία σε μια σειρά εγκαταστάσεων επεξεργασίας νερού που αποτελούν την επεξεργασία λυμάτων. Στις βιομηχανίες διεργασιών, τα λύματα πρέπει να καθαριστούν πριν από την απελευθέρωσή τους.[9] Οι διαδικασίες που χρησιμοποιούνται συνήθως στην επεξεργασία λυμάτων περιλαμβάνουν το διαχωρισμό φάσεων (όπως η καθίζηση) και τις βιολογικές και χημικές διεργασίες (όπως η οξείδωση. Το κύριο υποπροϊόν από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είναι η ιλύς που συνήθως επεξεργάζεται στην ίδια ή σε άλλη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. [10]

2.2.1. ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ (PRELIMINARY TREATMENT)

Αποτελεί το πρώτο στάδιο της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων και περιλαμβάνει την εξάλειψη των επιπλεόντων και καθιζάνοντων ρύπων, όπως τα οργανικά απόβλητα, τα αιωρούμενα σωματίδια, η περίσσεια λαδιού και λίπους και η άμμος (τόσο φυσική όσο και χημική). Η συγκεκριμένη επεξεργασία αποτελείται από την διαλογή, την εξουδετέρωση και την εξισορρόπηση, καθώς και από την πήξη, διεργασίες που περιγράφονται παρακάτω.

- Διαλογή (Screening)

Η διαδικασία διαλογής απαλλάσσει από τα αιωρούμενα αντικείμενα, όπως κουρέλια, θραύσματα υφάσματος, ίνες, νήματα και χνούδια. Οι αιωρούμενες ίνες πρέπει να απομακρύνονται πριν από τη δευτεροβάθμια επεξεργασία, προκειμένου να αποφευχθεί η καταστροφή της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας και η δημιουργία σφαιριδίων άνθρακα ή φραγμένων φίλτρων στάγδην.

- Εξισορρόπηση και εξουδετέρωση (Equalization and neutralization)

Για να εξασφαλιστεί σταθερή ροή νερού, τα υφαντουργικά απόβλητα πρέπει να υποβάλλονται σε προεπεξεργασία. Το H_2SO_4 ή το HCl χρησιμοποιείται στη διαδικασία εξουδετέρωσης για την απομάκρυνση της αλκαλικότητας των λυμάτων πριν προχωρήσει στο επόμενο στάδιο της επεξεργασίας.

- Πήξη (Coagulation)

Για να βοηθηθούν τα φορτισμένα σωματίδια να σχηματίσουν ενώσεις που μπορούν να πήξουν στο νερό, προστίθενται στο νερό χημικές ουσίες. Τα πηκτικά είναι είτε οργανικά είτε ανόργανα κατιονικά πηκτικά, καθώς τα κolloειδή φέρουν συνήθως αρνητικά φορτία.[9]

2.2.2. ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ (PRIMARY TREATMENT)

Μετά την απομάκρυνση των χονδροκόκκων υλικών και των επιπλέον λαδιών και λιπών, τα αιωρούμενα στερεά απομακρύνονται με πρωτοβάθμια επεξεργασία. Για να είναι έτοιμα για βιολογική επεξεργασία, τα λύματα υποβάλλονται πρώτα σε επεξεργασία. Οι απαιτήσεις για την αρχική επεξεργασία εξαρτώνται από το αν τα λύματα θα υποβληθούν σε επεξεργασία για δευτεροβάθμια επεξεργασία ή θα απελευθερωθούν σε ποταμό με ποιότητα εκροής. Η πρωτοβάθμια επεξεργασία αποτελείται από τις παρακάτω διεργασίες.

- Καθίζηση (Sedimentation)

Τα λύματα και άλλα απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά μπορούν να επεξεργαστούν με αυτή την τεχνολογία. Η καθιζάνουσα ιλύς απομακρύνεται από τις δεξαμενές καθίζησης με μηχανική απόξεση σε χοάνες και διαδοχική άντληση.

- Κροκίδωση (Flocculation)

Στο πλαίσιο της διαδικασίας κροκίδωσης, οι μεγαλύτερες κροκίδες που σχηματίζονται από τα στερεά απομακρύνονται από το νερό. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται είτε με φυσικό τρόπο είτε με τη βοήθεια χημικών παραγόντων. [9]

2.2.3. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ (SECONDARY TREATMENT)

Με την δευτεροβάθμια επεξεργασία μειώνεται περισσότερο BOD από ό,τι με την καθίζηση. Απομακρύνονται επίσης σημαντικές ποσότητες πετρελαίου και φαινόλης. Η δευτεροβάθμια επεξεργασία σταθεροποιεί τα υγρά απόβλητα αφαιρώντας ή μειώνοντας το χρώμα και τα διαλυμένα και κolloειδή οργανικά συστατικά. Η βιολογική διάσπαση των διαλυτών οργανικών ενώσεων είναι γνωστή ως δευτεροβάθμια επεξεργασία- ξεκινά από επίπεδα εισόδου 50-1000 mg/L BOD και εξελίσσεται σε επίπεδα εκροής που είναι συνήθως

μικρότερα από 15 mg/L. Στην δευτεροβάθμια επεξεργασία συμπεριλαμβάνονται οι παρακάτω διεργασίες.

- Βιολογική επεξεργασία

Τα συστατικά σχεδόν όλων των εμπορικών και βιομηχανικών λυμάτων είναι βιοδιασπώμενα. Υπάρχουν τρεις τύποι βιολογικής επεξεργασίας: ανοξική, αναερόβια και αερόβια. Η βιολογική επεξεργασία είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα. Οι αναερόβιες τεχνικές, όπως η χρήση βιοϋμενίου ή αναερόβιας ιλύος ως ενεργών παραγόντων σε κοινοπραξίες μικροοργανισμών, έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων από κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα. Τα πλεονεκτήματά τους έναντι των αερόβιων διεργασιών περιλαμβάνουν την ικανότητά τους να διαχειρίζονται μεγαλύτερα οργανικά φορτία, την έλλειψη απαιτήσεων αερισμού και τη μικρότερη παραγωγή ιλύος. Η διαδικασία της αναερόβιας επεξεργασίας διασπά τη λυματολάσπη. Χρησιμοποιώντας ενεργό άνθρακα ως υλικό υποστήριξης, ένας αναερόβιος αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης εξάλειψε το 95% του διαλυτού COD, το 95% του BOD και το 65% του χρώματος. Οι επικίνδυνες χημικές ουσίες, το pH, η θερμοκρασία, το φορτίο αποβλήτων και το έλλειμμα οξυγόνου επηρεάζουν την απόδοση αυτής της διεργασίας.

- Τρεχούμενα φίλτρα (Trickling filters)

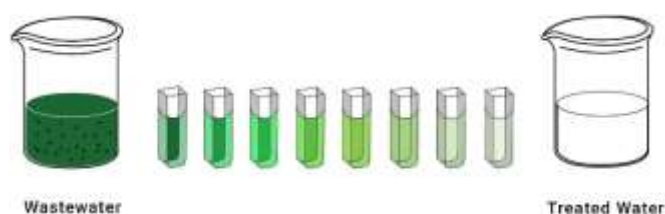
Το μέσο του φίλτρου ψεκάζεται με το αρχικό απόβλητο της επεξεργασίας. Τα κοινά στοιχεία των μέσων περιλαμβάνουν άνθρακα, πέτρες, χαλίκια, πολυβινυλοχλωρίδιο και συνθετικά πολυμερή. Συνήθως λειτουργεί καλύτερα σε αερόβιο περιβάλλον. Η επιφάνεια του μέσου φιλτραρίσματος που είναι επικαλυμμένη με μικροοργανισμούς οξειδώνει την οργανική ύλη στα λύματα, παράγοντας CO₂ και νερό. Τα κύρια μειονεκτήματα, αν και φθηνά, είναι η οσμή, η σοβαρή απόφραξη και η ανάγκη για πρόσθετη επεξεργασία.[9]

2.2.3. ΤΡΙΤΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ (TERTIARY TREATMENT)

Η τριτοβάθμια ή προηγμένη επεξεργασία είναι απαραίτητη για τα υφαντουργικά απόβλητα προκειμένου να εξαλειφθούν συγκεκριμένες ακαθαρσίες ή να είναι τα επεξεργασμένα απόβλητα έτοιμα για επαναχρησιμοποίηση. Ουσιαστικά ανάλογα με τις απαιτήσεις για την εκροή εξόδου και την ποιότητα των λυμάτων εισόδου, κρίνεται αν πρέπει να χρησιμοποιηθεί τριτοβάθμια επεξεργασία.[11] Δύο συνήθεις τριτοβάθμιες διεργασίες περιλαμβάνουν την εξάλειψη των διαλυμένων σωματιδίων με διήθηση με μεμβράνες και την εξάλειψη των αποβλήτων οργανικών χρωστικών συστατικών με προσρόφηση. Τα υγρά απόβλητα υφίστανται επιπλέον επεξεργασία με όζον ή άλλο οξειδωτικό μέσο για την εξάλειψη μιας ποικιλίας ρύπων. Η τρίτη διαδικασία επεξεργασίας χρησιμοποιείται όταν ορισμένα στοιχεία, χημικές ουσίες ή ρύποι παραμένουν μετά τη δεύτερη επεξεργασία και δεν μπορούν να απομακρυνθούν. Έτσι, περίπου το 99% των ρύπων στα λύματα απομακρύνονται χάρη στις μεθόδους τριτοβάθμιας επεξεργασίας.

- Προσρόφηση (Adsorption)

Η προσρόφηση απομακρύνει το χρώμα από τα βιομηχανικά λύματα. Για την επεξεργασία των λυμάτων αποχέτευσης, η τεχνική της προσρόφησης υπερτερεί έναντι όλων των άλλων φυσικών προσεγγίσεων. Τα προσροφητικά όπως ο φεριρίτης, το διοξείδιο του πυριτίου και η αλουμίνα είναι τεχνητά και φυσικά προσροφητικά. Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα αποτελεσματικό προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση σύνθετων υλικών με βάση τον άνθρακα από τα λύματα. Τα πολυμερή προσροφητικά είναι φιλικά προς το περιβάλλον και λειτουργούν ως ιοντοανταλλάκτες που επιτρέπουν στις ενώσεις να προσροφηθούν στο εσωτερικό τους. Ένα προσροφητικό μέσο με βάση τον γραφίτη είναι ικανό να εξαλείψει πλήρως τη χημική ζήτηση οξυγόνου (COD) από τα υγρά απόβλητα της κλωστοϋφαντουργίας. Το προσροφητικό έχει απόδοση αναγέννησης μεγαλύτερη από 95%. [9]



Σχήμα 4 Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας απορρόφησης [8]

- Ανταλλαγή ιόντων (Ion exchange)

Τόσο τα ανόργανα άλατα όσο και συγκεκριμένα οργανικά ανιονικά συστατικά, όπως η φαινόλη, μπορούν να εξαλειφθούν με ανταλλαγή ιόντων. Όλα τα άλατα αποτελούνται από δύο ιόντα: ένα αρνητικό ιόν οξέος και ένα θετικό ιόν βάσης. Η πιο συνηθισμένη εφαρμογή της ανταλλαγής ιόντων είναι η αποσκλήρυνση του νερού, αλλά μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση οποιουδήποτε ιόντος και την αντικατάστασή του με οποιοδήποτε άλλο ιόν. Ένα κρεβάτι ιοντοανταλλαγής, στο οποίο μπορεί να εμφυτεύεται ένα συγκεκριμένο κατιόν ή ανιόν, είναι το κύριο συστατικό. Υπάρχει 95% και 60% τοις εκατό μείωση του χρώματος σε υφαντουργικά απόβλητα που έχουν υποστεί επεξεργασία με χρήση πολυμερών υλικών ιοντοανταλλαγής και βιολογικής επεξεργασίας, αντίστοιχα. [9]

- Ηλεκτροχημική κροκίδωση ή Ηλεκτροκροκίδωση (Electrocoagulation)

Μια εναλλακτική τεχνική για την απομάκρυνση του χρώματος από τα υφασμάτινα απόβλητα είναι η ηλεκτροκροκίδωση, η οποία διασπά σταθερά γαλακτώματα και αιωρήματα χρησιμοποιώντας μεταλλικά άλατα, πολυμερή και πολυηλεκτρολύτες. Στην ηλεκτροκροκίδωση, μεταλλικές πλάκες, σίδηρος ή αλουμίνιο για παράδειγμα, χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια για τη συνεχή παραγωγή υψηλά φορτισμένων πολυμερών ειδών υδροξειδίου του μετάλλου στο νερό. Οι ηλεκτροχημικές προσεγγίσεις αποτελούν πρακτικά μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, κυρίως για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων από λύματα κατασκευαστικών λυμάτων. Τα υφασμάτινα απόβλητα υποβάλλονται σε επεξεργασία με ηλεκτροκροκίδωση σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής. Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να επεξεργαστούν γρήγορα και με ακρίβεια από τα βιομηχανικά

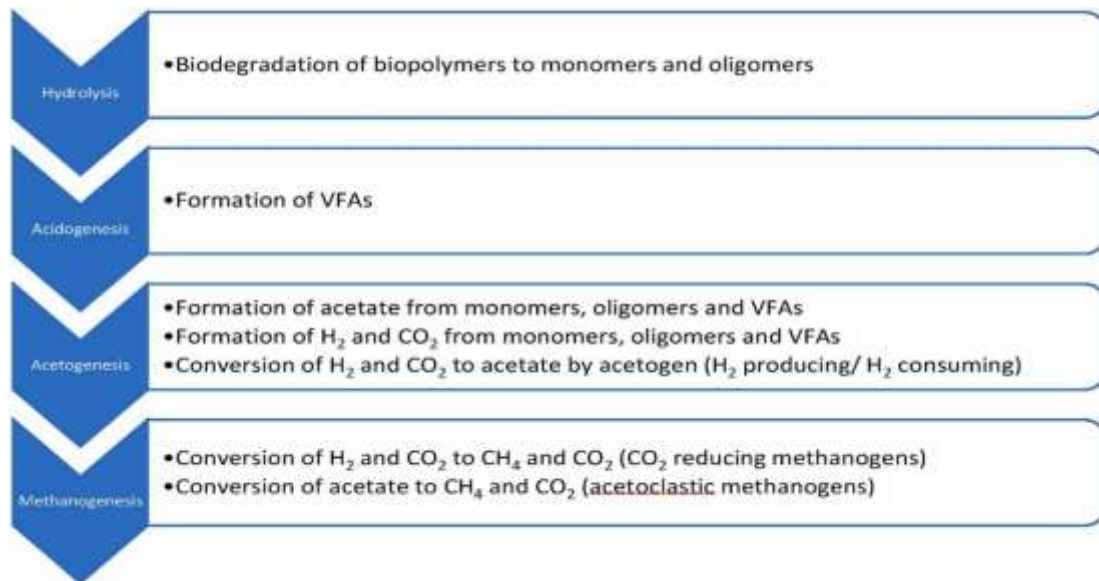
λύματα χρησιμοποιώντας ηλεκτροχημικές τεχνικές. Ο χρωματισμός και το BOD/COD μειώνονται με διαχωρισμό μεμβρανών των υδρολυμένων χρωστικών και των βοηθητικών ουσιών βαφής. Η ποιότητα του τελικού προϊόντος πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την επιλογή μιας διεργασίας μεμβράνης, είτε πρόκειται για αντίστροφη όσμωση, νανοδιήθηση (nanofiltration), υπερδιήθηση (ultrafiltration) ή μικροδιήθηση (microfiltration).[9]

- Προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (Advanced oxidation process - AOPs)

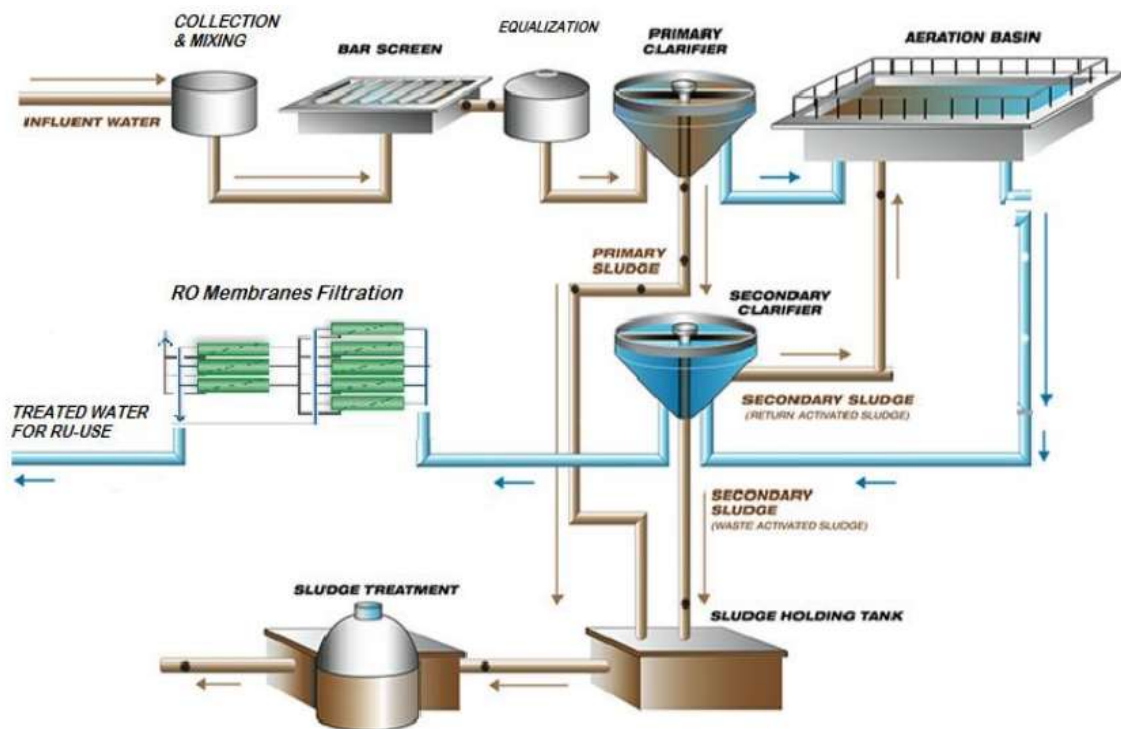
Οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης χρησιμοποιούνται για την καταστροφή οργανικών και ανόργανων ρύπων που βρίσκονται στα λύματα και το νερό. Οι ρίζες λειτουργούν ως ισχυροί οξειδωτές, διασπούν τους ρύπους των λυμάτων και τους μετατρέπουν σε μη τοξικά παραπροϊόντα κατά τη διαδικασία. Οι ρίζες υδροξυλίου στοχεύουν τους οργανικούς ρύπους μέσω συνδυασμού ριζών, προσθήκης ριζών, αφαίρεσης υδρογόνου και μεταφοράς ηλεκτρονίων.[8]

2.2.4. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΚΗΣ ΙΛΥΟΣ

Η ιλύς παράγεται σε όλες τις διεργασίες επεξεργασίας των εγκαταστάσεων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Η επεξεργασία της ιλύος σε ΕΕΛ είναι ουσιαστικά μια διαδικασία τριών σταδίων που ξεκινά με την πάχυνση με επίπλευση με αέρα, κατά την οποία αέρας διοχετεύεται στην ανάμεικτη ιλύ από τη δευτεροβάθμια επεξεργασία λυμάτων με φυσαλίδες από τον πυθμένα μιας δεξαμενής επίπλευσης για να φέρει τα βιοστερεά που αποτελούν την ιλύ στην επιφάνεια. Τα βιοστερεά που επιπλέουν αποβουτυρώνονται και το υγρό μέρος της ιλύος αναμιγνύεται με τις εισροές της ΕΕΛ για επεξεργασία. Εναλλακτικά, ένας παχυντής βαρύτητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πύκνωση της ιλύος με την καθίζηση των βιοστερεών και την εξαγωγή του υγρού κλάσματος.[12] Η ιλύς στη συνέχεια πολτοποιείται με τη χρήση ατμού πριν προχωρήσει σε θερμική υδρόλυση, κατά την οποία μεγάλα μόρια όπως λιπίδια και πρωτεΐνες διασπώνται υπό πίεση και θερμότητα. Στη συνέχεια, η υδρολυμένη ιλύς αποστέλλεται σε δεξαμενή εκτόνωσης, όπου η άμεση μείωση της πίεσης προκαλεί τη διάρρηξη των κυττάρων, και στη συνέχεια σε αναερόβια χώνευση, όπου μικροοργανισμοί μετατρέπουν τη διαλυμένη οργανική ύλη σε βιοαέριο, και η ιλύς σταθεροποιείται.[10] Η αναερόβια χώνευση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μεσόφιλες (30-39°C) ή θερμοφιλες (49-57 °C) συνθήκες. Μετατρέπει τα οργανικά συστατικά των βιοστερεών σε βιοαέριο μέσω μιας διαδοχής διεργασιών που περιλαμβάνουν υδρόλυση, οξεογένεση, οξεογένεση και μεθανογένεση, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5.[12] Τέλος, η χωνεμένη ιλύς αφυδατώνεται με τη χρήση διαχωρισμού στερεών-υγρών, με τη φυγοκέντρωση να κερδίζει την προτίμηση. Η φυγοκέντρωση διαχωρίζει το νερό από τα βιοστερεά πολύ ταχύτερα από τις τυπικές κλίνες ξήρανσης της ιλύος. Τα ξηρά στερεά απορρίπτονται πριν από την επιστροφή στη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Η επεξεργασία της ιλύος κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων είναι συχνά μια δύσκολη διαδικασία, η οποία απαιτεί προηγμένη τεχνολογία και ειδικές προσεγγίσεις. Επιπλέον, υπάρχει η απαίτηση για την οικολογικά κατάλληλη διάθεση αυτής της τεράστιας ποσότητας κλωστοϋφαντουργικής ιλύος. Στις βιομηχανικές χώρες, η μείωση της ποσότητας και του βάρους της ιλύος, αποφεύγοντας παράλληλα πιθανά προβλήματα υγείας, εξαρτάται από τον τρόπο χειρισμού και διάθεσης αυτής της ιλύος.[10]



Σχήμα 5 Στάδια της αναερόβιας χώνευσης [12]



Σχήμα 6 Στάδια επεξεργασίας των κλωστοϋφαντουργικών λυμάτων[13]

2.3.ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΛΩΣΤΟΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ

Οι μικροΐνες (MF) είναι μικροπλαστικά που προέρχονται κυρίως από την κατασκευή, την επεξεργασία, τη χρήση και την απόρριψη των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων (Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος, 2022). Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι οι ίνες και τα θραύσματα αποτελούν έως και το 80% του συνόλου των ΜΠ στους ωκεανούς, ποσοστό σημαντικά μεγαλύτερο από τα σφαιρίδια και τους κόκκους. Εκτιμάται ότι 0,19 εκατομμύρια τόνοι μικροπλαστικών (MF) απελευθερώνονται στον ωκεανό κάθε χρόνο ως αποτέλεσμα της κατασκευής και χρήσης συνθετικών υφασμάτων. Καθώς η κατανάλωση αυξάνεται, η ποσότητα αυτή θα αυξάνεται επίσης. Επιπλέον, τα συνθετικά υφάσματα εκτιμάται ότι αποτελούν την πηγή του 8% των μικροπλαστικών (ΜΠ) στην Ευρώπη και του 16-35% των ΜΠ παγκοσμίως. Κάθε χρόνο, οι ωκεανοί του κόσμου αντιμετωπίζουν 200.000-500.000 τόνους μικροπλαστικών απορριμμάτων, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων απελευθερώνεται από τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα (Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος, 2022). Η αγορά συνθετικών ινών αναμένεται να επεκταθεί με σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης 7,98% μεταξύ 2022 και 2026, σύμφωνα με την Παγκόσμια Έκθεση για την αγορά συνθετικών ινών (Research and Markets - Market Research Reports, 2022).[14]. Τα υγρά απόβλητα που παράγονται κατά την προ επεξεργασία, την εκτύπωση, τη βαφή και το φινιρίσμα των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων αποτελούν την πλειονότητα των υγρών αποβλήτων κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων. Τα μικροπλαστικά των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων εντοπίζονται κυρίως στα λύματα από τις διαδικασίες εκτύπωσης και βαφής. Ο όγκος και η ποιότητα αυτών των αποβλήτων ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του υφάσματος που πρόκειται να επεξεργαστεί καθώς και τη διαδικασία βαφής και φινιρίσματος. Τα υγρά απόβλητα από τις διαδικασίες εκτύπωσης και βαφής συχνά περιέχουν μια ποικιλία υλικών, όπως βαφές, πάστες, βοηθητικές ουσίες, ελαιοδραστικές ουσίες, οξέα, βάσεις, ακαθαρσίες ινών, άμμο και ανόργανα άλατα. Επομένως, η πολυπλοκότητα αυτών των αποβλήτων, οδηγεί σε δυσκολίες στην ανίχνευση των μικροπλαστικών των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων.[15]

Τα μικροπλαστικά μπορούν να εισέλθουν στο υδάτινο περιβάλλον μέσω των λυμάτων των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ), τα οποία μπορεί να περιλαμβάνουν τόσο πρωτογενή όσο και δευτερογενή μικροπλαστικά. Τα ΜΡs έχουν βρεθεί με διαφορετικά ποσοστά εκκαθάρισης σε κάθε επίπεδο ΕΕΛ.[14] Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι προκαταρκτικές, πρωτοβάθμιες, δευτεροβάθμιες και τριτοβάθμιες επεξεργασίες είναι οι βασικές διαδικασίες επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται στην πλειονότητα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων. Οι ρυπαντές εξαλείφονται από την εκροή με τη χρήση φυσικής, χημικής και βιολογικής επεξεργασίας. Αυτές οι διαδικασίες απομακρύνουν τα στερεά σωματίδια, συμπεριλαμβανομένων των μικροπλαστικών, από τα λύματα ανάλογα με το μέγεθος των φίλτρων και το είδος της μεθόδου διαλογής που χρησιμοποιείται. Πιο συγκεκριμένα, η πλειονότητα των ΜΡ εξαλείφεται κατά την αρχική επεξεργασία, η οποία περιλαμβάνει τη χρήση αμμοχάλικου και πρωτοβάθμιου διαυγαστήρα για την απομάκρυνση των ΜΡ, των οποίων οι πυκνότητες διαφέρουν σημαντικά από το νερό. Η βιολογική δευτερογενής επεξεργασία δεν μπορεί να αποικοδομήσει το ΜΡ σε σύντομο χρονικό διάστημα λόγω της φύσης των πλαστικών, αλλά το 0,2-14% του ΜΡ μπορεί να απομακρυνθεί από την ιλύ και τις εξωκυτταρικές πολυμερείς ουσίες που παράγονται από τους μικροοργανισμούς. Για την απομάκρυνση των υπόλοιπων μικροπλαστικών, αρκετές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων χρησιμοποιούν τεχνικές τριτοβάθμιας επεξεργασίας όπως το φιλτράρισμα, τους βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (MBR) και τη διαδικασία πήξης, κροκίδωσης και καθίζησης (CFS).[16]

Στην Κίνα διαπιστώθηκε ότι η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των μικροπλαστικών από τις αστικές ΕΕΛ ήταν σημαντικά χαμηλή. Σε σχετική έρευνα

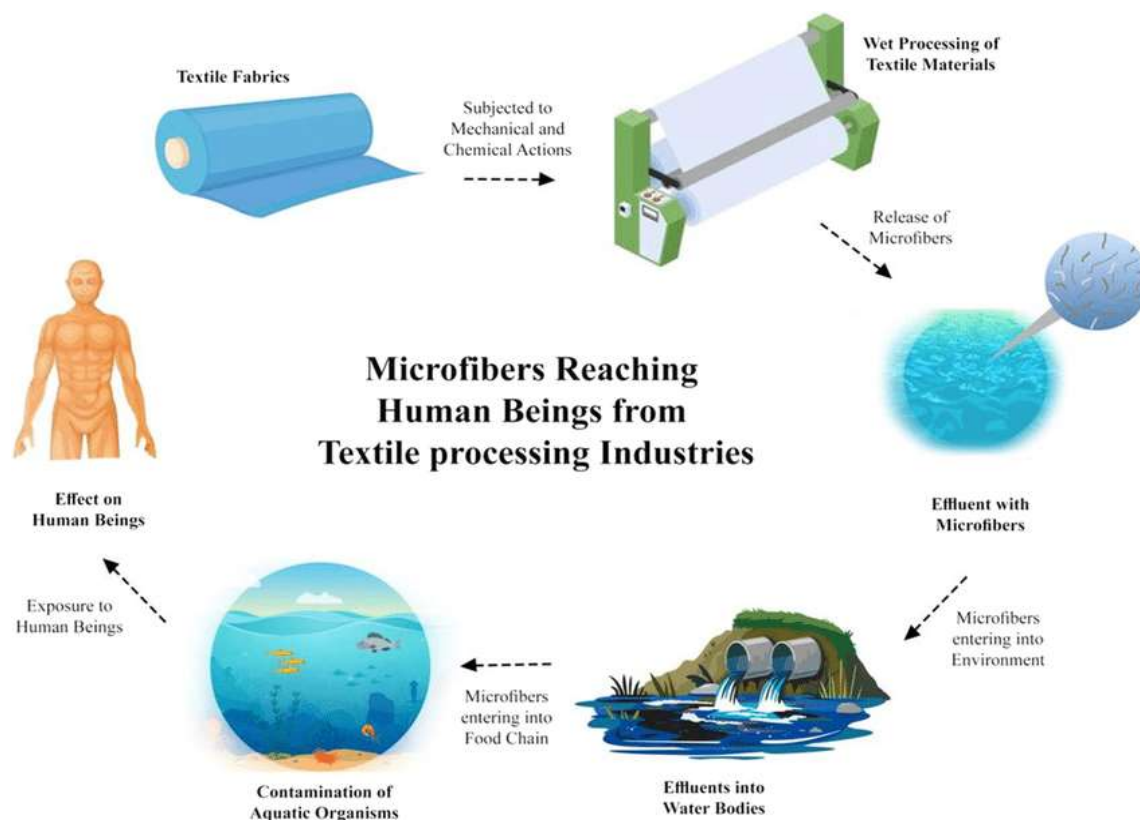
αξιολογήθηκε, η αποτελεσματικότητα τριών διαφορετικών εγκαταστάσεων εκροών από την αστική περιοχή Guangzhou του ποταμού Pearl River στην απομάκρυνση των μικροϊνών. Τα αποτελέσματα έδειξαν την ικανότητα των εγκαταστάσεων να εξάγουν το 40,5-57,1% των μικροπλαστικών από τα λύματα. Ομοίως, ακόμη και με τη διαδικασία τριτοβάθμιας επεξεργασίας, οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας της Wuhan παρουσίασαν μειωμένη απομάκρυνση μικροϊνών κατά 66,1% και 32,7%. Ωστόσο, διαφορετική εικόνα παρουσιάζεται μετά την επεξεργασία στις σουηδικές ΕΕΛ, όπου οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι η ποσότητα των μικροπλαστικών στα λύματα μειώθηκε κατά 99% (από 15.000 σε 8 σωματίδια/L). Άλλες μελέτες από όλο τον κόσμο έχουν αναφέρει παρόμοια επίπεδα επιτυχίας με τη χρήση WWTPs. Παρ' όλα αυτά, η ποσότητα των μικροϊνών που εκπέμπονται από τις ΕΕΛ εξακολουθεί να μολύνει σημαντικά το υδάτινο περιβάλλον λόγω του όγκου των λυμάτων που απελευθερώνουν. Τα καθαρισμένα λύματα χρησιμοποιούνται συχνά για την κηπουρική. Δεδομένου ότι άλλες μετρήσεις (όπως το COD, το BOD, τα TSS, τα TDS κ.λπ.) δεν αφορούν τη μόλυνση από "μικροπλαστικά", ο ισχύων κανόνας επιτρέπει την απόρριψη υγρών αποβλήτων για γεωργική χρήση ή σε ορισμένους υδάτινους πόρους, γεγονός που μπορεί να έχει δυσμενείς επιπτώσεις.

Όπως υποδηλώνει η υψηλή σε γενικές γραμμές απόδοση των εγκαταστάσεων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που αναφέρθηκε, τα μικροπλαστικά κατακρατούνται σε όλα τα στάδια της εγκατάστασης επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Ωστόσο, αυτό συνεπάγεται ότι οι περισσότερες μικροΐνες που αποσπώνται από τα αρχικά κλωστοϋφαντουργικά απόβλητα, συγκεντρώνονται στα στερεά απόβλητα από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, όπως η ιλύς. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η ανακτώμενη ιλύς της ΕΕΛ μπορεί να εκπέμπει μεταξύ 15 και 51 τρισεκατομμυρίων μικροπλαστικών ετησίως. Η πλειονότητα των τεχνικών επαναχρησιμοποιήσιμης ιλύος που προτείνονται στη βιβλιογραφία βρίσκονται ακόμη σε ερευνητικό στάδιο, με πολύ λίγα στοιχεία εμπορικής αξιοποίησης. Ως αποτέλεσμα, ο τομέας της κλωστοϋφαντουργίας χρησιμοποιεί σήμερα την υγειονομική ταφή ή την ανοικτή απόρριψη, τα οποία είναι αρκετά οικονομικά από την άποψη της βιομηχανίας.[15] Ωστόσο, η διάθεση της ιλύος σε δημόσιους χώρους δημιουργεί σοβαρή ανησυχία για τη δημόσια υγεία, καθώς μπορεί να μολύνει το έδαφος, τα επιφανειακά ύδατα και τα υπόγεια ύδατα. Όταν η ιλύς απορρίπτεται σε χώρους υγειονομικής ταφής ή καίγεται σε αποτεφρωτήρες, τα παραγόμενα στραγγίσματα, αέρια και περιεχόμενα τέφρας απελευθερώνουν δευτερογενείς ρύπους στο περιβάλλον.[6]

Όπως γίνεται αντιληπτό λοιπόν εγείρονται ανησυχίες σχετικά με την ανάγκη για πρόσθετη έρευνα σχετικά με την ιλύ και τα λύματα που λαμβάνονται από την ΕΕΛ, καθώς τόσο τα επεξεργασμένα λύματα, λαμβάνοντας υπόψιν τις ποσότητες αθροιστικά που προκύπτουν, όσο και η ιλύς, διοχετεύουν σημαντικά ποσά μικροπλαστικών στο περιβάλλον.[11] Εν αντίθεσή με το γεγονός ότι οι ΕΕΛ δεν προορίζονται ή δεν έχουν βελτιστοποιηθεί για την απομάκρυνση μικροπλαστικών, ορισμένες έρευνες δείχνουν ότι οι βελτιωμένες μέθοδοι επεξεργασίας μπορούν να βοηθήσουν. [14] Σε πρώτο στάδιο λοιπόν, σημαντικό βήμα προκειμένου να περιγραφεί η μόλυνση από μικροπλαστικά κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων και να δημιουργηθούν στρατηγικές πρόληψης και ελέγχου, απαιτούνται μετρήσεις και ποσοτικοποιήσεις των μικροπλαστικών κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων τόσο σε χωρική όσο και σε χρονική κλίμακα. Ωστόσο, επί του παρόντος δεν υπάρχουν τυποποιημένες μέθοδοι ή κατευθυντήριες γραμμές προγραμμάτων για την ανίχνευση μικροπλαστικών στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα. Δεν υπάρχουν βασικές τεχνικές αναφορές και πηγές δεδομένων και η έρευνα για την ανίχνευση μικροπλαστικών σε υφάσματα βρίσκεται ακόμη σε πρώιμο στάδιο.[15]

Σε γενικές γραμμές, οι ακόλουθες διαδικασίες που χρησιμοποιούνται προκειμένου να εντοπιστούν τα μικροπλαστικά σε ΕΕΛ: προεπεξεργασία δειγμάτων, διαχωρισμός μικροπλαστικών και χαρακτηρισμός/ποσοτικοποίηση. Προς το παρόν, ωστόσο, δεν υπάρχει

τυποποίηση των διαδικασιών που ακολουθούνται σε κάθε επίπεδο. Χρησιμοποιούνται πολλές τεχνικές, οι οποίες αναλύονται παρακάτω για την εξαγωγή των μικροπλαστικών από τη μήτρα στην οποία ανακαλύφθηκαν αρχικά, επειδή τα δείγματα από ΕΕΛ μπορεί να περιέχουν σημαντική ποσότητα οργανικής ύλης ή ανόργανων στερεών. Αναμένεται ότι οι διαδικασίες αυτές θα διευκολύνουν την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των μικροπλαστικών. Η εξάλειψη των οργανικών υλικών είναι απαραίτητη για τη χημική ταυτοποίηση των μικροπλαστικών.[14]



Σχήμα 7 Πορεία μικροπλαστικών από την υφαντουργική παραγωγή μέχρι τον άνθρωπο[11]

3. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΙΚΗΣ ΙΛΥΟΣ

3.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΙΛΥΟΣ

Η πολιτική της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την αειφορία και την ανακύκλωση των πόρων ευνοεί την ανακύκλωση της ιλύος. Η θέσπιση νομοθεσίας της ΕΕ, όπως η οδηγία για την υγειονομική ταφή (1999/31/ΕΟΚ (30)) και η οδηγία για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (2009/28/ΕΚ), έχουν εκτρέψει την ιλύ λυμάτων από την υγειονομική ταφή και την αποτέφρωση σε χρήση για την παραγωγή ενέργειας και τη γεωργία. Σε ορισμένες χώρες, όπως η Ιρλανδία, έως και το 80% της ιλύος αστικών λυμάτων επαναχρησιμοποιείται στη γεωργία. Οι κατευθυντήριες γραμμές ορίζουν ότι η ιλύς πρέπει να υποβληθεί σε κάποιου είδους επεξεργασία (μετά την οποία αναφέρεται συνήθως ως "βιοστερεά") πριν από την

εφαρμογή στο έδαφος, για να μειωθεί ο κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία. Αυτό μπορεί να περιλαμβάνει σταθεροποίηση με ασβέστη (LS), αναερόβια χώνευση (AD), κομποστοποίηση ή θερμική ξήρανση (TD). Στο Ηνωμένο Βασίλειο, για παράδειγμα, το 73% της ιλύος επεξεργάζεται μέσω αναερόβιας χώνευσης (AD), ενώ το 22% αντιστοιχεί στη σταθεροποίηση με ασβέστη. Αυτό ισχύει και στην Ευρώπη, όπου η αναερόβια χώνευση είναι η επικρατέστερη μέθοδος σταθεροποίησης της ιλύος που χρησιμοποιείται σε είκοσι τέσσερα κράτη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ).[17] Καθώς περίπου το 99% των MPs συγκρατείται στην ιλύ λυμάτων που παράγεται σε ΕΕ, υπάρχει η πιθανότητα η ιλύς που εφαρμόζεται στη γη, ακόμη και αφού έχει υποστεί επεξεργασία, να αποτελεί πηγή ρύπανσης από MPs.[18]

Οι κανονισμοί για τη χρήση βιοστερεών στην ΕΕ και τις ΗΠΑ προβλέπουν οριακά επίπεδα για την περιεκτικότητα σε παθογόνους παράγοντες, μέγιστα ποσοστά εφαρμογής μετάλλων και θρεπτικών ουσιών στο έδαφος και μείωση της προσέλκυσης φορέων (μύγες και τρωκτικά) (μόνο στις ΗΠΑ). Σύμφωνα με την ομοσπονδιακή νομοθεσία των ΗΠΑ, η εφαρμογή των βιοστερεών σε γεωργική γη μπορεί να γίνει χωρίς περιορισμό σε όγκο ή διάρκεια, εάν το επίπεδο μόλυνσης φτάσει το επίπεδο εξαιρετικής ποιότητας "EQ". (37) Τα όρια συγκέντρωσης ποικίλλουν για όλους τους ρυπαντές και μέχρι σήμερα δεν περιλαμβάνεται η ρύπανση από MP. (37) Στην Ευρώπη, η λυματολάσπη αντιμετωπίζεται πολύ διαφορετικά μεταξύ των κρατών μελών και σε ορισμένες χώρες η εφαρμογή της στη γη απαγορεύεται. [18]

3.2. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΙΛΥΟΣ ΣΤΑ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ

Η περισσότερη ιλύς λυμάτων λοιπόν, υφίσταται επεξεργασία πριν από τη διασπορά στο έδαφος, αλλά οι επιδράσεις αυτών των επεξεργασιών στη μορφολογία των μικροπλαστικών, ενώ είναι σημαντικές, παραμένουν σε μεγάλο βαθμό άγνωστες. Διάφορες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί, προκειμένου να διερευνηθούν τις επιπτώσεις αυτών των επεξεργασιών ιλύος στα μικροπλαστικά. Πιο συγκεκριμένα, διερευνήθηκε αν ο τύπος της επεξεργασίας που χρησιμοποιείται (TD, AD, LS) στην ΕΕ επηρεάζει την αφθονία και τα χαρακτηριστικά των MP, συμπεριλαμβανομένου του μεγέθους και της μορφολογίας της επιφάνειας.[18] Ορισμένες έρευνες έχουν αποκαλύψει ότι οι διαδικασίες επεξεργασίας της ιλύος είναι αναποτελεσματικές στην εξάλειψη των μικροπλαστικών από την ιλύ των λυμάτων, αλλά έχουν εντοπιστεί οι επιπτώσεις τους στις ιδιότητες των μικροπλαστικών. Οι συνθετικές ίνες στην αλκαλικά σταθεροποιημένη ιλύ, για παράδειγμα, βρέθηκαν να είναι πιο εύθραυστες, κοντύτερες και επιρρεπείς στη διάβρωση (σε σύγκριση με την αφυδατωμένη, πελλετοποιημένη και κομποστοποιημένη ιλύ). Αυτό υποτίθεται ότι οφείλεται στο αυξημένο pH και τη θερμοκρασία, καθώς και στη μηχανική ανάμιξη, κατά τη διαδικασία σταθεροποίησης με ασβέστη, η οποία πιθανώς παράγει επίσης αυξημένο αριθμό μικρότερων σωματιδίων. [17] Πορίσματα διαφορετικής έρευνας που πραγματοποιήθηκε στην Ιρλανδία, έδειξαν σημαντικά υψηλότερη αφθονία MPs σε μικρότερες κατηγορίες μεγέθους στα δείγματα LS, γεγονός που υποδηλώνει ότι η διαδικασία επεξεργασίας LS έχει τη δυνατότητα να διατμήσει τα σωματίδια MP. Αντίθετα, η χαμηλότερη αφθονία MPs που βρέθηκε στα δείγματα AD υποδηλώνει ότι η διαδικασία αυτή μπορεί να μειώσει την αφθονία MPs. Οι επιφανειακές μορφολογίες που εξετάστηκαν με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) έδειξαν χαρακτηριστικά τήξης και φουσκάλωσης των MP της TD και τεμαχισμού και απολέπισης των MP της LS. [18] Συναφής έρευνα επίσης καταδεικνύει σημαντικά λιγότερα μικροπλαστικά στην ιλύ μετά από αναερόβια χώνευση (2.743 MPs/kg (dw)) από ό,τι μετά από θερμική ξήρανση (10.012 MPs/kg (dw)). Μια άλλη μελέτη έδειξε ότι τα δείγματα αναερόβια επεξεργασμένης ιλύος περιείχαν λιγότερα μικροπλαστικά από νάιλον

(πολυαμίδιο) σε σχέση με δείγματα λυμάτων από τα ίδια έργα επεξεργασίας. [17] Η αναερόβια χώνευση μπορεί να επηρεάσει ορισμένα πλαστικά, όπως το νάιλον, διασπώντας τα σωματίδια σε μικροσκοπικά κομμάτια που δεν είναι ανιχνεύσιμα με τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται ή με βιολογική αποικοδόμηση του νάιλον, η οποία μειώνει σημαντικά την κατανομή των σωματιδίων πλαστικού στο κλάσμα της ιλύος σε σύγκριση με τα λύματα. Η βακτηριακή χώνευση του νάιλον έχει αποδειχθεί σε περιβάλλοντα με αρκετό νάιλον από βακτήρια που παράγουν μια νάιλον ολιγομερή υδρολάση. Αν αυτό είναι ή όχι η αιτία της απόκλισης μεταξύ των κατανομών μάζας στα ακατέργαστα λύματα και στη χωνεμένη ιλύ δεν είναι γνωστό και χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση. Λόγω του περιορισμένου μεγέθους του δείγματος στην συγκεκριμένη έρευνα ωστόσο, δεν μπορεί να αποκλειστεί ότι οι παρατηρούμενες διαφορές μπορεί να οφείλονται σε τυχαία μεταβλητότητα. Ορισμένα πλαστικά πολυμερή μπορεί να είναι βιολογικά αποικοδομήσιμα υπό τις κατάλληλες συνθήκες, π.χ. το νάιλον και τα πολυουρεθάνη. Αυτό ανακινεί για την ανάπτυξη ειδικά προσαρμοσμένων τεχνολογιών επεξεργασίας των ιλύος υγρών αποβλήτων, όπου οι βέλτιστες συνθήκες βιολογικής ή θερμικής αποικοδόμησης εξασφαλίζουν μια ελάχιστη εκπομπή μικροπλαστικών στο χερσαίο περιβάλλον. Περαιτέρω έρευνες θα πρέπει να επιπλέον να αξιολογηθεί ο βαθμός αποικοδόμησης του πλαστικού στο χερσαίο περιβάλλον[19]

Τα μικροπλαστικά (ΜΠ), ως νέοι ρύποι περιβαλλοντικής ανησυχίας, έχουν ανιχνευθεί ευρέως στην ιλύ λυμάτων και μπορούν να λειτουργήσουν ως σημαντικοί φορείς μεταλλικών ρύπων λόγω της ιδιότητας προσρόφησης τους, και της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους. Μελέτες πεδίου έχουν δείξει ότι ανθεκτικοί οργανικοί ρύποι και μεταλλικοί ρύποι προσκολλώνται στα ΜΠ. Οι οργανικοί ρύποι που προσροφώνται στα ΜΠ περιλαμβάνουν διχλωροδιφαινυλτριχλωροαιθάνιο και φαινυλαλανίνη 17 α-αιθινυλοιστραδιόλη (dichlorodiphenyltrichloroethane, and phenylalanine 17 alpha ethinyl estradiol), κ.ά.. Τα ΜΠ δεν μπορούν μόνο να προσροφούν οργανικούς ρύπους, αλλά μπορούν επίσης να προσροφούν και μεταλλικούς ρύπους. Έχει διερευνηθεί η προσρόφηση χαλκού (Cu) και ψευδαργύρου (Zn) από πολυαιθυλένιο (PE) και πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC). Επίσης έχει διερευνηθεί και η συσσώρευση άλλων μεταλλικών ρύπων όπως το Cd, Pb και Co από τα ΜΠ στα δείγματα ιλύος. Πιο συγκεκριμένα, σε αντίθεση με τα παρθένα ΜΠ, τα ΜΠ με βάση τη λάσπη έχουν κατά μία τάξη μεγέθους υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης για το Cd, γεγονός που σημαίνει ότι υπάρχει σημαντική ενίσχυση του δυναμικού προσρόφησης των ΜΠ για μέταλλα μετά τη διαδικασία επεξεργασίας λυμάτων. Σύμφωνα με αναλύσεις SEM, τα ΜΠ με βάση τη λάσπη έχουν πιο τραχιά και πιο πορώδη επιφάνεια από τα παρθένα ΜΠ ενώ τα φάσματα FTIR αποκαλύπτουν ότι λειτουργικές ομάδες όπως C-O και O-H βρίσκονται στα ΜΠ με βάση τη λάσπη. Περαιτέρω, η δισδιάστατη φασματοσκοπία συσχέτισης FTIR δείχνει ότι οι λειτουργικές ομάδες C-O και N-H διαδραματίζουν ζωτικό ρόλο στη διαδικασία προσρόφησης του Cd από τα ΜΠ με βάση τη λάσπη, οι οποίες δεν απαντώνται στα παρθένα ΜΠ. Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι οι αυξημένες δυνατότητες προσρόφησης των ΜΠ με βάση τη ιλύ αποδίδονται σε αλλαγές στις φυσικοχημικές ιδιότητες των ΜΠ κατά τη διαδικασία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. [20] Πιο συγκεκριμένα, η διάβρωση των πολυμερών που αναφέρθηκε παραπάνω από τις διάφορες μεθόδους επεξεργασίας της ιλύος, αυξάνει την επιφάνεια μέσω του κατακερματισμού, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει τις ιδιότητες. Ο κατακερματισμός των σωματιδίων ενισχύει τον λόγο επιφάνειας προς όγκο, με αποτέλεσμα υψηλότερους ρυθμούς προσρόφησης. Οι ανομοιομορφες και τραχιές επιφάνειες, υποβοηθούμενες από μεθόδους επεξεργασίας ιλύος, όπως η σταθεροποίηση με ασβέστη, ενδέχεται να επιτρέπουν τη συγκέντρωση μικροβίων, χημικών ουσιών και ρύπων βαρέων μετάλλων στην επιφάνεια, ενώ τα μικρότερα μεγέθη ενδέχεται να ενισχύσουν τη βιοδιαθεσιμότητα μέσω της κατάποσης.[17] Επιπλέον, παράγοντες όπως η τιμή του pH και τα ανόργανα και οργανικά συστατικά της ιλύος επηρεάζουν επίσης την προσρόφηση του ΜΠ στο Cd. Η ανάλυση κύριων συνιστωσών δείχνει ότι τα ΜΠ μπορούν να χωριστούν σε τρεις

κατηγορίες, δηλαδή πολυαμίδιο, ελαστικά MP (πολυαιθυλένιο και πολυπροπυλένιο) και υαλώδη MP (πολυβινυλοχλωρίδιο και πολυστυρένιο). Τα δυναμικά προσρόφησής τους στο Cd ακολουθούν τη φθίνουσα σειρά: πολυαμίδιο > ελαστικά MP > υαλώδη MP. Συνοπτικά, τα ευρήματα αυτά δείχνουν ότι τα MPs μπορεί να ασκούν σημαντική επίδραση στην τύχη και τη μεταφορά μεταλλικών ρύπων κατά τη διαδικασία επεξεργασίας λυματολάσσης, η οποία αξίζει να εξεταστεί περαιτέρω.[20]

3.3. ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ ΤΗΣ ΙΛΥΟΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων έχει τη δυσκολία της ανεπαρκούς επαναχρησιμοποίησης και του υψηλού κόστους διάθεσης, και η αναερόβια χώνευση χαμηλού κόστους και υψηλής απόδοσης έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την ελαχιστοποίηση της ιλύος, τη βελτίωση της σταθερότητας της ιλύος και την επίτευξη ανάκτησης βιοαερίου. Δυστυχώς, πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει ότι τα MPs που παραμένουν στο WAS μπορούν να έχουν αρνητικό αντίκτυπο στην αναερόβια χώνευση. Η αναερόβια χώνευση είναι μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων που περιλαμβάνει τη διαλυτοποίηση, την υδρόλυση, την οξίνιση και την παραγωγή μεθανίου. Η σωματιδιακή οργανική ύλη και τα κύτταρα του WAS καταστρέφονται με μεθόδους προ επεξεργασίας και μετατρέπονται σε μακρομοριακή οργανική ύλη κατά τη διαδικασία της διαλυτοποίησης, όπως διαλυτές πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες, οι οποίες στη συνέχεια υδρολύονται σε αμινοξέα και μονοσακχαρίτες. Το κύριο υπόστρωμα για τη σύνθεση μεθανίου είναι τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) που παράγονται κατά τη διαδικασία οξίνισης. Η υδρόλυση θεωρείται συνήθως ως το στάδιο περιορισμού του ρυθμού στην αναερόβια χώνευση WAS, η οποία προκαλείται από ανθεκτικές πρωτεΐνες και λιπίδια, κακή απόδοση των μικροβίων και σκληρό κυτταρικό τοίχωμα κατά την αναερόβια χώνευση. [21]

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η αναερόβια χώνευση έχει παρατηρηθεί σε ορισμένες μελέτες, να μειώνει την ποσότητα των μικροπλαστικών στα δείγματα ιλύος, αποδεικνύοντας τη δυνατότητα της για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού. Έκτοτε, έχουν διεξαχθεί λίγες έρευνες για τη διερεύνηση της επίδρασης των διαφόρων επεξεργασιών της ιλύος στην αφθονία των μικροπλαστικών. Επίσης έχει διαπιστωθεί ότι η αναερόβια χώνευση δημιουργεί μορφολογικές και χημικές αλλαγές στις επιφάνειες των μικροπλαστικών, υποδηλώνοντας την ικανότητά της να καταστρέφει τα μικροπλαστικά, αν και αργά. Λαμβάνοντας υπόψη αυτά τα δεδομένα λοιπόν, και καθώς η αναερόβια χώνευση της ιλύος είναι μια βιολογική διεργασία, η βιοαύξηση, δηλαδή η εισαγωγή καλλιεργημένων μικροοργανισμών σε ένα μολυσμένο περιβάλλον προκειμένου να ενισχυθεί η βιοαποκατάσταση των ρύπων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση της απομάκρυνσης των μικροπλαστικών. Ωστόσο, αυτή η μέθοδος απομάκρυνσης των μικροπλαστικών έχει λάβει ελάχιστη προσοχή, πιθανότατα λόγω του μικρού αριθμού αναερόβιων μικροβίων που έχουν βρεθεί, τα οποία αποικοδομούν τα μικροπλαστικά. [12]

Εν τω μεταξύ, μελέτες έχουν δείξει ότι η παρουσία μικροπλαστικών στην ιλύ μπορεί να επηρεάσει την παραγωγή μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση, πιθανότατα λόγω της ανασταλτικής επίδρασης των μικροπλαστικών στη σύνθεση σημαντικών ενζύμων. Επιπλέον, η έκπλυση πλαστικοποιητών και επικίνδυνων ενώσεων από τα μικροπλαστικά μπορεί να έχει επιβλαβείς επιπτώσεις στην παραγωγή μεθανίου. Έτσι, η εξάλειψη των μικροπλαστικών κατά την αναερόβια χώνευση μπορεί να έχει το πλεονέκτημα της αύξησης της παραγωγής μεθανίου. [12]

3.3.1. ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΙ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΠΟΥ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΟΥΝ ΤΑ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ

Αναερόβια είδη βακτηρίων ή κοινοπραξίες βακτηρίων, ικανά να αποικοδομήσουν τα μικροπλαστικά έχουν ανιχνευθεί σε πολύ μικρότερο αριθμό από ό,τι τα αερόβια βακτήρια. Τονίζεται ότι η ταυτοποίηση αναερόβιων βακτηρίων για τη βιοαποδόμηση μικροπλαστικών είναι ένας τομέας με σημαντικό ερευνητικό δυναμικό λόγω της σπανιότητας των αναερόβιων βακτηρίων που έχουν ανακαλυφθεί μέχρι σήμερα. Η βιοαποικοδόμηση επιτυγχάνεται πλέον πιο συστηματικά με μικροβιακές κοινοπραξίες που παράγονται από λύ και εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού παρά με καθαρή ή μικτή μικροβιακή καλλιέργεια. Τα *Geobacter* sp., *Holomonas*, *Cloacamonas* και *Thermotogales* είναι παραδείγματα δυνητικών αναερόβιων που αποδομούν μικροπλαστικά, αλλά η χρησιμότητά τους για τη βιοενίσχυση των αναερόβιων χώνευτών δεν έχει διερευνηθεί. Γενετικά τροποποιημένα αναερόβια έχουν θεωρηθεί ως βιώσιμοι υποψήφιοι για τη βιοενίσχυση της χώνευσης της αναερόβιας ύλης, αλλά δεν έχουν διεξαχθεί πρόσθετες δοκιμές. Η γενετική μηχανική έχει το πλεονέκτημα της εισαγωγής γονιδίων που κωδικοποιούν ένζυμα που αποικοδομούν ορισμένα μικροπλαστικά σε έναν αναερόβιο ξενιστή, όπως το *Geobacter* sp., επιτρέποντας την αναερόβια αποικοδόμηση των μικροπλαστικών. Το *Geobacter metallireducens* αύξησε επίσης την παραγωγή υδρογόνου όταν συγκαλλιεργήθηκε με *Methanosaeta harundinacea* παρουσία αιθανόλης. Αυτό δείχνει ότι ορισμένα ανασυνδυασμένα *Geobacter* sp. θα μπορούσαν να βοηθήσουν στην αύξηση της παραγωγής βιοαερίου. Επίσης τα *Burkholderiaceae* και *Clostridium* sp., τα οποία παίζουν ρόλο στην υδρόλυση και την οξεογένεση, αντίστοιχα, έδειξαν και τα δύο θετικά αποτελέσματα αποικοδόμησης ΡΗΑ σε πειραματικές αναερόβιες μεθανογενετικές ρυθμίσεις. Εκτός από τα βιοπλαστικά, έχει αναφερθεί ότι το *Clostridium* sp. διασπά πολυεστέρα. Ένα *Clostridium* sp. έχει τροποποιηθεί γενετικά ώστε να έχει ικανότητα αποικοδόμησης του ΡΕΤ και η προσέγγιση αυτή θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε άλλους κατάλληλους μικροοργανισμούς ή μικροβιακές κοινοπραξίες για βιοάυξηση. Είναι επίσης εφικτό οι υποψήφιοι βιοαυξητές να εξοικειωθούν με τα VFAs, τα οποία έχουν ανασταλτική επίδραση στην αναερόβια χώνευση, ώστε να βελτιώσουν την αποτελεσματικότητά τους, επιτρέποντας παράλληλα τη βιοαποικοδόμηση των μικροπλαστικών. Η παρουσία άλλων αναερόβιων που αποδομούν τα μικροπλαστικά υποδηλώνει τη δυνατότητα χρησιμοποίησής τους, είτε ανασυνδυασμένων είτε μη ανασυνδυασμένων, για τη βιοενίσχυση της αναερόβιας χώνευσης της ύλης για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών. Παρ' όλα αυτά, υπάρχει ένας προφανής περιορισμός: η τρέχουσα ανάπτυξη αναερόβιων που αποικοδομούν τα μικροπλαστικά, είτε ως καθαρή καλλιέργεια είτε ως κοινοπραξίες, με ή χωρίς γενετική τροποποίηση, περιορίζεται σε κλίμακα πάγκου. Υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα γύρω από τις εφαρμογές τους σε πιλοτική κλίμακα και σε πλήρη κλίμακα, όπως και με άλλες βιοενισχύσεις (βιοαυξήσεις) Όταν κλιμακώνεται σε πιλοτικές και πλήρεις κλίμακες, η βιοενίσχυση θεωρείται πιο λειτουργικά και οικονομικά εφικτή, επειδή το κόστος της βιοενίσχυσης είναι γενικά χαμηλότερο από εκείνο των θερμικών επεξεργασιών και των επεξεργασιών με τη βοήθεια μικροκυμάτων, και μπορεί να ενσωματωθεί στην υφιστάμενη διαδικασία επεξεργασίας ύλης χωρίς την ανάγκη σχεδιασμού και εγκατάστασης νέων εγκαταστάσεων στις ΕΕΛ. Όταν χρησιμοποιούνται γενετικά τροποποιημένα αναερόβια, τα μικρόβια είναι πιθανό να απελευθερωθούν στο περιβάλλον- ωστόσο, τα περισσότερα αναερόβια αναμένεται να μην μπορούν να αναπτυχθούν σε περιβάλλον πλούσιο σε οξυγόνο. Αν και η μεταφορά γονιδίων αποικοδόμησης μικροπλαστικών σε άλλα βακτήρια μπορεί να μην είναι εντελώς ανεπιθύμητη, οι γενετικά τροποποιημένοι μικροοργανισμοί ενέχουν άγνωστους κινδύνους της χώνευσης αναερόβιας ύλης.[12]

3.3.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΥΞΗΣΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

ΑΥΤΩΝ ΣΤΑ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ

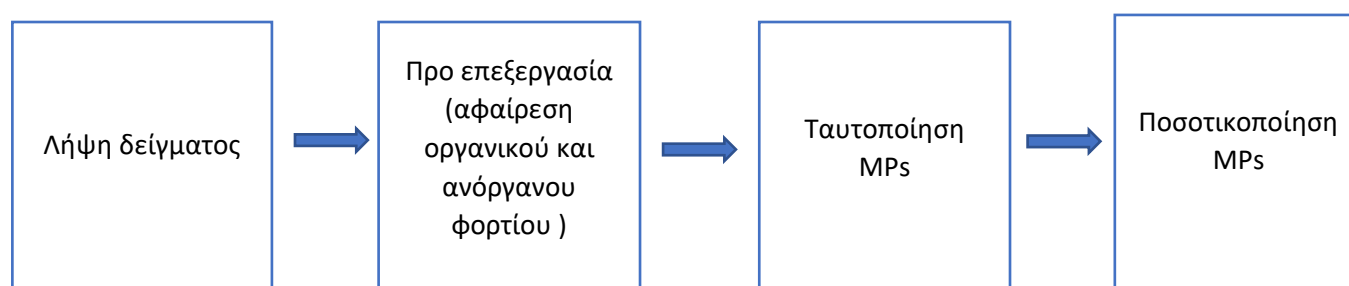
Για την επιτάχυνση της υδρόλυσης της ιλύος, που θεωρείται συνήθως ως το στάδιο περιορισμού του ρυθμού στην αναερόβια χώνευση, χρησιμοποιούνται διάφορες προ επεξεργασίες, συμπεριλαμβανομένων των προ επεξεργασιών με υπερήχους, των θερμικών, των αλκαλικών και των προ επεξεργασιών Fenton. Ωστόσο, ο τρόπος με τον οποίο οι διάφορες προ επεξεργασίες επηρεάζουν την τοξικότητα των ΜΡ κατά την αναερόβια χώνευση της ενεργοποιημένης ιλύος είναι άγνωστος και αυτό το κενό γνώσης θα πρέπει να διερευνηθεί δεδομένης της αυξημένης συγκέντρωσης των ΜΡ και της πανταχού παρουσίας των προ επεξεργασιών του ιλύος. Σε σχετική έρευνα μελετήθηκαν οι επιδράσεις των φυσικών (υπερήχων και θερμικών) και χημικών προ επεξεργασιών (αλκαλικές τεχνικές και τεχνικές Fenton) στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης των WAS που περιέχουν μικροπλαστικά από πολυστυρένιο (PS-MPs). Οι θερμικές και χημικές προ επεξεργασίες οδήγησαν σε σημαντική αύξηση της διάσπασης της ιλύος, ενώ οι εκροές μεθανίου αυξήθηκαν κατά 17,5-20,4%. Ωστόσο, η υπερηχητικά επεξεργασμένη ιλύς επέδειξε μόλις 2,1% αύξηση στην παραγωγή μεθανίου. Έτσι, η αποτελεσματικότητα διαφόρων προ επεξεργασιών στην ανάκτηση μεθανίου μειώθηκε με την ακόλουθη σειρά: αλκαλική, Fenton, θερμική και υπερήχων. Παρά την εξαιρετική αποτελεσματικότητα της χώνευσης, οι ποσότητες θειικού δωδεκυλικού νατρίου που εκχυλίστηκαν από τα PS-MPs στις ομάδες που υποβλήθηκαν σε χημική προ επεξεργασία ήταν 1,7-2,6 φορές μεγαλύτερες από ό,τι στις φυσικές προ επεξεργασίες. Επιπλέον, ο σχηματισμός δραστικών ειδών οξυγόνου μεταξύ των τεσσάρων ομάδων προ επεξεργασίας δεν διέφερε σημαντικά και αυξήθηκε ελαφρώς σε σύγκριση με τον έλεγχο. Όσον αφορά τις μακροπρόθεσμες επιπτώσεις των προ επεξεργασιών στις μικροβιακές κοινότητες, ο χωνευτής που υποβλήθηκε σε θερμική προ επεξεργασία είχε τη μεγαλύτερη ποσότητα μεθανογόνων (φύλα Halobacterota και Euryarchaeota) μεταξύ των τεσσάρων προ επεξεργασιών, που αντιστοιχούσε στο 13,2%. Η θερμική προ επεξεργασία συνιστάται περισσότερο για τη βελτίωση της αναερόβιας χώνευσης των WAS που περιέχουν PS-MPs, τόσο όσον αφορά την απόδοση όσο και την επιβλαβή τροποποίηση των ΜΡ.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, σύμφωνα με τις τρέχουσες γνώσεις, δύο μεταβλητές συμβάλλουν στη μειωμένη απόδοση της αναερόβιας χώνευσης της ενεργοποιημένης ιλύος παρουσία ΜΡ. Η μία είναι η παρουσία χημικών προσθέτων που εκπλένονται από τα ΜΡ (για παράδειγμα, η δισφαινόλη Α που εκπλένεται από τα μικροπλαστικά πολυβινυλοχλωριδίου) και η άλλη είναι οι επαγόμενες από τα ΜΡ δραστικές μορφές οξυγόνου (ROS), οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν οξειδωτικό στρες και, τελικά, κυτταρικό θάνατο. Ο χημικός ή φυσικός χειρισμός των ΜΡ μπορεί να επηρεάσει τη συμπεριφορά τους ως προς την πρόσθετη έκπλυση. Για παράδειγμα, η θερμική επεξεργασία (45-95 °C) μπορεί να επιταχύνει τη μετανάστευση της δισφαινόλης Α από το πολυκαρβονικό (PC) στο υδατικό περιβάλλον. Προφανώς, υπό αυτές τις συνθήκες, η γήρανση είχε επίδραση στις φυσικοχημικές ιδιότητες των ΜΡ καθώς και στην απελευθέρωση των πολυμερών συστατικών. Έτσι, οι προ επεξεργασίες WAS μπορεί να προάγουν την έκπλυση χημικών πρόσθετων από τα ΜΡ, θέτοντας σε κίνδυνο την απόδοση της χώνευσης και δημιουργώντας πρόσθετο κίνδυνο για το περιβάλλον. Ωστόσο, η αλλαγή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των ΜΡ μπορεί να έχει αντίκτυπο στην παραγωγή ROS. Για παράδειγμα, μετά από υπεριώδη οξείδωση, τα ΜΡ είχαν μεγαλύτερο δυναμικό σχηματισμού ROS από τα καθαρά. Λαμβάνοντας αυτό υπόψη, αναμένουμε ότι διαφορετικές προ επεξεργασίες ιλύος μπορούν να τροποποιήσουν την τοξικότητα των ΜΡ κατά την αναερόβια χώνευση ιλύος σε ποικίλους βαθμούς. Ωστόσο, δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία για να εξεταστεί ο

συνδυασμένος αντίκτυπος των διαφορετικών προ επεξεργασιών στη δημιουργία μεθανίου και στην πιθανή τοξικότητα των μικροπλαστικών.[21]

4.ΜΕΘΟΔΟΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΛΥΜΑΤΑ

Παρόλο που δεν υπάρχει καθορισμένο πρωτόκολλο ταυτοποίησης και ποσοτικοποίησης των μικροπλαστικών, όλες οι πειραματικές διαδικασίες ακολουθούν ορισμένα βασικά βήματα, τα οποία είναι η συλλογή δειγμάτων, η προεπεξεργασία δειγμάτων και ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των μικροπλαστικών. Δεδομένου ότι τα μικροπλαστικά μπορούν να βρεθούν τόσο στα υγρά απόβλητα όσο και στην ιλύ λυμάτων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες προσεγγίσεις ανάλογα με τις ιδιότητες του δείγματος.[22] Το γενικευμένο πειραματικό πρωτόκολλο, που εφαρμόζεται για την ποσοτικοποίησή τους, περιγράφεται στο Σχήμα 8 και αναλύεται στα επόμενα υποκεφάλαια.



Σχήμα 8 Πειραματικό πρωτόκολλο ποσοτικοποίησης μικροπλαστικών

4.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

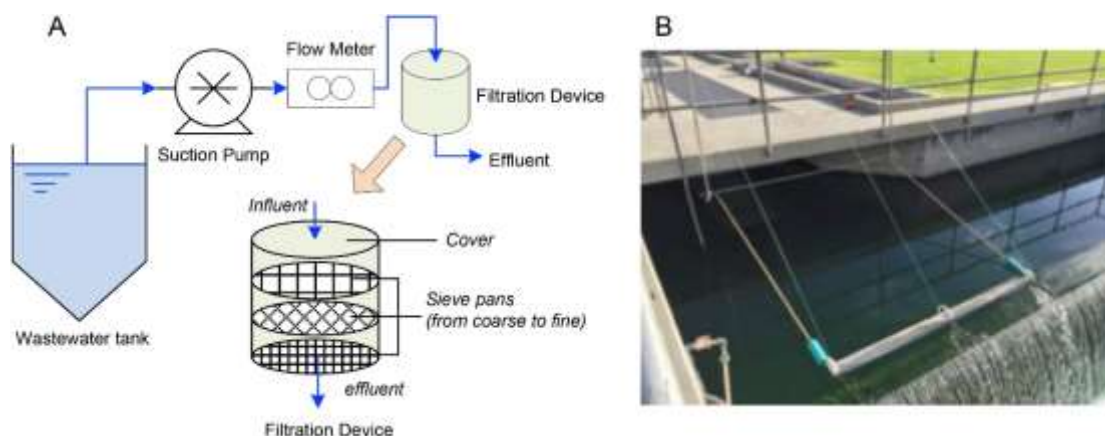
4.1.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΑΡΧΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΑΛΛΟΥΣ

ΡΥΠΟΥΣ

Λύματα

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων έχουν δύο επιλογές για τις διαδικασίες δειγματοληψίας από λύματα: είτε τα δείγματα μπορούν να συλλεχθούν σε αυτόματους δειγματολήπτες ή δοχεία και να μεταφερθούν σε εργαστήρια για διαδικασίες διαχωρισμού, είτε τα δείγματα μπορούν να συλλεχθούν σε συνδυασμό με τη φάση διαχωρισμού (άντληση σε συνδυασμό με διήθηση, ή επιφανειακή διήθηση). Πρακτικά, η συλλογή μικροπλαστικών με αυτόματους δειγματολήπτες ή δοχεία είναι απλή. Όμως, η ποσότητα δείγματος λυμάτων που μπορεί να λάβει είναι περιορισμένη, καθώς συνήθως, μόνο μερικά λίτρα συλλέγονται κατά τη διάρκεια κάθε περιστατικού συλλογής. Εξαιτίας αυτού ωστόσο, κρίνεται κατάλληλη μέθοδος για τη συλλογή μικροπλαστικών σε υγρά απόβλητα που περιέχουν υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικές ουσίες και στερεά, όπως η εισροή της ΕΕΛ, δεδομένης της

διαδικασίας διήθησης που θα ακολουθήσει, η οποία θα συνεισφέρει στην απομάκρυνση στερεών. Εν αντιθέσει η χωριστή άντληση και η διήθηση μπορούν να αυξήσουν αποτελεσματικά τον όγκο δειγματοληψίας σε εκατοντάδες λίτρα ή ακόμη και σε εκατοντάδες κυβικά μέτρα, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των λυμάτων και τα μεγέθη των φίλτρων των συσκευών διήθησης. Για τη συλλογή των δειγμάτων, πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται αντλία εκχύλισης για την άντληση λυμάτων από το ρεύμα νερού σε συσκευή διήθησης, όπου λαμβάνονται τα μικροπλαστικά.[22] Ουσιαστικά, σε αυτή την περίπτωση, ο διαχωρισμός πραγματοποιείται επί τόπου (στο σημείο δειγματοληψίας), επωφελείται από την υψηλή εκροή στις θέσεις συλλογής, καθιστώντας δυνατό το διαχωρισμό μεγαλύτερου όγκου δείγματος. Ωστόσο, θα πρέπει να δοθεί προσοχή στην αποφυγή διασταυρούμενης μόλυνσης αυτών των δειγμάτων, επειδή η διαδικασία του διαχωρισμού πραγματοποιείται σε περιβάλλον που είναι περισσότερο μολυσμένο από ό,τι ένα κλειστό και σε μεγαλύτερο βαθμό ελεγχόμενο εργαστήριο. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για τη συλλογή μικροπλαστικών από τα λύματα των ΕΕΛ.[23] Τέλος, όσον αφορά την επιφανειακή διήθηση, πρόκειται για ένα συγκρότημα επιφανειακού φιλτραρίσματος για εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, το οποίο προορίζεται για την απομάκρυνση της επιφάνειας του νερού στο τελικό σημείο πτώσης (Εικ 1B). Ο όγκος δειγματοληψίας μπορεί να αυξηθεί σε χιλιάδες κυβικά μέτρα με αυτή την τεχνολογία. Ωστόσο, επειδή η τεχνολογία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο στο σημείο πτώσης του νερού, έχει ένα πρακτικό μειονέκτημα. Επιπλέον, επειδή η διάταξη επιφανειακού φιλτραρίσματος τοποθετείται σε ανοικτό κανάλι, είναι δύσκολο να αποτραπεί πλήρως η διαφυγούσα αερομεταφερόμενη μόλυνση, η οποία πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τον ποσοτικό προσδιορισμό των μικροπλαστικών. Επίσης, δεδομένου ότι η απομάκρυνση της επιφάνειας του νερού μπορεί να συλλάβει μόνο μικροπλαστικά χαμηλής πυκνότητας, η προσέγγιση είναι πιθανό να υποεκτιμά τον αριθμό των μικροπλαστικών που υπάρχουν.[22]



Εικόνα 1 Α. Συλλογή μικροπλαστικών μέσω χωριστής άντλησης και διήθησης, με μια συσκευή διήθησης που αποτελείται από μια στοιβία κόσκινων. Β. Συλλογή μικροπλαστικών με διάταξη επιφανειακού φιλτραρίσματος[22]

Η αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τη διαδικασία συλλογής, λόγω των σχετικά χαμηλών ποσοτήτων μικροπλαστικών στα υγρά απόβλητα, καθώς και της ακανόνιστης χρονικής και γεωγραφικής κατανομής τους. Η αύξηση του όγκου δειγματοληψίας και η λήψη 24ωρων σύνθετων δειγμάτων είναι δύο τρέχουσες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων. Θα άξιζε τον κόπο να δημιουργηθεί στο μέλλον ένας οδηγός δειγματοληψίας μικροπλαστικών με στόχο την παροχή μιας πρακτικής και τεκμηριωμένης επιλογής σχετικά με τον κατάλληλο τρόπο και τη συχνότητα δειγματοληψίας, ώστε να μειωθούν τα σφάλματα δειγματοληψίας και να βελτιστοποιηθεί η ποιότητα των δεδομένων.

Με δεδομένο ότι τα μικροπλαστικά συχνά συγκεντρώνονται μέσω του φιλτραρίσματος των δειγμάτων λυμάτων που συλλέγονται, η ποσότητα των μικροπλαστικών που ανακτώνται επηρεάζεται σημαντικά από το μέγεθος των πόρων των κόσκινων και των φίλτρων. Παρ' όλα αυτά, δεν έχει υπάρξει μέχρι σήμερα ενοποίηση των μεγεθών πόρων που χρησιμοποιούνται στις σχετικές έρευνες. Τα χρησιμοποιούμενα μεγέθη πορώδους κυμαίνονται από περίπου 1 μm έως 500 μm. Τα φίλτρα από ίνες γυαλιού, νιτροκυτταρίνη και πολυκαρβονικά φίλτρα είναι μερικά παραδείγματα των μέσων φιλτραρίσματος που χρησιμοποιούνται. Για τον διαχωρισμό των σωματιδίων που διατηρούνται στα φίλτρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν λαβίδες, ώστε να μπορούν να ταυτοποιηθούν. Παρά το γεγονός ότι πρόκειται για μια απλή διαδικασία, η παρουσία σωματιδιακής ύλης μπορεί να φράξει τους πόρους του φίλτρου, μειώνοντας την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας. Πρακτικές όπως η μείωση του όγκου που πρέπει να φιλτραριστεί ή η προσθήκη χημικών ουσιών για να δοθεί προηγούμενη κροκίδωση των στερεών σωματιδίων μπορεί να πραγματοποιηθεί για να μειωθεί αυτό το μειονέκτημα.[23] Επιπλέον, σε πολυάριθμες έρευνες χρησιμοποιήθηκε μια στοιβα από κόσκινα για τη διήθηση (όπως παρουσιάζεται στην από πάνω εικόνα). Η τεχνική αυτή διευκολύνει τον διαχωρισμό των κατηγοριών μεγέθους μικροπλαστικών και συμβάλλει στην ενίσχυση της συνολικής ικανότητας διήθησης. Από την άλλη πλευρά, η ταξινόμηση μεγέθους με βάση το πλέγμα μπορεί να είναι απίστευτα ανακριβής. Επιπλέον έχει διαπιστωθεί ότι οι ακανόνιστες μορφές ορισμένων σωματιδίων τα εμπόδιζαν να περάσουν από τα κόσκινα, ακόμη και όταν ήταν αρκετά μικρά. Τέλος, οι μικροΐνες μπορούν να ταξιδέψουν κατά μήκος προς ένα κόσκινο με μικρότερο άνοιγμα ή να διατηρηθούν οριζόντια στο κόσκινο λόγω του υψηλού λόγου μήκους προς πάχος. [22]

Ιλύς

Λόγω των σημαντικά μεγαλύτερων κλασμάτων στερεών και οργανικής ύλης της λυματολάσπης (sludge) σε σχέση με τα λύματα (wastewater), ο άμεσος διαχωρισμός με φίλτρο για τα μικροπλαστικά χρησιμοποιήθηκε σπάνια - κυρίως για φασματοσκοπικές μετρήσεις. Συνήθίζεται να συγκεντρώνεται το δείγμα της ιλύος σε γυάλινο δοχείο και να ψύχεται στο σκοτάδι (περίπου 4°C) πριν μεταφερθεί στο εργαστήριο για να υποβληθεί σε πρόσθετη επεξεργασία του δείγματος για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών με τις τεχνικές που περιγράφονται στα παρακάτω κεφάλαια.[22]

4.1.2. ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ – ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΣΕ ΛΥΜΑΤΑ

ΚΑΙ ΙΛΥ

Μια φυσική τεχνική για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών από περιβαλλοντικά δείγματα είναι η μέθοδος διαχωρισμού με πυκνότητα.[15] Επειδή κάθε πολυμερές έχει μοναδική χημική σύσταση, όλα αντιδρούν διαφορετικά στο περιβάλλον. Ο Πίνακας 1 δείχνει ότι η πυκνότητα των παρθένων πολυμερών, ή εκείνων χωρίς πρόσθετα που προστίθενται κατά την κατασκευή του προϊόντος, κυμαίνεται από 0,90 έως 1,6 g/cm³. Η πυκνότητα των πολυμερών συνεπώς, αποτελεί κρίσιμο παράγοντα στη διαδικασία απομάκρυνσης των μικροπλαστικών από τα μέσα δειγματοληψίας. Ο διαχωρισμός των ΜΠ με βάση τη διαφορά πυκνότητας είναι μια πρακτική τεχνική που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, καθώς η κανονική πυκνότητα της άμμου και άλλων ιζημάτων είναι περίπου 2,6 g/c m³. Μπορεί να είναι δύσκολο να εντοπιστούν και να διαχωριστούν τα ΜΠ όταν οι διαδικασίες κοσκίνισης και φιλτραρίσματος πραγματοποιούνται πριν από έναν προηγούμενο διαχωρισμό με βάση την πυκνότητα σε μήτρες με μεγάλο οργανικό και ανόργανο φορτίο, καθώς αυτό μπορεί να

προκαλέσει κορεσμό των κοσκίνων και των φίλτρων.[23] Για αυτό τον λόγο, συνήθως, ένα διάλυμα άλατος χρησιμοποιείται για την εκχύλιση των ανόργανων στοιχείων από δείγματα υγρών αποβλήτων και ιλύος με βάση το διαχωρισμό πυκνότητας.[22] Η τεχνική διαχωρισμού με βάση την πυκνότητα είναι απλή στη χρήση και τον πειραματισμό. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα αναμειγνύονται με διάλυμα υψηλότερης πυκνότητας, όπως διαλύματα χλωριούχου νατρίου (NaCl), ιωδιούχου νατρίου (NaI), χλωριούχου ψευδαργύρου (ZnCl₂) ή πολυτουαστικού νατρίου (SPT), και στη συνέχεια αναδεύονται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, προκειμένου να επιπλεύσουν όλα τα μικροπλαστικά. Στη συνέχεια, το υπερκείμενο που περιέχει πλαστικά σωματίδια διαχωρίζεται για περαιτέρω διεργασίες επεξεργασίας χρησιμοποιώντας σύστημα κενού ή διήθηση υπό κανονική πίεση. Τα πολυμερή χαμηλής πυκνότητας, όπως το PE, εκχυλίζονται συνήθως με τη χρήση κορεσμένου διαλύματος NaCl (1,2 g/cm³). Το NaCl έχει το πλεονέκτημα ότι είναι ένα φθινό και φιλικό προς το περιβάλλον αλάτι. Διαφορετικά, τα υψηλής πυκνότητας MP, όπως το PVC και το PET, με πυκνότητες: 1,14-1,56 kg/L και 1,32-1,41 kg/L, αντίστοιχα, πρέπει να απομακρύνονται με τη χρήση διαλύματος NaI (1,8 g/cm³), ZnCl₂ (1,5-1,7 g/cm³) ή SPT (1,4 g/cm³), προκειμένου να μην υποεκτιμηθεί ο συνολικός τους αριθμός.[23]

4.1.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΦΑΙΡΕΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ

Η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων αποτελεί βασικό στάδιο της διαδικασίας προ επεξεργασίας για την ανίχνευση μικροπλαστικών. Η βελτιστοποίηση των προ επεξεργασιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση αυτών των ουσιών από τα απόβλητα κλωστοϋφαντουργίας ειδικότερα κρίνεται σημαντική, λόγω του μεγάλου οργανικού φορτίου που φέρουν. Πιο συγκεκριμένα, τα κύρια οργανικά συστατικά που εντοπίζονται στα υφαντουργικά λύματα περιλαμβάνουν βαφές, άμυλο και κυτταρίνη. Ανάλογα με τον τύπο της ίνας που βάφεται, προστίθενται επίσης διάφορα επιφανειοδραστικά, σαπούνια, παράγοντες διασποράς, έλαια και αντιστατικοί παράγοντες ως οργανικά συστατικά στα υγρά απόβλητα βαφής. Στόχος λοιπόν, ο οποίος δεν έχει πραγματοποιηθεί ακόμα, είναι να προσδιοριστεί η καλύτερη προ επεξεργασία για την απομάκρυνση των οργανικών υλικών, ώστε να διαχωριστούν τα MF από τα υγρά απόβλητα βαφής υφασμάτων χωρίς να καταστραφεί η χημική και φυσική δομή τους. [24] Συχνός τρόπος εξαγωγής της οργανικής ύλης αποτελεί η χώνευση. Οι ακόλουθες είναι κοινές τεχνικές πέψης: αλκαλική πέψη με υδροξείδιο του καλίου (KOH) ή υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), οξειδωτική πέψη με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) ή αντιδραστήριο Fenton, όξινη πέψη με νιτρικό οξύ (HNO₃) ή υπερχλωρικό οξύ (HClO₄) και ενζυμική πέψη. Οι παραπάνω μέθοδοι αναλύονται στις ενότητες που ακολουθούν.[15]

4.1.3.1. ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΠΕΨΗ ΜΕ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

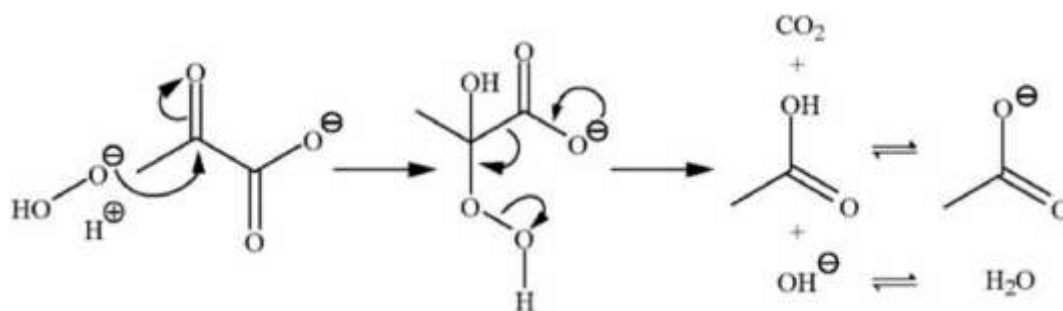
Η πλειονότητα των διαδικασιών οξειδωτικής πέψης που περιγράφονται στη βιβλιογραφία χρησιμοποιούν υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂). Χρησιμοποιείται για πολλά διαφορετικά περιβάλλοντα, όπως τα λύματα, η ιλύς, το έδαφος, τα υδάτινα ιζήματα και οι βιότοποι. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες για μεταβλητές τιμές συγκέντρωσης (15-35%), εύρος θερμοκρασιών (θερμοκρασία δωματίου έως 70 °C) και χρόνους αντίδρασης (από λίγες ώρες έως μία εβδομάδα) για το υπεροξείδιο του υδρογόνου.[24]

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορες μελέτες και είναι γνωστό ότι έχει αντίκτυπο σε ορισμένα πολυμερή, καθώς προκαλεί την αποικοδόμηση ορισμένων τύπων πολυμερών, όπως δύο από τα πιο ευρέως παραγόμενα πολυμερή στον κόσμο: το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυπροπυλένιο (PP). Ωστόσο, περαιτέρω έρευνα δεν

αποκάλυψε αξιόλογες μεταβολές στα μικροπλαστικά σωματίδια μετά την πέψη του H_2O_2 , συμπεριλαμβανομένης οποιασδήποτε ένδειξης λεύκανσης των μικροπλαστικών.[25] Επιπλέον μετά από 48 ώρες έκθεσης στο υπεροξείδιο του υδρογόνου, οι επιπτώσεις του έχουν αποδειχθεί αμελητέες, επομένως κρίνεται αποδεκτό.

Όσον αφορά το εύρος θερμοκρασίας, σε αρκετά πειράματα έχει χρησιμοποιηθεί ψυκτικό ή παγόλουτρο για τη διατήρηση της θερμοκρασίας μεταξύ 35 και 45 °C. Ωστόσο, περιστασιακά έχουν εφαρμοστεί και υψηλότερες θερμοκρασίες, έως και 75 ή ακόμη και 80°C, για τμήματα των διαδικασιών χώνευσης, ενώ για την ξήρανση ακόμη και 90°C. Πρόσφατη μελέτη διερεύνησε τις επιδράσεις της θερμοκρασίας σε συνδυασμό με διάφορες χημικές ουσίες πέψης. Αφού εξετάστηκαν και συγκρίθηκαν δεδομένα σχετικά με τις απώλειες μάζας των πολυμερών κατά τη θέρμανση και τη χώνευση, εξήλθε το συμπέρασμα ότι είναι σκόπιμο να αποφεύγονται θερμοκρασίες άνω των 60 °C.[26] Σχετικά με τον απαιτούμενο χρόνο αντίδρασης της διεργασίας, ορισμένες έρευνες χρησιμοποίησαν υψηλότερες θερμοκρασίες κατά την οξείδωση με υπεροξείδιο για να μειώσουν το χρόνο αντίδρασης. Για παράδειγμα, χρησιμοποιήθηκε 30% H_2O_2 στους 70 °C για να μειωθεί ο χρόνος αντίδρασης σε περίπου 12 ώρες. Ενώ οι 70 °C είναι χαμηλότεροι από τις θερμοκρασίες συνεχούς λειτουργίας (COT) για τους περισσότερους από τους κοινούς τύπους πολυμερών, σημειώθηκε για παράδειγμα ότι τα σωματίδια που αποτελούνται από PMMA μπορεί να επηρεαστούν. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να επιλυθεί με μια τροποποιημένη στρατηγική που χρησιμοποιεί χαμηλότερες θερμοκρασίες, αλλά πρέπει να ληφθεί υπόψη ο αντίκτυπος στον χρόνο αντίδρασης.[25]

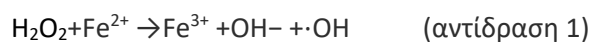
Ωστόσο, παρόλο που η οξείδωση με υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι μια συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την εξάλειψη οργανικών υλικών από περιβαλλοντικές μήτρες (H_2O_2), η αποτελεσματικότητά της έχει αμφισβητηθεί. Σε σχετική έρευνα ανακαλύφθηκε ότι μετά από 7 ημέρες επεξεργασίας με 35% H_2O_2 σε θερμοκρασία δωματίου, μόνο το 25% του βιογενούς υλικού είχε εξαλειφθεί. Αυτό έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες, όπου η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου συχνά οδηγεί σε λεύκανση του οργανικού υλικού αντί για την πλήρη απομάκρυνσή του. [25] Κατά την αντίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου με οργανικές ουσίες ενεργοποιείται ο εξής μηχανισμός, το H_2O_2 μειώνει τα καρβονύλια σε υδροξύλιο και οξυγόνο παρέχοντας παραγωγή CO_2 από το περιβάλλον.[24]



Σχήμα 9 Μηχανισμός αντίδρασης υπεροξειδίου του υδρογόνου με οργανικές ουσίες [24]

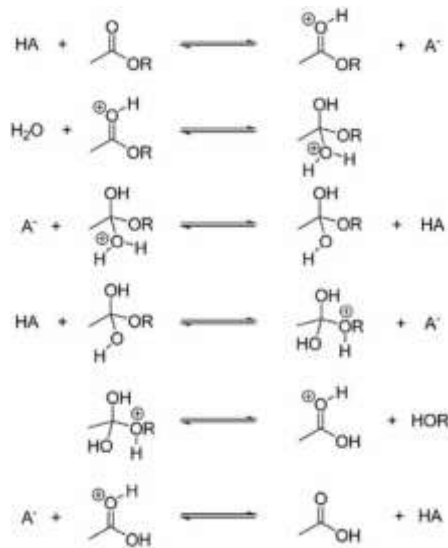
4.1.3.2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ FENTON

Η βιβλιογραφία δίνει επίσης έμφαση στη χρήση καταλυτών όπως το αντιδραστήριο Fenton εκτός από το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Το αντιδραστήριο Fenton είναι ένα μείγμα αλάτων σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου που οξειδώνει αποτελεσματικά ένα ευρύ φάσμα οργανικών υποστρωμάτων. Αυτό έχει ήδη χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση μικροπλαστικών από δείγματα υγρών αποβλήτων που περιέχουν σημαντικές ποσότητες οργανικής ύλης. Το αντιδραστήριο Fenton είναι μια εξελιγμένη μέθοδος οξείδωσης που χρησιμοποιεί H_2O_2 ως οξειδωτικό μέσο και έναν καταλύτη (Fe^{2+}). Επειδή αυτή η προσέγγιση λειτουργεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, υπάρχει μικρότερη πιθανότητα υπέρβασης των COTs (continuous operating temperatures). Το αντιδραστήριο Fenton λειτουργεί καλά στη διάσπαση ανόργανων χημικών ουσιών, οι οποίες είναι συνήθως ανθεκτικές στο H_2O_2 , και οργανικών συστατικών, όπως οι έντονα χλωριωμένες αρωματικές ενώσεις. Για παράδειγμα, μπορεί να κριθεί πιο αποτελεσματικό σε περιπτώσεις όπου επιδιώκεται η εξάλειψη όλων των οργανικών υλικών από περίπλοκα περιβαλλοντικά υποστρώματα. Επιπλέον, η αντίδραση εξελίσσεται ταχύτερα από τη συμβατική οξείδωση H_2O_2 , καθώς τα δείγματα υγρών αποβλήτων επεξεργάζονται συνήθως σε λιγότερο από μία ώρα. Δεδομένου ότι ο θειικός σίδηρος ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) είναι ευρέως διαθέσιμος και σε λογικές τιμές, χρησιμοποιείται συνήθως ως συστατικό του καταλύτη σιδήρου. Προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η διάσπαση του οργανικού υλικού και να προωθηθεί η διάλυση των κόκκων θειικού σιδήρου, πρέπει επίσης να ρυθμίζεται το pH του αντιδραστήριου (σε 3,0-5,0). Ορισμένα πολυμερή μπορεί να αρχίσουν να διασπώνται λόγω της υψηλής οξύτητας. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα αυτής της τεχνικής.[25] Αρκετές έρευνες έχουν δείξει ότι η αντιδραστική ρίζα υδροξυλίου που δημιουργείται από την καταλυτική διάσπαση του H_2O_2 είναι αυτή που προκαλεί τη διαδικασία οξείδωσης. Αυτή είναι μια εξήγηση της διαδικασίας.[24]



4.1.3.3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΕ HCl

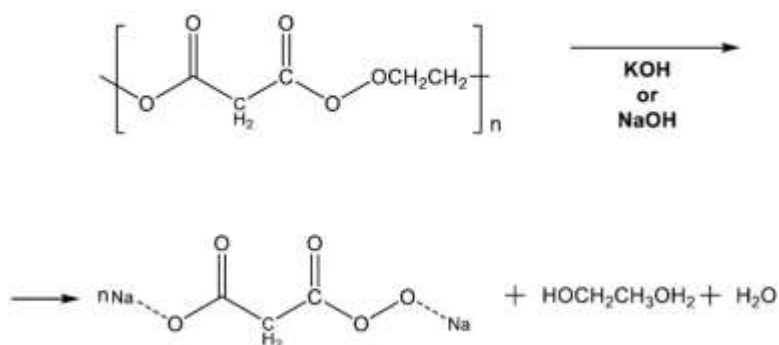
Έχει αποδειχθεί ότι τα όξινα χωνευτικά, όπως αυτά που περιέχουν υδροχλωρικό οξύ (HCl) και νιτρικό οξύ (HNO_3), είναι πολύ επιτυχημένα στην εξάλειψη των οργανικών υπολειμμάτων, αλλά στοχεύουν επίσης τα μικροπλαστικά σωματίδια, καθώς μπορούν να διασπάσουν χημικά ή να αποικοδομήσουν τα πολυμερή. Ως αποτέλεσμα, αυτά δεν έχουν μελετηθεί περισσότερο.[25] Κατά την αντίδραση με HCl, τα οξέα προσβάλλουν το οξυγόνο της καρβονυλικής ομάδας και το ανάγουν στην υδροξυλική ομάδα. Στη συνέχεια φορτίζουν θετικά το άτομο άνθρακα στο οποίο είναι συνδεδεμένη η υδροξυλομάδα, δημιουργώντας μη ομοιοπολική αλληλεπίδραση με το νερό ή οποιοδήποτε άλλο προϊόν που περιέχει οξυγόνο (βλ. Σχήμα 3).



Σχήμα 10 Μηχανισμός αντίδρασης HCl με οργανικές ουσίες [24]

4.1.3.4. ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΧΩΝΕΥΣΗ

Αλκάλια όπως το υδροξείδιο του καλίου (ΚΟΗ) και το υδροξείδιο του νατρίου (ΝαΟΗ) χρησιμοποιούνται σε εναλλακτικές τεχνικές χώνευσης. Ωστόσο, η μορφολογία των ΜΡ μπορεί επίσης να βλάπτεται από τα αλκαλικά διαλύματα. Σύμφωνα με ορισμένες έρευνες, η αλκαλική χώνευση, ιδιαίτερα με ΝαΟΗ, μπορεί να προκαλέσει αλλοίωση ή αλλαγή χρώματος των μικροπλαστικών. Εξαιτίας αυτού, έχουν γίνει προσπάθειες για τη βελτιστοποίηση των συγκεντρώσεων ΝαΟΗ, λειτουργώντας σε ευρύ φάσμα (20-50%). Αρκετές έρευνες έχουν αναφέρει ότι μια συγκέντρωση ΝαΟΗ 20% αποδίδει θετικά αποτελέσματα, παρά το γεγονός ότι διαφορετικές συγκεντρώσεις ήταν πιο αποτελεσματικές σε διάφορες περιόδους εφαρμογής και θερμοκρασίες περιβάλλοντος.[24] Έχει αποδειχθεί ότι η καλύτερη μέθοδος για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών από τον βιόκοσμο είναι η χρήση 10% ΚΟΗ στους 60°C. Οι δοκιμές είναι απαραίτητες για να καθοριστεί εάν το ΚΟΗ είναι αποτελεσματικό στην αφαίρεση μικροπλαστικών από την ιλύ ή το έδαφος. Τα χουμικά οξέα διασπώνται από το ΚΟΗ- ωστόσο, οι χουμίνες και άλλες αλκαλικά αδιάλυτες χημικές ουσίες που βρίσκονται στο έδαφος δεν θα εξαλειφθούν. Εκτός από την ακατέργαστη οργανική ύλη, τα βακτήρια και τους μύκητες που μπορεί να μην έχουν εξαλειφθεί κατά τη διαδικασία επεξεργασίας λυμάτων, οι χουμίνες είναι επίσης πιθανόν να υπάρχουν στην ιλύ των λυμάτων. Επομένως, για να προσδιοριστεί το επίπεδο απομάκρυνσης της οργανικής ύλης στο συγκεκριμένο πλαίσιο, η δοκιμή της διαδικασίας αυτής σε περίπλοκα περιβαλλοντικά δείγματα είναι ζωτικής σημασίας.[25] Παρακάτω παρουσιάζεται ο μηχανισμός αποικοδόμησης των πολυμερών από αλκαλικές ουσίες όπως το ΝαΟΗ και το ΚΟΗ. Εκτός από το σχηματισμό άλατος νατρίου ή καλίου, παράγονται επίσης αιθυλενογλυκόλη και νερό όταν το ΝαΟΗ ή το ΚΟΗ προσβάλλουν τις εστερικές ομάδες των πολυμερών. [24]



Σχήμα 11 Μηχανισμός αποικοδόμησης πολυμερών από αλκαλικές ουσίες όπως το NaOH και το KOH [24]

4.1.3.5. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΦΑΙΡΕΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ

Κατόπιν σύγκρισης των συνηθέστερων μεθόδων αφαίρεσης οργανικού φορτίου, σύμφωνα με ορισμένες μελέτες, εξάγονται τα εξής αποτελέσματα. Γενικά, το αντιδραστήριο Fenton, το HCl και το H₂O₂ είναι πιο αποτελεσματικά από το KOH και το NaOH στην απομάκρυνση οργανικών ενώσεων από υφασμάτινα απόβλητα. Οι επεξεργασίες με HCl και αντιδραστήριο Fenton προκαλούν φυσική βλάβη στα πολυαμιδικά MF. Επιπλέον, δεδομένου ότι η επεξεργασία με NaOH και KOH είναι πιθανό να προκαλεί φυσική και χημική βλάβη σχεδόν σε όλα τα πολυμερή, η χρήση τους στην προ επεξεργασία των υφασμάτων λυμάτων κρίνεται ακατάλληλη. Η προ επεξεργασία με H₂O₂ εν αντιθέσει είναι η καταλληλότερη επεξεργασία, δεδομένου ότι τα υφασμάτινα απόβλητα στην πραγματική ζωή πιθανότατα περιέχουν ένα ευρύ φάσμα MPs, MFs και οργανικών συστατικών. Η προ επεξεργασία με θερμότητα τέλος, μειώνει το χρόνο επεξεργασίας αλλά δεν είχε καμία επίδραση στην ανίχνευση MF. Συμπερασματικά, οι προ επεξεργασίες με βάση το KOH και το NaOH είναι αναποτελεσματικές για τις μήτρες που περιέχουν σημαντικά MPs, ιδίως τα υφαντουργικά απόβλητα, καθώς καταστρέφουν τη δομή των MPs. Με βάση αυτό η προ επεξεργασία με βάση το H₂O₂ κρίνεται ως ο ασφαλέστερος τρόπος για την ανίχνευση ακρυλικών, πολυεστερικών και πολυαμιδικών MP σε υφαντουργικά απόβλητα.[24]

4.1.3.6. ENZYMIKH ΠΕΨΗ

Η ενζυμική πέψη χρησιμοποιείται συνήθως για περιβαλλοντικά δείγματα που είναι λιγότερο περίπλοκα. Από την άλλη πλευρά, ο οργανικός συνδυασμός που βρίσκεται στα απόβλητα από την εκτύπωση και τη βαφή είναι πιο ποικίλος και πιο περίπλοκος. Θα μπορούσαν να χρειαστούν πολλά διαφορετικά είδη ενζύμων για την απομάκρυνση των οργανικών υλικών, γεγονός που θα αύξανε το κόστος των πειραμάτων και θα απαιτούσε πιο περίπλοκες διαδικασίες. [15]

Ωστόσο η ενζυμική πέψη έχει χρησιμοποιηθεί σε ορισμένες έρευνες για την εξάλειψη του οργανικού υλικού πριν από την ανάλυση των μικροπλαστικών. Πιο συγκεκριμένα, έχει εξεταστεί η εφαρμογή της πρωτεϊνάσης-K για την απομάκρυνση των μικροπλαστικών από το θαλασσινό νερό και τον βιόκοσμο, με την οποία επιτεύχθηκε αποτελεσματικότητα πέψης 88%, και δεν υπήρξαν ενδείξεις αλλοίωσης του δείγματος. Με την παράταση του χρόνου επώασης, την αύξηση της συγκέντρωσης του ενζύμου και την αύξηση της ενεργού θερμοκρασίας στους 50°C, η αποτελεσματικότητα αυτή αυξήθηκε πάνω από 97%. Δυστυχώς ωστόσο, το ένζυμο που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη διαδικασία είναι ακριβό και

εφαρμόστηκε μόνο σε μικρές ποσότητες δειγμάτων (0,2 g ξηρού βάρους). Ως εκ τούτου, η υιοθέτηση αυτής της τεχνολογίας για τη διαχείριση μεγάλων δειγμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικά συστατικά δεν θα μπορούσε να είναι πρακτική ή οικονομικά αποδοτική. Είναι πιθανό ότι θα χρειαστεί μια ποικιλία ενζύμων για τη διάσπαση των διαφόρων οργανικών χημικών ουσιών που υπάρχουν σε αυτά τα είδη δειγμάτων. [23]

Διαφορετική μελέτη, προτείνει την χρήση των ενζύμων τρυψίνη, κολλαγενάση και παπαΐνη σε συνδυασμό, που θεωρούνται λιγότερο δαπανηρά από την πρωτεΐνωση-K ως εναλλακτική λύση για τη μείωση των δαπανών που σχετίζονται με την ενζυμική πέψη. Επιπλέον σε επίπεδο μελέτης έχει αξιολογηθεί η επίδραση των παγκρεατικών ενζύμων σε δέκα πολυμερή από την αντιστοίχιση αποτελεσμάτων FTIR πριν και μετά την πέψη και διαπιστώθηκε ότι δεν υπήρχαν σημαντικές αλλαγές στα εκτεθειμένα πολυμερή. Η παρούσα μελέτη επικεντρώθηκε στις επιπτώσεις της ενζυμικής πέψης στην επακόλουθη ταυτοποίηση των πολυμερών. Όσον αφορά τις άλλες διεργασίες χώνευσης, εξακολουθεί να υπάρχει διαφοροποίηση στην εφαρμογή των ενζύμων και υπάρχουν επίσης περιορισμένες πληροφορίες σχετικά με την ενζυμική διάσπαση των οργανικών υλικών σε δείγματα ΕΕΛ. Τέλος έχει εφαρμοστεί πειραματικά και η ενζυμική χώνευση σε απόβλητα ΕΕΛ. Για τη θεραπεία χρησιμοποιήθηκαν ένζυμα που περιλάμβαναν λιπάση, κυτταρινάση και πρωτεάση. Η τεχνική χρειάστηκε περισσότερες από δέκα ημέρες για να ολοκληρωθεί και περιλάμβανε πολλαπλές διεργασίες μίας ξεχωριστής, μη ενζυμικής μεθόδου για τη δοκιμή δειγμάτων ύλος που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε μόλυνση και απώλεια δειγμάτων, παρόλο που η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων και ο διαχωρισμός των MPs παρήγαγαν καλά αποτελέσματα. Επομένως, απαιτείται έρευνα για την εφαρμογή αυτής της μεθόδου σε δείγματα υγρών αποβλήτων προκειμένου να συγκριθεί η ενζυμική χώνευση με εναλλακτικές μεθόδους.[23] Συμπερασματικά ωστόσο, γίνεται αντιληπτό ότι η μέθοδος της ενζυμικής πέψης παραμένει ακόμα σε πειραματικό στάδιο και χρήζει διερεύνησης, με αποτέλεσμα με την δεδομένη στιγμή η διαδικασία χημικής πέψης να κρίνεται πιο χρήσιμη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων όσον αφορά την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου.

4.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

Οι τρέχουσες τεχνικές για την ποσοτική και ποιοτική έρευνα των μικροπλαστικών περιλαμβάνουν την οπτική διαλογή, την αέρια χρωματογραφία πυρόλυσης σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας, τη φασματομετρία Raman, φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR), υγρή χρωματογραφία. Μεταξύ αυτών, η χειροκίνητη καταμέτρηση κάτω από στερεομικροσκόπιο είναι η πιο απλή και συνεπώς χρησιμοποιείται ευρέως. [27]

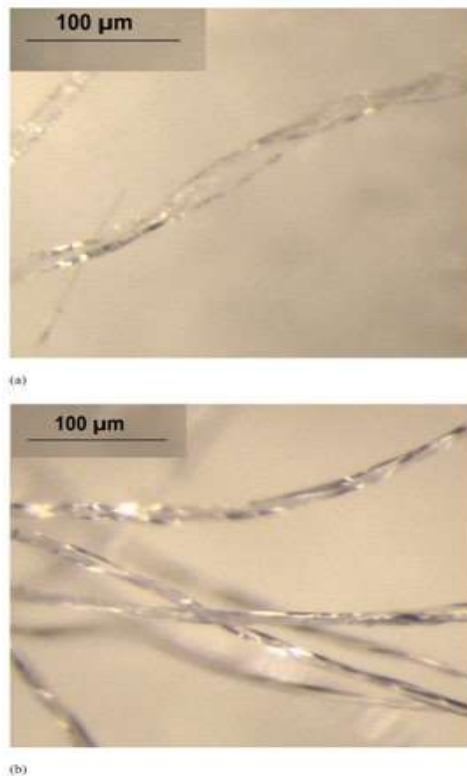
4.2.1. ΟΠΤΙΚΗ ΔΙΑΛΟΓΗ

Ο χαρακτηρισμός των MPs μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες: φυσική και χημική. Τα μικροσωματίδια αναγνωρίζονται οπτικά με τη χρήση μικροσκοπίου και ταξινομούνται ανάλογα με το μέγεθος, το είδος (ίνες, φιλμ, αφρός, σφαιρίδια ή κομμάτια) και το χρώμα.[23] Ορισμένα τυποποιημένα κριτήρια για μια αυστηρή και συντηρητική εξέταση των μικροπλαστικών με βάση την οπτική διαλογή είναι τα εξής:

- Τα σωματίδια ή οι ίνες που έχουν δομή βιολογικών οργανισμών δεν πρέπει να περιλαμβάνονται ως μικροπλαστικά
- Οι ίνες μπορούν να προσμετρηθούν ως μικροπλαστικά εάν έχουν τρισδιάστατη δομή
- Τα σωματίδια μπορούν να καταμετρηθούν ως μικροπλαστικά εάν μπορούν να είναι ομοιογενώς χρωματισμένα
- Τα μικροπλαστικά πρέπει να έχουν διαφανές ή υπόλευκο χρώμα και να μελετώνται σε μεγάλη μεγέθυνση με τη βοήθεια μικροσκοπίου φθορισμού[28]

Η οπτική ταυτοποίηση δεν θα πρέπει να χρησιμοποιείται σε σωματίδια μικρότερα των 500 μm επειδή η πιθανότητα λανθασμένης ταυτοποίησης είναι αρκετά σημαντική. Ενδεικτικά μπορεί να παρατηρηθεί ποσοστό σφάλματος έως και 70%, ενώ ο αριθμός των σφαλμάτων αυξάνεται με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Επιπλέον, λόγω της υποκειμενικότητας, τα λάθη παρατήρησης είναι συνήθως αξιοσημείωτα, ενώ σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η ποιότητα του μικροσκοπίου στην μέτρηση. [27] Επίσης, η οπτική διαλογή ενδέχεται να μην παρέχει ακριβείς πληροφορίες σχετικά με την αφθονία των μικροπλαστικών. Εάν δεν πραγματοποιηθεί η προαναφερθείσα επεξεργασία, είναι πολύ δύσκολο να διαφοροποιηθούν οπτικά τα μικροπλαστικά από άλλα εξαγόμενα οργανικά και ανόργανα σωματίδια παρόμοιου μεγέθους και σχήματος. Ιδίως για τα δείγματα αυτά λοιπόν, απαιτούνται πρόσθετες προσεγγίσεις, όπως οι φασματομετρικές προσεγγίσεις. Ωστόσο ακόμα και για τα δείγματα που έχουν υποστεί προ επεξεργασία προκύπτει το ζήτημα ότι η επεξεργασία με H₂O₂ για παράδειγμα, μπορεί να αποχρωματίσει τα πολυμερή, καθιστώντας δύσκολη την οπτική διαλογή, καθώς η πιθανότητα σφαλμάτων αυξάνεται όταν η διαύγεια και το χρώμα των πλαστικών μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια των βημάτων εκχύλισης ή καθαρισμού.[28] Επιπροσθέτως, η οπτική διαλογή δεν παρέχει καμία χημική πληροφορία σχετικά με τη σύνθεση του πολυμερούς. Για διακριτή λοιπόν αναγνώριση MP με βάση τη χημική δομή του πολυμερούς υλικού, χρησιμοποιούνται συνήθως φασματομετρικές ή θερμοανλυτικές τεχνικές, όπως η φασματομετρία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και η φασματομετρία Raman, που αποτελούν μη καταστροφικές τεχνικές ταυτοποίησης. Και οι δύο φασματομετρικές μέθοδοι είναι συμπληρωματικές και κατάλληλες για τον εντοπισμό μεγάλων (> 500 μm) και μικρών (< 500 μm) MP σε περιβαλλοντικά δείγματα.[27]

Εκτός από τη χρήση του μικροσκοπίου για την οπτική ταυτοποίηση, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) είναι μια τεχνική κατάλληλη για τη μελέτη της μορφολογίας των σωματιδίων. Το SEM μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό προσμίξεων και πιθανής παρουσίας MPs λόγω της ικανότητάς του να παράγει εικόνες υψηλής ανάλυσης. Επιπλέον, μετά από μια χημική επεξεργασία πέψης, το SEM μπορεί να ανιχνεύσει πιθανές μεταβολές στην επιφάνεια των MPs. Η προκαταρκτική διαφοροποίηση μεταξύ πλαστικών και μη πλαστικών μπορεί να γίνει με βάση τις ακόλουθες παρατηρήσεις: τα δείγματα δεν μπορούν να περιέχουν οργανική ύλη, οι ίνες πρέπει να έχουν το ίδιο πάχος σε όλο το μήκος τους και τα σωματίδια πρέπει να έχουν σταθερό χρώμα σε όλη τη δομή. Ωστόσο, παρά τη χρήση αυστηρών κανόνων και μια πολύ εκτεταμένη οπτική επισκόπηση, ο αριθμός των σφαλμάτων αυξάνεται καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων. Προκειμένου να γίνει αυτό πιο κατανοητό παρουσιάζονται στην εικόνα 2(α) και (β), δύο υλικά που δείχνουν υψηλό βαθμό ομοιότητας μεταξύ των ινών. Ωστόσο, η μία αντιπροσωπεύει 100% βαμβάκι (α), ενώ η άλλη αντιπροσωπεύει μια πολυεστερική ίνα (β). Και οι δύο θα μπορούσαν να κατηγοριοποιηθούν εσφαλμένα ως MP εάν δεν αξιολογηθεί η χημική δομή αυτών των ινών.[23] Αυτό, μπορεί να πραγματοποιηθεί όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, με εφαρμογή ορισμένων δονητικών φασματομετρικών ή θερμοανλυτικών μεθόδων, οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά στη συνέχεια.



Εικόνα 2 Μικροϊνες: α) βαμβάκι 100%, β) πολυεστέρας 100%. [23]

4.2.2. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΟΝΗΣΗΣ

Η μη καταστροφική και η επί τόπου ανάλυση των MPs παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον από τις καταστροφικές μεθόδους ανάλυσης. Λόγω της διαθεσιμότητας πολλαπλών αναλύσεων, αυτές οι μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη συλλογή των απαραίτητων παραμέτρων. Ως αποτέλεσμα, οι φασματομετρικές μέθοδοι δόνησης, δηλαδή η φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier και η φασματομετρία Raman είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες για τον εντοπισμό και την ποσοτικοποίηση των MPs.

Οι φασματομετρικές τεχνικές δόνησης έχουν μακρά ιστορία στην ανάλυση και τον χαρακτηρισμό συνθετικών οργανικών πολυμερών και συναφών προϊόντων, επιτρέποντας την ακριβή ταυτοποίηση των πλαστικών πολυμερικών σωματιδίων με βάση τα φάσματα μοριακού αποτυπώματος δόνησης. Ως αποτέλεσμα, είναι εφικτός ο χαρακτηρισμός με βάση τη χημική δομή του πολυμερούς, καθώς και η ταυτοποίηση με σύγκριση με πρότυπα φάσματα αναφοράς. Η φασματομετρία υπερύθρου και η φασματομετρία Raman εξαρτώνται και οι δύο από την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη προκαλώντας μοριακές δονήσεις, αλλά ο τρόπος με τον οποίο η ενέργεια των φωτονίων μεταδίδεται στο μόριο αλλάζοντας τη δονητική του κατάσταση διαφέρει. [27] Πιο συγκεκριμένα, το φάσμα στη φασματομετρία υπερύθρου επηρεάζεται από αλλαγές στη μόνιμη διπολική ροπή του χημικού δεσμού, ενώ στη φασματομετρία Raman η ανίχνευση βασίζεται σε αλλαγές στην πολωσιμότητα του χημικού δεσμού. Επίσης, ενώ η φασματομετρία FTIR χρησιμοποιεί την πρόσπτωση υπερύθρου φωτός, η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιεί ένα μονοχρωματικό λέιζερ, η ενέργεια του οποίου απορροφάται από το δείγμα πριν τη δημιουργία του

φάσματος. [23] Ωστόσο και οι δύο αποτελούν συμπληρωματικές μεταξύ τους τεχνικές δόνησης, και παρέχουν συμπληρωματικές πληροφορίες για τα μικροπλαστικά δείγματα.[28]

4.2.2.1. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FTIR)

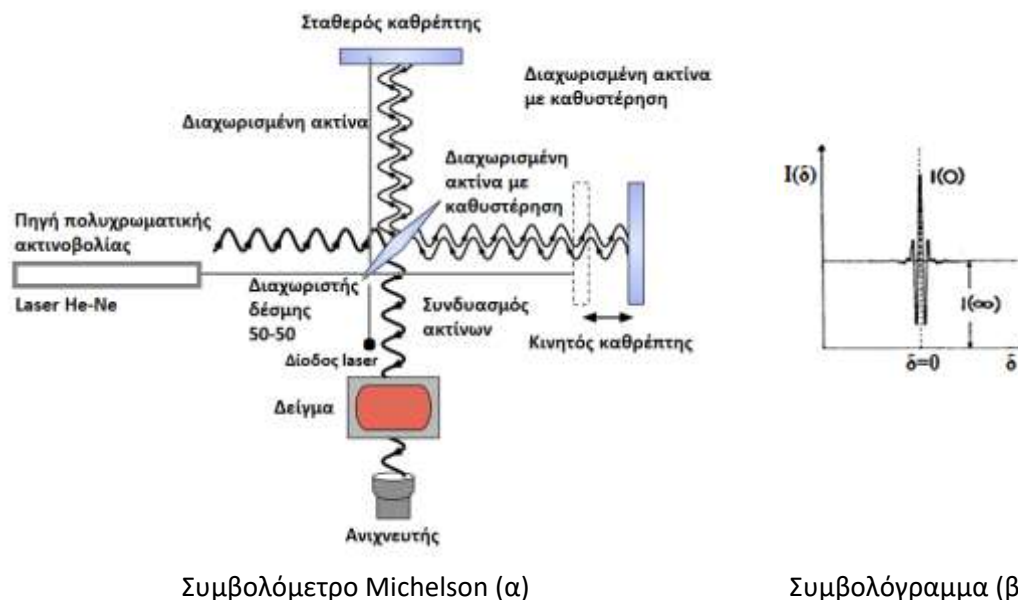
Η φασματομετρία FTIR είναι μια μη καταστροφική τεχνική με πρότυπη βάση δεδομένων πολυμερών. Σε αυτή τη μέθοδο, το δείγμα ακτινοβολείται με υπέρυθρη ακτινοβολία με καθορισμένο εύρος μήκους κύματος. Τα μόρια του δείγματος διεγείρονται σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες λόγω απορρόφησης της ακτινοβολίας, προκαλώντας δονήσεις μοριακών δεσμών. Βάση της αρχής της μεθόδου οι δονήσεις ακολουθούν το πρότυπο του απλού αρμονικού ταλαντωτή, δηλαδή επιτρέπονται μεταπτώσεις μόνο μεταξύ διαδοχικών σταθμών άρα $\Delta u = \pm 1$ και $\Delta E = h\nu$. Ωστόσο, στην πραγματικότητα λαμβάνουν χώρα και δονήσεις σε άλλες ενεργειακές στάθμες ($\Delta u = \pm 2, 3, \dots$) με αποτέλεσμα ο θεωρητικός κυματαριθμός μιας δόνησης να αποκλίνει από τον πραγματικό και να παρατηρούνται μετατοπίσεις. Ανάλογα με τη δομή κάθε μορίου προσδιορίζονται ζώνες απορρόφησης, οι οποίες αποτελούν το δακτυλικό αποτύπωμα λειτουργικών ομάδων, που υπάρχουν στα μόρια του δείγματος.[29] Προϋπόθεση για να είναι ενεργός ένας δεσμός στη φασματομετρία υπέρυθρου και να μπορεί να προσδιοριστεί είναι η ύπαρξη διπολικής ροπής μόνιμης ή παροδικής. Μόνο οι δεσμοί ενός μορίου, που μπορούν να μεταβάλλουν τη διπολική τους ροπή λόγω απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας μπορούν να ταυτοποιηθούν δίνοντας χαρακτηριστική ζώνη σε συγκεκριμένο κυματαριθμό (cm^{-1}).[27] Επομένως η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για την ανάλυση μορίων με πολικές λειτουργικές ομάδες, όπως για παράδειγμα οι καρβονυλικές ομάδες.[29]

Πίνακας 2 Είδη δονήσεων

Δονήσεις τάσης (stretching vibrations)	Συμμετρική, $st \nu_{sy}$
	Ασύμμετρη, $st \nu_{as}$
Δονήσεις κάμψης (bending vibrations)	<u>Εντός επιπέδου</u> Ψαλιδισμού (scissoring), σ Αιώρησης (rocking), ρ
	<u>Εκτός επιπέδου</u> Σείσης (wagging), ω Συστροφής (twisting), τ

Τα FTIR είναι τα σύγχρονα όργανα φασματομετρίας υπέρυθρου. Τα βασικά μέρη ενός φασματομέτρου υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier περιλαμβάνουν μια πολυχρωματική πηγή συνεχούς ακτινοβολίας (πηγή «λευκού φωτός») και ένα συμβολόμετρο Michelson με κινητό καθρέπτη. Το φως, που εκπέμπεται από την πηγή εισέρχεται στο συμβολόμετρο, όπου χωρίζεται σε δύο δέσμες 50-50 στο διαχωριστή δέσμης. Η μία δέσμη κινείται προς τον σταθερό καθρέπτη και η άλλη στον κινητό. Ο διαχωριστής δέσμης είναι κατασκευασμένος από υλικά που δεν απορροφούν στο υπέρυθρο π.χ. Ge/kbR, Ge/CsI. Οι δύο ακτίνες φωτός, αφού ανακλασθούν από τους καθρέπτες επανασυνδυάζονται ως μία ενιαία ακτίνα στο διαχωριστή δέσμης. Η συνδυασμένη ακτίνα φωτός διέρχεται του δείγματος και τελικά η ακτινοβολία που δεν απορροφάται από το δείγμα συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Η επιβράδυνση, που σχετίζεται με τη συνολική διαφορά διαδρομής των ακτίνων φωτός, μεταξύ του σταθερού καθρέπτη και του κινητού καθρέπτη οδηγεί στην παραγωγή μοτίβων παρεμβολής (Εικ. 3α). Η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από το δείγμα λαμβάνει χώρα σε πολλές συχνότητες. Το τελικό διάγραμμα, που προκύπτει αποτελείται από όλες τις συχνότητες εκτός από αυτές που απορροφώνται και ονομάζεται συμβολόγραμμα (Εικ. 3β).

Το συμβολόγραμμα μετατρέπεται σε IR φάσμα με την εφαρμογή ενός μαθηματικού αλγορίθμου του μετασχηματισμού Fourier, με τον οποίο η διαφορά διαδρομής μετατρέπεται σε συχνότητα (κυματαριθμό, cm^{-1}). Επιπλέον, υπάρχει ενσωματωμένο laser He-Ne, που εκπέμπει ακτινοβολίας ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος και χρησιμοποιείται για την εσωτερική βαθμονόμηση του οργάνου(Εικ. 3α). [29]



Εικόνα 3 Σχηματική απεικόνιση του συμβολόμετρου Michelson (α), συμβολόγραμμα (β) [30]

Στα όργανα FTIR χρησιμοποιούνται ανιχνευτές τελευταίας τεχνολογίας με υψηλή απόκριση, ώστε να ανταποκρίνονται στην ταχύτητα σάρωσης του συμβολόμετρου. Τέτοιοι ανιχνευτές είναι οι πυροηλεκτρικοί (DTGS) και οι φωτονικοί (MCT).

Στην εικόνα, που ακολουθεί δίνεται η σχηματική απεικόνιση των μερών ενός φασματομέτρου FTIR.



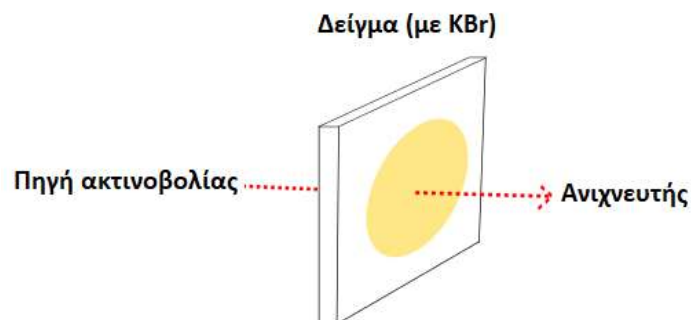
Εικόνα 4 Διάταξη φασματομέτρου υπεράυθρου FTIR

Η χρήση του συμβολόμετρου στα σύγχρονα FTIR έδωσε ώθηση στην τεχνική, η οποία παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα συμβατικά IR, όπως αυτά περιγράφονται ακολούθως:

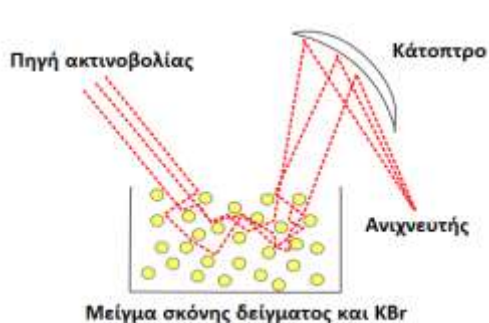
- Ταχύτητα ανάλυσης και παραγωγή πολλαπλών φασμάτων σε χρόνους μικρότερους ακόμα και από 1min. Αυτό επιτυγχάνεται λόγω της χρήσης της πολυχρωματικής ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να είναι ταυτόχρονα διαθέσιμο ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων και η σάρωση να είναι γρήγορη
- Μεγάλη ευαισθησία, λόγω της δυνατότητας πολλών επαναλήψεων σε μία ανάλυση και της διέλευσης περισσότερου φωτός (δεν υπάρχει εδώ η σχισμή όπως στον μονοχρωμάτορα). Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η αύξηση του λόγου σήματος προς θόρυβο και αύξηση της ευαισθησίας τουλάχιστον μίας τάξης μεγέθους)
- Μηχανική απλούστευση, καθώς το μόνο κινητό μέρος είναι ο κινούμενος καθρέπτης

- Εσωτερική βαθμονόμηση με τη χρήση Laser He-Ne γνωστού μήκους κύματος, μέσω του οποίου ελέγχεται και ρυθμίζεται σταθερά η ταχύτητα του κινούμενου καθρέπτη επιτυγχάνοντας μεγάλη ακρίβεια και επαναληψιμότητα στη μέτρηση
- Υψηλής ποιότητας φάσματα λόγω δυνατότητας σύνδεσης με Η/Υ- Γρήγορη λήψη, επεξεργασία και απευθείας σύγκριση με βιβλιοθήκες πρότυπων φασμάτων [29]

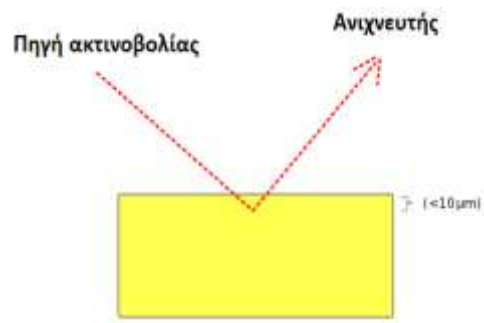
Υπάρχουν τρεις διαφορετικές τεχνικές που είναι διαθέσιμες για το FTIR, η τεχνική της διαπερατότητας, η τεχνική της ανάκλασης (διάχυτης ή κατοπτρικής) και η τεχνική της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR). Η διαπερατότητα και η ATR είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές φασματομετρίας FTIR στην περίπτωση των μικροπλαστικών. [29] Στην περίπτωση στερεών υλικών ένα υπόστρωμα είναι απαραίτητο για να συγκρατήσει το υλικό κατά τη συλλογή φάσματος. Ένα κατάλληλο υπόστρωμα θα πρέπει να έχει τη μικρότερη δυνατή παρεμβολή φάσματος (να μην απορροφά στο υπέρυθρο) και θα πρέπει να επιτρέπει στο φως να διέρχεται από τα σωματίδια, καθώς η εκπεμπόμενη από την πηγή ακτινοβολία διαπερνά το δείγμα και συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Τα έγχρωμα και σκουρόχρωμα υλικά με υψηλή απορρόφηση είναι ακατάλληλα λόγω χαμηλής (ή καθόλου) διαπερατότητας του φωτός στον ανιχνευτή. Κρίνεται σημαντική επομένως η χρήση του κατάλληλου υλικού υποστρώματος για την επίτευξη ευρημάτων υψηλής ποιότητας με μικρή φασματική παρεμβολή στα φάσματα FTIR. Οι περιορισμοί αυτοί μπορούν να αναιρεθούν εάν χρησιμοποιηθεί η τεχνική της ανάκλασης. Σε αυτή την περίπτωση, η προσπίπτουσα δέσμη ανακλάται από ένα υπόστρωμα που ανακλά την υπέρυθρη ακτινοβολία και επιστρέφει μέσω του δείγματος. Το ανακλώμενο σήμα, από την άλλη πλευρά, εξαρτάται από το σχήμα του σωματιδίου MP καθώς το σήμα διαταράσσεται συχνά από σφάλματα ανάκλασης που δημιουργούνται από τη σκέδαση του φωτός. Μεταξύ των υποστρωμάτων, που αναφέρονται σε διάφορες έρευνες, περιλαμβάνονται η αντικειμενοφόρος πλάκα μικροσκοπίου με επικάλυψη χαλκού, η κυψελίδα συμπίεσης με αμόνι από διαμάντι, φίλτρα από ανοξείδωτο χάλυβα τοποθετημένα σε παράθυρα φθοριούχου ασβεστίου, πλέγμα από ανοξείδωτο χάλυβα και φίλτρο οξειδίου του αλουμινίου για τη λειτουργία μετάδοσης και φόντο Au, η ανακλαστική αντικειμενοφόρος πλάκα για τη λειτουργία ανάκλασης. Δεδομένου ότι διαφορετικά υποστρώματα χρησιμοποιούνται σε διαφορετικές έρευνες, είναι κρίσιμο σε κάθε περίπτωση να αξιολογηθεί η καταλληλότητα του επιλεγμένου υποστρώματος, καθώς και τυχόν παρεμβολές στο φάσμα, που μπορεί να προκύψουν.[27]



Εικόνα 5 Τεχνική διαπερατότητας με παρασκευή παστίλιας

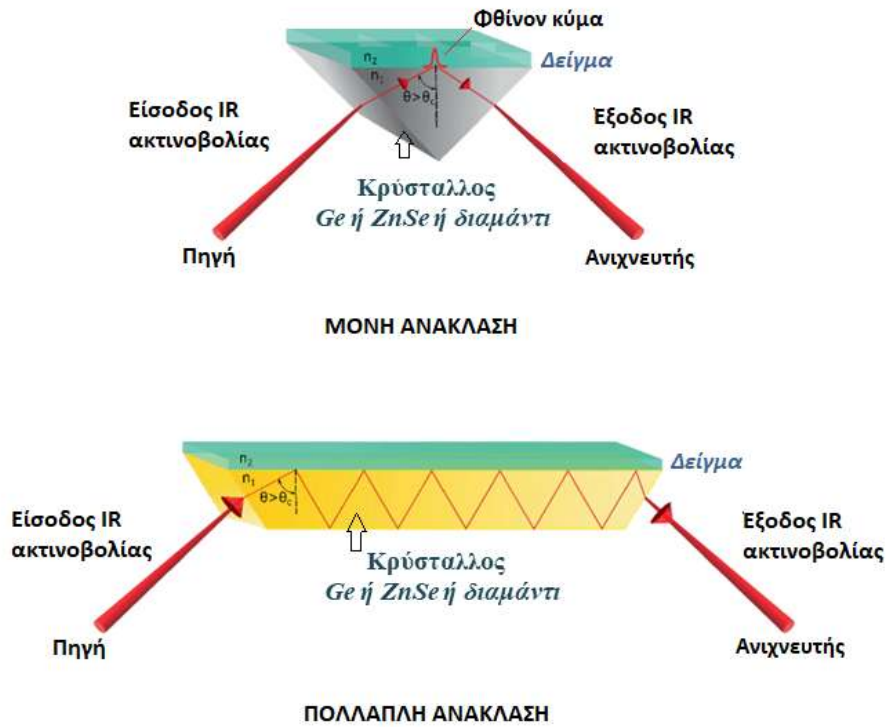


Εικόνα 6 Τεχνική διάχυτης ανάκλασης (αδρές επιφάνειες)



Εικόνα 7 Τεχνική κατοπτρικής ανάκλασης (λείες επιφάνειες, απορρόφηση από ένα μικρό στρώμα <math>< 10\mu\text{m}</math>)

Στην τεχνική ATR (εξασθενημένη ολική ανάκλαση) το δείγμα τοποθετείται σε άμεση επαφή με ένα υλικό με υψηλότερο δείκτη διάθλασης, το οποίο συνήθως αναφέρεται ως κρύσταλλος ATR. Η IR ακτινοβολία μέσω του κρυστάλλου περνά στο δείγμα και διεισδύει σε βάθος περίπου 0,5-5 μm , όπου μέρος της απορροφάται από το δείγμα καθώς αυτή ανακλάται ολικά μεταξύ του κρυστάλλου και του δείγματος. Τέλος αφού διασχίσει όλη την επιφάνεια του κρυστάλλου, η εξερχόμενη ακτινοβολία συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Είναι σημαντικό ο κρύσταλλος στην ATR να καλύπτεται πλήρως από το δείγμα καθώς σε αντίθετη περίπτωση η παραγωγή του φάσματος μπορεί να είναι κακή. Υλικά που χρησιμοποιούνται ως κρύσταλλοι ATR είναι το γερμάνιο (Ge), ο σεληνιούχος ψευδάργυρος (ZnSe) και το διαμάντι. Το τελευταίο αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή υλικού, καθώς έχει υψηλότερη ευαισθησία λόγω της καθαρότητάς του και ανθεκτικότητα λόγω της σκληρότητάς του. Απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στον καθαρισμό και τη φύση των υλικών που αναλύονται δεδομένου ότι ο κρύσταλλος μπορεί να χάσει την αποτελεσματικότητά του με το χρόνο, λόγω αλλοίωσής του, που μπορεί να οφείλονται σε επιφανειακές γρατζουνιές και θραύση. Η ανάλυση FTIR-ATR είναι γρήγορη και απαιτεί ελάχιστη ποσότητα και προετοιμασία του δείγματος. [27] Συνήθως με τη χρήση FTIR-ATR μπορούν να αναλυθούν πλαστικά δείγματα >500 μm , μετά από οπτική προδιαλογή. Η διαίρεση μεγέθους των χειροκίνητων απομονωμένων σωματιδίων, που είναι ύποπτα ότι είναι συνθετικής φύσης ποικίλλει από > 500 μm > 630 μm έως > 1000 μm . [28]



Εικόνα 8

Ολική εσωτερική ανάκλαση όταν για $n_1 > n_2$:

$$\theta_{\text{πρόσπτωσης}} > \theta_c = \sin^{-1} (n_2 / n_1)$$

όπου: n_1 δείκτης διάθλασης κρυστάλλου
 n_2 δείκτης διάθλασης δείγματος

Εικόνα 9 Τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance-ATR)

Για μικρότερα σωματίδια, η φασματοσκοπία micro-FT-IR είναι ένα καλό εργαλείο για την ταυτόχρονη απεικόνιση, χαρτογράφηση και συλλογή φασμάτων. [27] Πιο συγκεκριμένα, η micro-FTIR είναι ιδιαίτερα χρήσιμη, καθώς το φίλτρο μεμβράνης μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για την οπτικοποίηση με μικρή προετοιμασία του δείγματος. Οι αναλύσεις micro-FTIR των πλαστικών μπορούν να πραγματοποιηθούν είτε με την τεχνική της διαπερατότητας είτε με τεχνικές ανάκλασης. Η διαπερατότητα δίνει φάσματα υψηλής ποιότητας, αλλά απαιτεί τα υποστρώματα να είναι διαυγή και διαπερατά από την υπέρυθη ακτινοβολία. Οι αναλύσεις με τεχνικές ανάκλασης μπορούν να γίνουν για δείγματα μεγάλου πάχους. Εν τω μεταξύ, τα μικροπλαστικά ακανόνιστου σχήματος πιθανόν να παράγουν μη ερμηνεύσιμα φάσματα λόγω διαθλαστικού σφάλματος. Έτσι, μόνο διαφανή μικροπλαστικά με συγκεκριμένο πάχος και κανονικό σχήμα μπορούν να αναλυθούν, διαφορετικά το σήμα θα διαταραχθεί/παραμορφωθεί από το σφάλμα ανάκλασης, που προκαλείται από τη σκέδαση του φωτός. Αυτά τα μειονεκτήματα δύσκολα μπορούν να αποφευχθούν. Δυστυχώς, αυτή η προσέγγιση είναι πολύ χρονοβόρα, καθώς ο κρύσταλλος ATR πρέπει να εστιάζεται σε κάθε σωματίδιο. Έτσι, στις περισσότερες περιπτώσεις μόνο το 25% της συνολικής φιλτραρισμένης περιοχής καταλήγει να μετρίεται.[27] Επιπλέον η επαφή του κρυστάλλου με τα ανόργανα σωματίδια θα μπορούσε να επιφέρει μεγάλη ζημία στα ακριβά όργανα.[28]

Για την ανάλυση μικροπλαστικών (MPs) μπορεί να εφαρμοστεί επίσης μια απεικόνιση FTIR με βάση το FPA με πολλούς ανιχνευτές τοποθετημένους σε μοτίβο πλέγματος. Πρόκειται στην ουσία για μία αυτοματοποιημένη διερεύνηση ολόκληρης της περιοχής φίλτρου χωρίς καμία οπτική προδιαλογή, χρησιμοποιώντας απεικόνιση FTIR με ανιχνευτή συστοιχίας εστιακού επιπέδου (FPA). [29] Η μέθοδος αυτή επιτρέπει λεπτομερή και αμερόληπτο έλεγχο υψηλής απόδοσης του συνόλου των μικροπλαστικών σε ολόκληρο το διηθητικό χαρτί. Μπορεί να επιτρέψει την ταυτόχρονη καταγραφή πολλών χιλιάδων φασμάτων σε μια στοχευμένη περιοχή στο πλαίσιο μιας μόνο μέτρησης και, συνεπώς, να δημιουργήσει χημικές εικόνες για ολόκληρο το διηθητικό χαρτί. Η διαλογή και η ανάλυση για ολόκληρο το δείγμα χαρτιού φίλτρου μπορεί να καταστεί δυνατή με αυτή την τεχνική. [28] Συνεπώς αυτή η προσέγγιση παρέχει αμερόληπτες πληροφορίες για τον αριθμό σωματιδίων, το μέγεθος των σωματιδίων και τον τύπο πολυμερούς κάθε ανιχνευόμενου σωματιδίου MP και μειώνει σημαντικά τον χρόνο αξιολόγησης. [29]

Όσον αφορά την ποσοτικοποίηση των MPs, γενικά μία προσέγγιση είναι η εστίαση στον προσδιορισμό των αριθμών και των μεγεθών των σωματιδίων. Ωστόσο, το γεγονός ότι τα σωματίδια διασπώνται συνεχώς στο περιβάλλον και μπορούν να κατακερματιστούν κατά τη διάρκεια της ανάλυσης MPs, συνεπάγεται ότι ο αριθμός των σωματιδίων δεν μπορεί να θεωρηθεί ως μια διατηρημένη βασική ποσότητα. Η μάζα σε αντίθεση με τον αριθμό των σωματιδίων είναι μια διατηρημένη βασική ποσότητα και κατά συνέπεια δεν επηρεάζεται από τις φυσικές και χημικές διεργασίες στις οποίες εκτίθεται το MPs. Επομένως, η συμπλήρωση του προσδιορισμού των αριθμών MPs με τη μάζα του MP θα επέτρεπε την πειραματική ποσοτικοποίηση των φορτίων MP στο περιβάλλον και μια άμεση σύγκριση της συμβολής από διαφορετικές πηγές. Για αυτό τον λόγο έχει χρησιμοποιηθεί σε αντίστοιχη έρευνα ως μέθοδος ποσοτικοποίησης η τεχνική απεικόνισης FT-IR που βασίζεται στη Συστοιχία Εστιακού Επιπέδου (FPA), προκειμένου να υπολογιστεί η μάζα των σωματιδίων MPs, η οποία είναι πιθανό να αποφέρει καλύτερες εκτιμήσεις ιδιαίτερα για τα μικρότερα σωματίδια από ό,τι θα έκανε το FT-IR ενός σημείου. Ο εξοπλισμός είναι ένα μικροσκόπιο σε συνδυασμό με ένα φασματοσκόπιο. Το μικροσκόπιο είναι εξοπλισμένο με αντικειμενικό φακό και ανιχνευτή FPA. Με την απόκτηση του υπέρυθρου χάρτη τα οργανικά σωματίδια σημειώνονται με την επισήμανση της αλειφατικής έκτασης CH. Στη συνέχεια, τα φάσματα των επισημασμένων οργανικών σωματιδίων αναλύονται συγκρίνοντάς τα με φάσματα πολυμερών από εμπορικές βιβλιοθήκες χρησιμοποιώντας αντίστοιχο λογισμικό. Στην συνέχεια ο υπολογισμός μάζας πραγματοποιήθηκε μέσω συσχέτισης των διαστάσεων του κάθε σωματιδίου και κατόπιν υπολογισμό του όγκου, με δεδομένη την πυκνότητα κάθε πολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα, στην αντίστοιχη μελέτη οι κύριες και οι δευτερεύουσες διαστάσεις του αναγνωρισμένου σωματιδίου MPs μετρήθηκαν στην υπέρυθη εικόνα. Η κύρια διάσταση ορίστηκε ως ο μεγαλύτερος συνεχής άξονας στο κέντρο του σωματιδίου και η δευτερεύουσα ήταν ο μακρύτερος κάθετος στον κύριο άξονα. Η αναλογία της ελάσσονος και της κύριας διάστασης όλων των ταυτοποιημένων σωματιδίων MP υπολογίστηκε και έδωσε μια διάμεση τιμή $0,67 \pm 0,22$. Θεωρήθηκε ότι η αναλογία του πάχους και της δευτερεύουσας διάστασης του σωματιδίου ήταν η ίδια. ως εκ τούτου το πάχος υπολογίστηκε ως το 67% της δευτερεύουσας διάστασης. Η μάζα του σωματιδίου υπολογίστηκε από τον όγκο του σωματιδίου που έλαβε ένα ελλειψοειδές σχήμα και την πυκνότητα του υλικού του. Ο όγκος των ινών υπολογίστηκε υποθέτοντας ένα κυλινδρικό σχήμα με 40% κενό κλάσμα. [31]

Στην τεχνική FTIR, ο προσδιορισμός των μικροπλαστικών στα άγνωστα δείγματα μπορεί να γίνει με σύγκριση του λαμβανόμενου φάσματος με τα δεδομένα μιας βιβλιοθήκης αναφοράς πολυμερών, όπως η φασματική βιβλιοθήκη Omnic, η βιβλιοθήκη πολυμερών Nicodrom, η βιβλιοθήκη Sadtler και η βιβλιοθήκη υλικών Shimadzu. Ωστόσο, η

ασυμφωνία μεταξύ των βιβλιοθηκών, που χρησιμοποιούνται, οδηγεί σε μη συγκρίσιμα αποτελέσματα. Ένας άλλος πιο γνωστός τρόπος είναι η σύγκριση του φάσματος με τη βιβλιογραφία. Ωστόσο, η πλειονότητά των περιπτώσεων που εφαρμόζει αυτό τον τρόπο στη βιβλιογραφία, δεν διευκρινίζει τις μεθοδολογίες ή τους αλγορίθμους που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύγκριση, ενώ ορισμένες βασίζονται στην ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ζωνών των λειτουργικών ομάδων για την αναγνώριση των MPs. Αυτές οι περιοχές ζωνών αντιστοιχούν σε κοινές δονήσεις, όπως η δόνηση τάσης του δεσμού C-H ($2980-2780\text{ cm}^{-1}$), η δόνηση τάσης του δεσμού CO ($1760-1670\text{ cm}^{-1}$) και η παραμόρφωση του δεσμού C-H ($1480-1400\text{ cm}^{-1}$), οι οποίες απαντώνται σχεδόν σε όλα τα οργανικά υλικά. Επιπλέον, αυτή η οπτική σύγκριση έχει το πρόσθετο μειονέκτημα ότι είναι χρονοβόρα. Οι υπόλοιπες έρευνες αποσκοπούν στη δημιουργία μιας εσωτερικής βιβλιοθήκης φασμάτων με τη χρήση γνωστών πολυμερών και στη συνέχεια στη συσχέτισή της. Λόγω του μικρού αριθμού πολυμερών αναφοράς που χρησιμοποιούνται, είναι προφανές ότι η προσέγγιση αυτή μπορεί να οδηγήσει σε υποεκτίμηση των αποτελεσμάτων.[27]

Ωστόσο, υπάρχουν και ορισμένοι άλλοι τεχνικοί περιορισμοί στη χρήση του FTIR για την ανάλυση των σημερινών MPs. Αρχικά, σε αρκετές έρευνες, παραβλέπεται το γεγονός ότι τα φάσματα FTIR που αποκτώνται με διαφορετικούς τρόπους, δεν είναι ίδια. Δεύτερον, πριν από τον προσδιορισμό των MPs, είναι απαραίτητο να αξιολογηθεί η επίδραση της χημικής αποδόμησης στις δονητικές φασματικές ζώνες των πλαστικών. Η γήρανση των πολυμερών προκαλείται από την έκθεση στο περιβάλλον. Η πλαστική επιφάνεια υφίσταται μηχανική και οξειδωτική διάβρωση. Προηγούμενες έρευνες έχουν διαπιστώσει μεταβολές στα υπέρυθρα φάσματα, που σχετίζονται με τις καιρικές συνθήκες για τις υδροξυλομάδες (ευρείες κορυφές από 3100 έως 3700 cm^{-1} , με κέντρο στα $3300-3400\text{ cm}^{-1}$), τα αλκένια ή τους διπλούς δεσμούς άνθρακα ($1600-1680\text{ cm}^{-1}$) και τα καρβονύλια ($1690-1810\text{ cm}^{-1}$, με κέντρο στα 1715 cm^{-1}). Ωστόσο, κατά τη σύγκριση ή την αντιστοίχιση με τη φασματική βιβλιοθήκη αναφοράς, οι περισσότερες έρευνες για την ταυτοποίηση των MP αγνοούν τη φασματική αλλαγή, που προκαλείται από την αποικοδόμηση του πλαστικού. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για την ανάκτηση σωματιδίων από περίπλοκες περιβαλλοντικές μήτρες, συχνά εφαρμόζεται μια χρονοβόρα μέθοδος καθαρισμού, όπως ο διαχωρισμός με πυκνότητα και ο καθαρισμός. Ωστόσο, αυτή επιφέρει σκόπιμη μεταβολή της σύνθεσης του δείγματος, με την πιθανότητα απώλειας ζωτικών δεδομένων ή δυνητικής βλάβης των μικροπλαστικών σωματιδίων. Επιπλέον ενώ έχει αποδειχθεί ότι πολλά πολυμερή αντέχουν στην αποικοδόμηση του H_2O_2 , το οποίο χρησιμοποιείται συνήθως για την εξάλειψη των οργανικών αποβλήτων, τίποτα δεν είναι γνωστό σχετικά με τον αντίκτυπο των χημικών επεξεργασιών στα πλαστικά που έχουν υποστεί διάβρωση.

4.2.2.2. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ RAMAN

Κατ' αρχήν, η φασματομετρία υπέρυθρου και η φασματομετρία Raman βασίζονται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη προκαλώντας μοριακές δονήσεις, αλλά διαφέρουν ως προς τον τρόπο με τον οποίο η ενέργεια των φωτονίων μεταφέρεται στο μόριο μεταβάλλοντας τη δονητική του κατάσταση. Στην περίπτωση της φασματομετρίας Raman πρόκειται για μια μέθοδο σκέδασης. Εφαρμόζεται λέιζερ με ενιαίο μήκος κύματος για τη διέγερση του μορίου και ανιχνεύεται η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με το δείγμα. Προϋπόθεση της φασματοσκοπίας Raman είναι η μεταβολή της πολωσιμότητας ενός χημικού δεσμού και έτσι η τεχνική αυτή εφαρμόζεται κυρίως σε ενώσεις με αρωματικούς δεσμούς, διπλούς δεσμούς C-H και C=C.[28]

Η φασματοσκοπία Raman ως τεχνική ανάλυσης επιφανειών επιτρέπει τη μελέτη μεγάλων και οπτικά διαχωρισμένων σωματιδίων. Η μικροσκοπία Raman σε συνδυασμό με

την τεχνική απεικόνισης φασμάτων Raman επιτρέπει θεωρητικά την ανάλυση φασμάτων ολόκληρων φίλτρων με χωρική ανάλυση κάτω από 1 μm. [28] Πιο συγκεκριμένα, η χημική απεικόνιση επιτρέπει την ταυτόχρονη λήψη χωρικών και φασματικών πληροφοριών από ένα αντικείμενο. Σε σύγκριση με άλλες ενόργανες αναλυτικές προσεγγίσεις, μπορούν να αναφερθούν τα βασικά πλεονεκτήματα της χημικής απεικόνισης. Αρχικά, η χημική απεικόνιση είναι μη καταστροφική και ανέπαφη, επιτρέποντας τη συλλογή πολλαπλών αποτελεσμάτων από διαφορετικές συσκευές. Δεύτερον, η φασματοσκοπική ανάλυση σε λειτουργία χημικής απεικόνισης μπορεί να λάβει πλουσιότερες πληροφορίες που καλύπτουν χωρικά χαρακτηριστικά, επιτρέποντας τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας και της χημικής σύνθεσης. Αυτό είναι ιδιαίτερα επιθυμητό, διότι η ανάλυση των MP είναι μια εργασία τεσσάρων διαστάσεων που περιλαμβάνει: (1) τη χημική σύνθεση, (2) το μέγεθος και (3) το σχήμα των σωματιδίων και (4) την αφθονία κάθε τύπου σωματιδίου πολυμερούς στο εσωτερικό ενός δείγματος. Τέλος, υπάρχει η δυνατότητα ανάπτυξης ενός αυτοματοποιημένου αγωγού φασματοσκοπικής ανάλυσης που θα είναι πιο αποτελεσματικός και θα εξοικονομεί εργασία σε σχέση με τις συμβατικές αναλυτικές διαδικασίες.[27]

Όσον αφορά τα τεχνικά στοιχεία διάταξης, διάφορες μελέτες στην βιβλιογραφία χρησιμοποιούν ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος λέιζερ της πηγής, χρόνου έκθεσης και μεγέθυνσης του αντικειμενικού φακού, με αποτέλεσμα να προκύπτουν ελαφρώς διαφορετικά φάσματα για τον ίδιο τύπο πλαστικού. Το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται για τη συγκράτηση των σωματιδίων κατά τη σάρωση εμφανίζεται επίσης διαφορετικό, και ενδεικτικά αναφέρονται το φίλτρο πολυκαρβονικού, το φίλτρο πυριτίου, το φίλτρο Anodisc και η ασημένια αντικειμενοφόρος πλάκα, λαμβάνοντας υπόψιν ωστόσο ότι αρκετές μελέτες δεν αναφέρουν πληροφορίες για το υπόστρωμα. Τα φίλτρα χρησιμοποιούνται ευρέως για τη σάρωση Raman, ιδίως για μικρότερα σωματίδια τα οποία δεν μπορούν να χειριστούν άμεσα με τσιμπίδα. Δεδομένου ότι η ανάλυση ολόκληρου του φίλτρου είναι πολύ χρονοβόρα και εντάσεως εργασίας, συνήθως εξετάζεται ένα υποσύνολο της περιοχής του φίλτρου, το οποίο στη συνέχεια δίνει στατιστικές πληροφορίες για ολόκληρο το φίλτρο. Η προσέγγιση αυτή μπορεί να συντομεύσει σημαντικά το χρόνο σάρωσης, αλλά οδηγεί στο ερώτημα της αντιπροσωπευτικότητας. Το προφανές ερώτημα είναι: πόσα σημεία πρέπει να επιλεγούν για να προκύψει ένα στατιστικά σημαντικό αποτέλεσμα και πώς να επιλεγούν τα αναλυόμενα σημεία για να εξασφαλιστεί η αντιπροσωπευτικότητα; Η απάντηση σε αυτά τα ερωτήματα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μήτρα του δείγματος και τις διαδικασίες προετοιμασίας του δείγματος.[27]

Παρά την υψηλή ευαισθησία της ανάλυσης Raman για την ταυτοποίηση μικρών σωματιδίων (20 μm), η μέθοδος μπορεί να υποστεί παρεμβολές από τα πρόσθετα που υπάρχουν στα πλαστικά του εμπορίου, με αποτέλεσμα σημαντικές αλλαγές στο φάσμα του βασικού πολυμερούς, καθιστώντας την ταυτοποίηση δύσκολη. Οι παρεμβολές, όπως η παρουσία ξένης ζώνης και ο φθορισμός, αποτελούν παραδείγματα αυτών, καθώς η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στη μεθοδολογία ότι τα φθορίζοντα δείγματα διεγείρονται από το λέιζερ. Ως αποτέλεσμα, τα πρόσθετα στη μήτρα μπορούν να επισκιάσουν το φάσμα του δακτυλικού αποτυπώματος του υποκείμενου πολυμερούς, με αποτέλεσμα να υπερεκτιμώνται τα καταμετρημένα MP. Ο φθορισμός είναι ένα άλλο ζήτημα με την ανάλυση Raman. Παρουσία ορατού φωτός, οι χρωστικές και οι χρωστικές ουσίες μπορεί να εκπέμπουν έντονα φθορισμό, καθιστώντας αδύνατη την ταυτοποίηση των φασμάτων των πολυμερών. Επιπλέον, η απόδοση Raman επηρεάζεται από τον εξοπλισμό, το μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου λέιζερ και τον χειριστή. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η ίδια ίνα χρωστικής μπορεί να αποδώσει διαφορετικά φάσματα ανάλογα με τον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται και, ιδίως, το μήκος κύματος διέγερσης. Επιπλέον, η συγκέντρωση της χρωστικής και ο συνδυασμός χρωστικών ουσιών έχουν άμεσο αντίκτυπο στο αποτέλεσμα.[23]

4.2.3. ΘΕΡΜΟΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Εκτός από τις συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές, όπως η FTIR και η Raman, για την ανάλυση των MPs, και θερμοαναλυτικές μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί, οι οποίες αξιολογούν τις αλλαγές στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των πολυμερών με βάση τη θερμοκρασιακή τους σταθερότητα. Ο συνδυασμός της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (TGA-DSC), της πυρόλυσης με την αέρια χρωματογραφία και φασματομετρία μάζας (Py-GC/MS) και της θερμικής εκχύλιση με την χρωματογραφία αερίου εκρόφησης (TED-GC/MS), η οποία αποτελεί μια τροποποίησή, οδήγησαν σε πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα. Η TGA-DSC βασίζεται στις μεταβαλλόμενες θερμοχωρητικότητες ενός πολυμερούς κατά τη μετάβαση φάσης στερεού-υγρού, ενώ η Py-GC/MS και η TED-GC/MS βασίζονται στην πυρόλυση για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των MP.

Η DSC χρησιμοποιείται συνήθως για τη διερεύνηση των θερμικών χαρακτηριστικών των πολυμερών υλικών. Προσφέρει τα πλεονεκτήματα ότι είναι φθηνή και απλή, επειδή είναι μια γνωστή διαδικασία. Ωστόσο, επειδή κάθε πλαστικό προϊόν έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά DSC, απαιτούνται υλικά αναφοράς για τον προσδιορισμό των ειδών των πολυμερών. Επιπλέον, επειδή τα μεγάλα σωματίδια έχουν μεγαλύτερη αναλογία μάζας προς επιφάνεια από ό,τι τα μικροσκοπικά σωματίδια, μπορούν να δημιουργήσουν παρεμβολές. Επίσης, τα χαρακτηριστικά της παραγωγής, όπως τα πρόσθετα, οι προσμίξεις και η διακλάδωση της πολυμερικής αλυσίδας, επηρεάζουν τις θερμοκρασίες μετάβασης.

Κατά την μέτρηση σε Py-GC/MS, το δείγμα αποσυντίθεται θερμικά κάτω από καθορισμένες συνθήκες, χρησιμοποιώντας εξειδικευμένες μονάδες, πυρολυτές. Τα σχηματιζόμενα προϊόντα πυρόλυσης στη συνέχεια αναλύονται μέσω αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (GC/MS). Ο αντίστοιχος τύπος πολυμερούς αναγνωρίζεται από τα χαρακτηριστικά προϊόντα αποσύνθεσής του. Πιο συγκεκριμένα, οι μετρήσεις Py-GC/MS πραγματοποιούνται με πυρολυτή μικροκλιβάνου εξοπλισμένο με δειγματολήπτη αυτόματης λήψης. Ο πυρολυτής τοποθετείται σε έναν αέριο χρωματογράφο, ο οποίος προσαρτάται σε ένα φασματόμετρο μάζας. Η επεξεργασία δεδομένων και η ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση πολυμερών μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση του Amdis (Automated Mass spectral Deconvolution and Identification System), το οποίο αποτελεί ένα εργαλείο που επιτρέπει τη διενέργεια αέριας χρωματογραφίας με φασματική ανάλυση μάζας (GC/MS), και συνεπώς την αυτοματοποίηση της πολύπλοκης διαδικασίας εξαγωγής δεδομένων από το αρχείο δεδομένων GC/MS. Πιο συγκεκριμένα, ο ποσοτικός προσδιορισμός των πολυμερών μπορεί να πραγματοποιηθεί ως εξής. Για τη βαθμονόμηση χρησιμοποιούνται πρότυπα πολυμερών και πραγματοποιείται η εσωτερική τυποποίηση της διαδικασίας πυρόλυσης. Οι μεμονωμένες καμπύλες βαθμονόμησης δημιουργούνται βάση των αναλογιών προεπιλεγμένων ενώσεων-δεικτών προς τα εσωτερικά πρότυπα διεργασίας πυρόλυσης (ISTDpy), χρησιμοποιώντας τα εμβαδά των αποσυμπιεσμένων κορυφών.[32]

Για να αντιμετωπιστούν οι ελλείψεις του Py-GC-MS, διερευνήθηκε μια άλλη θερμοαναλυτική προσέγγιση για την ταυτοποίηση των μικροπλαστικών. Η θερμική εκχύλιση με θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) χρησιμοποιείται με φασματομετρία μάζας αέριας χρωματογραφίας θερμικής εκρόφησης (TDS-GC-MS) για την ταυτοποίηση των MPs σε περιβαλλοντικά δείγματα. Η TGA μετρά τη μεταβολή της μάζας των πολυμερών κατά τη θέρμανση και, όταν συνδυάζεται με MS ή FTIR, μπορεί να προσδιορίσει τα προϊόντα διάσπασης της διαδικασίας. Με βάση αυτό, το TED-GC-MS ξεκινά με τη θέρμανση δειγμάτων MPs σε αδρανές περιβάλλον και τη χρήση θερμοβαρυμετρικής ζυγαριάς. Τα προϊόντα αποσύνθεσης προσροφώνται σε μια στερεή φάση που τοποθετείται στην έξοδο αέρα του φούρνου και παραδίδονται στη μονάδα θερμικής εκρόφησης. Τα εκροφημένα οργανικά

μόρια διαχωρίζονται με χρήση χρωματογραφικής στήλης και ταυτοποιούνται με φασματομετρία μάζας. Το φάσμα που προκύπτει μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία μιας βάσης δεδομένων με τη σύγκρισή του με φασματικές βιβλιοθήκες.[23]

Μια άλλη θερμοανλυτική μέθοδος χρησιμοποιήθηκε, η οποία επιτρέπει την άμεση αξιολόγηση των μικροπλαστικών από τα περιβαλλοντικά δείγματα πεδίου με ευκολία στην προετοιμασία των δειγμάτων. Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση συνδυάζεται με την εκχύλιση στερεάς φάσης (TGA-SPE) και το φασματογράφο μάζας αέριας χρωματογραφίας θερμικής εκρόφησης (TDS-GC/MS). Το περιβαλλοντικό δείγμα πεδίου με ορισμένες προσμίξεις, όπως τα οργανικά και τα σωματίδια μικροπλαστικών (έως 20 mg), τοποθετήθηκε σε χωνευτήρι TGA και ακολούθησε διαδικασία θέρμανσης υπό αδρανείς συνθήκες, όπως N₂, έως τους 800 °C. Τα προκύπτοντα προϊόντα που προσροφώνται στο υπόστρωμα εκχύλισης μπορούν να ελεγχθούν με GC/MS για τον προσδιορισμό της σύνθεσης. Δημοσιεύθηκαν μόνο τα αποτελέσματα του πολυαιθυλενίου (PE).

Ωστόσο, οι τεχνικές αυτές έχουν έναν περιορισμό όσον αφορά το μέγεθος των πλαστικών ουσιών. Είναι δύσκολος ο χειρισμός δειγμάτων <500 μm, καθώς τα μικροσκοπικά μικρά δείγματα δεν μπορούν να τοποθετηθούν στον σωλήνα. Επιπλέον, η μέθοδος είναι λιγότερο εφαρμόσιμη για μείγματα με υψηλή συγκέντρωση προσμίξεων.

Εκτός από την αέρια χρωματογραφία, η υγρή χρωματογραφία εφαρμόστηκε στον ποσοτικό προσδιορισμό των μικροπλαστικών. Η μέθοδος εκμεταλλεύεται τη διαφορετική διαλυτότητα των πλαστικών. Χρησιμοποιούνται κατάλληλοι διαλύτες για τη διάλυση διαφορετικών πολυμερών. Για παράδειγμα, το τετραϋδροφουράνιο και η εξαφθοροϊσοπροπανάλη μπορούν να διαλύσουν το PS και το τереφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), αντίστοιχα. Μετά την παρασκευή πολυμερικών εκχυλισμάτων, τα δείγματα μπορούν να αναλυθούν με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) σε συνδυασμό με συστήματα αποκλεισμού μεγέθους. Αν και δεν μπορεί να προσδιορίσει τα μεγέθη των πλαστικών σωματιδίων, η μέθοδος αυτή φέρεται να έχει υψηλές ανακτήσεις και να μπορεί να ποσοτικοποιήσει τα μικροπλαστικά. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή δεν έχει ακόμη εφαρμοστεί σε πραγματικά περιβαλλοντικά δείγματα νερού. Απαιτούνται περισσότερες μελέτες για την επαλήθευση αυτής της μεθόδου για τα δείγματα μικροπλαστικών σε γλυκά νερά.[28]

4.2.4. ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ

Συμπερασματικά είναι δύσκολο να χαρακτηριστούν και να ποσοτικοποιηθούν τα μικροπλαστικά από τα πολύπλοκα περιβαλλοντικά δείγματα με τη χρήση μιας μόνο αναλυτικής μεθόδου. Έτσι, προτιμάται ο συνδυασμός πολλαπλών μεθόδων, ο οποίος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα μεγέθη των μικροπλαστικών. Όταν τα μεγέθη των μικροπλαστικών κυμαίνονται σε <1 mm και το ελάχιστο μέγεθος αποκοπής είναι δεκάδες μικρόμετρα, συνιστάται ιδιαίτερα ο συνδυασμός της μικροσκοπικής ανάλυσης με τη φασματοσκοπική ανάλυση. Εάν το ελάχιστο μέγεθος αποκοπής είναι σε εύρος μερικών μικρομέτρων, προτιμάται η φασματομετρία Raman, καθώς είναι η μόνη τεχνική για τέτοια μεγέθη. Εάν τα δείγματα μετά την πέψη/επεξεργασία έχουν λιγότερες προσμίξεις, συνιστώνται οι θερμικές μέθοδοι και η υγρή χρωματογραφία. Θα πρέπει πρώτα να αναπτυχθούν και να επαληθευτούν τυποποιημένες και αξιόπιστες μέθοδοι για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των μικροπλαστικών, ώστε τα δεδομένα από διαφορετικές έρευνες να είναι συγκρίσιμα και αξιόπιστα. Επίσης είναι απαραίτητο να διεξαχθούν επιστημονικά βασικά ζητήματα όπως η εκτίμηση περιβαλλοντικού κινδύνου, καθώς μπορούν να διατυπωθούν και να εφαρμοστούν κανόνες και κανονισμοί.[28]

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΙΛΥΟΣ

Παραλήφθηκαν από το συνεργαζόμενο εργοστάσιο κλωστοϋφαντουργικής παραγωγής τρία είδη δειγμάτων, τα οποία προέρχονται από δειγματοληψία σε διαφορετικά στάδια επεξεργασίας του ίδιου αποβλήτου. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα Α πρόκειται για ιλύ η οποία επαναπροωθείται στον βιολογικό αντιδραστήρα, το δείγμα Β πρόκειται για νερό το οποίο βρίσκεται σε στάδιο εισαγωγής στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, και το δείγμα S πρόκειται για συμπυκνωμένη ιλύ από έναν παχυντή ιλύος της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της βιομηχανίας. Τα μικροπλαστικά που εμπεριέχονται στα παραπάνω δείγματα είναι σύμφωνα με τις μετρήσεις τις συνεργαζόμενης βιομηχανίας τα εξής:

Πίνακας 3 Μικροπλαστικά που εμπεριέχονται στα δείγματα Α, Β και S

	PA (mg/L)	PE (mg/L)	PET (mg/L)	PP (mg/L)	PS (mg/L)	PVC (mg/L)
A	< 0,14	0,20 ± 0,06	< 0,57	< 0,14	< 0,14	4,86 ± 0,96
B	< 0,20	0,66 ± 0,20	< 0,80	< 0,20	< 0,20	1,76 ± 0,53
S	< 10	46	42	< 10	15	< 10

Σε αυτά τα δείγματα, πραγματοποιήθηκαν ορισμένες αναλύσεις προκειμένου να χαρακτηρισθούν ως προς τις εξής παραμέτρους:

Στα δείγματα Α και Β :

- Ολικά στερεά (TS)
- Πτητικά στερεά (VS)
- Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS)
- Πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS)
- Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Στο δείγμα S:

- Ολικά στερεά (TS)
- Πτητικά στερεά (VS)

5.1.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TS)

Ως ολικά στερεά TS (Total Solids) ενός υγρού αποβλήτου ορίζεται το στερεό υπόλειμμα το οποίο παραμένει μετά από εξάτμιση σε θερμοκρασία 105°C. Για τον προσδιορισμό των ολικών στερεών TS ζυγίζεται ποσότητα 20 ml από τα δείγματα A και B και μικρή ποσότητα (10-20g) από το δείγμα S σε αναλυτικό ζυγό. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε προ ζυγισμένες κάψες πορσελάνης και εισήχθησαν σε φούρνο ξήρανσης, στους 105°C για 16 ώρες. Μετά τις 16 ώρες τα δείγματα τοποθετούνται για 15 λεπτά σε αφυγραντήρα, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου και έπειτα ζυγίζονται.

Το ποσοστό των ολικών στερεών τελικώς υπολογίζεται ως εξής:

- Για τα δείγματα A, B:

$$TS \text{ (g/L)} = \frac{m_{105}}{V}$$

όπου:

V = η αρχική ποσότητα του δείγματος

m₁₀₅ = η τελική μάζα του δείγματος μετά από 16 ώρες στους 105°C

- Για το δείγμα S:

$$TS \text{ (%w/w)} = \frac{m_{105}}{m_0} * 100$$

όπου:

m₀ = η αρχική μάζα του δείγματος

m₁₀₅ = η τελική μάζα του δείγματος μετά από 16 ώρες στους 105°C

5.1.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (VS)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου οργανικού φορτίου ενός στερεού δείγματος μέσω της καύσης του σε υψηλή θερμοκρασία για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Πιο συγκεκριμένα, τα πτητικά ή οργανικά συστατικά προσδιορίζονται με προσεκτική ανάφλεξη και καύση του προς ανάλυση στερεού στους 500°C. Η απώλεια βάρους του δείγματος κατά την παραπάνω καύση αποτελεί το οργανικό ή πτητικό περιεχόμενο του. Όλες οι οργανικές ενώσεις, στη θερμοκρασία των 500°C, οξειδώνονται σε αέρια προϊόντα ενώ οι ανόργανες ενώσεις παραμένουν σαν στάχτη.[33] Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής. Τα δείγματα που εξήλθαν από τον φούρνο των 105 °C, και αφού είχε ολοκληρωθεί η διαδικασία μέτρησης των ολικών στερεών, μπήκαν στο φούρνο στους 550 °C για 2 ώρες. Μετά την διέλευση των δύο ωρών, οι κάψες τοποθετούνται για 15λεπτά στον αφυγραντήρα, για να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίζονται ξανά οι κάψες μαζί με τα περιεχόμενα δείγματα.

Ο υπολογισμός των πτητικών στερεών προκύπτει με βάση την αρχική και την τελική μάζα του ξηρού δείγματος και υπολογίζεται ως εξής:

- Για τα δείγματα A, B:

$$VS \text{ (g/L)} = \frac{m_{105} - m_{550}}{V}$$

όπου:

V = η αρχική ποσότητα του δείγματος

m₁₀₅ = η μάζα του δείγματος μετά από 16 ώρες στους 105°C

m₅₅₀ = η μάζα του δείγματος μετά από 2 ώρες στους 550°C

- Για το δείγμα S:

$$TS \text{ (%w/w)} = \frac{m_{105} - m_{550}}{m_{105}} * 100$$

όπου:

m₁₀₅ = η τελική μάζα του δείγματος μετά από 16 ώρες στους 105°C

m₅₅₀ = η μάζα του δείγματος μετά από 4 ώρες στους 550°C

5.1.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TSS)

Διηθείται μικρή ποσότητα δείγματος, 20ml για το A και 5-10ml για το B. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν στην διήθηση τοποθετούνται πριν την διήθηση για 15 λεπτά στους 550°C, προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία και τυχόν οργανικά, και κατόπιν ζυγίζονται πριν την χρήση. Το φίλτρο με το ίζημα τοποθετείται στους 105°C για 24 ώρες. Μετά τις 24 ώρες τα δείγματα τοποθετούνται για 15 λεπτά σε αφυγραντήρα, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου και έπειτα ζυγίζονται.

Το ποσοστό των ολικών αιωρούμενων στερεών υπολογίζεται ως εξής:

$$TSS \text{ (g/L)} = \frac{m_{105}}{V}$$

όπου:

V = η αρχική ποσότητα του δείγματος

m₁₀₅ = η τελική μάζα του ιζήματος μετά από 24 ώρες στους 105°C

5.1.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (VSS)

Τα δείγματα που εξήλθαν από τον φούρνο των 105 °C, και αφού έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία μέτρησης των ολικών αιωρούμενων στερεών, μπήκαν στο στους 550 °C για 15 λεπτά. Μετά την διέλευση των 15 λεπτών, τα φιλτράκια τοποθετούνται για 15 λεπτά στον αφυγραντήρα, για να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίζονται ξανά. Ο υπολογισμός των πτητικών στερεών υπολογίζεται ως εξής:

$$VSS \text{ (g/L)} = \frac{m_{105} - m_{550}}{V}$$

όπου:

V = η αρχική ποσότητα του δείγματος

m₁₀₅ = η μάζα του δείγματος μετά από 24 ώρες στους 105°C

m₅₅₀ = η μάζα του δείγματος μετά από 15 λεπτά στους 550°C

5.1.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (COD)

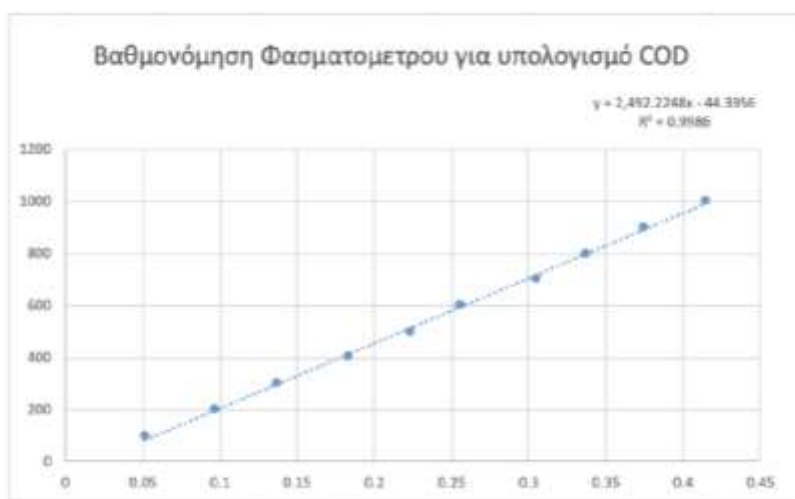
Η ανάλυση για το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD test) χρησιμοποιείται για την μέτρηση του οργανικού φορτίου υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Ως χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) ορίζεται η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Υψηλή τιμή COD φανερώνει την ύπαρξη υψηλής συγκέντρωσης οργανικών, ανόργανων και τοξικών ουσιών και μικρής ποσότητας οξυγόνου με αποτέλεσμα τη ρύπανση του εκάστοτε υδάτινου αποδέκτη. Η οξείδωση πραγματοποιείται με ένα ισχυρό χημικό οξειδωτικό μέσο σε συνθήκες όξινης και ψηλής θερμοκρασία παρουσία καταλύτη, όπως το διχρωμικό κάλιο. Από την ποσότητα του διχρωμικού καλίου που χρησιμοποιήθηκε υπολογίζεται το COD.

Πιο συγκεκριμένα, η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής. Παρασκευάζονται μίγματα που περιέχουν

- 2,8 mL καταλύτη και H₂SO₄,
- 1,2 mL δ. διχρωμικού καλίου (K₂Cr₂O₇)
- 2 mL από την αναλυόμενη ουσία

Όσον αφορά την αναλυόμενη ουσία, προκειμένου να υπολογισθεί το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Soluble Chemical Oxygen Demand, sCOD), λαμβάνεται δείγμα από διήθημα του Α σε αραιώση 1:2 και από το διήθημα του Β χωρίς αραιώση. Ενώ για να υπολογισθεί το ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Total Chemical Oxygen Demand, tCOD), λαμβάνεται δείγμα από το αρχικό δείγμα Α και από το αρχικό δείγμα Β σε αραιώση 1:50. Στη συνέχεια, τα μίγματα τοποθετούνται για δύο ώρες σε ειδικό φουρνάκι με θερμοκρασία ρυθμιζόμενη στους 148°C και κατόπιν μετρείται η απορρόφηση τους σε μήκος κύματος 600nm σε ηλεκτρονικό φωτόμετρο (Hach DR/2010). Η μέθοδος βασίζεται στην φωτομέτρηση των ιόντων Cr³⁺ τα οποία προέρχονται από την οξείδωση του οργανικού υλικού από το K₂Cr₂O₇ σε όξινο περιβάλλον και επομένως ανάλογα με το διχρωμικό κάλιο

που έχει αντιδράσει μεταβάλλεται η απορρόφηση που λαμβάνεται κατά την φωτομέτρηση. Συγκεκριμένα, ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού και του διαλυτού COD γίνεται με τη χρήση πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης όπου η απορρόφηση ανάγεται σε συγκέντρωση. Προκειμένου να κατασκευαστεί η καμπύλη αυτή φωτομετρούνται πρότυπα δείγματα με γνωστό COD. Η βαθμονόμηση του φασματοφωτόμετρου πρέπει να επαναλαμβάνεται κάθε φορά που παρασκευάζεται φρέσκο διάλυμα $K_2Cr_2O_7$. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται μία από τις πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.



Διάγραμμα 1 Τελευταία Καμπύλη βαθμονόμησης φασματόμετρου για τον υπολογισμό του COD

5.2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ FTIR

5.2.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ (ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΑΣΤΙΛΙΑΣ)

5.2.1.1. ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Αρχικά πραγματοποιήθηκε μέτρηση στα δείγματα προτού υποβληθούν σε οποιαδήποτε προκατεργασία. Τα δείγματα παρέμειναν 24 ώρες σε φούρνο στους $60\text{ }^\circ\text{C}$ προκειμένου να ξηρανθούν. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν παστίλιες με KBr για ανάλυση με φασματομετρία υπέρυθρου FTIR. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την ανάλυση των δειγμάτων μετά την προκατεργασία. Προκειμένου να εξαλειφθεί το οργανικό περιεχόμενο των δειγμάτων, επιλέχθηκαν η προεπεξεργασία Fenton και η αλκαλική επεξεργασία λόγω της ισχυρής αποτελεσματικότητάς τους, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο αντίστοιχο κεφάλαιο στο θεωρητικό μέρος. Η πειραματική διαδικασία, που ακολουθήθηκε για τις δύο μεθόδους παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω.

Επεξεργασία Fenton

- Προστέθηκαν σε 4 mL δείγματος A, 20 mL από διάλυμα $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (20 g/L) ρυθμισμένο σε $\text{pH} = 3$. Είχε προηγηθεί η παρασκευή του διαλύματος, προσθέτοντας 10 g FeSO_4 σε μία ογκομετρική φιάλη των 500 mL και συμπληρώνοντας με νερό μέχρι την χαραγή. Το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 3 χρησιμοποιώντας πυκνό H_2SO_4 97%.
- Προστέθηκαν 40 mL H_2O_2 35%
- Αφού πέρασε 1 λεπτό προστέθηκαν 10 mL H_2O_2 35% και συνεχίστηκε αυτή η προσθήκη ανά ένα λεπτό, μέχρις ότου ολοκληρώθηκαν συνολικά δέκα λεπτά. Σημειώνεται ότι η αντίδραση ήταν εξώθερμη.
- Μετά την διέλευση των δέκα λεπτών, το μίγμα αφέθηκε για λίγη ώρα έως ότου επανήλθε σε θερμοκρασία δωματίου
- Τέλος προστέθηκαν 8 mL H_2SO_4 97%

Οι παραπάνω αναλογίες προέκυψαν κατόπιν βιβλιογραφικής έρευνας[34].

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για τα δείγματα B και S με την μοναδική διαφορά ότι, αρχικά χρησιμοποιήθηκαν 4 mL από το B και 2,2g από το δείγμα S.

Κατόπιν τα δείγματα αφέθηκαν 24 ώρες σε φούρνο στους 105°C προκειμένου να ξηραθούν.

Αλκαλική επεξεργασία με KOH

- Προστέθηκαν σε 4 mL δείγματος A, 40 mL από διάλυμα KOH 10%. Είχε προηγηθεί η παρασκευή του διαλύματος, προσθέτοντας 100 g KOH σε μία ογκομετρική φιάλη των 1000 mL και συμπληρώνοντας με νερό μέχρι την χαραγή.
- Το μίγμα αφέθηκε σε φούρνο στους 105°C για 24 ώρες.

Οι παραπάνω αναλογίες προέκυψαν κατόπιν βιβλιογραφικής έρευνας[34].

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για τα δείγματα B και S με την μοναδική διαφορά ότι, αρχικά χρησιμοποιήθηκαν 4 mL από το B και 2g από το δείγμα S.

Αφού ολοκληρώθηκαν οι δύο προκατεργασίες, τα δείγματα λειοτριβήθηκαν και παρασκευάστηκαν παστίλιες με KBr προκειμένου να αναλυθούν με φασματομετρία υπερύθρου FTIR και να εξαχθούν τα αντίστοιχα φάσματα.

5.2.2. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΤΟΠΙΝ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

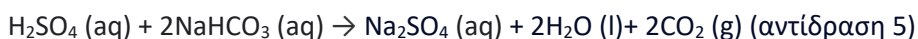
Λόγω της έντονης παρουσίας του H_2SO_4 και του KOH, στην παραπάνω διαδικασία, τα οποία καθιστούσαν δύσκολη την ερμηνεία των φασμάτων, που προέκυψαν από τα δείγματα με προκατεργασία Fenton και με αλκαλική επεξεργασία αντίστοιχα, επαναλήφθηκε η παραπάνω διαδικασία με την διαφορά όμως ότι ακολούθησε και ένα βήμα εξουδετέρωσης με NaHCO_3 και H_3BO_3 αντίστοιχα. Ειδικότερα:

- Στην προκατεργασία Fenton ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία, όπως πριν με την διαφορά ότι για το δείγμα S μειώθηκε η ποσότητα του δείγματος και προστέθηκαν

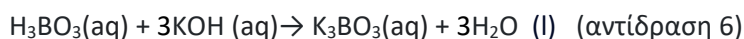
0,5 g αντί για 2,2 g, καθότι οι συνθήκες που δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια των υπόλοιπων αντιδραστηρίων ήταν αρκετά έντονες και δημιουργήθηκε έντονος αφρισμός με συνέπεια πιθανή απώλεια δείγματος. Επίσης, στο τέλος της διαδικασίας έλαβε χώρα ένα στάδιο εξουδετέρωσης και για τα τρία μίγματα με προσθήκη της ασθενούς βάσης NaHCO_3 ως ακολούθως:

- Στο A προστέθηκαν 24,33 g NaHCO_3
- Στο B προστέθηκαν 24,33 g NaHCO_3
- Στο S προστέθηκαν 12,17g NaHCO_3

Οι παραπάνω ποσότητες προέκυψαν βάσει στοιχειομετρίας της εξής αντίδρασης εξουδετέρωσης:



- ο **Στην αλκαλική προ κατεργασία με KOH** ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία, όπως πριν με τη διαφορά ότι στο τέλος της διαδικασίας παρασκευής και των τριών μιγμάτων πραγματοποιήθηκε εξουδετέρωση με την προσθήκη 4,37 g του ασθενούς οξέος H_3BO_3 σε κάθε δείγμα (A, B, S). Οι παραπάνω ποσότητες υπολογίστηκαν με βάση τη στοιχειομετρία της εξής αντίδρασης εξουδετέρωσης:



Αφού ολοκληρώθηκαν οι δύο προκατεργασίες, παρασκευάστηκαν εκ νέου παστίλιες να γίνει η ανάλυση των δειγμάτων με φασματομετρία υπερύθρου FTIR. .

Η παρασκευή της παστίλιας πραγματοποιήθηκε σε πρέσα με πίεση έως 10 tonnes και σε κατάλληλη μήτρα διαμέτρου 13 mm. Για την παρασκευή αναμίχθηκε το δείγμα με KBr (κατάλληλο για IR) σε γουδί από αχάτη και σε αναλογία 1:200 περίπου. Πριν την ανάμιξη τόσο το δείγμα όσο και το KBr είχαν ξηρανθεί και λειοτριβηθεί σε γουδί από αχάτη.

Στην περίπτωση που έγινε επάλειψη του δείγματος, στην επιφάνεια καθαρής παστίλιας KBr προστέθηκε μικρή ποσότητα δείγματος, το οποίο απλώθηκε προσεκτικά, ώστε να καλυφθεί όλη η επιφάνεια της παστίλιας και να δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο σε πάχος στρώμα. Πριν από κάθε μέτρηση δείγματος πραγματοποιούνταν μέτρηση του background

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο υπερύθρου JASCO4200 της εταιρείας JASCO (Εικ.10). Η λήψη των φασμάτων και η επεξεργασία τους έγινε μέσω του λογισμικού Spectra Manager της JASCO. Στον πίνακα, που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συνθήκες μέτρησης.

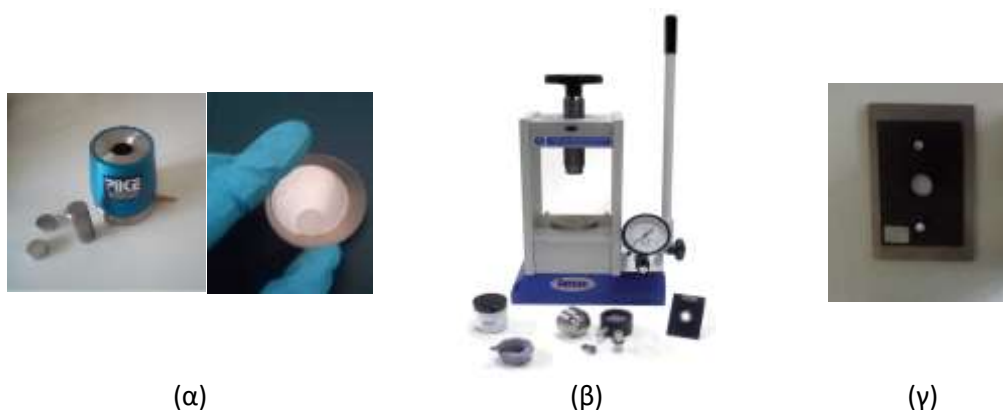
Πίνακας 4 Συνθήκες μέτρησης

Εύρος	4000-400 cm^{-1}
Διαχωριστικότητα	4,0 cm^{-1}
Αριθμός scans	32

Μικρή ποσότητα δείγματος τοποθετήθηκε με προσοχή πάνω στον κρύσταλλα, έτσι ώστε ο κρύσταλλος να καλύπτεται πλήρως, χωρίς καμία προετοιμασία. Το δείγμα ήρθε σε απόλυτη επαφή με τον κρύσταλλο με το κατέβασμα του μοχλού.



Εικόνα 10 Φασματόμετρο υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)



(α)

(β)

(γ)

Εικόνα 11 Μήτρα και παστίλια (α), πρέσα (β), δειγματοφορέας παστίλιας (γ)

5.2.2.. ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΜΕ FTIR/ATR

5.2.2.1. ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Η δυσκολία στην εκτίμηση των μικροπλαστικών έγκειται στην διάκριση των μικροπλαστικών από το πολύπλοκο μείγμα φυσικών οργανικών και ανόργανων σωματιδίων με τα οποία συνυπάρχουν σε οποιαδήποτε μήτρα. Αυτά μπορεί να είναι, ανόργανα αλλά και οργανικά σωματίδια. Μια φυσική μήτρα μπορεί ακόμα να εμποδίσει την ανίχνευση μικροπλαστικών ή τουλάχιστον να αυξήσει σημαντικά τον παράγοντα σφάλματος. Επομένως, είναι απαραίτητα τα κατάλληλα βήματα προετοιμασίας του δείγματος. Προκειμένου να εξαλειφθεί λοιπόν το οργανικό φορτίο των δειγμάτων, σε αυτή την περίπτωση επιλέχθηκαν

η αλκαλική προ επεξεργασία και η προ επεξεργασία με H_2O_2 αντί για Fenton, καθώς, προκειμένου να μετρηθούν τα δείγματα με την τεχνική ATR, έπρεπε να πραγματοποιηθεί διήθηση, και δεδομένης της παρουσίας H_2SO_4 στην διεργασία Fenton, υπήρχε σοβαρός κίνδυνος φθοράς της διάταξης διήθησης που διαθέτει το εργαστήριο. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τις δύο μεθόδους παρουσιάζεται παρακάτω.

KOH

Στην αλκαλική προκατεργασία με KOH ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία όπως παρουσιάζεται στην παράγραφο 5.2.2., με την διαφορά ωστόσο ότι στη συνέχεια προστέθηκε διάλυμα $ZnCl_2$, προκειμένου να αφαιρεθούν και ανόργανα συστατικά τα οποία ενδεχομένως να παρεμποδίζουν την μέτρηση. Πιο συγκεκριμένα προστέθηκαν :

- Στο A: 62 μ L διαλύματος $ZnCl_2$
- Στο B: 214 μ L διαλύματος $ZnCl_2$
- Στο S: 2,3 mL διαλύματος $ZnCl_2$

Το διάλυμα $ZnCl_2$ παρασκευάστηκε προσθέτοντας 25g $ZnCl_2$ σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL και συμπληρώνοντας με νερό μέχρι την χαραγή.

Κατόπιν πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρηση και στα τρία δείγματα και συλλέχθηκε το υπερκείμενο, το οποίο διηθήθηκε με διηθητικά φίλτρα των 0,22 μ m. Τα φίλτρα τέλος ξηράνθηκαν για 1 ώρα στους 60°C και C και φυλάχθηκαν σε ξηραντήρα, ώστε να αναλυθούν με FTIR/ATR.

H_2O_2

Στην προ επεξεργασία με H_2O_2 παρασκευάστηκαν τρία μίγματα ως εξής:

- Σε 90 mL από το δείγμα A προστέθηκαν 20 mL H_2O_2 35%
- Σε 90 mL από το δείγμα B προστέθηκαν 40 mL H_2O_2 35%
- Σε 2g από το δείγμα S προστέθηκαν 90 mL υπερκάθαρο νερό και 25 mL H_2O_2 35%

Επίσης, προστέθηκαν βάση της βιβλιογραφίας οι εξής ποσότητες $ZnCl_2$:

- Στο A: 1,40 mL διαλύματος $ZnCl_2$
- Στο B: 4,80 mL διαλύματος $ZnCl_2$
- Στο S: 1,04 mL διαλύματος $ZnCl_2$

Κατόπιν πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρηση και στα τρία δείγματα και κρατήθηκε το υπερκείμενο, το οποίο διηθήθηκε με διηθητικά φίλτρα των 0,22 μ m. Τα φίλτρα τέλος ξηράνθηκαν για 1 ώρα στους 60°C και φυλάχθηκαν σε ξηραντήρα, ώστε να μετρηθούν με FTIR/ATR.

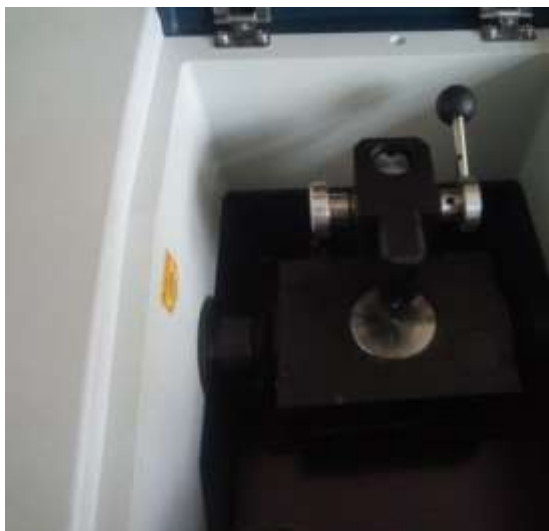
Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο υπερύθρου JASCO4200 της εταιρείας JASCO συνδυσασμένο με το εξάρτημα ATR PRO410-S και κρύσταλλο γερμανίου (Ge) (Εικ.12,13). Στον πίνακα, που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συνθήκες μέτρησης.

Πίνακας 5 Συνθήκες μέτρησης

Εύρος	4000-700 cm^{-1}
Διαχωριστικότητα	4,0 cm^{-1}
Αριθμός scans	52



Εικόνα 12 Εξάρτημα ATR PRO410-S



Εικόνα 13 Εξάρτημα ATR PRO410-S ενός του θαλάμου

5.4. ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΜΕ RAMAN

Τα τελικά δείγματα σε φίλτρα που προέκυψαν από τις προ κατεργασίες, όπως περιγράφονται στο υποκεφάλαιο 5.3. μετρήθηκαν επίσης με φασματομετρία RAMAN (Micro-Raman inVia Reflex της εταιρείας RENISHAW) στα 514nm και στα 785 nm. Πραγματοποιήθηκαν διάφορες μετρήσεις, με διακύμανση της ισχύος του λέιζερ από 0,1 έως 10% και του χρόνου λήψης της μέτρησης από 1 έως 10 s, προκειμένου να ληφθεί το καλύτερο δυνατό φάσμα σε κάθε περίπτωση. Το σημείο, όπου πραγματοποιούνταν η μέτρηση κάθε φορά επιλεγόταν με την βοήθεια του μικροσκοπίου και με χειροκίνητη μεταφορά του βέλους στόχευσης. Δυστυχώς, δεν ήταν δυνατή η εφαρμογή της λειτουργίας mapping, λόγω ανομοιομορφίας του φίλτρου και δημιουργίας ανισόπεδων περιοχών, κατά την οποία λειτουργία, σαρώνεται όλη η περιοχή του φίλτρου, προκειμένου να προκύψει μία πλήρης εικόνα του δείγματος και μέσω αυτής να επιλεχθούν οι περιοχές στόχευσης του λέιζερ. Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο RAMAN που παρουσιάζεται στην εικόνα 14.



Εικόνα 14 Φασματοόμετρο Raman

5.5. BIOCHEMICAL METHANE POTENTIAL TEST (BMP test)

5.5.1. BMP TEST ΣΤΑ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΙΛΥΟΣ

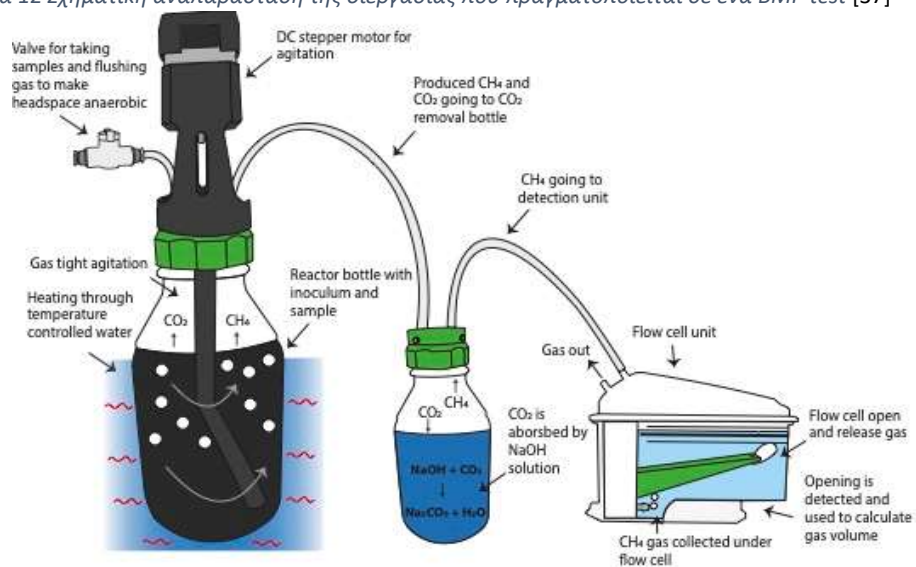
Τα BMP test χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της πιθανότητας εξαγωγής μεθανίου και της βιοαποδομησιμότητας των υγρών αποβλήτων και της βιομάζας αποβλήτων. Στην διεργασία αυτή, ένα υπόστρωμα συνδυάζεται με μια καλλιέργεια αναερόβιων βακτηρίων που συνήθως λαμβάνονται από έναν εν λειτουργία χωνευτή. [35] Στην συγκεκριμένη περίπτωση, χρησιμοποιήθηκε αναερόβια ιλύς από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης (ΚΕΛΜ). Δοκιμάστηκαν επίσης τυφλά δείγματα και δείγματα θετικού ελέγχου κυτταρίνης. Η συνολική μάζα για κάθε batch αντιδραστήρα ήταν 400g με 100mL headspace. Οι αναλογίες των συστατικών μέσα σε αυτούς αναλύεται παρακάτω. Κάθε αντιδραστήρας ξεπλύθηκε με αδρανές αέριο άζωτο για την απομάκρυνση του αέρα και στη συνέχεια σφραγίστηκε αεροστεγώς. Οι αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο στους 35°C υπό ανάδευση για χρονικό περιθώριο δύο εβδομάδων. Κατά τη διάρκεια της περιόδου δοκιμής, η αναερόβια διάσπαση του οργανικού περιεχομένου του υποστρώματος παράγει βιοαέριο το οποίο περνάει από παγίδα CO₂ και στη συνέχεια σε μετρητή ροής συνδεδεμένο σε Η/Υ. Το λογισμικό καταγράφει τα δεδομένα και η έκθεση δημιουργείται θεωρώντας 60% περιεκτικότητα σε βιομεθάνιο σε κανονική θερμοκρασία και πίεση (NmL). Η διεργασία, πραγματοποιήθηκε στο Automatic Methane Potential Test System (AMPT S II), της εταιρείας BIOPROCESS CONTROL (Εικ. 1). Πριν την έναρξη της διεργασίας εισήχθησαν ως δεδομένα στο σύστημα, το ποσοστό (%w/w) των πτητικών στερεών (VS) του εκάστοτε υποστρώματος, δηλαδή των δειγμάτων ιλύος προς εξέταση, καθώς και της αναερόβιας ιλύος, προκειμένου να υπολογιστεί η αναλογία των δύο συστατικών που πρέπει να εισαχθεί σε κάθε αντιδραστήρα. Για αυτό τον λόγο προηγήθηκε η ανάλυση της ιλύος που προήλθε από το ΚΕΛΜ, ως προς τα ολικά και πτητικά στερεά, ακολουθώντας την πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στις υπό ενότητες 5.1.1 και 5.1.2. αντίστοιχα. Κάθε δείγμα (A, B, S), εισήχθη με τριπλή επανάληψη. Πιο συγκεκριμένα, οι batch αντιδραστήρες, που ήταν δεκατέσσερις στο σύνολο, διαμορφώθηκαν ως εξής:

- 3 αντιδραστήρες με δείγματα blank, που περιείχαν 400g αναερόβιας υλός
- 2 αντιδραστήρες με δείγματα θετικού ελέγχου, που περιείχαν 396,14g αναερόβιας υλός και 3,86g κυτταρίνη έκαστος
- 3 αντιδραστήρες, που περιείχαν 68,09g αναερόβιας υλός και 331,91g από το δείγμα A έκαστος
- 3 αντιδραστήρες, που περιείχαν 167,16g αναερόβιας υλός και 232,84g από το δείγμα B έκαστος
- 3 αντιδραστήρες, που περιείχαν 357,02g αναερόβιας υλός και 42,98g από το δείγμα S έκαστος



Εικόνα 15 Automatic Methane Potential Test System (AMPT S II)[36]

Σχήμα 12 Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας που πραγματοποιείται σε ένα BMP test [37]



5.5.2. BMP TEST ΣΤΑ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΙΛΥΟΣ

Πραγματοποιήθηκε BMP test , στα δείγματα ιλύος A, B και S, κατόπιν προ επεξεργασίας αυτών μέσω της αντίδρασης Fenton και της αλκαλικής οξειδωσης με KOH. Οι αναλογίες των συστατικών μέσα στους αντιδραστήρες αναλύεται παρακάτω.

- Για την αντίδραση Fenton, οι ποσότητες υπολογίστηκαν σύμφωνα με την παραδοχή που ανακύπτει από βιβλιογραφική έρευνα[21] ότι απαιτούνται οι εξής αναλογίες προσθήκης :
 - 60 g από H₂O₂ ανά kg TS στο αναλυόμενο δείγμα και
 - 0.07 g of Fe²⁺ ανά g H₂O₂

Με δεδομένες τις τιμές των ολικών στερεών (TS) για καθένα από τα τρία δείγματα, όπως αναλύεται ο υπολογισμός τους στο υποκεφάλαιο 5.1.1., και με τους κατάλληλους υπολογισμούς προκειμένου η συνολική ποσότητα να αναχθεί στα 400g που αποτελεί το απαραίτητο στάδιο πλήρωσης των αντιδραστήρων για το BMP test, εισήλθαν οι εξής ποσότητες στους Batch αντιδραστήρες:

Πίνακας 6 Ποσότητες προ κατεργασίας Fenton για εισαγωγή σε BMP

	αντιδραστήρας με δείγμα από την ιλύ A	αντιδραστήρας με δείγμα από την ιλύ B	αντιδραστήρας με δείγμα από την ιλύ S
Ακατέργαστη ιλύς	331,54 g A	231,98 g B	40,44 g S
FeSO ₄	164 μL	384 μL	1,14 mL
H ₂ O ₂	53 μL	123 μL	365 μL
NaOH	0,15 g	0,3274 g	0,971 g

Σημειώνεται ότι μετά την εισαγωγή των παραπάνω, στους τρεις αντιδραστήρες, συμπληρώθηκαν και οι τρεις με την αναερόβια ιλύ από το ΚΕΛΜ μέχρι τα 400g.

- Για την αντίδραση KOH, οι ποσότητες υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις αναλογίες που περιγράφονται στο υποκεφάλαιο 5.2.2. και με τους κατάλληλους υπολογισμούς προκειμένου η συνολική ποσότητα να αναχθεί στα 400g που αποτελεί το απαραίτητο στάδιο πλήρωσης των αντιδραστήρων για το BMP test, εισήλθαν οι εξής ποσότητες στους Batch αντιδραστήρες:

Πίνακας 7 Ποσότητες προ κατεργασίας KOH για εισαγωγή σε BMP

	αντιδραστήρας με δείγμα από την ιλύ A	αντιδραστήρας με δείγμα από την ιλύ B	αντιδραστήρας με δείγμα από την ιλύ S
Ακατέργαστη ιλύς	25,01 g A	18,16 g A	2,16 g A
KOH	131,13 mL	91,74 mL	17,45 mL
HBO ₃	28,847 g	20,18 g	3,84 g

Σημειώνεται ότι μετά την εισαγωγή των παραπάνω, στους τρεις αντιδραστήρες, συμπληρώθηκαν και οι τρεις με την αναερόβια ιλύ από το ΚΕΛΜ μέχρι τα 400g.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΙΛΥΟΣ

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των δειγμάτων όσον αφορά τα ολικά στερεά (TS), τα πτητικά στερεά (VS), τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS), τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Πίνακας 8 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού δειγμάτων

	TS (%w/w)	VS (%w/w)	TSS (g/L)	VSS (g/L)	COD soluble (g O₂ /L)	COD total (g O₂ /L)
A	0,3	0,2	0,2	0,2	-	2
B	1,0	0,7	2,7	2,0	0,3	4,1
S	10,7	75,8	-	-	-	-

Παρατηρείται ότι η μέτρηση του διαλυτού COD για το δείγμα A προκύπτει κάτω από τα όρια ποσοτικοποίησης/ανίχνευσης. Η ελληνική νομοθεσία για διάθεση υγρών βιομηχανικών αποβλήτων σε φυσικό υδάτινο αποδέκτη σύμφωνα με το ΦΕΚ 160/Α/16-10-86 και την απόφαση Αριθμ. 30/οικ. 2885 καθορίζει ανώτατο επιτρεπτό όριο COD 160 mg/L, οπότε και τα δύο δείγματα τηρούν το όριο.

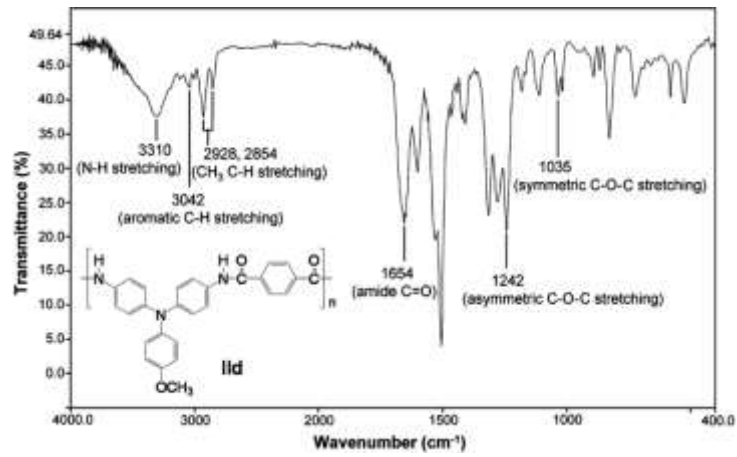
6.2. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ FTIR

6.2.1. ΦΑΣΜΑΤΑ FTIR ΚΑΘΑΡΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

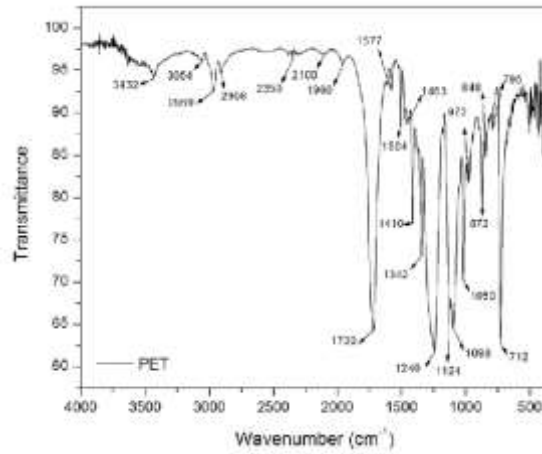
Παρακάτω παρουσιάζονται τα πρότυπα φάσματα IR των εξεταζόμενων πολυμερών, καθώς και οι χαρακτηριστικές κορυφές, που εμφανίζονται σε αυτά (Πίν. 9). Τα φάσματα χρησιμοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση των πολυμερών στα προς εξέταση δείγματα. Στον πίνακα έχουν σκιασθεί με κίτρινο χρώμα οι κορυφές, που εμφανίζονται με μεγαλύτερη ένταση σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 9 Χαρακτηριστικές κορυφές εξεταζόμενων πολυμερών

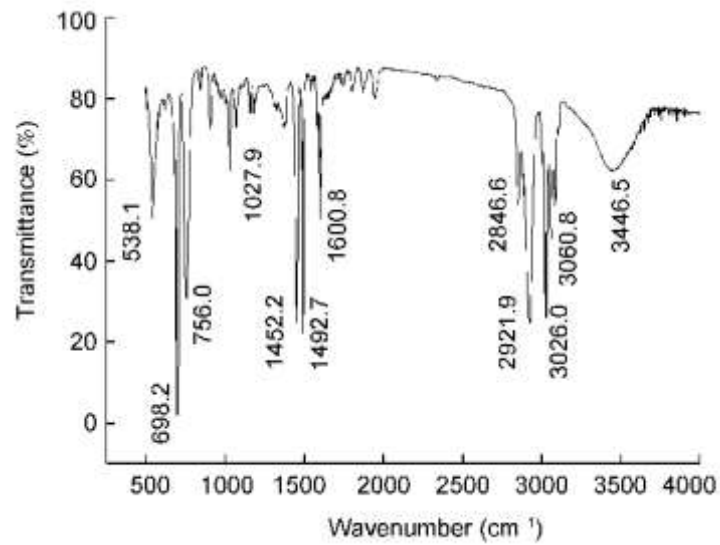
PP	PS	PET	PA	PVC	PE
841,5	538,1	712	1035	616	719
973,25	698,2	795	1242	834	770
997,6	756	848	1654	959	1459
1166,77	1027,9	872	2854	1254	1473
1376,34	1452,2	972	2928	1500	2848
1455,85	1492,7	1050	3042	2911	2915
2838,04	1600,8	1096	3310		
2950,6	2846,6	1124			
	2912,9	1240			
	3026	1342			
	3060,8	1410			
	3446,5	1453			
		1504			
		1577			
		1730			
		1960			
		2100			
		2350			
		2908			
		2969			
		3054			
		3432			



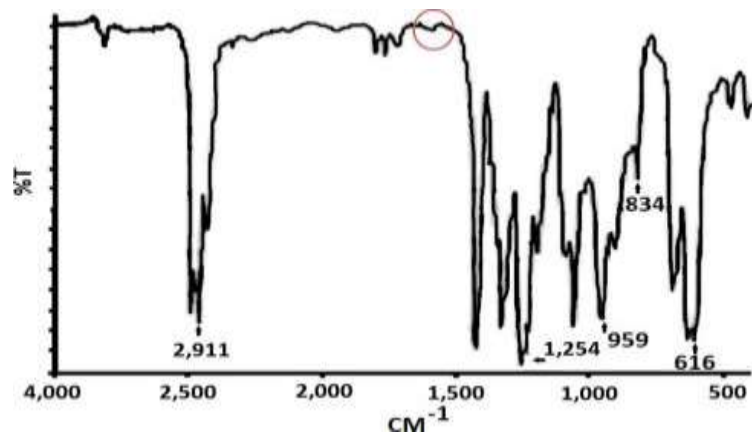
Εικόνα 16 Φάσμα καθαρού PA [38]



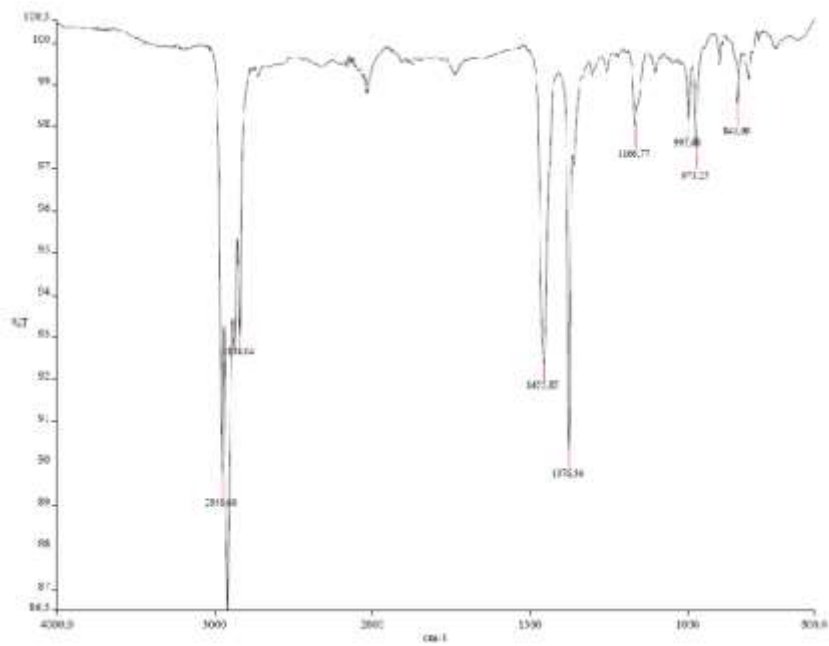
Εικόνα 17 Φάσμα καθαρού PET [39]



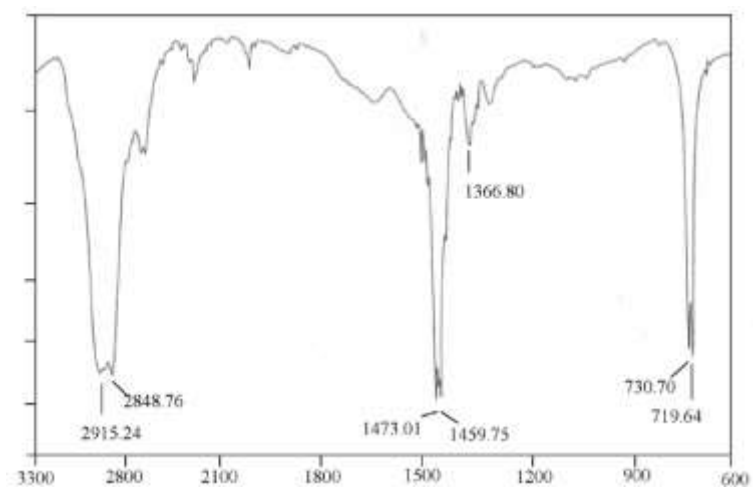
Εικόνα 18 Φάσμα καθαρού PS [40]



Εικόνα 19 Φάσμα καθαρού PVC [41]



Εικόνα 20 Φάσμα καθαρού PP[42]



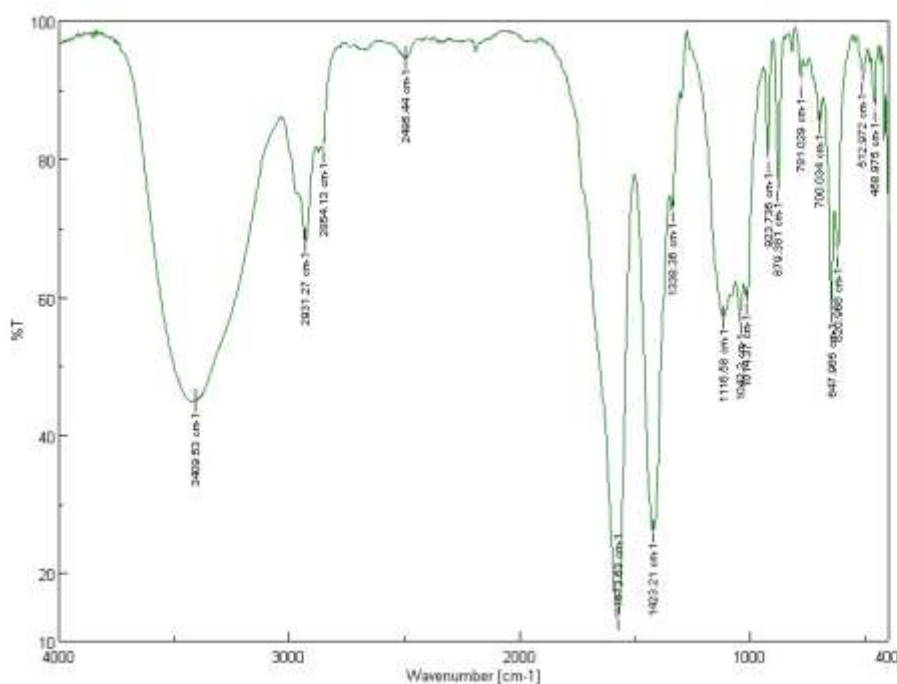
Εικόνα 21 Φάσμα καθαρού PE [43]

6.2.2. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΕ ΜΕ FTIR ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΠΑΣΤΙΛΙΑΣ

Αρχικά πραγματοποιήθηκε η ανάλυση των δειγμάτων A, B, S χωρίς να έχει προηγηθεί κάποια προκατεργασία. Τα φάσματα, που προέκυψαν παρουσιάζονται στις εικόνες 22, 23 και 24 αντίστοιχα. Από τη σύγκρισή τους συμπεραίνεται ότι δεν παρουσιάζουν όλα την ίδια εικόνα. Το δείγμα A διαφέρει των B και S ως προς τη δομή.

Πιο αναλυτικά:

ι. ΔΕΙΓΜΑ A



Εικόνα 22 Φάσμα FTIR του ακατέργαστου δείγματος A

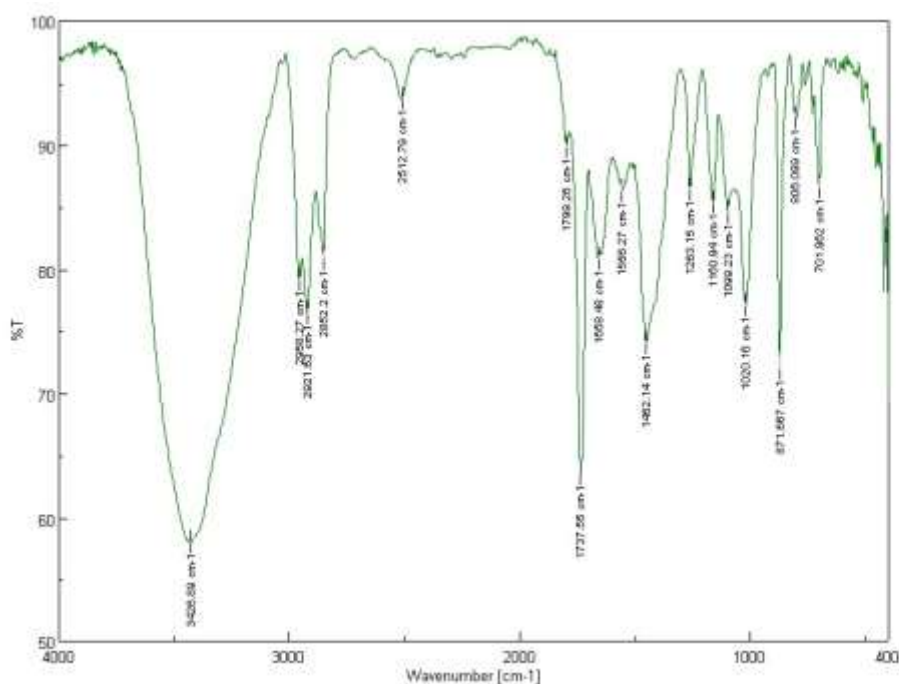
Πιο αναλυτικά, από την μελέτη του φάσματος του δείγματος A προκύπτουν τα εξής:

- Διαπιστώνεται η παρουσία μίας έντονης ευρείας ζώνης στα $3409,53 \text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης του δεσμού N-H και της ομάδας του υδροξυλίου (-OH). Μεταξύ των εξεταζόμενων μικροπλαστικών, από τα πρότυπα φάσματα προκύπτει ότι σε αυτή την περιοχή θα μπορούσαν να δώσουν ζώνη τα PA, PET και PS. Βεβαίως η μεγάλη ένταση της κορυφής, μπορεί να οφείλεται στην παρουσία και άλλων οργανικών ουσιών στο δείγμα εκτός των μικροπλαστικών, δεδομένου ότι πρόκειται για πραγματικό δείγμα από βιομηχανική δραστηριότητα.
- Παρατηρούνται δύο διαδοχικές ταινίες στα $2931,27$ και $2854,13 \text{ cm}^{-1}$. Οι ζώνες αυτές είναι χαρακτηριστικές πολλών οργανικών ουσιών και αντιστοιχούν στη δόνηση τάσης του δεσμού C-H. Όπως παρατηρείται οι ζώνες εμφανίζουν ομοιότητες με τις αντίστοιχες, που εντοπίζονται στο φάσμα του PA στα 2928 και 2854 cm^{-1} , τόσο στο εύρος τους όσο και στην μεταξύ τους αναλογική σχέση. Επιπλέον, η εμφάνιση μίας

μικρής ζώνης περίπου στα 2870 cm^{-1} (αριστερά των $2854,13\text{ cm}^{-1}$), αλλά και του μικρού ώμου στα αριστερά των $2931,27\text{ cm}^{-1}$ θα μπορούσαν να υποδηλώσουν την παρουσία των πολυμερών PP και PVC, PET αντίστοιχα. Όσο αφορά το PP, η παρουσία του δεν επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση άλλων χαρακτηριστικών ζωνών του στα 1455 και 1377 cm^{-1} περίπου, που αντιστοιχούν σε συμμετρικές δονήσεις κάμψης του CH_3 . Το γεγονός αυτό σημαίνει πώς είτε η ζώνη στα 2870 cm^{-1} ανήκει σε άλλη ουσία είτε η ποσότητα του PP είναι πολύ χαμηλή με αποτέλεσμα οι αντίστοιχες ζώνες να επικαλύπτονται από άλλες πιο ισχυρές στις ίδιες περιοχές κυματαριθμών. Αναφορικά με το PVC, εάν οι ζώνες στις περιοχές $640-520\text{ cm}^{-1}$ (έντονες) και κάτω των 500 cm^{-1} αφορούσαν την παρουσία PVC, η ζώνη στην περιοχή $2931,27 - 2854,13\text{ cm}^{-1}$ θα έπρεπε να είναι πιο στενή και να εμφανίζεται διακριτή κορυφή στα αριστερά των $2931,27\text{ cm}^{-1}$.

- Η ισχυρή ταινία στα $1673,63\text{ cm}^{-1}$ θα μπορούσε να αποδοθεί στο PA. Η ταινία παρουσιάζει μετατόπιση σε σύγκριση με το πρότυπο φάσμα του πολυμερούς, όπου εντοπίζεται στα 1655 cm^{-1} (δόνηση τάσης $\text{C}=\text{O}$ των αμιδίων), λόγω της παρουσίας της ισχυρής οξείας κορυφής του PET στα 1730 cm^{-1} (δόνηση τάσης του $\text{C}=\text{O}$ της καρβοξυλομάδας, συζευγμένη με το δακτύλιο) με αποτέλεσμα να δημιουργείται μία ισχυρή ευρεία ζώνη. Ωστόσο, η ένταση της ζώνης μπορεί να οφείλεται και στην παρουσία άλλων οργανικών ουσιών που συνυπάρχουν.
- Στο PET μπορεί να οφείλεται και η μικρή κορυφή, που ανιχνεύεται στα $1338,3\text{ cm}^{-1}$ στο δεξί μέρος της κορυφής στα 1420 cm^{-1} , η οποία παρατηρείται και στο πρότυπο φάσμα και αντιστοιχεί σε δόνηση κάμψης και σείσης της ομάδας της αιθυλενογλυκόλης [36]. Οι ταινίες στα 1453 και 1410 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης του $\text{C}-\text{O}$ και παραμόρφωση του δεσμού $\text{O}-\text{H}$ αντίστοιχα, δεν διακρίνονται πιθανόν γιατί συγκαλύπτονται από την ισχυρή ζώνη στα 1420 cm^{-1} . Επίσης, την παρουσία του PET πιθανά υποδεικνύει και η ομάδα των κορυφών στην περιοχή $1116-1014\text{ cm}^{-1}$. Η μορφή αυτής της ευρείας ζώνης παρουσιάζει ομοιότητα με τη ζώνη, που εμφανίζεται στο πρότυπο φάσμα στην περιοχή $1124-972\text{ cm}^{-1}$. Ωστόσο, στο δείγμα A δεν προσδιορίζεται η διακριτή ζώνη στα 1240 cm^{-1} (τερεφθαλική ομάδα, $\text{OOC}_6\text{H}_4\text{-OOC}$), καθώς μάλλον συμπαρασύρεται από την ευρεία ζώνη γειτονική ζώνη στα $1116-1014\text{ cm}^{-1}$ εξαιτίας και άλλων συνυπαρχόντων οργανικών ουσιών στο δείγμα, γεγονός που θα μπορούσε να εξηγήσει και τη μετατόπιση των κορυφών της ομάδας σε σύγκριση με το πρότυπο φάσμα. Η κορυφή 1116 cm^{-1} επίσης αντιστοιχεί στην τερεφθαλική ομάδα του PET. Επίσης παρατηρείται η οξεία ζώνη στα $879,38\text{ cm}^{-1}$, η θα μπορούσε να αντιστοιχεί στη οξεία ζώνη στα 872 cm^{-1} (δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου της ομάδας του βενζολίου) στο πρότυπο φάσμα του PET. [44]

ii ΔΕΙΓΜΑ Β



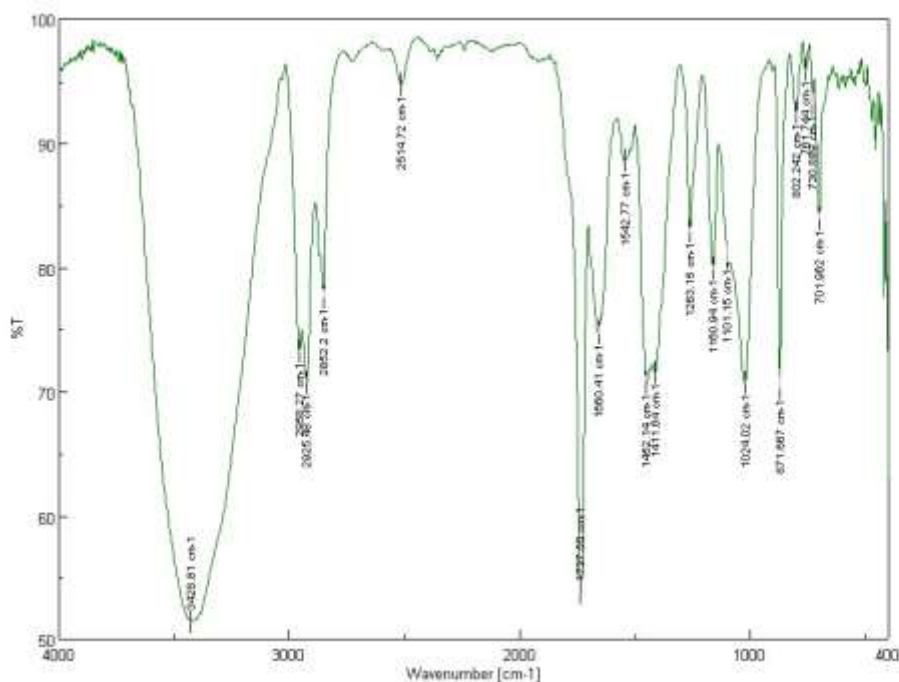
Εικόνα 23 Φάσμα FTIR του ακατέργαστου δείγματος Β

- Εξετάζοντας τα ευρήματα του φάσματος για το δείγμα Β (Εικ. 23) συμπεραίνεται ότι: Η παρουσία μίας έντονης ευρείας ζώνης στα $3428,86 \text{ cm}^{-1}$, εντοπίζεται και στο δείγμα Β, η οποία αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης του δεσμού N-H και της ομάδας του υδροξυλίου (-OH). Μεταξύ των εξεταζόμενων μικροπλαστικών, από τα φάσματα καθαρών ουσιών, προκύπτει ότι σε αυτή την περιοχή θα μπορούσαν να δώσουν ζώνη τα PA, PET και PS. Η μεγάλη ένταση της ζώνης, μαρτυρά τη συνύπαρξη και άλλων οργανικών ουσιών εκτός των μικροπλαστικών, δεδομένου ότι πρόκειται για πραγματικό δείγμα από βιομηχανική δραστηριότητα. Ως προς τη μορφή, η συγκεκριμένη ζώνη μοιάζει με τη αυτή του δείγματος Α, παρουσιάζει όμως μικρότερη ένταση, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στο μειωμένο οργανικό φορτίο και τη διαφορετική δομή του δείγματος, όπως διαπιστώνεται και από το υπόλοιπο φάσμα. Όπως μπορεί να διακρίνει κανείς απουσιάζουν οι δύο μεγάλες κορυφές στα 1673 και 1420 cm^{-1} , ενώ υπάρχει καλή διάκριση κορυφών και λιγότερες επικαλύψεις.
- Παρατηρούνται οι διαδοχικές ταινίες στα $2958,27$, $2921,63$ και $2852,2 \text{ cm}^{-1}$, οι οποίες αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης ασύμμετρες και συμμετρικές του δεσμού C-H και απαντώνται στα φάσματα πολλών οργανικών μορίων. Σε αντίθεση με το δείγμα Α, η ταινία στα $2958,27 \text{ cm}^{-1}$, που αντιστοιχεί σε ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού C-H του CH_3 , είναι διακριτή και οξεία. Επίσης, ο μικρός ώμος, που διακρίνεται στην αριστερή πλευρά της ζώνης στα $2852,2 \text{ cm}^{-1}$ θα μπορούσε να υποδεικνύει την παρουσία PP, όπως προκύπτει από τη σύγκριση με το φάσμα καθαρού PP και οφείλεται στη συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού C-H του CH_3 .
- Στο εύρος $3060\text{-}3020 \text{ cm}^{-1}$ (ψηλά στη δεξιά πλευρά της ζώνης $3428,86 \text{ cm}^{-1}$) παρατηρείται μία ασθενής ζώνη. Η παρουσία της θα μπορούσε να αποδοθεί στην ύπαρξη οργανικών ενώσεων με αρωματικό δακτύλιο, αφού η ζώνη αντιστοιχεί στη

δόνηση τάσης του C-H αρωματικού δακτυλίου. Από τα μικροπλαστικά, που εξετάζονται στην παρούσα έρευνα, η εμφάνιση της ζώνης αυτής θα μπορούσε να αφορά τα PA, PET και PS. Ωστόσο, στην περίπτωση του πολυστυρενίου (PS), η ζώνη θα έπρεπε να είναι οξεία και πιο διακριτή. Η ζώνη στα $1737,55\text{ cm}^{-1}$, αποδίδεται στο PET σύμφωνα με το φάσμα της καθαρής του ουσίας (Εικ. 5) και αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O της καρβοξυλομάδας συνδυασμένης με το δακτύλιο. Άλλες ζώνες, που θα μπορούσαν να υποδείξουν την ύπαρξη του μικροπλαστικού στο δείγμα εντοπίζονται στα $1556,27$ και 1099 cm^{-1} , που οφείλονται σε δονήσεις του αρωματικού σκελετού με τάση του δεσμού C=C και σε δονήσεις τάσης του δεσμού C=O του εστέρα. Η μετατόπιση της ζώνης στα $1556,27\text{ cm}^{-1}$ σε σύγκριση με τα 1577 cm^{-1} , που φαίνονται στο φάσμα της καθαρής ουσίας (Εικ. 5) πιθανότατα οφείλεται στη γειτονική ευρεία κορυφή στα 1452 cm^{-1} περίπου, η οποία επιπλέον συμπαρασύρει και την χαρακτηριστική κορυφή στα 1504 cm^{-1} (δόνηση του αρωματικού σκελετού με τάση του δεσμού C=C), η οποία δεν εμφανίζεται στο φάσμα του δείγματος Β. Τέλος, η ζώνη στα 1020 cm^{-1} θα μπορούσε να αντιστοιχεί σε εντός επιπέδου δόνηση του βενζολίου του PET, η οποία έχει μετατοπιστεί σε σύγκριση με το φάσμα στην εικόνα 5, πιθανόν λόγω της παρουσίας και άλλων οργανικών ουσιών.

- Η ζώνη, που ανιχνεύεται στα $1658,48\text{ cm}^{-1}$ μπορεί να αποδοθεί στο PA, όπως συμπεραίνεται και από το φάσμα της καθαρής ουσίας (Εικ.4) και αντιστοιχεί στη δόνηση του δεσμού C=O της αμιδομάδας. Στην παρουσία του PA πιθανότατα οφείλεται και η ζώνη στα $1263,15\text{ cm}^{-1}$ λόγω της ασύμμετρης δόνησης τάσης του δεσμού C-O-C. Η ίδια ζώνη μπορεί να αποδοθεί και στη τερεφθαλική ομάδα, (OOC₆H₄-OOC) του PET. Ωστόσο, σε σύγκριση με το φάσμα των καθαρών ουσιών, παρατηρείται μετατόπιση της ζώνης σε μεγαλύτερους κυματάρθμους, η οποία μπορεί να αποδοθεί στη γειτονική ευρεία ζώνη στα 1452 cm^{-1} περίπου. Η χαρακτηριστική ζώνη της συμμετρικής δόνησης τάσης του δεσμού C-O-C δε διακρίνεται στο φάσμα, καθώς επικαλύπτεται από την ευρεία ζώνη στην περιοχή $1100-1020\text{ cm}^{-1}$ περίπου.
- Το πολυπροπυλένιο (PP) προσδιορίζεται επιπλέον στο δείγμα Β, λόγω της παρουσίας της ζώνης στα $1452,14\text{ cm}^{-1}$, η οποία είναι σε καλή συμφωνία με τη χαρακτηριστική ζώνη του πολυμερούς στο φάσμα της καθαρής ουσίας (Εικ. 8) και αποδίδεται στη συμμετρική κάμψη της ομάδας CH₃. Ωστόσο, η ζώνη στο δείγμα Β εμφανίζεται ευρεία σε σύγκριση με το φάσμα του καθαρού PP, εξαιτίας της παρουσίας και άλλων οργανικών συστατικών με αποτέλεσμα την επικάλυψη της επίσης οξείας χαρακτηριστικής ταινίας του πολυπροπυλενίου στα $1375,34\text{ cm}^{-1}$ (δόνηση κάμψης της ομάδας CH₃). Η ζώνη στα $1160,94\text{ cm}^{-1}$ θα μπορούσε να συσχετισθεί με τη ζώνη στα 1166 cm^{-1} του φάσματος της καθαρής ουσίας και η οποία αποτυπώνει τις δονήσεις σείσης του δεσμού C-H και αιώρησης της ομάδας του CH₃. Τέλος τη δόνηση του δεσμού C-C του PP μπορεί να αποτυπώνει η ζώνη στα $806,09\text{ cm}^{-1}$. Η διεύρυνση της κορυφής στα $1452,14\text{ cm}^{-1}$ θα μπορούσε να δικαιολογηθεί λόγω της παρουσίας πολυαιθυλενίου στο δείγμα. Το PE παρουσιάζει χαρακτηριστικές ζώνες στην ίδια περιοχή ($1473,01-1459,75\text{ cm}^{-1}$, Εικ. 9) και στα $1366,6\text{ cm}^{-1}$. Η παρουσία του PE διαπιστώνεται από την αιχμηρή μύτη στα 730 cm^{-1} , που εντοπίζεται στην αριστερή πλευρά της ζώνης στα $701,96\text{ cm}^{-1}$.

iii ΔΕΙΓΜΑ S



Εικόνα 24 Φάσμα FTIR του ακατέργαστου δείγματος S

Παρατηρώντας το φάσμα του δείγματος S (Εικ. 24), συμπεραίνεται ότι το δείγμα παρουσιάζει παρόμοια δομή με το δείγμα B με κάποιες διαφορές να εντοπίζονται στην εμφάνιση μίας ζώνης στα $1411,6 \text{ cm}^{-1}$ περίπου και στη μεταβολή της έντασης κάποιων ζωνών σε σύγκριση με τις γειτονικές τους. Πιο αναλυτικά, από την μελέτη του παραπάνω φάσματος προκύπτουν τα εξής:

- Στα $3428,8 \text{ cm}^{-1}$ διαπιστώνεται η παρουσία μίας έντονης διευρυμένης ζώνης, που αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης του δεσμού N-H και της ομάδας του υδροξυλίου (-OH). Μεταξύ των εξεταζόμενων μικροπλαστικών, από τα φάσματα των καθαρών ουσιών προκύπτει ότι σε αυτή την περιοχή θα μπορούσαν να δώσουν χαρακτηριστική ζώνη τα εξής: PA, PET και PS. Η παρουσία και άλλων οργανικών ουσιών στο δείγμα εκτός των μικροπλαστικών εξηγεί την ένταση της κορυφής.
- Παρατηρούνται και εδώ οι διαδοχικές κορυφές στην περιοχή $2950\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$ περίπου, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των οργανικών μορίων και οφείλονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις του δεσμού C-H των ομάδων CH_3 και CH_2 . Όπως και στο δείγμα B, η ταινία στα $2958,27 \text{ cm}^{-1}$, που αντιστοιχεί σε ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού C-H του CH_3 , είναι διακριτή και οξεία. Επίσης, ο μικρός ώμος, που διακρίνεται στην αριστερή πλευρά της ζώνης στα $2852,2 \text{ cm}^{-1}$ θα μπορούσε να υποδεικνύει και σε αυτή την περίπτωση την παρουσία PP, όπως προκύπτει από τη σύγκριση με το φάσμα καθαρού PP και οφείλεται στη συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού C-H του CH_3 .
- Στο εύρος $3060\text{-}3020 \text{ cm}^{-1}$, ψηλά στη δεξιά πλευρά της ζώνης $3428,86 \text{ cm}^{-1}$, παρατηρείται μία ασθενής ζώνη. Η παρουσία της θα μπορούσε να αποδοθεί δόνηση τάσης του C-H αρωματικού δακτυλίου. Από τα εξεταζόμενα μικροπλαστικά, η εμφάνιση της ζώνης αυτής θα μπορούσε να αφορά τα PA, PET και PS. Ωστόσο, στην

περίπτωση του πολυστερενίου (PS), η ζώνη θα έπρεπε να είναι οξεία και πιο διακριτή. Η ζώνη στα $1737,55\text{ cm}^{-1}$, υποδεικνύει το PET σύμφωνα με το φάσμα της καθαρής του ουσίας (Εικ. 5) και αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O της καρβοξυλομάδας συνδυασμένης με το δακτύλιο. Άλλες ζώνες, που θα μπορούσαν να αποδοθούν στο PET βρίσκονται στα $1542,77$ και $1101,15\text{ cm}^{-1}$. Οι ζώνες αυτές αντιστοιχούν σε δονήσεις του αρωματικού σκελετού με τάση του δεσμού C=C και σε δονήσεις τάσης του δεσμού C=O του εστέρα. Η μετατόπιση της ζώνης στα $1542,77\text{ cm}^{-1}$ σε σύγκριση με τα 1577 cm^{-1} (Εικ. 5), πιθανότατα οφείλεται στη γειτονική ευρεία κορυφή στα 1452 cm^{-1} περίπου, η οποία επιπλέον συμπαρασύρει και την χαρακτηριστική κορυφή στα 1504 cm^{-1} (δόνηση του αρωματικού σκελετού με τάση του δεσμού C=C), η οποία δεν εμφανίζεται στο φάσμα του δείγματος S. Τέλος, η ζώνη στα 1020 cm^{-1} θα μπορούσε να αντιστοιχεί σε εντός επιπέδου δόνηση του βενζολίου του PET, η οποία έχει μετατοπιστεί σε σύγκριση με το φάσμα της καθαρής ουσίας, πιθανόν λόγω συνύπαρξης και άλλων οργανικών ουσιών.

- Στην ύπαρξη του PA μπορούν να αποδοθούν οι ζώνες, που ανιχνεύονται στα $1660,1\text{ cm}^{-1}$ και στα $1263,15\text{ cm}^{-1}$ (βλ. Εικ.4). Η πρώτη αντιστοιχεί στη δόνηση του δεσμού C=O της αμιδομάδας και η δεύτερη στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού C-O-C. Στην ίδια ζώνη στα $1263,15\text{ cm}^{-1}$ μπορεί να αποδοθεί στο PET λόγω της τереφθαλικής ομάδας, (OCC₆H₄-OOC). Ωστόσο, σε σύγκριση με το φάσμα των καθαρών ουσιών και των δύο πολυμερών (Εικ. 4, 5), παρατηρείται μετατόπιση της ζώνης σε μεγαλύτερους κυμαριθμούς, η οποία μπορεί να αποδοθεί στη γειτονική ευρεία ζώνη στα 1452 cm^{-1} περίπου. Η χαρακτηριστική ζώνη της συμμετρικής δόνησης τάσης του δεσμού C-O-C δε διακρίνεται στο φάσμα, καθώς επικαλύπτεται από την ευρεία ζώνη στην περιοχή $1100-1024\text{ cm}^{-1}$ περίπου.
- Το πολυπροπυλένιο (PP) προσδιορίζεται και στο δείγμα S, δίνοντας χαρακτηριστική ζώνη στα $1452,14\text{ cm}^{-1}$ (Εικ. 8) και αντιστοιχεί στη συμμετρική κάμψη της ομάδας CH₃. Η πεπλατυσμένη μορφή της ζώνης στο δείγμα υποδηλώνει την ύπαρξη και άλλων οργανικών ουσιών, που δίνουν ζώνες στην ίδια περιοχή. Η διεύρυνση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την επικάλυψη της οξείας χαρακτηριστικής ταινίας του πολυπροπυλενίου στα $1375,34\text{ cm}^{-1}$ (δόνηση κάμψης της ομάδας CH₃). Η ζώνη στα $1160,94\text{ cm}^{-1}$ είναι επίσης χαρακτηριστική του PP και αντιστοιχεί στις δονήσεις σείσης του δεσμού C-H και αιώρησης της ομάδας του CH₃. Τέλος στα $802,24\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται η δόνηση του δεσμού C-C. Η παρουσία πολυαιθυλενίου στο δείγμα θα μπορούσε να δικαιολογήσει τη διεύρυνση της κορυφής στα $1452,14\text{ cm}^{-1}$. Το PE παρουσιάζει χαρακτηριστικές ζώνες στην ίδια περιοχή ($1473,01-1459,75\text{ cm}^{-1}$, Εικ. 9) και στα $1366,6\text{ cm}^{-1}$. Η παρουσία του PE διαπιστώνεται από την αιχμηρή μύτη στα 730 cm^{-1} , που εντοπίζεται στην αριστερή πλευρά της ζώνης στα $701,96\text{ cm}^{-1}$. Μεταξύ των δειγμάτων S και B, διαφορά διαπιστώνεται στην εμφάνιση μίας επιπλέον ζώνης στα $1411,64\text{ cm}^{-1}$. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, η ζώνη είναι χαρακτηριστική του PET και αφορά δονήσεις σείσης της αιθυλενογλυκόλης. Σε σύγκριση με το δείγμα B, ο εντοπισμός της ζώνης στο φάσμα του δείγματος S οφείλεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση του PET στο τελευταίο, γεγονός που αιτιολογεί και την αύξηση της έντασης των χαρακτηριστικών κορυφών του πολυμερούς.

Στον πίνακα 10, που ακολουθεί συνοψίζονται τα μικροπλαστικά, που πιθανώς αναγνωρίστηκαν σε κάθε δείγμα.

Πίνακας 10 Είδη μικροπλαστικών, που προσδιορίστηκαν σε κάθε δείγμα

ΔΕΙΓΜΑ	PA	PET	PS	PVC	PP	PE
A	✓	✓	-	-	✓	-
B	✓	✓	-	-	✓	✓
S	✓	✓	-	-	✓	✓

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι συγκρίνοντας τα φάσματα των A και B, στο B που πρόκειται για το απόβλητο από το σημείο εισαγωγής της επεξεργασίας λυμάτων οι κορυφές διακρίνονται πιο ευκρινώς, συγκριτικά με το φάσμα του A, που είναι δείγμα που προέρχεται από την έξοδο του αναερόβιου χωνευτή. Από έρευνες έχει διαπιστωθεί ότι η αναερόβια χώνευση καταστρέφει τα μικροπλαστικά, αν και αργά, προκαλώντας μορφολογικές και χημικές αλλαγές στις επιφάνειες των μικροπλαστικών. [12] αυτό το γεγονός αυτό, θα μπορούσε να ερμηνεύσει την διαφορά στα φάσματα των A και B, δεδομένου ότι, το δείγμα A πρόκειται για δείγμα, που έχει υποστεί αναερόβια χώνευση σε αντίθεση με το δείγμα B. Ωστόσο, αυτό το ενδεχόμενο χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

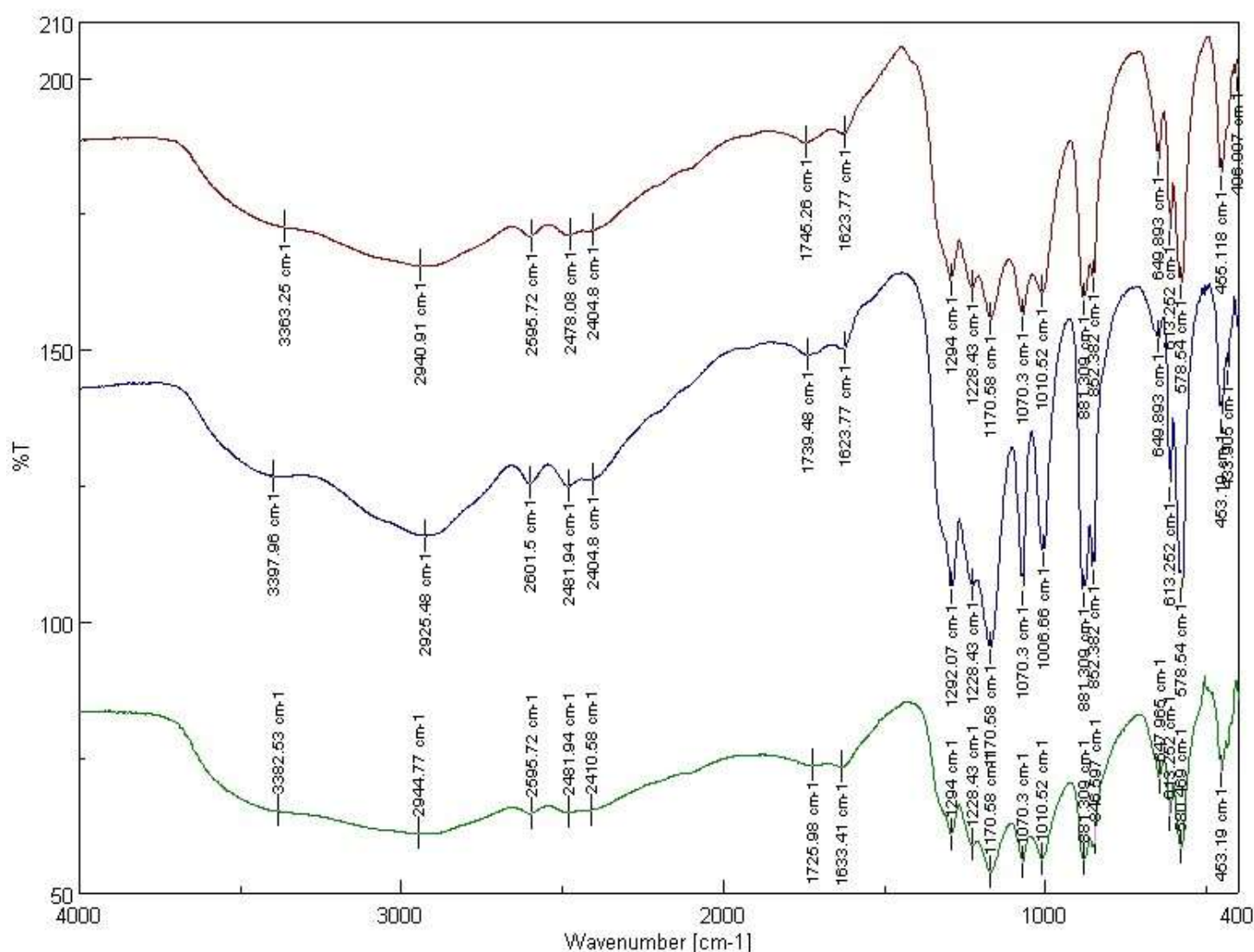
Είναι επίσης σημαντικό να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα της ανάλυσης με FTIR από μόνη της είναι πιθανά ευρήματα. Προκειμένου τα αποτελέσματα να είναι αξιόπιστα και ακριβή θα πρέπει να συγκριθούν και με τα συμπεράσματα από άλλες συμπληρωματικές τεχνικές προς επιβεβαίωση.

6.2.3. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΠΡΟ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ FTIR ΜΕ ΤΗΝ

ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΠΑΣΤΙΛΙΑΣ

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με φασματομετρία υπερόυθρου FTIR με την τεχνική της παστίλιας και για τα δείγματα μετά την επεξεργασία τους μέσω της αντίδρασης Fenton και της αλκαλικής χώνευσης με ΚΟΗ, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 5.2.1.

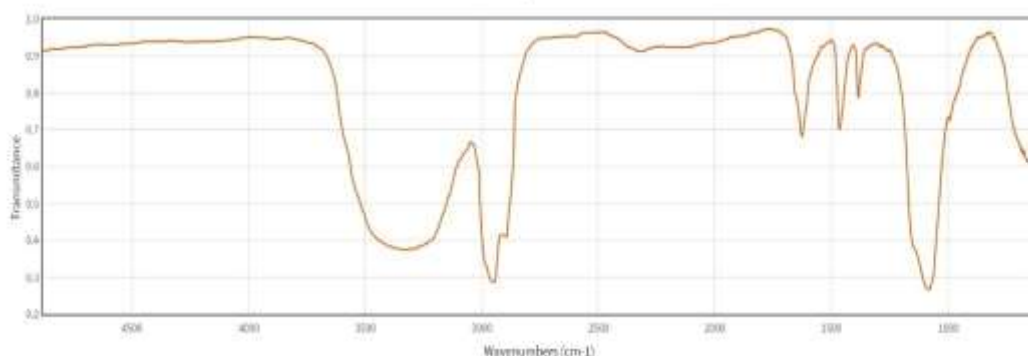
6.2.3.1. ΜΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ FENTON



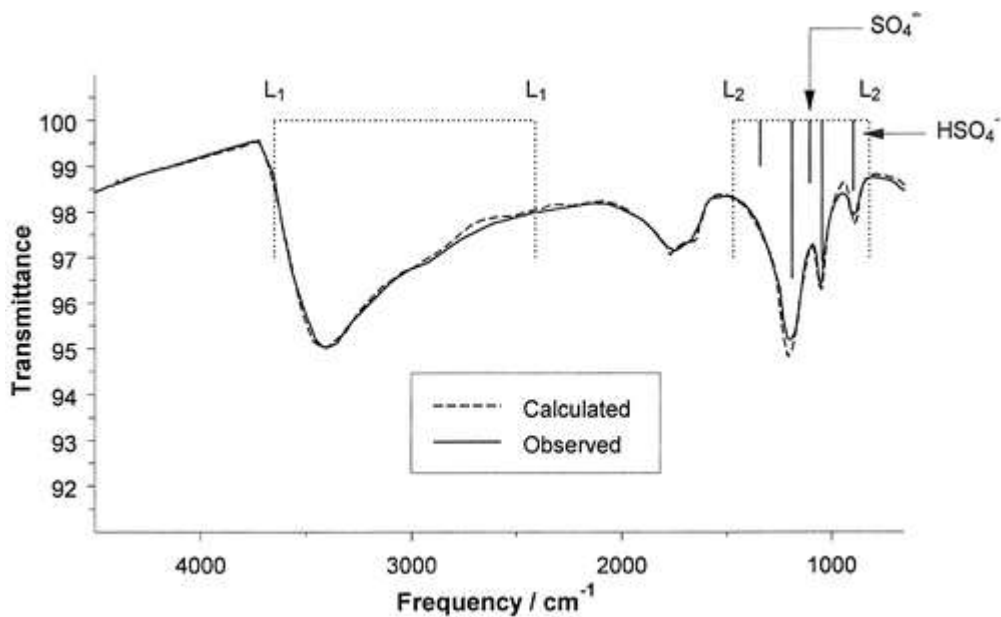
Εικόνα 25 Σύγκριση των φασμάτων FTIR των τριών δειγμάτων κατόπιν προ κατεργασίας Fenton (Α-πράσινο, Β-μπλε, S-κόκκινο διάγραμμα)

Από την ανάλυση των παραπάνω φασμάτων και κατόπιν σύγκρισής τους παρατηρείται ότι και τα τρία δείγματα εμφανίζουν παρόμοιο μοτίβο (Εικ. 25), παρόλο που το ακατέργαστο δείγμα Α διέφερε από τα Β και S. Η παρόμοια εικόνα μπορεί να οφείλεται στην αποδόμηση μέρους του οργανικού φορτίου και στη παρεμβολή της μήτρας εξαιτίας της παρουσίας συστατικών από την προκατεργασία των δειγμάτων, όπως FeSO_4 και H_2SO_4 . Στην παρεμβολή της μήτρας μπορεί να αποδοθεί τόσο η διαπλάτωση των ζωνών στην περιοχή

3700-3000 και στα 2940 cm^{-1} , όσο και η παρουσία νέων κορυφών, που αντιστοιχούν στα FeSO_4 και H_2SO_4 όπως παρατηρείται από τη σύγκριση των φασμάτων των καθαρών ουσιών (Εικ. 26,27). Η πεπλατυσμένη ζώνη, που δίνει κορυφές στα 1740 και 1630 cm^{-1} περίπου οφείλεται πιθανότατα στην παρουσία του θειικού, όπως μπορεί να παρατηρήσει κάποιος και από την ομοιότητα της ζώνης στο φάσμα του καθαρού θειικού (Εικ. 27). Από την εξέταση των φασμάτων διαπιστώνεται η ύπαρξη δύο διαδοχικών ζωνών στα 1066,66-1070,3 και στα 1010,52 cm^{-1} , οι οποίες, εμφανίζουν μορφολογικές ομοιότητες με τις χαρακτηριστικές ζώνες του φάσματος του καθαρού PET στα 1096 και 1050 cm^{-1} αντίστοιχα. Επίσης εντοπίζονται δύο ακόμα διαδοχικές κορυφές στα 881,30 και στα 846,59 -852,38 cm^{-1} , Αυτές οι ταινίες, εμφανίζουν ομοιότητες με τις χαρακτηριστικές ζώνες του φάσματος του PET στα 872 και 848 cm^{-1} αντίστοιχα. Οι μετατοπίσεις των ζωνών, που παρατηρούνται σε σύγκριση με τα πρότυπα, ενδεχομένως οφείλεται σε γειτονικές ζώνες που προέρχονται από τα συστατικά της μήτρας των δειγμάτων μετά την κατεργασία. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός της απουσίας χαρακτηριστικών ζωνών στα 1450-1420 cm^{-1} , που είχαν ανιχνευθεί στα ακατέργαστα δείγματα, πιθανόν λόγω μετατόπισης και επικάλυψής τους σε χαμηλότερους κυματαριθμούς εξαιτίας της παρεμβολής της μήτρας. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι το υλικό εμφάνιζε μία ιδιαιτερότητα στην υφή, η οποία εμπόδιζε την ομαλή παρασκευή παστίλιας KBr. Πιο συγκεκριμένα, δεδομένου ότι το H_2SO_4 έχει σημείο ζέσεως πολύ μεγαλύτερο από τους 105°C, στους οποίους ξηράνθηκαν τα δείγματα, παρέμεινε στο δείγμα και δεν επιτεύχθηκε η πλήρης ξήρανση του δείγματος, που απαιτείται προκειμένου να γίνει σωστή λειοτρίβιση και ομογενοποίηση του δείγματος για την παρασκευή παστίλιας. Για αυτό τον λόγο η διαδικασία προκατεργασίας των δειγμάτων επαναλήφθηκε με την προσθήκη ενός επιπλέον σταδίου εξουδετέρωσης του θειικού με NaHCO_3 , όπως περιγράφεται στην υποενότητα 5.2.2.



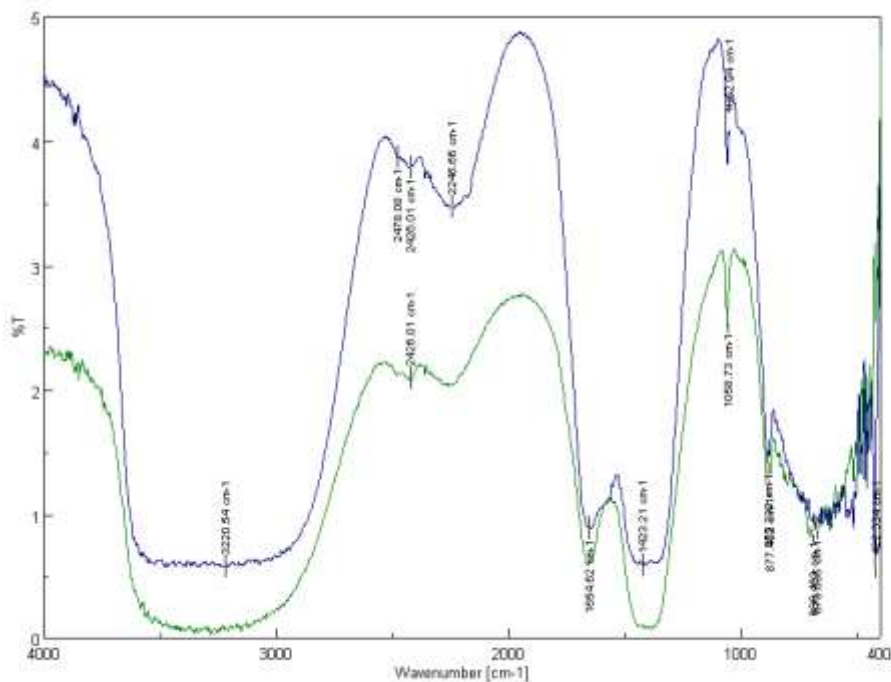
Εικόνα 26 Φάσμα FTIR του καθαρού FeSO_4 [41]



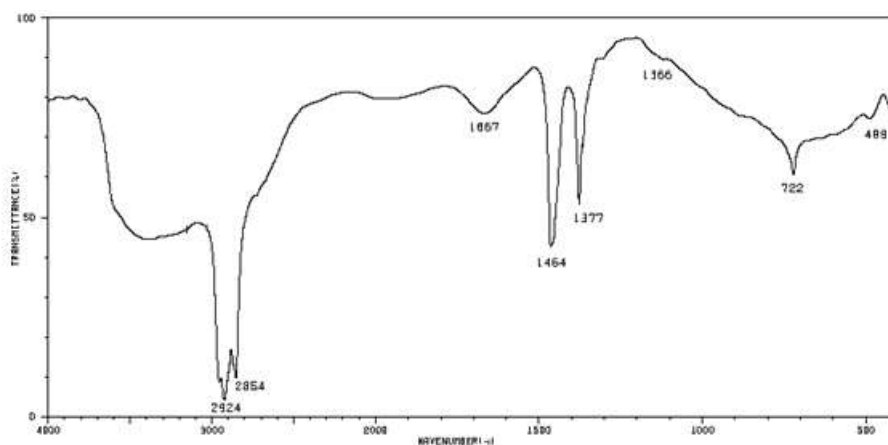
Εικόνα 27 Φάσμα FTIR του H_2SO_4 [45]

6.2.3.2. ΜΕ ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΧΩΝΕΥΣΗ ΜΕ ΚΟΗ

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων μετά την αλκαλική χώνευση με ΚΟΗ αποτυπώνονται στα φάσματα της εικόνας 28. Όπως φαίνεται, από το συγκριτικό διάγραμμα τα φάσματα παρουσιάζουν το ίδιο μοτίβο για όλα τα δείγματα. Ωστόσο, παρατηρείται σημαντική παρεμβολή πιθανότατα από τη μήτρα των δειγμάτων, σε όλο το εύρος του φάσματος, δίνοντας ευρείες κορεσμένες ζώνες, με αποτέλεσμα να επικαλύπτονται οι χαρακτηριστικές ζώνες των μικροπλαστικών και να αδυνατεί η αναγνώρισή τους στα δείγματα. Η επικάλυψη μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία του ΚΟΗ, που χρησιμοποιείται ως αλκαλικό μέσο στη χώνευση, το οποίο παρουσιάζει ευρείες ζώνες στην περιοχή $3700-3000\text{ cm}^{-1}$, 1667 cm^{-1} και $1000-500\text{ cm}^{-1}$ και δύο πιο έντονες ταινίες στα 1464 και 1377 cm^{-1} (Εικ. 29). Η ισχυρή ένταση των ζωνών οφείλεται στη μεγάλη ποσότητα του αντιδραστηρίου.



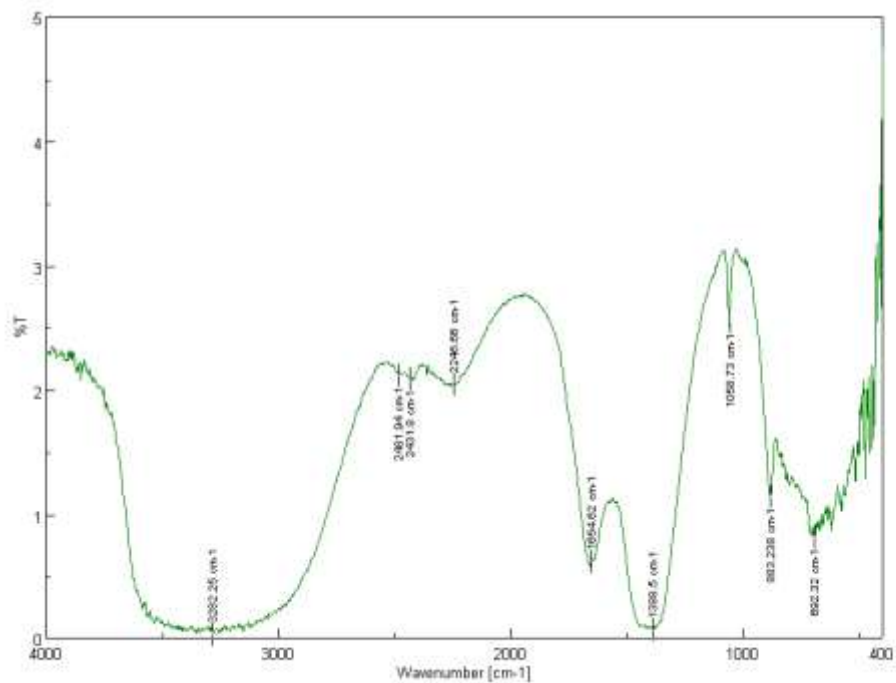
Εικόνα 28 Σύγκριση των φασμάτων FTIR των δύο δειγμάτων κατόπιν αλκαλικής προ κατεργασίας με KOH (B-πράσινο, S-μπλε διάγραμμα)



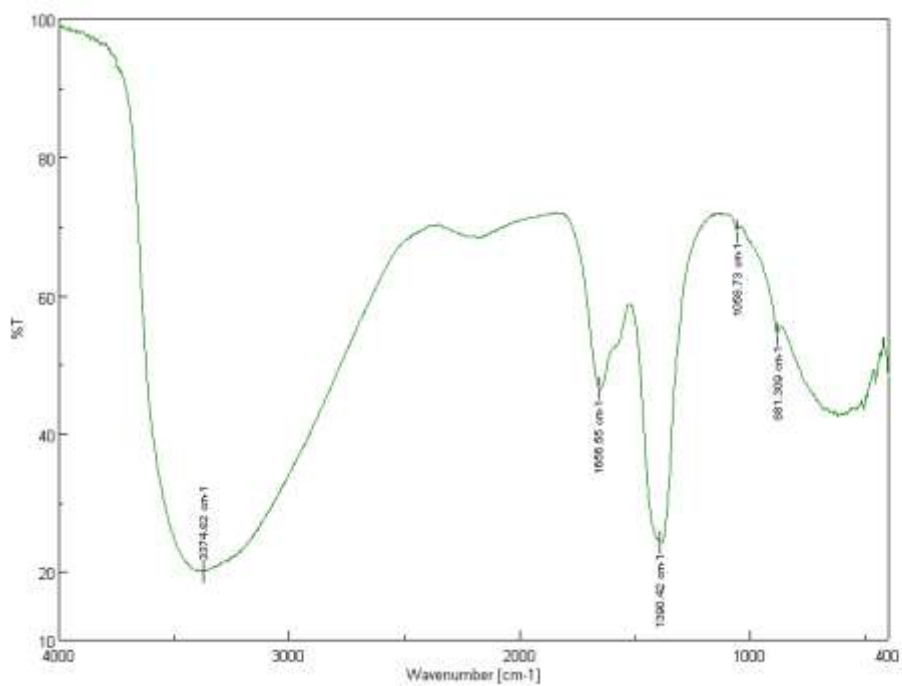
Εικόνα 29 Φάσμα καθαρού KOH [46]

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι η διαπερατότητα σε αυτή την περίπτωση είναι ιδιαίτερα χαμηλή, γεγονός που ήταν αναμενόμενο, λόγω της ιδιαιτερότητας που εμφανίζει το υλικό, η οποία εμπόδιζε την παρασκευή διαυγούς παστίλιας KBr. Ειδικότερα, δεδομένου ότι το KOH έχει σημείο ζέσεως πολύ μεγαλύτερο από τους 105°C, στους οποίους ξηράνθηκαν τα δείγματα δεν επιτεύχθηκε η πλήρης ξήρανση του δείγματος, που απαιτείται προκειμένου να γίνει σωστή λειοτρίβιση και ομογενοποίηση του δείγματος για την παρασκευή της παστίλιας. Προκειμένου να παρακαμφθεί το πρόβλημα αυτό επιλέχθηκε να επαναληφθεί η ανάλυση με επάλειψη του δείγματος στην επιφάνεια καθαρής παστίλιας KBr. Από την ανάλυση προέκυψε το φάσμα, που δίνεται στην εικόνα Ωστόσο, τα φάσματα δεν αποκάλυψαν ούτε σε αυτή την περίπτωση την ύπαρξη κάποιων μικροπλαστικών (Εικ. 16 & 17) . Για αυτό τον

λόγο, δοκιμάστηκε η προσθήκη ενός σταδίου εξουδετέρωσης του ΚΟΗ με H_3BO_3 πριν την ανάλυση, όπως περιγράφεται στην υποενότητα 5.2.2.



Εικόνα 30 Φάσμα FTIR του δείγματος Β κατόπιν αλκαλικής προ κατεργασίας με ΚΟΗ και με επάλειψη του δείγματος στην παστίλια ΚΒr



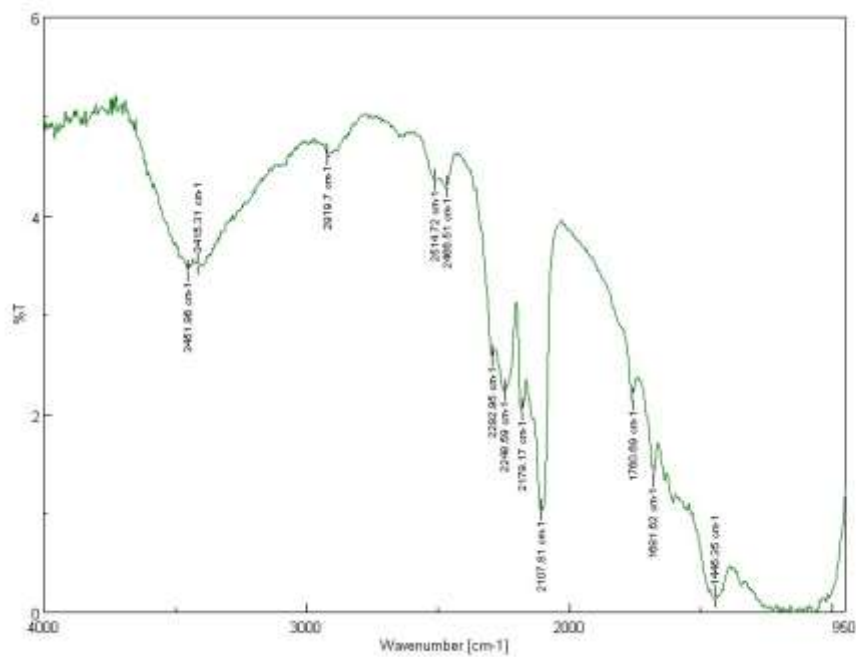
Εικόνα 31 Φάσμα FTIR του δείγματος S κατόπιν αλκαλικής προ κατεργασίας με ΚΟΗ και με επάλειψη του δείγματος στην παστίλια ΚΒr

6.2.4. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΤΟΠΙΝ ΠΡΟ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ

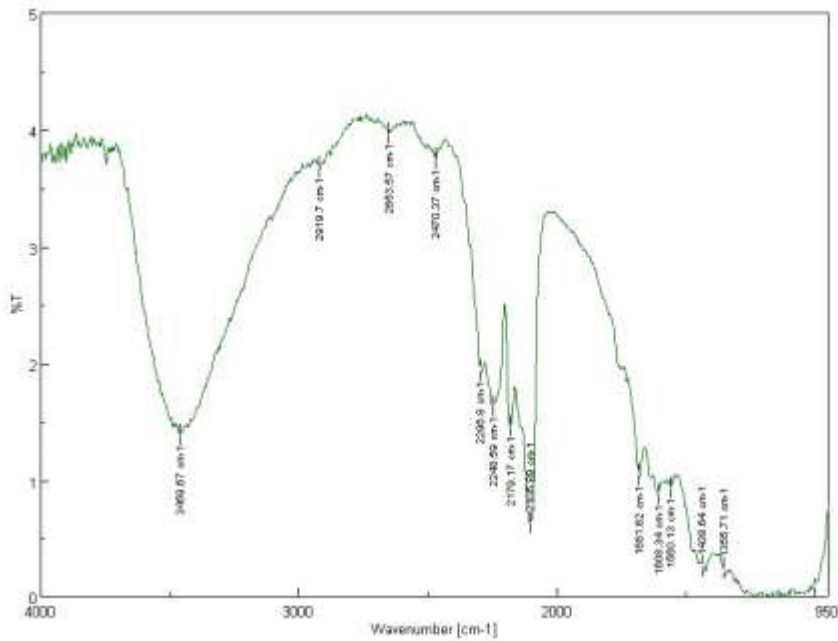
ΜΕ FTIR

6.2.4.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ FENTON ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΜΕ ΟΞΙΝΟ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΝΑΤΡΙΟ

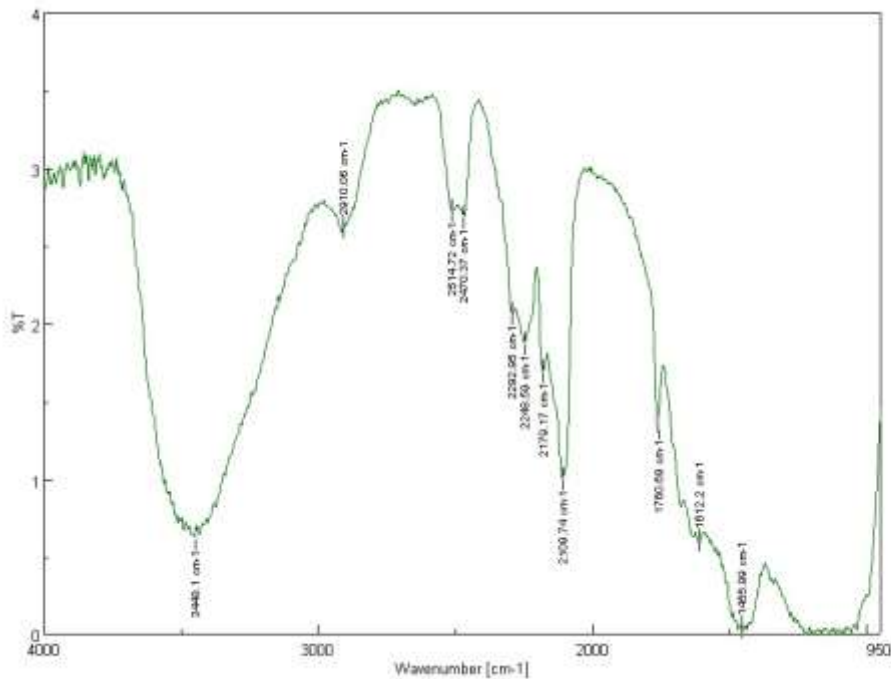
Στις παρακάτω εικόνες 32-34 παρουσιάζονται τα φάσματα των δειγμάτων μετά την προκατεργασία με αντίδραση Fenton και εξουδετέρωσης με NaHCO_3 .



Εικόνα 32 Φάσμα FTIR του δείγματος Α κατόπιν προ κατεργασίας Fenton και εξουδετέρωσης με NaHCO_3



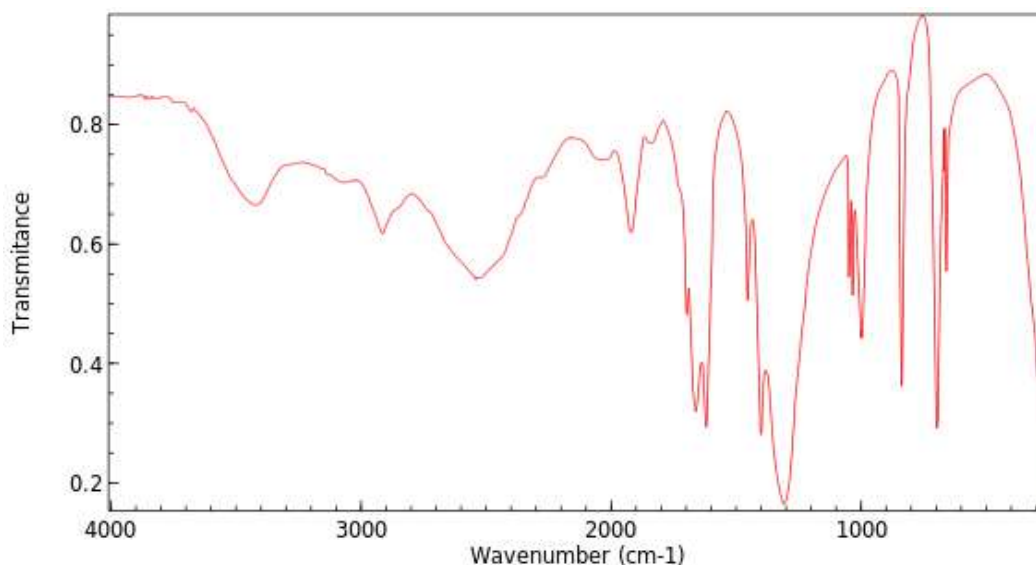
Εικόνα 33 Φάσμα FTIR του δείγματος Β κατόπιν προ κατεργασίας Fenton και εξουδετέρωσης με NaHCO_3



Εικόνα 34 Φάσμα FTIR του δείγματος S κατόπιν προ κατεργασίας Fenton και εξουδετέρωσης με NaHCO_3

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρατηρείται ότι η εξουδετέρωση των δειγμάτων βελτίωσε την εικόνα του φάσματος αριστερά στην περιοχή $3700\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ αλλά δεν ευνόησε το φάσμα στο εύρος κάτω των 1800 cm^{-1} , όπου παρατηρείται το δακτυλικό αποτύπωμα των ενώσεων. Πιο συγκεκριμένα, και για τα τρία δείγματα Α, Β, S, οι κορυφές που διακρίνονταν στα φάσματά τους πριν την εξουδετέρωση (Εικ. 25), υποδεικνύοντας ενδεχομένως την ύπαρξη του PET, μετά την εξουδετέρωση δεν ανιχνεύονται καθώς έχουν επικαλυφθεί από την ευρεία ζώνη κάτω των 1800 cm^{-1} . Ωστόσο, η παρουσία της ζώνης στα $1400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ περίπου, η οποία παρουσιάζει ομοιότητα με τη χαρακτηριστική ταινία δόνησης του ανθρακικού ανιόντος, υποδεικνύει την πιθανή παρουσία

υπολειμμάτων NaHCO_3 , που δεν αντέδρασε και μπορεί να εξηγήσει επίσης την εμφάνιση της ευρείας ζώνης μετά τα 1800cm^{-1} , επικαλύπτοντας τις ζώνες των μικροπλαστικών, τα οποία δε δύνανται να προσδιορισθούν. Η παρουσία NaHCO_3 δικαιολογεί επιπλέον και τις κορυφές που ανιχνεύονται στο εύρος $2500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$. Η μετατόπιση που παρατηρείται σε σύγκριση με το φάσμα της καθαρής ουσίας μπορεί να αποδοθεί στην ισχυρά ευρεία γειτονική ζώνη στα περίπου $1400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.

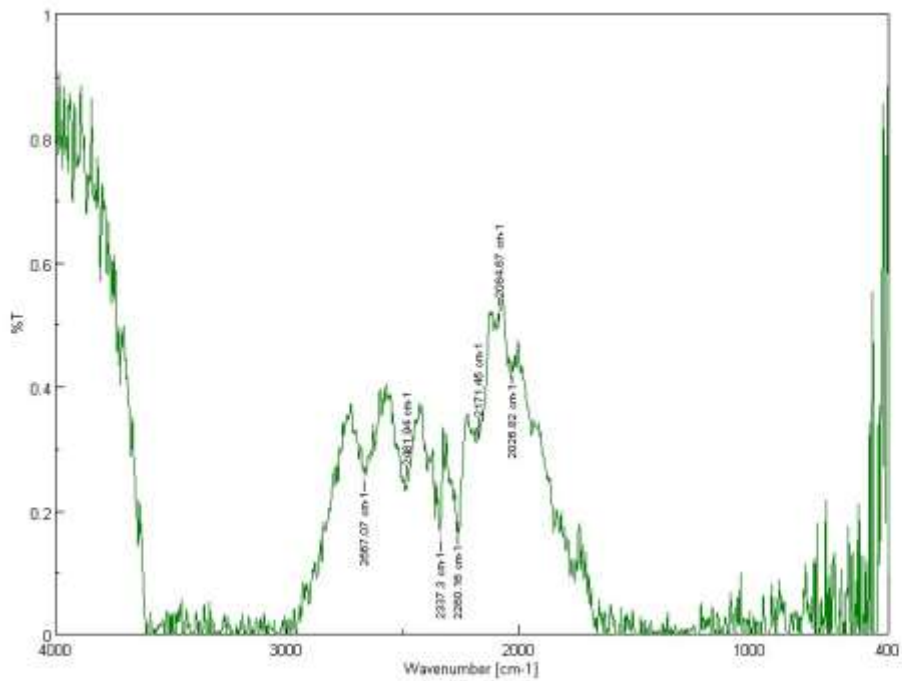


NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

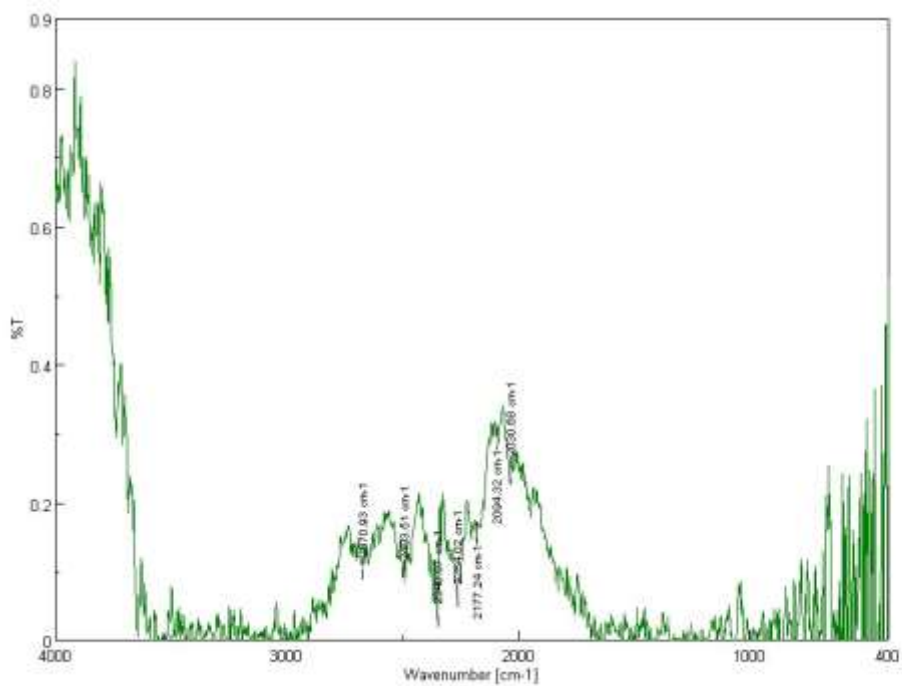
Εικόνα 35 Φάσμα καθαρού NaHCO_3 [47]

6.2.4.2. ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΧΩΝΕΥΣΗ ΜΕ ΚΟΗ ΚΑΙ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ ΜΕ ΒΟΡΙΚΟ ΟΞΥ

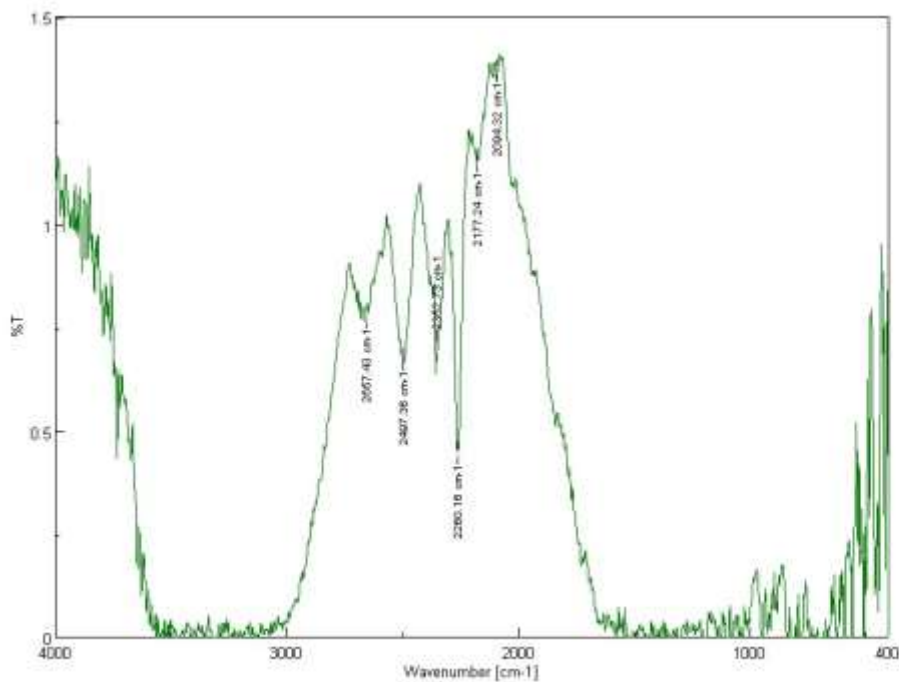
Τα φάσματα των τριών δειγμάτων μετά την προκατεργασία τους με αλκαλική οξείδωση με ΚΟΗ και την εξουδετέρωση με H_3BO_3 απεικονίζονται ακολούθως (Εικ. 36-38). Από τα ευρήματα της ανάλυσης συμπεραίνεται ότι και σε αυτή την περίπτωση η εξουδετέρωση δεν απέδωσε τα αναμενόμενα αποτελέσματα, αφού δεν επετεύχθη καμία βελτίωση στα φάσματα. Αντιθέτως και στα τρία δείγματα η εικόνα είναι δυσμενέστερη μετά την εξουδετέρωση (Εικ. 36-38) σε σύγκριση με τα φάσματα πριν (Εικ. 28)



Εικόνα 36 Φάσμα FTIR του δείγματος Α κατόπιν αλκαλικής προ κατεργασίας με KOH και εξουδετέρωσης με H₃BO₃

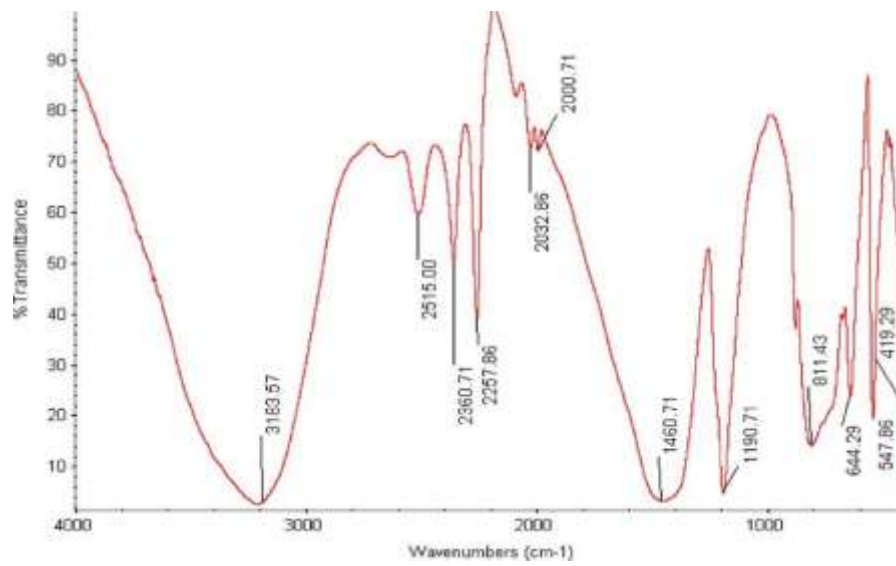


Εικόνα 37 Φάσμα FTIR του δείγματος Β κατόπιν αλκαλικής προ κατεργασίας με KOH και εξουδετέρωσης με H₃BO₃



Εικόνα 38 Φάσμα FTIR του δείγματος S κατόπιν αλκαλικής προ κατεργασίας με KOH και εξουδετέρωσης με H₃BO₃

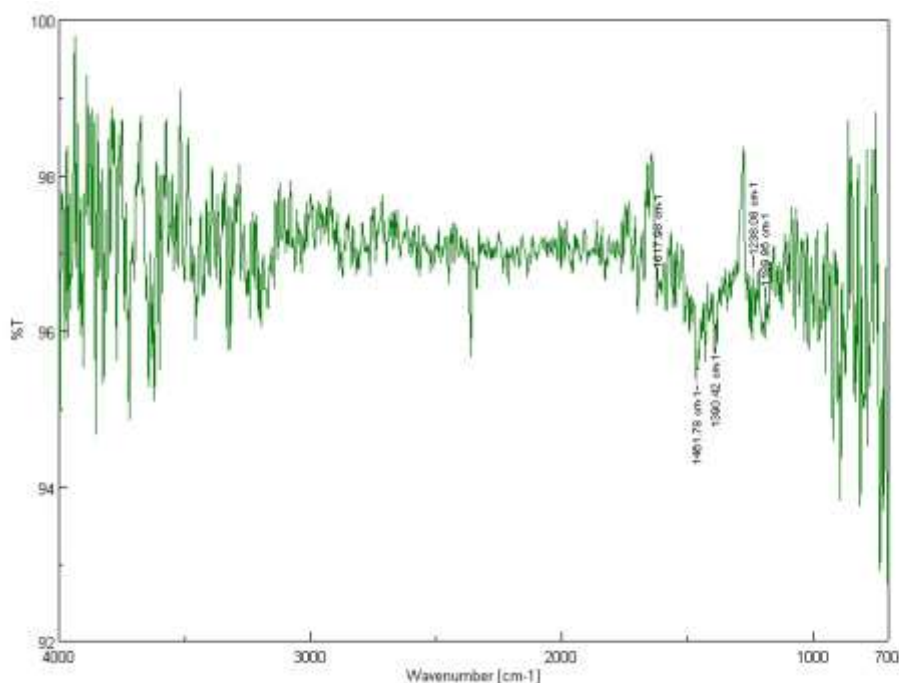
Από την εξέταση των φασμάτων και των τριών δειγμάτων, που μελετήθηκαν διαπιστώνεται ότι δεν είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα, καθώς δε είναι δυνατόν να ανιχνευθούν οι χαρακτηριστικές ζώνες μικροπλαστικών εξαιτίας της υπερκάλυψης των αντίστοιχων περιοχών του φάσματος από τις ισχυρά ευρείες κορεσμένες ζώνες, που πιθανότατα οφείλονται σε παρεμβολές της μήτρας από τη διαδικασία εξουδετέρωσης. Το γεγονός αυτό πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία υπολειμμάτων KOH και H₃BO₃ στα δείγματα μετά την εξουδετέρωση. Η παρουσία του βορικού οξέος στα δείγματα μετά την εξουδετέρωση μπορεί επίσης να εξηγήσει και τις κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή φάσματος 2600-2000 cm⁻¹, όπως προκύπτει από τη σύγκριση με το φάσμα καθαρού βορικού οξέος στην Εικόνα 39.



Εικόνα 39 Φάσμα καθαρού H_3BO_3 [48]

6.3. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ FTIR/ATR

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και στα τρία δείγματα με FTIR/ATR, σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στην ενότητα 5.3. Παρακάτω παρουσιάζεται ενδεικτικά ένα από τα φάσματα που ελήφθησαν, καθώς παρουσίαζαν όλα παρόμοια εικόνα. Όπως διαπιστώνεται από την εξέταση του φάσματος δεν κατέστη εφικτός ο προσδιορισμός χαρακτηριστικών κορυφών ενώ οι ελάχιστες, που τείνουν να ανιχνευθούν είναι συγκρίσιμες με τον υψηλό θόρυβο, οπότε και δεν μπορούν να αξιολογηθούν με αξιοπιστία. Το γεγονός αυτό πιθανότατα οφείλεται στη μικρή περιεκτικότητα των μικροπλαστικών στα φίλτρα στα επίπεδα του ορίου ανίχνευσης της τεχνικής ATR, η οποία εξ' ορισμού είναι λιγότερο ευαίσθητη της τεχνικής της παστίλιας.

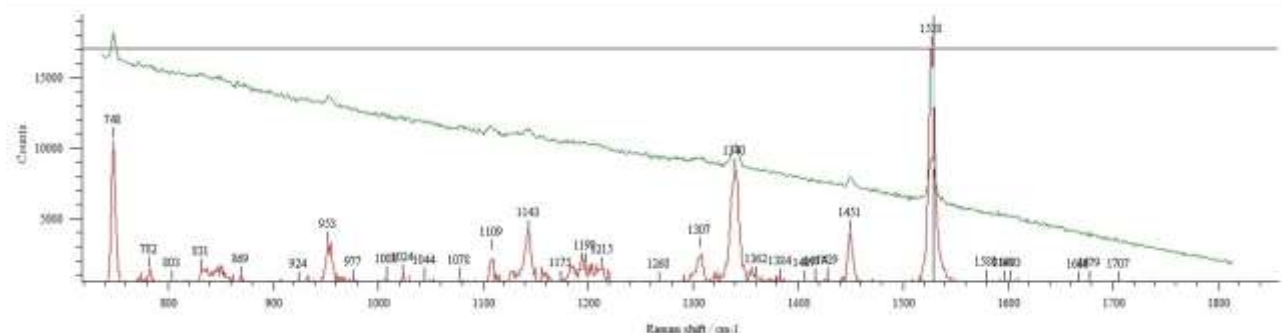


Εικόνα 40 Φάσμα FTIR/ATR του δείγματος S κατόπιν αλκαλικής προ κατεργασίας με KOH

6.4. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ RAMAN

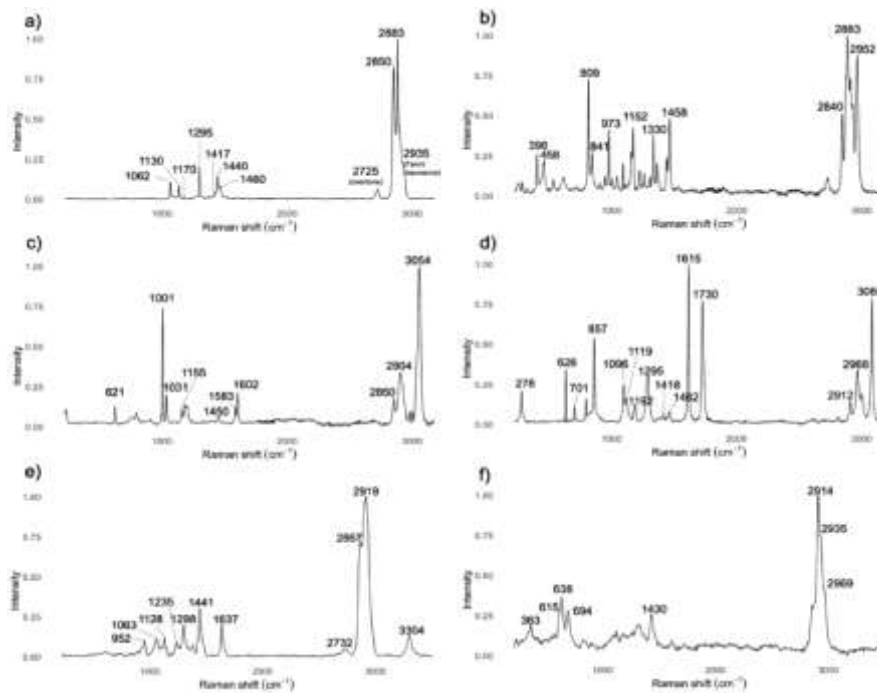
Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και στα τρία δείγματα σε RAMAN, σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στην ενότητα 5.4.. Ως εύρος σάρωσης επιλέχθηκε η περιοχή από 700 έως 1700nm, καθώς εκεί παρουσιάζονται και διαφοροποιούνται οι περισσότερες κορυφές των πολυμερών που εξετάζονται, όπως υποδεικνύεται και από τα πρότυπα φάσματα των πολυμερών (Εικ. 42). Στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα 514 nm, ο φθορισμός ήταν ιδιαίτερα έντονος, και δεν προέκυψε κάποιο αξιόλογο φάσμα. Οι χρωστικές μπορεί να εκπέμπουν έντονα φθορισμό παρουσία ορατού φωτός που αποκλείει

την ταυτοποίηση των φασμάτων πολυμερούς. [23]Στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα 785nm, σε αρκετά φάσματα εμφανίστηκε επίσης έντονος φθορισμός, ωστόσο ελήφθησαν 3 φάσματα με διακριτές κορυφές, από το δείγμα S με προ κατεργασία KOH και H₂O₂ και από το δείγμα B με προ κατεργασία KOH, τα οποία είχαν την ίδια μορφή η οποία παρουσιάζεται παρακάτω (Εικ. 41).



Εικόνα 41 Φάσμα Raman

Παρατηρούνται έντονες κορυφές στα 748, 953, 1143, 1340 και 1451cm⁻¹, οι οποίες εμφανίζουν μορφολογικές ομοιότητες και ενδεχομένως να ταυτίζονται με τις χαρακτηριστικές κορυφές του πρότυπου φάσματος του PP στα 809, 973, 1152, 1330 και 1458 cm⁻¹ αντίστοιχα. Η έντονη κορυφή που παρατηρείται στα 1528 cm⁻¹, στην περίπτωση που πρόκειται όντως για πολυπροπυλένιο, πιθανότατα να είναι αποτέλεσμα της επεξεργασίας που έχουν υποστεί τα δείγματα. Στην βιβλιογραφία μάλιστα, αναφέρεται ότι παρά την υψηλή ευαισθησία της ανάλυσης Raman για τον εντοπισμό μικρών σωματιδίων (<20 μm), η μέθοδος μπορεί να υποστεί παρεμβολές από τα πρόσθετα που υπάρχουν στα εμπορικά πλαστικά, με αποτέλεσμα σημαντικές τροποποιήσεις στο φάσμα του βασικού πολυμερούς, γεγονός που καθιστά δύσκολη την αναγνώρισή τους. Αυτές οι παρεμβολές περιλαμβάνουν την παρουσία ξένης ζώνης και φθορισμού. Με αυτόν τον τρόπο, τα πρόσθετα που υπάρχουν στη μήτρα μπορούν να επικαλύπτουν το φάσμα δακτυλικών αποτυπωμάτων του βασικού πολυμερούς.[23] Εάν τελικώς το φάσμα αυτό αντιστοιχεί σε μικροπλαστικό πολυπροπυλενίου, οι αποκλίσεις των κορυφών στο εξαγόμενο φάσμα σε σχέση με το πρότυπο φάσμα, είναι πολύ πιθανόν να οφείλονται στις διαφορετικές συνθήκες μέτρησης και στο διαφορετικό όργανο μέτρησης. Σε κάθε περίπτωση, δεδομένου ότι οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με χειροκίνητη τοποθέτηση της εξεταζόμενης περιοχής, πολλά μικροπλαστικά είναι πιθανόν να αποκλείστηκαν και να παραλείφθηκαν. Για αυτό τον λόγο η μέτρηση με Raman πρέπει να συνδυάζεται με συμπληρωματικές τεχνικές, προκειμένου να εξαχθεί ένα ασφαλές αποτέλεσμα.



Εικόνα 42 Φάσματα Raman καθαρών πλαστικών πολυμερών. (α) PE, πολυαιθυλένιο (β)PP, πολυπροπυλένιο (c) PS, πολυστυρένιο (d) PET, τereφθαλικό πολυαιθυλένιο (e) PA, πολυαμίδιο (f) PVC, πολυβινυλοχλωρίδιο [49]

6.5. BIOCHEMICAL METHANE POTENTIAL TEST (BMP test)

6.5.1. BMP TEST ΣΤΑ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΙΛΥΟΣ

Στον πίνακα 11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης της ιλύος που προήλθε από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης (ΚΕΛΜ), ως προς τα ολικά και πτητικά στερεά, ακολουθώντας την πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στις υποενότητες 5.1.1 και 5.1.2. αντίστοιχα.

Πίνακας 11 Ολικά και πτητικά στερεά για το δείγμα της αναερόβιας ιλύος

ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΙΛΥΣ	
TS (%w/w)	5,3
VS (%w/w)	36,8

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα του BMP test που πραγματοποιήθηκε πάνω στα ακατέργαστα δείγματα. Τα δείγματα, παρήγαγαν μεθάνιο τις πρώτες πέντε ημέρες και κατόπιν η παραγωγή σταμάτησε, ενώ το blank συνέχισε και τις υπόλοιπες μέρες, έως ότου η συνολική παραγωγή ξεπέρασε αυτή των δειγμάτων όπως φαίνεται παρακάτω. Η συνολική παραγωγή μεθανίου των δειγμάτων, διαμορφώνεται ως εξής:

- Blank δείγμα: 103,7 NmL
- Κυτταρίνη : 1415,2 NmL
- Δείγμα A : 96,6 NmL
- Δείγμα B : 48,2 NmL
- Δείγμα S : 32,4 NmL

Τα τρία δείγματα παρουσιάζουν μειωμένη παραγωγή μεθανίου συγκριτικά με το blank, γεγονός που ενδεχομένως να δηλώνει ότι η παρουσία μικροπλαστικών αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα κατά την διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης. Στην βιβλιογραφία, υπάρχουν μελέτες που υποστηρίζουν ότι η παρουσία μικροπλαστικών στη λάσπη θα μπορούσε να διαταράξει την παραγωγή μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση που αποδίδεται πιθανώς στην ανασταλτική επίδραση των νανοπλαστικών στην παραγωγή βασικών ενζύμων. Επιπλέον, η έκπλυση πλαστικοποιητών και ροφημένων τοξικών ουσιών από μικροπλαστικά θα μπορούσε να επηρεάσει αρνητικά την παραγωγή μεθανίου.[12]. Καθώς, οι τοξικές ενώσεις που συνήθως υπάρχουν στην ιλύ έχουν δείξει την τάση να απελευθερώνονται από τα μικροπλαστικά. Πιο συγκεκριμένα, προβλέφθηκε ότι τα νανοσωματίδια θα μπορούσαν να αναστείλουν την παραγωγή ενζύμων που συμμετέχουν στην υδρόλυση, την οξίνιση, την οξεογένεση ή τη μεθανογένεση και έτσι να επηρεάσουν αρνητικά την παραγωγή μεθανίου. Για παράδειγμα, έχει αξιολογηθεί ερευνητικά το αντίκτυπο μικροπλαστικού PVC μεγέθους 1mm στην αναερόβια χώνευση της ιλύος. Αναλυτικότερα, η παραγωγή μεθανίου προωθήθηκε ελαφρώς όταν η συγκέντρωση των PVC MPs ήταν 10 σωματίδια ανά γραμμάριο ολικών στερεών (σωματίδια/g TS) και η μείωση της παραγωγής μεθανίου παρατηρήθηκε με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης σε 20, 40 και 60 σωματίδια/g TS. Προβλέφθηκε ότι η έκπλυση της δισφαινόλης-A ήταν η αιτία της ενίσχυσης ή της αναστολής στην παραγωγή μεθανίου. Αυτό υποδηλώνει ότι ο ίδιος ο αριθμός των MPs δεν είναι ο σημαντικός παράγοντας επίδρασης της αναερόβιας χώνευσης, αλλά η απελευθέρωση τοξικών υλικών από τα MPs είναι το κλειδί. Πολλές ουσίες, οι οποίες θα μπορούσαν να επηρεάσουν την αναερόβια χώνευση, έχουν βρεθεί ότι μπορούν να προσροφηθούν στα MPs, όπως οι έμμονοι οργανικοί ρύποι (POPs) και τα βαρέα μέταλλα. Τα βαρέα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένων των Cu, Zn, Cd, Cr, Ni και Pb, είναι πολύ κοινά στην ιλύ λυμάτων. Στην πραγματικότητα, ορισμένα μέταλλα (Fe, Zn, Ni, Cu) λειτουργούν ως θρεπτικοί παράγοντες για τους μικροοργανισμούς, ωστόσο, γίνονται ανασταλτικά ή και τοξικά όταν οι συγκεντρώσεις τους υπερβαίνουν ορισμένες τιμές. Οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι οι χαμηλές συγκεντρώσεις Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} και Ni^{2+} βελτίωσαν τη διαλυτοποίηση και την οξεογένεση, αλλά περιόρισαν τα βήματα αυτά με περαιτέρω αύξηση των συγκεντρώσεων των μετάλλων. Η τοξικότητα των μετάλλων στην αναερόβια χώνευση οφείλεται στα εξής:

- (1) τα μέταλλα δεσμεύονται στα ένζυμα και επηρεάζουν τις λειτουργίες των ενζύμων
- (2) τα μέταλλα αναστέλλουν την παραγωγή βασικών ενζύμων (πρωτεάση, κινάση του οξικού οξέος και οξαλοξική τρανσαρβοξυλάση)
- (3) τα μέταλλα αλλάζουν την κοινότητα των μικροοργανισμών

Ωστόσο αξίζει να σημειωθεί, ότι η συνθήκη εκ ρόφησης είναι σε αρκετές περιπτώσεις διαφορετική από την πραγματική συνθήκη αναερόβιας χώνευσης. Ως εκ τούτου, απαιτούνται περαιτέρω μελέτες σχετικά με το ποιες συνθήκες μπορούν να οδηγήσουν σε εκ ρόφηση των

MPs από την ιλύ (pH, θερμοκρασία, τύπος οξέος, κοινότητα μικροοργανισμών) και σε ποιο βαθμό οι ουσίες θα απελευθερωθούν κατά την αναερόβια χώνευση. Επιπλέον απαιτείται η περαιτέρω διερεύνηση του ρόλου των MPs σε διαφορετικά στάδια και του τρόπου με τον οποίο επιδρούν στον μικροοργανισμό, η οποία είναι ικανή να αποκαλύψει τον μηχανισμό της επίδρασης των MPs στην αναερόβια χώνευση. [50] Σύμφωνα με τα παραπάνω λοιπόν συμπεραίνεται ότι υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές που ενδεχομένως να δικαιολογούν την μικρή παραγωγή μεθανίου. Σύμφωνα με τα παραπάνω είναι πιθανό τα μικροπλαστικά να οφείλονται για την μειωμένη απόδοση, ωστόσο δεν μπορεί να διατυπωθεί με βεβαιότητα καθώς η αρχική τους συγκέντρωση δεν είναι τόσο υψηλή ώστε να αποδοθεί με ασφάλεια εκεί το φαινόμενο. Μπορεί να οφείλεται και σε άλλες πιθανά τοξικές ουσίες που μπορεί να υπάρχουν στο συγκεκριμένο απόβλητο καθώς και σε ορισμένες περιπτώσεις στο χαμηλό οργανικό φορτίο του.

6.5.2. BMP TEST ΣΤΑ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΙΛΥΟΣ

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του BMP test που πραγματοποιήθηκε, στα δείγματα ιλύος A, B και S, κατόπιν προ επεξεργασίας αυτών μέσω της αντίδρασης Fenton και της αλκαλικής οξειδωσης με KOH. Το test τέθηκε σε λειτουργία για μία εβδομάδα, όπως περιγράφεται στην υποενότητα 5.5.2.. Η συνολική παραγωγή μεθανίου των δειγμάτων διαμορφώνεται ως εξής:

- Δείγμα A με προκατεργασία Fenton : 30,3 NmL
- Δείγμα A με προκατεργασία KOH : 15,2 NmL
- Δείγμα B με προκατεργασία Fenton : 10 NmL
- Δείγμα B με προκατεργασία KOH : 8,9 NmL
- Δείγμα S με προκατεργασία Fenton : 20,9 NmL
- Δείγμα S με προκατεργασία KOH : 4,1 NmL

Παρατηρείται ότι η προ κατεργασία με αντίδραση Fenton απέδωσε μεγαλύτερη παραγωγή μεθανίου συγκριτικά με την αλκαλική χώνευση με KOH. Επίσης παρατηρείται ότι η συνολική ποσότητα μεθανίου που παράχθηκε από κάθε δείγμα, συγκριτικά με την παραγωγή μεθανίου από τα ακατέργαστα δείγματα κρίνεται ιδιαίτερα χαμηλή. Επομένως η προ επεξεργασία δεν βελτίωσε σε καμία περίπτωση την παραγωγή βιοαερίου. Η προ επεξεργασία που στοχεύει να καταστήσει τα μικροπλαστικά πιο εύκολα διασπώμενα ταυτόχρονα μειώνει και το οργανικό φορτίο του δείγματος, επομένως ακόμα και να διευκόλυne την κατανάλωση μικροπλαστικών δεν είναι αρκετή ποσότητα ώστε να βελτιώσει την ανάκτηση ενέργειας της διεργασίας.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε μία προκαταρκτική μελέτη ταυτοποίησης των μικροπλαστικών, που εμπεριέχονται στα απόβλητα μίας κλωστοϋφαντουργικής βιομηχανίας και κατόπιν διαχείρισης τους. Αναλύθηκαν τρία είδη δειγμάτων, που προέρχονται από δειγματοληψία σε διαφορετικά στάδια επεξεργασίας του ίδιου αποβλήτου. Το δείγμα Α πρόκειται για ιλύ, η οποία επαναπροωθείται στο βιολογικό αντιδραστήρα, το δείγμα Β πρόκειται για νερό, το οποίο βρίσκεται σε στάδιο εισαγωγής στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων και το δείγμα Σ πρόκειται για συμπυκνωμένη ιλύ από έναν παχυντή ιλύος της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της βιομηχανίας. Τα μικροπλαστικά, που ήταν γνωστό ότι εμπεριέχονταν στα απόβλητα και για αυτό το λόγο η πειραματική διαδικασία επικεντρώθηκε γύρω από αυτά είναι: το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυστυρένιο (PS), το τереφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), το πολυαμίδιο (PA) και το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC).

Για την ταυτοποίησή τους στα δείγματα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με χρήση της φασματομετρίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier-FTIR σε ακατέργαστα δείγματα και σε δείγματα κατόπιν κατάλληλης προκατεργασίας με δύο τρόπους: με αντίδραση Fenton και με αλκαλική χώνευση με KOH.

Στα φάσματα των ακατέργαστων δειγμάτων προσδιορίζονται ζώνες, που είναι πιθανόν να οφείλονται στην ύπαρξη του PA, PET, PP και PS. Οι κορυφές για τα πρώτα δύο εμφανίζονται και στα τρία δείγματα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι συγκρίνοντας τα φάσματα των Α και Β, στο Β που πρόκειται για το απόβλητο από το σημείο εισαγωγής της επεξεργασίας λυμάτων οι κορυφές διακρίνονται πιο ευκρινώς συγκριτικά με το φάσμα του Α, δείγμα που προέρχεται από την έξοδο του αναερόβιου χωνευτή. Έχει διαπιστωθεί βιβλιογραφικά ότι η αναερόβια χώνευση δημιουργεί μορφολογικές και χημικές αλλαγές στις επιφάνειες των μικροπλαστικών, υποδηλώνοντας την ικανότητά της να καταστρέφει τα μικροπλαστικά, αν και αργά. [12] Αυτό, θα μπορούσε να αποτελέσει μία πιθανή ερμηνεία της παραπάνω συμπεριφοράς δεδομένου ότι, το δείγμα Α πρόκειται για δείγμα που έχει υποστεί αναερόβια χώνευση σε αντίθεση με το δείγμα Β. Ωστόσο, αυτό το ενδεχόμενο χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Στα φάσματα των δειγμάτων μετά την προκατεργασία με αντίδραση Fenton, ήταν δυνατόν να διακριθούν μόνο κορυφές που αντιστοιχούν στο πολυμερές PET. Επίσης στα φάσματα αυτά ήταν εμφανής η παρουσία του FeSO₄, που χρησιμοποιείται στην προκατεργασία ενώ αντιμετωπίστηκε και πρόβλημα στην παρασκευή της παστίλιας με KBr προς μέτρηση εξαιτίας της παρουσίας του H₂SO₄ και συνεπώς της μη επίτευξης πλήρους ξήρανσης και αδυναμίας ομογενοποίησης του δείγματος. Για αυτούς τους λόγους η προκατεργασία επαναλήφθηκε με την πραγματοποίηση εξουδετέρωσης με NaHCO₃. Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε βελτίωση στο φάσμα μετά την εξουδετέρωση, καθώς ακόμα και οι ζώνες που διακρίνονταν στα φάσματα πριν την εξουδετέρωση υποδηλώνοντας την ύπαρξη του PET, είχαν επικαλυφθεί, με αποτέλεσμα να αδυνατεί ο προσδιορισμός των MPs.

Στα φάσματα των δειγμάτων κατόπιν προκατεργασίας με αντίδραση KOH, δεν ήταν δυνατόν να εξαχθούν σαφή αποτελέσματα, για παρουσία οποιουδήποτε μικροπλαστικού, καθώς όπως παρατηρήθηκε υπήρχε παρεμβολή της μήτρας. Πιο συγκεκριμένα διαπιστώθηκε μεγάλη επικάλυψη σε όλο το φάσμα από ευρείες έντονες ζώνες εξαιτίας της παρουσίας του KOH ως κύριο συστατικό, το οποίο είχε χρησιμοποιηθεί ως αλκαλικό μέσο στη χώνευση.

Επίσης η διαπερατότητα σε αυτή την περίπτωση ήταν ιδιαίτερα χαμηλή, γεγονός που ήταν αναμενόμενο, λόγω της ιδιαιτερότητας που εμφάνιζε το υλικό, λόγω της παρουσίας του ΚΟΗ και συνεπώς της μη επίτευξης πλήρους ξήρανσης και ομογενοποίησης του δείγματος η οποία εμπόδιζε την σωστή παρασκευή διαυγούς παστίλιας ΚΒγ. Ακόμα και όταν πραγματοποιήθηκε επάλειψη των δειγμάτων σε καθαρή παστίλια, τα φάσματα δεν παρουσίασαν καμία βελτίωση. Για αυτό τον λόγο στη συνέχεια επαναλήφθηκε η διαδικασία προκατεργασίας των δειγμάτων με την προσθήκη της εξουδετέρωσης με H_3BO_3 , χωρίς πάλι να επιφέρει αυτή η αλλαγή τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Συγκρίνοντας συνολικά τα φάσματα, που ελήφθησαν από τα ακατέργαστα δείγματα και από τα δείγματα κατόπιν προκατεργασίας με αντίδραση Fenton και με αλκαλική χώνευση με ΚΟΗ, προκατεργασίες που αποσκοπούν στην αφαίρεση του οργανικού φορτίου, παρατηρείται ότι από τα ακατέργαστα δείγματα ήταν δυνατόν να εξαχθούν περισσότερες πληροφορίες. Αυτό ενδεχομένως ευθύνεται σε μορφολογική βλάβη των πολυμερών εξαιτίας των προκατεργασιών. Αυτό συναντάται και βιβλιογραφικά και σε μελέτες που υποστηρίζουν ότι οι προ επεξεργασίες με βάση το ΚΟΗ δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά για μήτρες που περιέχουν MPs, ειδικά υφασμάτινα απόβλητα, καθώς βλάπτουν τη δομή των MPs. Επίσης και η κατεργασία με αντίδραση Fenton προκάλεσε φυσική βλάβη στην αντίστοιχη μελέτη, σε μικρότερο βαθμό ωστόσο, γεγονός που ισχύει και στην παρούσα μελέτη. [14] Αξιολογώντας ωστόσο συνολικά τις μετρήσεις με φασματομετρία FTIR, πρέπει να ληφθεί υπόψιν και το γεγονός ότι το FTIR έχει περιορισμένη ακρίβεια στην ανάλυση μεγέθους (ανιχνεύει σωματίδια σε μέγεθος 10–20 μm). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι δείγματα με πάχος μικρότερο από περίπου 5 μm (π.χ. φιλμ ή ίνες) δεν είναι δυνατόν να παράξουν αρκετή απορρόφηση για ερμηνεύσιμα φάσματα στη λειτουργία μετάδοσης. Επιπλέον, η πολυπλοκότητα της περιβαλλοντικής μήτρας μπορεί επίσης να εμποδίσει την ανίχνευση μικρών σωματιδίων χρησιμοποιώντας το FTIR. [27] Τα παραπάνω, δεδομένου της απουσίας γνώσης σχετικά με το μέγεθος των αναλυόμενων μικροπλαστικών, πιθανόν ευθύνονται για την ελλιπή ταυτοποίηση τους.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις με την τεχνική ATR σε δείγματα κατόπιν προκατεργασίας με αντίδραση Fenton και με αλκαλική χώνευση με H_2O_2 . Δεν εξήχθη κάποιο συμπέρασμα από τα λαμβανόμενα φάσματα, καθώς οι ποσότητες των MPs στα φίλτρα μετά τη διήθηση ήταν χαμηλές κοντά στο όριο ανίχνευσης και συγκρίσιμες με το θόρυβο του οργάνου με αποτέλεσμα να μην μπορούν να εξαχθούν αξιόλογα αποτελέσματα.

Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και στα τρία δείγματα με φασματομετρία RAMAN στα 514 nm και στα 785 nm. Στις μετρήσεις, που πραγματοποιήθηκαν στα 514 nm, ο φθορισμός ήταν ιδιαίτερα έντονος, που προκύπτει από μικροβιολογικά, οργανικά ή ανόργανα στοιχεία στα δείγματα, και δεν προέκυψε κάποιο αξιόλογο φάσμα. Στις μετρήσεις, που πραγματοποιήθηκαν στα 785 nm, σε αρκετά φάσματα εμφανίστηκε επίσης έντονος φθορισμός, ωστόσο σε φάσματα από το δείγμα S με προκατεργασία ΚΟΗ και H_2O_2 και από το δείγμα Β με προκατεργασία ΚΟΗ ελήφθησαν αξιολογίσιμες κορυφές, οι οποίες πιθανόν να υποδεικνύουν την ύπαρξη του πολυμερούς ΡΡ στα δείγματα. Ωστόσο, δεδομένου ότι οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με χειροκίνητη τοποθέτηση της εξεταζόμενης περιοχής, πολλά μικροπλαστικά είναι πιθανόν να αποκλείστηκαν και να παραλείφθηκαν. Λαμβάνοντας υπόψιν και τη βιβλιογραφία, σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες ένας μικρός αριθμός ομάδων έχει καταφέρει να εντοπίσει ΜΡ με μέγεθος 1 μm με απεικόνιση Raman, γεγονός που βασιίζεται κυρίως σε απαιτητικές διαδικασίες προετοιμασίας δειγμάτων και μεγαλύτερο χρόνο μέτρησης. Είναι δύσκολο να εξαχθούν τόσο μικρά σωματίδια από

πολύπλοκα δείγματα. Επομένως, αν και θεωρητικά η φασματομετρία Raman είναι σε θέση να ανιχνεύσει σωματίδια MP μεγέθους έως 1 μm, η ικανότητα αναγνώρισής τους εξακολουθεί να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από άλλες παραμέτρους, όπως η πολυπλοκότητα του δείγματος, ο τύπος του εφαρμοζόμενου φίλτρου και οι παράμετροι μέτρησης.[27] Δεδομένου ότι στην παρούσα μελέτη δεν είναι γνωστό το ακριβές μέγεθος των μικροπλαστικών, τα παραπάνω ζητήματα ενδεχομένως να συνετέλεσαν στην αδυναμία πλήρους ταυτοποίησης των μικροπλαστικών. Για αυτούς τους λόγους η μέτρηση με Raman πρέπει να συνδυάζεται με συμπληρωματικές τεχνικές, προκειμένου να εξαχθεί ένα ασφαλές αποτέλεσμα.

Εξαιτίας της πολυπλοκότητας και της διαφοροποίησης των πραγματικών αποβλήτων καθώς και του ποικίλου μεγέθους των μικροπλαστικών οι φασματομετρικές τεχνικές FTIR και Raman δεν μπορούν να λειτουργήσουν μεμονωμένα. Θα πρέπει να συνδυάζονται μεταξύ τους αλλά και με άλλες εκλεκτικότερες τεχνικές, ώστε να εξαχθεί ένα ασφαλές αποτέλεσμα. Σημαντική για την επιτυχία της ανάλυσης κρίνεται σωστή προετοιμασία του δείγματος.

Τέθηκε σε εφαρμογή επίσης Biochemical Methane Potential test (BMP test) πάνω στα ακατέργαστα δείγματα. Τα δείγματα παρουσίασαν μειωμένη παραγωγή μεθανίου συγκριτικά με το blank, και μόνο για τις πέντε πρώτες ημέρες, γεγονός που ενδεχομένως να δηλώνει ότι η παρουσία μικροπλαστικών αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα κατά την διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης, το οποίο έχει υποστηριχθεί και σε άλλες μελέτες στην βιβλιογραφία. Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται πιθανώς στην ανασταλτική επίδραση των μικροπλαστικών στην παραγωγή βασικών ενζύμων. Επιπλέον, η έκπλυση ροφημένων τοξικών ουσιών από μικροπλαστικά θα μπορούσε να επηρεάσει αρνητικά την παραγωγή μεθανίου. Ωστόσο αυτό το ενδεχόμενο, χρήζει περαιτέρω διερεύνησης, προκειμένου να αποσαφηνιστούν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες μπορεί να προκληθεί μία τέτοια συμπεριφορά.

Πραγματοποιήθηκε τέλος BMP test στα δείγματα λύος A, B και S, κατόπιν προ επεξεργασίας αυτών μέσω της αντίδρασης Fenton και της αλκαλικής οξειδωσης με KOH. Το test τέθηκε σε λειτουργία για μία εβδομάδα και η προ κατεργασία με αντίδραση Fenton απέδωσε μεγαλύτερη παραγωγή μεθανίου συγκριτικά με την αλκαλική χώνευση με KOH. Ωστόσο, μειώθηκε η παραγωγή μεθανίου συγκριτικά με την αντίστοιχη παραγωγή σε BMP test ακατέργαστων δειγμάτων, ενώ από προηγούμενες μελέτες είχε παρατηρηθεί η αύξηση της παραγωγής. Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί λαμβάνοντας υπόψιν το γεγονός ότι η προ επεξεργασία που στοχεύει να καταστήσει τα μικροπλαστικά πιο εύκολα διασπώμενα ταυτόχρονα μειώνει και το οργανικό φορτίο του δείγματος, επομένως ακόμα και να διευκόλυνε την κατανάλωση μικροπλαστικών δεν είναι αρκετή ποσότητα ώστε να βελτιώσει την ανάκτηση ενέργειας της διεργασίας.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η έλλειψη τυποποιημένων πρωτοκόλλων, οδηγούν σε ανεπαρκή συγκρισιμότητα των αποτελεσμάτων ή ακόμα χειρότερα σε αβέβαια συμπεράσματα. Η χημική απεικόνιση, π.χ. FTIR και Raman, αναγνωρίζεται ως ένα πολλά υποσχόμενο εργαλείο για την αυτοματοποιημένη ανάλυση MPs. Ωστόσο, υπάρχουν πολυάριθμες αναλυτικές προκλήσεις που εμποδίζουν τη διαδικασία αυτοματισμού, καθώς κάθε μέτρηση γίνεται κάτω από διαφορετικές συνθήκες και χρησιμοποιώντας διαφορετικές βάσεις δεδομένων ως βιβλιοθήκες πρότυπων φασμάτων των πολυμερών. Ως εκ τούτου, ζωτικής σημασίας κρίνεται η περισσότερη έρευνα αφιερωμένη στην ανάπτυξη κατάλληλης μεθοδολογίας για την ενίσχυση της ακρίβειας.

Επίσης όσον αφορά την προ κατεργασία των δειγμάτων, ιδιαίτερα επωφελής κρίνεται η δημιουργία λεπτομερούς προτύπου πειραματικής διαδικασίας, καθώς βιβλιογραφικά υπάρχουν μεγάλες διαφοροποιήσεις μεταξύ των αναφερόμενων αποτελεσμάτων και δεν είναι πάντα δυνατή η απλή αναπαραγωγή των αποτελεσμάτων λόγω φαινομενικά ασήμαντων λεπτομερειών που λείπουν, οι οποίες αποδεικνύονται ωστόσο ζωτικής σημασίας για την επιτυχή έκβαση του πειράματος.

Όσον αφορά την αναερόβια χώνευση και την επίδραση της στη διαχείριση των μικροπλαστικών, θα πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω η συμπεριφορά εκρόφησης τοξικής ουσίας από ιλύ που περιέχει μικροπλαστικά σε συνθήκες αναερόβιας χώνευσης, καθώς και κάτω υπό ποιες συνθήκες είναι δυνατή, προκειμένου να αξιολογηθεί σε ποιο βαθμό επηρεάζεται η παραγωγή μεθανίου. Για να γίνει αυτό πρέπει να μελετηθεί πιο εντατικά ο μηχανισμός της επίδρασης των MPs στην αναερόβια χώνευση, καθώς κατά τη διάρκεια της, παρουσιάζονται κατά σειρά τέσσερα στάδια. Η διερεύνηση του ρόλου των MPs σε διαφορετικά στάδια και του τρόπου με τον οποίο επιδρούν στον μικροοργανισμό μπορεί να αποκαλύψει τον μηχανισμό της επίδρασης των MPs στην αναερόβια χώνευση. Σημασία πρέπει να δοθεί και στο αν τοξικές αυτές ουσίες που απελευθερώνονται τηρούν τα καθορισμένα όρια για μετέπειτα χρήση της ιλύος.

Επιπλέον σημαντική θα ήταν προς αυτή την κατεύθυνση η διερεύνηση της διαθεσιμότητας των αναερόβιων που αποδομούν τα μικροπλαστικά, καθώς και η προοπτική της βιοενίσχυσης της χώνευσης της αναερόβιας ιλύος, η οποία μέχρι στιγμής παρουσιάζει σημαντικές δυνατότητες για την αύξηση της παραγωγής βιοαερίου/μεθανίου και της βιοαποδόμησης των μικροπλαστικών στην αναερόβια χώνευση της ιλύος

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Y. Picó* and D. Barceló*barceló*, “Analysis and Prevention of Microplastics Pollution in Water: Current Perspectives and Future Directions,” 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b00222.
- [2] F. Anjum, A. Azam, H. Faseeh, R. Bano, M. Latif, and A. ul M. Fahid, “Effects of Microplastics on Living Organisms and their Trophic Transfer: An Ecotoxicological Review : Effects of Microplastics on Living Organisms,” *Futuristic Biotechnology*, pp. 02–11, Dec. 2023, doi: 10.54393/FBT.V3I03.77.
- [3] X. Li *et al.*, “Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China,” *Water Res*, vol. 142, pp. 75–85, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.WATRES.2018.05.034.
- [4] A. S. G. A L L O W A Y , § A N D R I C H A R , “Potential for Plastics to Transport Hydrophobic Contaminants,” 2007, doi: 10.1021/es071737s.
- [5] H. Deng *et al.*, “Microplastic pollution in water and sediment in a textile industrial area,” *Environmental Pollution*, vol. 258, p. 113658, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2019.113658.
- [6] M. B. Miah, M. S. Haque, M. A. Khaleque, and R. M. Santos, “Sludge Management in the Textile Industries of Bangladesh: An Industrial Survey of the Impact of the 2015 Standards and Guidelines,” *Water (Switzerland)*, vol. 15, no. 10, May 2023, doi: 10.3390/W15101901.
- [7] “(PDF) Waste water treatment in Textile Industries- the concept and current removal Technologies.” Accessed: Jan. 23, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/303453038_Waste_water_treatment_in_Textile_Industries-_the_concept_and_current_removal_Technologies
- [8] K. G. Pavithra, P. Senthil Kumar, V. Jaikumar, and P. S. Rajan, “Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies,” 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.02.011.
- [9] A. Azanaw, B. Birlie, B. Teshome, and M. Jemberie, “Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater,” 2022, doi: 10.1016/j.cscee.2022.100230.
- [10] “What are Characteristics of Textile Sludge and its treatment methods.” Accessed: Jan. 23, 2024. [Online]. Available: <https://www.netsolwater.com/characteristics-of-textile-sludge-and-its-treatment-methods.php?blog=3483>
- [11] R. Ramasamy, · Tadele, A. Aragaw, · Raja, and B. Subramanian, “Wastewater treatment plant effluent and microfiber pollution: focus on industry-specific wastewater,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 1, p. 3, 2093, doi: 10.1007/s11356-022-20930-7.
- [12] “Bioaugmentation of anaerobic wastewater treatment sludge digestion: A perspective on microplastics removal,” 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.135864.

- [13] "Wastewater Treatment & Reuse of Textile Effluent." Accessed: Jan. 23, 2024. [Online]. Available: <https://watermanaustralia.com/wastewater-treatment-reuse-of-textile-effluent/>
- [14] S. Hazal Akyildiz, H. Sezgin, B. Yalcin, I. Yalcin-Enis, and M. T. Moreira, "Optimization of the textile wastewater pretreatment process in terms of organics removal and microplastic detection," *J Clean Prod*, vol. 384, p. 135637, 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.135637.
- [15] J. Li, Y. Liu, Y. Gao, X. Li, and Y. Gong, "Study on the Extraction Method of Microplastic System in Textile Wastewater," *Polymers 2023, Vol. 15, Page 1394*, vol. 15, no. 6, p. 1394, Mar. 2023, doi: 10.3390/POLYM15061394.
- [16] M. A. Hanif *et al.*, "Microplastics and nanoplastics: Recent literature studies and patents on their removal from aqueous environment," 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.152115.
- [17] D. Harley-Nyang, F. A. Memon, N. Jones, and T. Galloway, "Investigation and analysis of microplastics in sewage sludge and biosolids: A case study from one wastewater treatment works in the UK," 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.153735.
- [18] A. M. Mahon *et al.*, "Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment," 2016, doi: 10.1021/acs.est.6b04048.
- [19] J. Vollertsen and A. A. Hansen, *Microplastic in Danish wastewater: Sources, occurrences and fate*, no. 1906. The Danish Environmental Protection Agency, 2017. Accessed: Jan. 18, 2024. [Online]. Available: <https://vbn.aau.dk/en/publications/microplastic-in-danish-wastewater-sources-occurrences-and-fate>
- [20] X. Li *et al.*, "Enhancement in adsorption potential of microplastics in sewage sludge for metal pollutants after the wastewater treatment process," 2019, doi: 10.1016/j.watres.2019.03.069.
- [21] Y. Zeng *et al.*, "Evaluating the Effects of Different Pretreatments on Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge Containing Polystyrene Microplastics," vol. 2, pp. 117–127, 2021, doi: 10.1021/acsestwater.1c00294.
- [22] J. Sun, X. Dai, Q. Wang, M. C. M. Van Loosdrecht, and B.-J. Ni, "Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal," 2019, doi: 10.1016/j.watres.2018.12.050.
- [23] C. B. Alvim, J. A. Mendoza-Roca, and A. Bes-Piá, "Wastewater treatment plant as microplastics release source-Quantification and identification techniques," *J Environ Manage*, vol. 255, p. 109739, 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109739.
- [24] S. H. Akyildiz, H. Sezgin, B. Yalcin, and I. Yalcin-Enis, "Optimization of the textile wastewater pretreatment process in terms of organics removal and microplastic detection," *J Clean Prod*, vol. 384, p. 135637, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2022.135637.
- [25] R. R. Hurley, A. L. Lusher, M. Olsen, and L. Nizzetto, "Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices," 2018, doi: 10.1021/acs.est.8b01517.

- [26] A. A. Koelmans *et al.*, “Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality,” 2019, doi: 10.1016/j.watres.2019.02.054.
- [27] J.-L. Xu, K. V Thomas, Z. Luo, and A. A. Gowen, “FTIR and Raman imaging for microplastics analysis: State of the art, challenges and prospects,” 2019, doi: 10.1016/j.trac.2019.115629.
- [28] J. Li, H. Liu, and J. P. Chen, “Review Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection,” 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.12.056.
- [29] “ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ-ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ: Μ. Όξενκιουν - Πετροπούλου | metabook.gr.” Accessed: Feb. 21, 2024. [Online]. Available: <https://metabook.gr/books/fysikes-methodi-analysys-fasmatometrikes-methodi-m-oksenkioun-petropouloy-35513>
- [30] J. B. Lowenstern and B. W. Pitcher, “Analysis of H₂O in silicate glass using attenuated total reflectance (ATR) micro-FTIR spectroscopy,” *American Mineralogist*, vol. 98, no. 10, p. 1660, 2013, doi: 10.2138/am.2013.4466.
- [31] M. Arta Simon, N. Van Alst, and J. Vollertsen, “Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging,” 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.05.019.
- [32] S. Pimpke, M. Fischer, C. Lorenz, G. Gerdts, and B. M. Scholz-Böttcher, “Comparison of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry and hyperspectral FTIR imaging spectroscopy for the analysis of microplastics,” *Anal Bioanal Chem*, vol. 412, no. 30, pp. 8283–8298, Dec. 2020, doi: 10.1007/S00216-020-02979-W/TABLES/2.
- [33] “ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ Σχολή Χημικών Μηχανικών ΒΛΥΣΙΔΗΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ Καθηγητής ΕΜΠ,” 2007.
- [34] M. S. M. Al-Azzawi *et al.*, “Validation of Sample Preparation Methods for Microplastic Analysis in Wastewater Matrices—Reproducibility and Standardization,” *Water* 2020, Vol. 12, Page 2445, vol. 12, no. 9, p. 2445, Aug. 2020, doi: 10.3390/W12092445.
- [35] J. Filer, H. H. Ding, and S. Chang, “Biochemical Methane Potential (BMP) Assay Method for Anaerobic Digestion Research”, doi: 10.3390/w11050921.
- [36] “(PDF) Biomethane production from food waste and organic residues.” Accessed: Jan. 28, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/265122407_Biomethane_production_from_food_waste_and_organic_residues
- [37] “Bioprocess Control - AMPTS III - Royce Water Technologies.” Accessed: Jan. 28, 2024. [Online]. Available: <https://roycewater.com.au/australia/gas-flow-meters/cstr-bioreactors/>
- [38] “IR spectrum (film) of polyamide IId. | Download Scientific Diagram.” Accessed: Jan. 29, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/R-spectrum-film-of-polyamide-IId_fig3_240496930

- [39] "FT-IR spectrum of the PET sample. | Download Scientific Diagram." Accessed: Jan. 29, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/FT-IR-spectrum-of-the-PET-sample_fig1_320288961
- [40] "IR spectra of the polystyrene. | Download Scientific Diagram." Accessed: Jan. 29, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/R-spectra-of-the-polystyrene_fig5_241036546
- [41] "FTIR spectrum of a pure polyvinylchloride (PVC) | Download Scientific Diagram." Accessed: Jan. 29, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/FTIR-spectrum-of-a-pure-polyvinylchloride-PVC_fig6_283005958
- [42] "FTIR spectrum of PI C3: PP-Polypropylene | Download Scientific Diagram." Accessed: Jan. 29, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/FTIR-spectrum-of-PI-C3-PP-Polypropylene_fig4_260676254
- [43] "(PDF) Chromium(III) Based Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerization." Accessed: Jan. 31, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/235246827_ChromiumIII_Based_Ziegler-Natta_Catalysts_for_Olefin_Polymerization
- [44] M. A. Peltzer, Catherine. Simoneau, and Institute for Health and Consumer Protection., "Report of an inter-laboratory comparison from the European Reference Laboratory for Food Contact Materials : ILC 002 2013 : identification of polymeric materials.," 2013.
- [45] A. K. Bertram, D. D. Patterson, and J. J. Sloan, "Mechanisms and Temperatures for the Freezing of Sulfuric Acid Aerosols Measured by FTIR Extinction Spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 6, pp. 2376–2383, 1996, doi: 10.1021/JP952551V.
- [46] "Potassium hydroxide (1310-58-3) IR Spectrum." Accessed: Feb. 21, 2024. [Online]. Available: https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_1310-58-3_IR1.htm
- [47] "Sodium bicarbonate." Accessed: Feb. 21, 2024. [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6007910&Units=SI&Mask=80>
- [48] S. Mondal and A. K. Banthia, "Low-temperature synthetic route for boron carbide," *J Eur Ceram Soc*, vol. 25, no. 2-3 SPEC. ISS., pp. 287–291, 2005, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2004.08.011.
- [49] V. Nava, M. L. Frezzotti, and B. Leoni, "Raman Spectroscopy for the Analysis of Microplastics in Aquatic Systems," *Appl Spectrosc*, vol. 75, no. 11, pp. 1341–1357, Nov. 2021, doi: 10.1177/00037028211043119/ASSET/IMAGES/LARGE/10.1177_00037028211043119-FIG5.JPEG.
- [50] X. Zhang, J. Chen, and J. Li, "The removal of microplastics in the wastewater treatment process and their potential impact on anaerobic digestion due to pollutants association," 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126360.

