



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΡΟΦΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Γ. Καλυψώ Καλογεράκη

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Εξεταστική Επιτροπή:

Ψυλλάκη Ελευθερία (Επιβλέπουσα Καθηγήτρια)

Λαζαρίδης Μιχάλης

Χρυσικόπουλος Κων/νος

Χανιά 2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα θαλάσσια απορρίμματα αποτελούν ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα, με το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών να αναφέρεται σε πλαστικά στο θαλάσσιο περιβάλλον παγκοσμίως. Τα πλαστικά υπόκεινται σε φωτοαποδόμηση με αποτέλεσμα να θρυμματίζονται σε μικρότερα τμήματα και να χαρακτηρίζονται ως μικροπλαστικά εάν το μέγεθός τους είναι μικρότερο από 5 mm. Ως μικροπλαστικά που εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον αποτελούν και τα pellets, η πρώτη ύλη των πλαστικών με διαστάσεις από 2-6mm.

Η παρούσα διπλωματική εξετάζει εάν μια συγκεκριμένη κατηγορία POPs , οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) είναι ροφημένοι σε pellets και μικροπλαστικά από 9 παραλίες της Κρήτης.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων από δύο καμπάνιες σε εννέα παραλίες της Κρήτης έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των PAHs σε μικροπλαστικά κυμαίνονται με βάση την πρώτη δειγματοληψία μεταξύ των τιμών 1.3 και 636.5 ng/g και με βάση την δεύτερη μεταξύ 0.5 και 1592 ng/g. Για τα pellets οι τιμές των συγκεντρώσεων κυμαίνονται μεταξύ 1.3 και 329 ng/g και μεταξύ 1 και 1049 ng/g αντίστοιχα. Γενικά παρατηρούμε ότι υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις μεταξύ των δειγματοληψιών καθώς και μεταξύ των σημείων των δειγματοληψιών.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Σελίδα

Περίληψη	i
Πίνακας Φωτογραφιών	iv
Πίνακας Διαγραμμάτων	v
Πίνακας Πινάκων	vi

ΚΕΦΑΛΑΙΑ

1 Εισαγωγή	1
Σκοπός της διπλωματικής	1
Πλαστικά απορρίμματα	2
Χαρακτηριστικά πλαστικών υλικών	4
Μικροπλαστικά	6
Pellets	9
Μεταφορά ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω μικροπλαστικών	9
PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)	11
2 Πειραματικό Μέρος	14
Καμπάνιες Δειγματοληψιών	14
Προ-Επεξεργασία Δείγματος	18
Ανάλυση Δείγματος	21
3 Αποτελέσματα & Συζήτηση	28
Συμπεράσματα	46
Βιβλιογραφία	47

ΠΙΝΑΚΑΣ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΩΝ

Σελίδα

Φωτογραφία 2.1: Τα θρυμματισμένα πλαστικά (μικροπλαστικά) ενός τυπικού δείγματος	15
Φωτογραφία 2.2: Τυπικό δείγμα που εισέρχεται στο εργαστήριο για ανάλυση ροφημένων ρύπων	16
Φωτογραφία 2.3: Τυπικός διαχωρισμός των pellets με βάση το χρώμα (εκτιμώμενη γήρανση)	16
Φωτογραφία 2.4: Δείγματα από pellets και από μικροπλαστικά έτοιμα για χημική ανάλυση	17
Φωτογραφία 2.5: Προσθέτουμε 10mL DCM (διχλωρομεθάνιο) όπου αξίζει να σημειωθεί ότι το δείγμα μας επιπλέει	19
Φωτογραφία 2.6: Προσθέτουμε 10mL hexane (εξάνιο) όπου αξίζει να σημειωθεί ότι το δείγμα μας βυθίζεται.	19
Φωτογραφία 2.7: Συμπύκνωση σε rotary evaporator	20
Φωτογραφία 2.8: Εξάτμιση διαλύτη με ροή αζώτου (N_2 streaming)	20
Φωτογραφία 3.1: Γυάλινα φιαλίδια των 22mL με «Μαύρα», «Καφετί», «Λευκά», και το συνθετικό δείγμα των pellets.	31

ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Σελίδα

Διάγραμμα 1.1: Ετήσια παραγωγή πλαστικών παγκοσμίως και στην Ευρώπη από το 1950 μέχρι το 2012 (πηγή: PlasticsEurope, 2013).	2
Διάγραμμα 1.2: Ποσοστό της ετήσιας παραγωγής πλαστικών που απορροφά η αφορά ανάλογα με την χρήση τους (πηγή: PlasticsEurope, 2013).	3
Διάγραμμα 1.3: Ποσοστό της ετήσιας παραγωγής ανά είδος πλαστικού που απορροφά η Ευρωπαϊκή αγορά (πηγή: PlasticsEurope, 2013).	5
Διάγραμμα 2.1: Δειγματοληπτικές περιοχές της Κρήτης.	14
Διάγραμμα 3.1: Σχετική κατανομή των προσροφημένων PAH σε pellets από την Παχιά Άμμο (1 ^η καμπάνια) ως προς το χρώμα (γήρανση).	28
Διάγραμμα 3.2: Κατανομή των PAHs σε pellets από την Παχιά Άμμο κατά την 1 ^η καμπάνια.	40
Διάγραμμα 3.3: Κατανομή των PAHs σε μικροπλαστικών από την Παχιά Άμμο κατά την 1 ^η καμπάνια.	41
Διάγραμμα 3.4: Κατανομή των PAHs σε pellets από την Παχιά Άμμο κατά την 2 ^η καμπάνια.	41
Διάγραμμα 3.5: Κατανομή των PAHs σε μικροπλαστικών από την Παχιά Άμμο κατά την 2 ^η καμπάνια.	42
Διάγραμμα 3.6: Κατανομή των PAHs σε pellets από τον Πλατανές Ρεθύμνου κατά την 1 ^η καμπάνια	42
Διάγραμμα 3.7: Κατανομή των PAHs σε μικροπλαστικών από τον Πλατανές Ρεθύμνου κατά την 1 ^η καμπάνια.	43

Διάγραμμα 3.8: Κατανομή των PAHs σε pellets από τον Πλατανές Ρεθύμνου κατά την 2^η καμπάνια. _____43

Διάγραμμα 3.9: Κατανομή των PAHs σε μικροπλαστικών από τον Πλατανές Ρεθύμνου κατά την 2^η καμπάνια. _____44

Διάγραμμα 3.10: Κατανομή των PAHs σε pellets από την Αλμυρίδα κατά την 1^η καμπάνια. _____44

Διάγραμμα 3.11: Κατανομή των PAHs σε pellets από την Αλμυρίδα κατά την 2^η καμπάνια. _____45

Διάγραμμα 3.12: Κατανομή των PAHs σε μικροπλαστικών από την Αλμυρίδα κατά την 2^η καμπάνια. _____45

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

σελίδα

Πίνακας 1.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες των 16 PAH προτεραιότητας	12
Πίνακας 2.1: Προτεινόμενα εσωτερικά πρότυπα για των προσδιορισμό των 16 PAH προτεραιότητας	22
Πίνακας 2.2: Χρόνοι κατακράτησης (Retention Times) και ιόντα ποσοτικοποίησης (Quant Ions)	26
Πίνακας 2.3: Ακρόνυμα για τις ενώσεις των PAHs	27
Πίνακας 3.1: Συγκεντρώσεις PCBs (ng/g) σε pellets από 6 παραλίες της Κρήτης (Perraki et al.,2012)	28
Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις PAHs (ng/g) σε pellets από 6 παραλίες της Κρήτης (Perraki et al.,2012)	29
Πίνακας 3.3: Συγκέντρωση (ng/g) Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων σε διαφορετικού χρωματισμού pellets από την Παχιά Άμμο κατά την 1 ^η καμπάνια	33
Πίνακας 3.4: Συγκέντρωση (ng/g) Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων σε pellets σε 9 περιοχές της Κρήτης κατά την 1 ^η καμπάνια	35
Πίνακας 3.5: Συγκέντρωση (ng/g) Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων σε θραύσματα πλαστικών σε 9 περιοχές της Κρήτης κατά την 1 ^η καμπάνια	36
Πίνακας 3.6: Συγκέντρωση (ng/g) Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων σε pellets σε 9 περιοχές της Κρήτης κατά την 2 ^η καμπάνια	37
Πίνακας 3.7: Συγκέντρωση (ng/g) Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων σε θραύσματα πλαστικών σε 9 περιοχές της Κρήτης κατά την 2 ^η καμπάνια	38

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα θαλάσσια απορρίμματα (marine debris) αποτελούν μία σημαντική συνιστώσα της θαλάσσιας ρύπανσης και ορίζονται ως κάθε παραγόμενο ή μεταποιημένο στερεό υλικό που εισέρχεται στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η Ευρωπαϊκή Ένωση αναγνωρίζει την σημασία των θαλάσσιων απορριμμάτων στην οδηγία πλαίσιο για την θαλάσσια στρατηγική (Marine Strategy Framework Directive, MSFD, 2008/56/EK) όπου για την επίτευξη της «καλής περιβαλλοντικής κατάστασης» των θαλασσών αναφέρεται το πρόβλημα των θαλάσσιων απορριμμάτων.

Παρόλο που υπάρχουν πολλά είδη θαλάσσιων απορριμμάτων, τα πλαστικά (συνθετικά οργανικά πολυμερή) αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος αυτών παγκοσμίως. Συγκεκριμένα, τα απορρίμματα στη θάλασσα είναι μεταξύ 60% και 80% κατά βάρος πλαστικά (Derraik, 2002).

Σκοπός της διπλωματικής

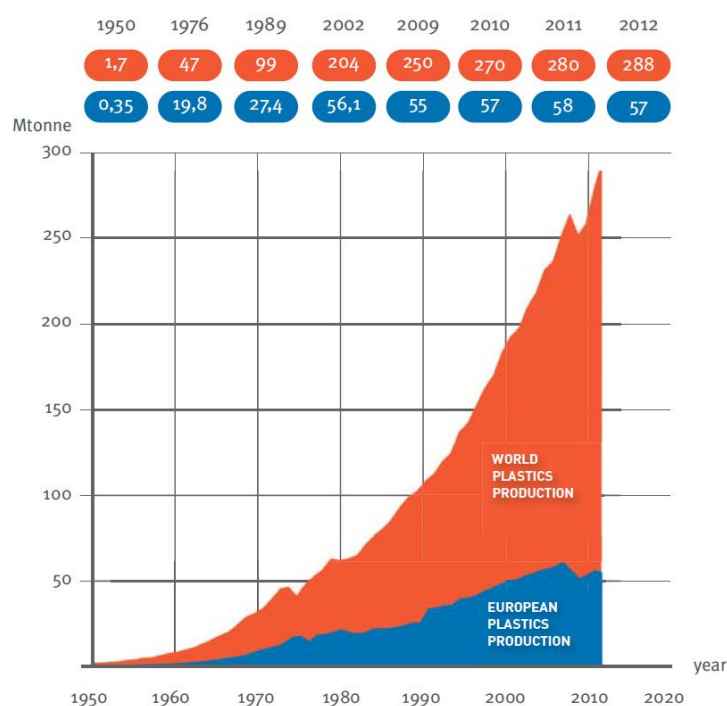
Τα πλαστικά που είναι στο θαλάσσιο περιβάλλον και που συχνά καταλήγουν στις ακτές είναι υδρόφοβα υλικά και επομένως ροφούν κατά προτίμηση οργανικές υδρόφοβες ενώσεις που είναι στο θαλασσινό νερό και ιδιαίτερα στην διεπιφάνεια νερού-αέρα (sea-surface microlayer) όπου η συγκέντρωσή τους είναι σαφώς μεγαλύτερη (Teuten et al., 2007).

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση των οργανικών ρύπων, συγκεκριμένα των Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs), που βρίσκονται ροφημένοι στην επιφάνεια πλαστικών και μικροπλαστικών υλικών από εννέα παραλίες της Κρήτης. Καθώς επίσης να εξετάσει την πιθανή προέλευση των ρύπων και την κατανομή τους στις παραλίες της Κρήτης.

Πλαστικά απορρίμματα

Η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών προϊόντων έχει αυξηθεί σημαντικά από τα μέσα του 20^{ου} αιώνα λόγω της τεχνολογίας των συνθετικών πολυμερών (Andrady, 2011, Derraik, 2002).

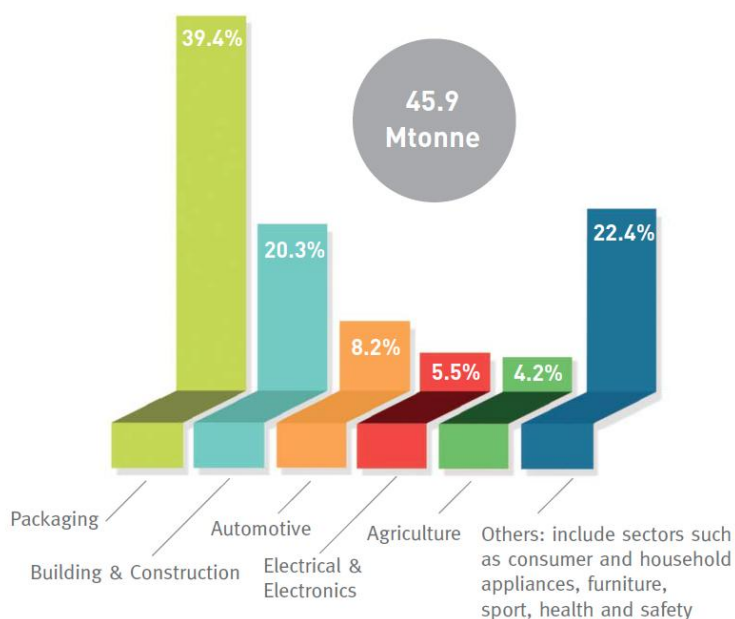
Τα πλαστικά είναι συνθετικά οργανικά πολυμερή τα οποία προέρχονται από μη ανανεώσιμες πηγές πρώτων υλών όπως αργό πετρέλαιο, ορυκτός άνθρακας και φυσικό αέριο. Η ετήσια παραγωγή των πλαστικών, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 1.1, υπερβαίνει τους 280 εκατομμύρια τόνους σε παγκόσμιο επίπεδο (Plastic Europe, 2013). Αποτελεί ένα ελαφρύ, σταθερό, ανθεκτικό και φθηνό υλικό, χαρακτηριστικά που το κάνουν ιδανικό για την κατασκευή μεγάλου εύρους προϊόντων. Για τις ίδιες όμως αυτές ιδιότητες, τα πλαστικά αποτελούν και πηγή κινδύνου για το περιβάλλον (Derraik, 2002).



Διάγραμμα 1.1: Ετήσια παραγωγή πλαστικών παγκοσμίως και στην Ευρώπη από το 1950 μέχρι το 2012 (πηγή: PlasticsEurope, 2013)

Η σημαντική αύξηση των πλαστικών στην κοινωνία μπορεί να αποδοθεί κατά κύριο λόγο στο χαμηλό κόστος παραγωγής, το ελαφρύ τους βάρος και τις ποικίλες ιδιότητες που μπορούν να έχουν καθιστώντας το ένα από τα πιο «απαραίτητα»

υλικά της καθημερινής ζωής. Ένα kg από τα πιο κοινά σφαιρίδια (pellets) κοστίζει περίπου 1 ευρώ και περιέχει περίπου 25000 σφαιρίδια. Τα συνθετικά πολυμερή χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία των περισσότερων αγαθών στην σημερινή καταναλωτική κοινωνία όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 1.2 (Plastic Europe, 2013). Το αποτέλεσμα είναι ότι έχουμε πολύ μεγάλη παραγωγή πλαστικών αγαθών που θεωρούνται ως “αντικείμενα μιας χρήσης” (Andrady, 2011).



Διάγραμμα 1.2: Ποσοστό της ετήσιας παραγωγής πλαστικών που απορροφά η αγορά ανάλογα με την χρήση τους (πηγή: PlasticsEurope, 2013)

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

Μία ακόμα πηγή των πλαστικών υλικών που καταλήγουν στη θάλασσα, αποτελεί η απόρριψή τους στις παραλίες. Επίσης, φθάνουν στην θάλασσα ως απορρίμματα που τα φέρνουν ποταμοί και δημοτικά συστήματα αποχέτευσης. Τα σκουπίδια πυκνοκατοικημένων ή βιομηχανικών περιοχών αποτελούν κι αυτά πηγή πλαστικών απορριμμάτων για τις θάλασσες, και αποτελούνται ως επί τω πλείστων από πλαστικές συσκευασίες. Αντιθέτως, σε παραλίες απομακρυσμένες από αστικές περιοχές, όπως είναι η Αλάσκα, τα περισσότερα απορρίμματα προέρχονται από δραστηριότητες που σχετίζονται με το ψάρεμα (Derraik, 2002).

Χαρακτηριστικά πλαστικών υλικών

Τα κυριότερα είδη πλαστικών που απαντώνται στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι:

PET (Polyethylene Terephthalate)

Τα PET είναι οι πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενοι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες. Τα PET είναι γνωστά για την διαφάνεια και την ανθεκτικότητά τους όταν αυτά χρησιμοποιούνται για την παραγωγή φιλμ ή μπουκαλιών.

PE (Polyethylene)

Το PE είναι το πιο απλό πολυμερές από υδρογονάνθρακες και αποτελεί ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό που παρασκευάστηκε στην Αγγλία το 1933, με πολυμερισμό του αιθυλενίου. Το αιθυλένιο μπορεί να σχηματιστεί είτε με υδρογόνωση ακετυλενίου, είτε με αφυδάτωση αιθανόλης.

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

PP (Polypropylene)

Το PP είναι το λιγότερο γνωστό βιομηχανικό πολυμερές. Προκύπτει από τον πολυμερισμό του προπυλενίου, με χρήση καταλύτη Ziegler-Natta. Το μονομερές προπυλένιο παράγεται από τη διύλιση του πετρελαίου. Το πολυπροπυλένιο εμφανίζει υψηλή ακαμψία, σκληρότητα και σταθερότητα, με αποτέλεσμα να βρίσκει πολλές εφαρμογές στο εμπόριο. Είναι αδιάλυτο σε πολλούς γνωστούς διαλύτες, σε θερμοκρασία δωματίου. Το PP βρίσκει εφαρμογή σε οικιακές συσκευές, όπως ψυγεία, ραδιόφωνα, και τηλεοράσεις. Χρησιμοποιείται, επίσης, σε

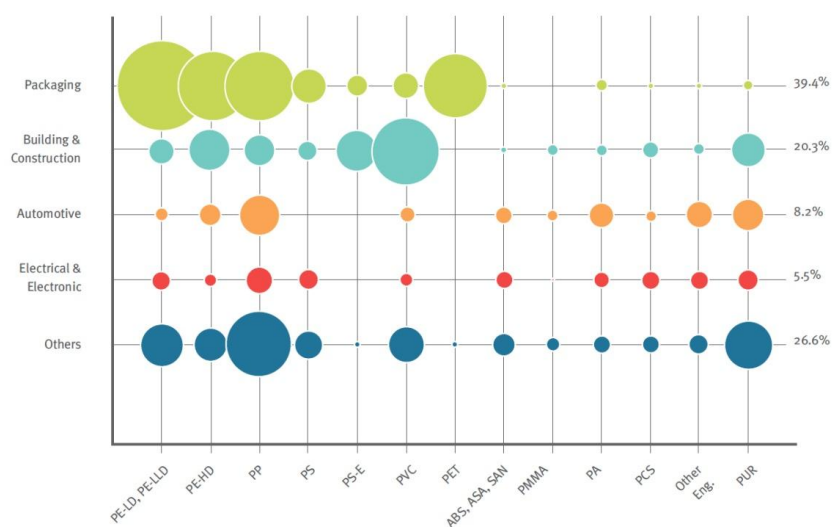
κολλητικές ταινίες, σωλήνες, δοχεία φύλαξης, καλύμματα καθισμάτων, σχοινιά και δίχτυα.

PVC (Polyvinyl Chloride)

Το PVC είναι ένα από τα πιο φθηνά και ευρέως χρησιμοποιούμενα πλαστικά παγκοσμίως. Χρησιμοποιείται για την μεγάλης κλίμακας παραγωγή μονωτικών καλωδίων, τμήματα εξοπλισμού, σωλήνες, πολυστρωματικά υλικά και σε βιομηχανία ινών. Το PVC είναι αδιάλυτο σε βινυλοχλωρίδιο (από τον πολυμερισμό του οποίου προέρχεται), αλκοόλες, νερό και υδρογονάνθρακες. Τα οξέα και οι βάσεις δεν επιδρούν στο PVC, τουλάχιστον πάνω από τους 20 °C. Το PVC, όμως, διαλύεται σε κετόνες, χλωριωμένους υδρογονάνθρακες και σε άλλες παρόμοιες ενώσεις.

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

Εκτός από τα ανωτέρω πλαστικά υπάρχουν πολλά περισσότερα είδη αλλά το ποσοστό συμμετοχής τους στην συνολική κατανάλωση πλαστικών στην αγορά είναι σχετικά μικρό όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 1.3.



Διάγραμμα 1.3: Ποσοστό της ετήσιας παραγωγής ανά είδος πλαστικού που απορροφά η Ευρωπαϊκή αγορά (πηγή: PlasticsEurope, 2013)

Μικροπλαστικά

Τα πλαστικά απορρίμματα εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον, σε ένα ευρύ φάσμα μεγεθών, από μερικά μικρά (μm) έως μέτρα (m) (Barnes et al., 2009).

Τα μικροπλαστικά σωματίδια αποτελούνται είτε από πλαστικά πολύ μικρού μεγέθους που χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά, τα λεγόμενα scrubbers, ή σε καθαριστικά επιφανειών πλοίων είτε από πλαστικά σφαιρίδια (pellets) τα οποία είναι η πρώτη ύλη για την παραγωγή πλαστικών προϊόντων, είτε πλαστικά θραύσματα (plastic fragments) από την διάσπαση μεγαλύτερων πλαστικών προϊόντων. Τα δύο πρώτα θεωρούνται η κύρια πηγή των μικροπλαστικών στην θάλασσα ενώ η τρίτη θεωρείται ως δευτερεύουσα πηγή (Hidalgo-Ruz et al., 2012).

Για τα μικροπλαστικά έχουν προταθεί οι κάτωθι κατηγορίες ταξινόμησης με βάση το μέγεθος τους:

- macrodebris (>20mm), mesodebris (2-20mm), microdebris (<2mm) [Galgani & Lecornu, 2004, Thompson et al., 2009]
- macroplastics (>25mm), mesoplastics (5 to 25mm), microplastics (1 to 5mm) [Lee et al., 2013]

Το μήκος των 5 mm είναι το πλέον συνηθισμένο για τον ορισμό των μικροπλαστικών. Στην παρούσα διπλωματική ως μικροπλαστικά θεωρούνται τα θραύσματα των πλαστικών και τα pellets μεγέθους έως 5 mm.

Πιο απλουστευμένα, τα πλαστικά θαλάσσια απορρίμματα χωρίζονται στις εξής δύο κατηγορίες: macro (>5mm) και micro (<5mm).

Γενικά οι πηγές των μικροπλαστικών είναι οι εξής: (i) από την διάβρωση των μεγαλύτερων πλαστικών αντικειμένων (weathering), που συνήθως επιπλέουν στη θάλασσα, (ii) τα pellets, που αποτελούν τη σημαντικότερη πρώτη ύλη στη βιομηχανία των θερμοπλαστικών, αλλά καταλήγουν κατά λάθος στο περιβάλλον κατά την διεργασία παραγωγής των πλαστικών ή κατά την μεταφορά τους και (iii) μικρά πλαστικά σωματίδια που χρησιμοποιούνται ως λειαντικό μέσο (scrubbers) σε προϊόντα, όπως καθαριστικά, αφρόλουτρα και καλλυντικά (πρόκειται για

μικροσκοπικά σωματίδια πολυαιθυλενίου και πολυστυρενίου, διαμέτρου μικρότερης του 1mm).

Η αποδόμηση των πλαστικών χαρακτηρίζεται από δραστική μείωση του μέσου μοριακού βάρους του πολυμερούς. Δεδομένου ότι η μηχανική αντοχή των πλαστικών εξαρτάται κυρίως από το μέσο μοριακό βάρος και επομένως οποιαδήποτε σημαντική μείωση του μέσου μοριακού βάρους οδηγεί στην υποβάθμιση και αποδυνάμωση του υλικού. Εκτενώς υποβαθμισμένα πλαστικά γίνονται αρκετά εύθραυστα ώστε να θρυμματίζονται σε μικρά τεμάχια που μπορεί να είναι και εξαιρετικά μικρού μεγέθους (σαν πούδρα) που με δυσκολία είναι ορατά με το γυμνό μάτι (Andrady, 2011). Τα πολύ μικρά θραύσματα μπορούν περαιτέρω να διασπαστούν μέσω μικροβιακών διεργασιών. Η μικροβιακή βιοαποικοδόμηση έχει ως αποτέλεσμα την μετατροπή του άνθρακα στο πολυμερές σε CO₂.

Η αποδόμηση γενικά ταξινομείται σύμφωνα με την αιτία/διεργασία που το προκαλεί:

- (α) Βιοαποδόμηση (biodegradation) – από τη δράση των μικροοργανισμών
- (β) Φωτοαποδόμηση (photodegradation) – από την ενέργεια του φωτός (συνήθως UV)
- (γ) Θερμοοξειδωτική αποδόμηση (thermooxidative degradation) - από την αργή οξειδωτική δράση σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος
- (δ) Υδρόλυση (hydrolysis) - από την αντίδραση με το νερό.

Τα κοινά πολυμερή όπως LDPE, HDPE, PP και νάilon που βρίσκονται στο θαλάσσιο περιβάλλον εκτίθενται κατά κύριο λόγο σε ακτινοβολία UV-B η οποία εν συνεχεία υποκινεί την φωτοοξειδωτική αποδόμηση. Εφόσον γίνει η εκκίνηση της αποδόμησης, μπορεί να συνεχιστεί με θερμοοξειδωτικές διεργασίες χωρίς απαίτηση περεταίρω έκθεσης σε UV-B.

Με την αποδόμηση το μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς μειώνεται και χημικοί δεσμοί με περισσότερα άτομα οξυγόνου δημιουργούνται στο πολυμερές. Οι

υπόλοιποι τρόποι αποδόμησης των πλαστικών προχωρούν με χαμηλότερους ρυθμούς που είναι μερικές τάξεις μεγέθους μικρότεροι από τον ρυθμό της φωτοαποδόμησης (Andrady, 2011).

Η αποδόμηση μέσω ακτινοβολίας UV-B είναι πολύ πιο αποτελεσματική σε πλαστικά που εκτίθενται στον αέρα (π.χ., όταν βρίσκονται στην ακτογραμμή) ενώ η αποτελεσματικότητα μειώνεται σημαντικά όταν το ίδιο πλαστικό είναι στην επιφάνεια του θαλασσινού νερού. Η μείωση οφείλεται κυρίως στην μείωση της θερμοκρασίας και στην μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στην υδατική φάση σε σχέση με τον αέρα.

Η μείωση της αποδόμησης σε επιπλέοντα πλαστικά-μικροπλαστικά οφείλεται επίσης στην παρεμπόδιση της ακτινοβολίας UV-B από την δημιουργία βιοφίλμ και την προσκόλληση σωματιδίων από το θαλάσσιο περιβάλλον.

Η προσκόλληση των σωματιδίων αυξάνει την πυκνότητα των πλαστικών με αποτέλεσμα να βυθίζονται. Κατά την διάρκεια της μετακίνησής τους προς τον πυθμένα της θάλασσας άλλοι θαλάσσιοι οργανισμοί απομακρύνουν τα προσκολλημένα σωματίδια με αποτέλεσμα τα μικροπλαστικά να οδηγούνται ξανά προς την επιφάνεια της θάλασσας. Η παλινδρομική κίνηση των θαλάσσιων απορριμμάτων είχε προταθεί από τους Andrady και Song (1991) και επιβεβαιώθηκε αργότερα από τους Stevens και Gregory (1996).

Πειραματικές μετρήσεις φωτοαποδόμησης έχουν δείξει ότι το μέσο μοριακό βάρος πλαστικών LDPE μειώνεται στο εύρος 1000-10000 g/mol. Εν τούτοις πλαστικά που έχουν φωτοαποδομηθεί δεν βιοδιασπώνται άμεσα διότι έχει παρατηρηθεί ότι η βιοαποδόμηση PE ξεκινά από μοριακά βάρη ~ 500g/mol.

Γενικά, πλαστικά μεγάλου μοριακού βάρους που συνήθως χρησιμοποιούνται στην καθημερινή ζωή δεν βιοαποδομούνται με μετρήσιμους ρυθμούς διότι μικρόβια που αποδομούν πλαστικά είναι ελάχιστα στην φύση. Εν τούτοις τα τελευταία χρόνια

έχουν βρεθεί μικροβιακά στελέχη σε εργαστηριακές μελέτες τα οποία μπορούν να βιοαποδομήσουν PE (Sivan,2011) και PVC (Shah et al., 2008).

Pellets

Τα πλαστικά σφαιρίδια (pellets) είναι η σημαντικότερη πρώτη ύλη στη βιομηχανία των θερμοπλαστικών. Το σχήμα τους είναι είτε κυλινδρικό είτε σφαιρικό με διάμετρο 1- 5mm.

Τα pellets καταλήγουν στο περιβάλλον χωρίς να το θέλουμε κατά την χρήση τους για την παραγωγή πλαστικών ή κατά την μεταφορά τους (runoff pellets). Ορισμένες εταιρίες πλαστικών (π.χ., ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΚΡΗΤΗΣ ΑΕ, Ηράκλειο Κρήτης) συλλέγουν τα pellets που έχουν διασκορπιστεί στους χώρους της εγκατάστασης και αντιστοιχούν σε πολλούς τόνους υλικού κατά έτος και τα οποία επαναχρησιμοποιούνται.

Οι επιπτώσεις των πλαστικών θαλάσσιων απορριμμάτων στο περιβάλλον μπορούν να μελετηθούν είτε ως πλαστικά αυτά καθαυτά είτε ως μέσο μεταφοράς των υδρόφοβων ρύπων στο νερό. Πέρα από την αισθητική υποβάθμιση, τα πλαστικά απορρίμματα, που συνήθως καταλήγουν να είναι μικρά σωματίδια, αποτελούν απειλή για την θαλάσσια χλωρίδα και πανίδα.

Μεταφορά ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω μικροπλαστικών

Οι υδρόφοβοι ρύποι προσκολλούνται στα pellets μέσω της διεργασίας της ρόφησης, όπου υδρόφοβα συστατικά προτιμούν να κατανέμονται στην μη πολική επιφάνεια των πλαστικών. Οι ασπόνδυλοι οργανισμοί δύνανται να καταπιούν τα σωματίδια πλαστικών και οι ρύποι που ροφούνται πάνω σε αυτά, μπορεί να περάσουν στην τροφική αλυσίδα (Cole et al., 2011).

Υπάρχουν δύο πιθανοί μηχανισμοί με βάση τους οποίους δικαιολογείται η ανίχνευση υδρόφοβων οργανικών ενώσεων σε μικροπλαστικά. Ο ένας μηχανισμός θεωρεί ότι οι υδρόφοβοι ρύποι ροφούνται στην επιφάνεια των μικροπλαστικών στο θαλασσινό νερό λόγω της χαμηλής τους πολικότητας (υδροφοβικής φύσης) της επιφάνειας των μικροπλαστικών. Ενώ ο άλλος μηχανισμός θεωρεί την προσθήκη

χημικών κατά την παρασκευή των pellets (additives) ως τον κύριο λόγο. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι εξίσου πιθανός για την ανίχνευση π.χ., πλαστικοποιητών σε pellets. (Mato et al., 2001).

Όταν τα μικροπλαστικά μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις, οι ρύποι που προσροφώνται σε αυτά απεικονίζουν την συνολική ρύπανση καθ' όλη την μεταφορά των μικροπλαστικών από την πηγή τους, και όχι μόνο την ρύπανση στην συγκεκριμένη περιοχή απ' όπου συλλέγονται. Η ανίχνευση συγκεκριμένων ρύπων σε συγκεκριμένη περιοχή, μπορεί να υποδηλώνει την πηγή ή την διαδρομή μεταφοράς των μικροπλαστικών. Η λεπτομερής ανάλυση των προσροφημένων ρύπων πιθανόν να παρέχει πληροφορίες για την πηγή τους ή για την διασπορά και μεταφορά τους (Mato et al., 2001).

Τα **POPs (Persistent Organic Pollutants)** είναι οργανικές ενώσεις, οι οποίες έχουν την ικανότητα να παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον, αλλά και να εμφανίζουν ανθεκτικότητα στην περιβαλλοντική διάσπαση μέσω χημικών, βιολογικών και φωτολυτικών διεργασιών. Εξαιτίας αυτών των ιδιοτήτων τους, μπορούν να μεταφέρονται σε μακρινές αποστάσεις μέσω του αέρα και του νερού, με αποτέλεσμα να προκαλούν επιπτώσεις στον άνθρωπο και στο περιβάλλον σε περιοχές απομακρυσμένες από τον τόπο παραγωγής τους.

Με την μεγάλη παραμονή τους στο περιβάλλον, δύνανται να βιοσυσσωρεύονται και να περνούν από το ένα είδος στο άλλο μέσω της τροφικής αλυσίδας. Ως εκ τούτου, αυτές οι ενώσεις προκαλούν σημαντικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Χημικές ενώσεις που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία αποτελούν τα PCBs (Polychlorinated biphenyls), τα DDT (Dichloro Diphenyl Trichloroethane), τα PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) και οι διοξίνες.

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως σε αυτήν την διπλωματική εργασία εξετάζουμε μόνο τους Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs).

PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)

Οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs) είναι μια ομάδα με πάνω από 100 διαφορετικές χημικές ουσίες που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ατελούς καύσης του ορυκτού άνθρακα, του πετρελαίου και του φυσικού αερίου, των σκουπιδιών, ή άλλων οργανικών ουσιών όπως από το κάπνισμα ή από το κρέας όταν ψήνεται στα κάρβουνα. Τα PAHs βρίσκονται συνήθως ως ένα μείγμα που περιέχει δύο ή περισσότερες ενώσεις. Τα PAHs βρίσκονται επίσης στην πίσσα, στο αργό πετρέλαιο και στο κρεόζωτο. Αυτές οι ενώσεις παράγονται σε πολλές περιπτώσεις από ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των PAHs διαφέρουν ανάλογα με το μοριακό τους βάρος (Πίνακας 1.1). Εξαιτίας του περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος που υπάρχει γύρω από αυτές τις ενώσεις, τα PAHs συγκαταλέγονται στις λίστες προτεραιότητας ρυπαντών της US- EPA (Environmental Protection Agency) αλλά και της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η US-EPA προσδιόρισε 16 PAHs, χωρίς υπακαταστάτες στο βασικό σύστημα των βενζολικών δακτυλίων τους, ως ρυπαντές προτεραιότητας, μερικοί από τους οποίους θεωρείται ότι είναι καρκινογενείς για τον άνθρωπο, και γι' αυτό η διασπορά τους στο περιβάλλον και οι δυνητικοί κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία συγκέντρωσε μεγάλη προσοχή.

Πολλοί από τους PAHs είναι τοξικοί, και έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται στους υδρόβιους οργανισμούς. Υπάρχουν 16 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες που έχουν χαρακτηριστεί από την US-EPA ως ρύποι προτεραιότητας με βάση την τοξικότητά τους για τον άνθρωπο (Bojes and Pore, 2007).

Λόγω της εξαιρετικής υδροφοβικότητας που έχουν τα PAHs, προσκολλούνται (ροφούνται) άμεσα σε υδροφοβικές πλαστικές επιφάνειες ιδιαίτερα εάν ευρίσκονται στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις

















μη αποκλειστικές κατηγορίες με βάση την προέλευσή τους (Zeng και Vista, 1997):

- 1) **Βιογενή** (biogenic) αφορά τους PAHs που σχηματίζονται από φυσικές διαδικασίες όπως διαγένεσης
- 2) **Πετρογενή** (petrogenic) αφορά τους PAH που προέρχονται από το πετρέλαιο και
- 3) **Πυρογενή** (pyrogenic) αφορά τους PAH που δημιουργούνται κατά την ατελή καύση καυσίμων. Οι δύο τελευταίες κατηγορίες είναι οι πλέον σημαντικές σε περιβαλλοντικά δείγματα.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των PAHs δίδονται στον Πίνακα 1.1

Πίνακας 1.1

Φυσικοχημικές ιδιότητες των 16 PAHs προτεραιότητας.

ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΔΟΜΗ	ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ	ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΣΤΟ ΝΕΡΟ	ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ, K_{ow}	ΔΕΙΚΤΗΣ (ΕΡΑ) ΚΑΡΚΙΝΟΓΕΝΕΣΗΣ
Acenaphthene, Ace		10^{-3} - 10^{-2} at 20°C	3.4 at 25°C	21000	
Acenaphthylene, Acy		10^{-3} - 10^{-2} at 20°C	3.93	12000	
Fluorene, F		10^{-3} - 10^{-2} at 20°C	1.9	15000	
Naphthalene, Np		0.0492	32	2300	
Anthracene, An		2×10^{-4} at 20°C	0.05-0.07 at 25°C	28000	3
Fluoranthene, Fl		10^{-6} to 10^{-4} at 20°C	0.26 at 25°C	340000	3
Phenanthrene, Ph		6.8×10^{-4} at 20°C	1.0-1.3 at 25°C	29000	3
Benzo[a]anthracene, B[a]An		5×10^{-9} at 20°C	0.01 at 25°C	4×10^5	2A/B2
Benzo[b]fluoranthene, B[b]Fl		10^{-11} to 10^{-6} at 20°C	-	4×10^6	2B/B2
Benzo[k]fluoranthene, B[k]Fl		9.6×10^{-7} at 20°C	-	7×10^6	2B
Chrysene, Chry		10^{-11} to 10^{-6} at 20°C	0.002 at 25°C	4×10^5	3/B2
Pyrene, Py		6.9×10^{-9} at 20°C	0.14 at 25°C	2×10^5	3
Benzo[ghi]perylene, B[ghi]Pe		$\sim 10^{-10}$	0.00026 at 25°C	10^7	3
Benzo[a]pyrene, B[a]Py		5×10^{-9}	0.0038 at 25°C	10^6	2A/B2
Dibenzo[a,h]anthracene, dB[a,h]An		$\sim 10^{-10}$	0.0005 at 25°C	10^6	2A/B2
Indeno[1,2,3-cd]pyrene, I[1,2,3-cd]Py		$\sim 10^{-10}$		5×10^7	2B/B2

Δείκτες προέλευσης

Υπάρχουν πολλοί δείκτες που έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί για την διαφοροποίηση πετρογενών από πυρογενών PAHs. Οι δείκτες αυτοί είναι πηλίκια συγκεντρώσεων συγκεκριμένων PAHs, όπως

- **Phenanthrene/Anthracene (Ph/An),**

- Phenanthrene/Methyl-Phenanthrenes (Ph/Ci-Ph) και
- $(Ph + An)/(Ph + An + Ci-Ph)$,
- **Fluoranthene/Pyrene (Fl/Py)**,
- $Fl/(Fl + Py)$,
- Benz[α]Anthracene/Chrysene (BaA/Ch), και
- $BeP/(BeP + BaP)$.

Η κύρια σχέση που έχει διαπιστωθεί από πολλές μετρήσεις είναι: Εάν ο λόγος Ph/An είναι μεγαλύτερος του 10 ή/και ο λόγος Fl/Py μικρότερος του 1, τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι PAHs έχουν προέλθει από πυρογενείς πηγές (Wang et al., 1999).

Οι Wang et al. (1999) έχουν προτείνει επίσης και τον «Δείκτη Πυρογένεσης» (Pyrogenic Index) σαν ένα καλύτερο τρόπο χαρακτηρισμού της προέλευσης των PAHs. Ο συγκεκριμένος δείκτης ορίζεται ως το πηλίκο του αθροίσματος των 5 αλκυλομένων PAH ως προς το σύνολο όλων των άλλων PAHs που έχει θεωρήσει η US-EPA ως ουσίες προτεραιότητας. Συγκεκριμένα,

Pyrogenic Index (PI) = $\Sigma(5 \text{ target alkylated PAH homologues}) / \Sigma(\text{other EPA priority 3-6 ring PAHs})$, ήτοι

$$PI = \Sigma(5 \text{ alkylated PAHs}) / \Sigma(\text{other 3 - 6 ring EPA priority PAHs})$$

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήσαμε τους απλούστερους δείκτες Ph/An και Fl/Py για να διαπιστώσουμε την προέλευση των PAHs που είναι ροφημένοι στα μικροπλαστικά που αναλύθηκαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΑΜΠΑΝΙΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ

Έγιναν δύο καμπάνιες δειγματοληψιών σε παραλίες Κρήτης από τον Δρ. Σωτήρη Κυπαρίση στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού Έργου FP7-BIOCLEAN:

1^η δειγματοληψία: 8/11/13 έως 24/11/13

2^η δειγματοληψία: 5/4/14 έως 11/5/14

Οι δειγματοληψίες αφορούσαν κυρίως συλλογή πλαστικών σφαιριδίων (pellets) και θρυμματισμένων πλαστικών από διάφορες περιοχές της Κρήτης, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2.1.



Διάγραμμα 2.1: Δειγματοληπτικές περιοχές της Κρήτης

Συγκεκριμένα, τα ονόματα των περιοχών είναι Φαλάσαρνα, Μπάλος, Σταυρός, Αλμυρίδα από τον νομό Χανίων, Πλατανές Ρέθυμνου, Τομπρούκ Ηρακλείου, Παχιά Άμμος, Διόνυσος και Κάβο Σίδερο από τον νομό Λασιθίου.

Τα δείγματα ερχόντουσαν στο εργαστήριο σε γυάλινες φιάλες των 500mL από κάθε συγκεκριμένη περιοχή. Φυλάσσονταν σε σκοτάδι στο ψυγείο έως ότου ξεκινούσε η επεξεργασία των δειγμάτων.

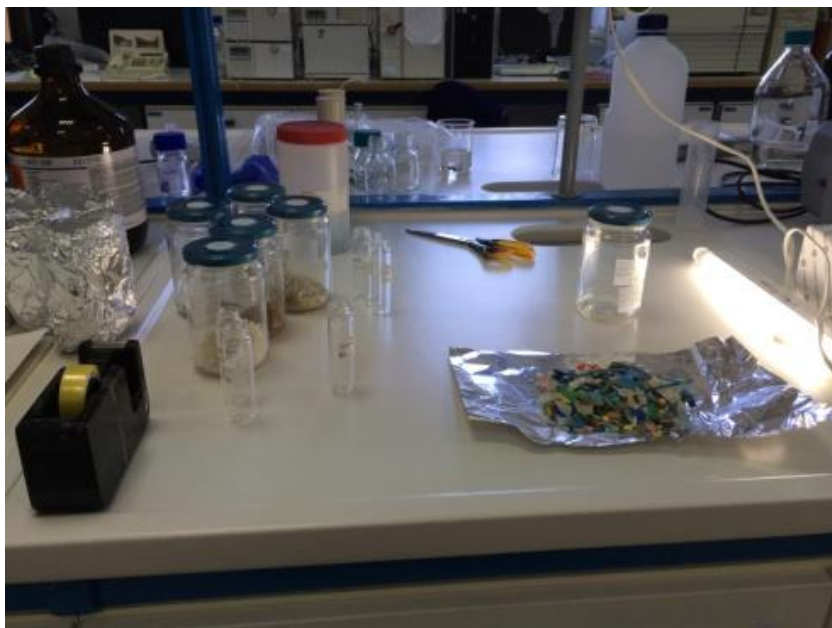
Το δείγμα όταν έρχονταν στο εργαστήριο περιείχε ~3000 pellets και ~3000 θρυμματισμένα πλαστικά (μικροπλαστικά) διαμέτρου από μερικά mm έως 5cm.

Στη συνέχεια γινόταν διαχωρισμός των pellets από τα θρυμματισμένα πλαστικά τα οποία αναλύονταν ξεχωριστά. Δηλαδή για κάθε υπό εξέταση περιοχή δημιουργούνται δύο κατηγορίες πλαστικών, τα pellets και τα μικροπλαστικά. Αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ τα pellets είναι αρχικά συνήθως λευκά και μετά από γήρανση στο θαλάσσιο περιβάλλον γίνονται από κιτρινοκαφέ έως σχεδόν μαύρα, τα θρυμματισμένα πλαστικά είναι αρχικά πολύχρωμα και η γήρανσή τους φαίνεται από το ξεθώριασμα του χρώματός τους (Φωτογραφία 2.1). Ο χειρισμός των δειγμάτων γινόταν με υπερκάθαρη τσιμπίδα και σύμφωνα με τις οδηγίες του Takada (Pellet Watch, 2009).



Φωτογραφία2.1: Τα θρυμματισμένα πλαστικά (μικροπλαστικά) ενός τυπικού δείγματος

Ένα τυπικό δείγμα όπως έρχεται στο εργαστήριο φαίνεται στην Φωτογραφία 2.2.



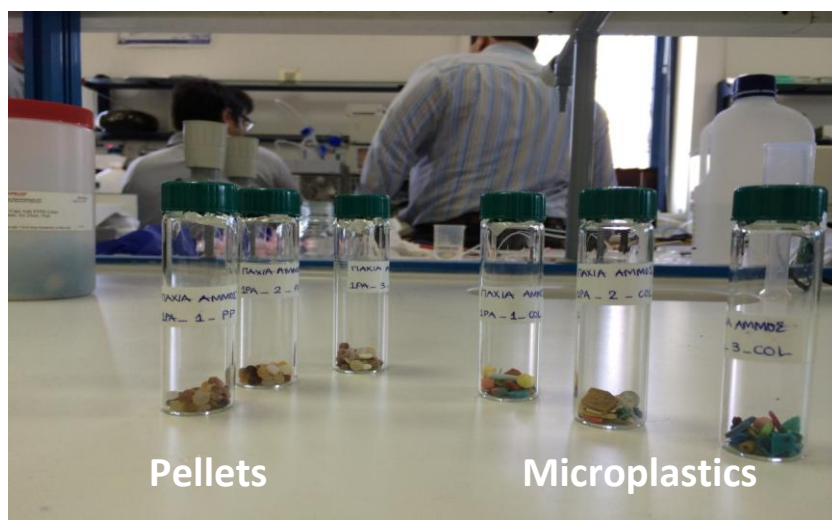
Φωτογραφία 2.2: Τυπικό δείγμα που εισέρχεται στο εργαστήριο για ανάλυση ροφημένων ρύπων

Επίσης, στην Φωτογραφία 2.3 δείχνουμε τα pellets τα οποία έχουν χωριστεί βάση της γήρανσης των (δηλαδή με βάση το χρώμα τους). Αυτός ο τρόπος διαχωρισμού είναι γενικά αποδεκτός από την διεθνή βιβλιογραφία (Ogata et al., 2009, Karapanagioti and Klontza, 2008).



Φωτογραφία 2.3: Τυπικός διαχωρισμός των pellets με βάση το χρώμα (εκτιμώμενη γήρανση)

Μετά τον διαχωρισμό τους, σε αντιπροσωπευτικά δείγματα προς ανάλυση και τοποθέτηση τους σε φιαλίδια, παρατίθενται στην Φωτογραφία2.4.



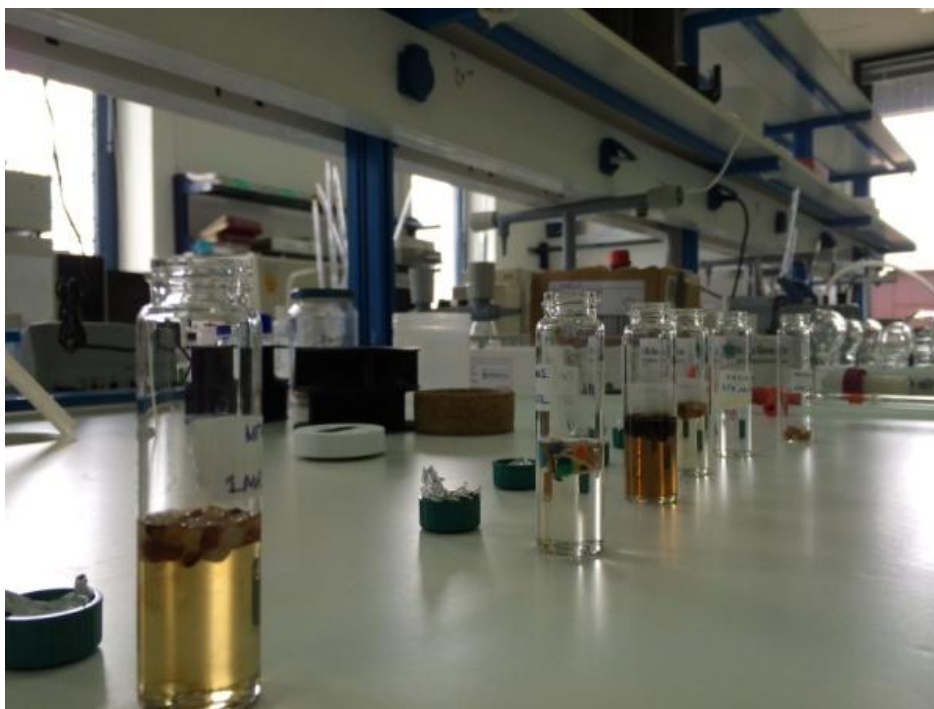
Φωτογραφία2.4: Δείγματα από pellets και από μικροπλαστικά έτοιμα για χημική ανάλυση

ΠΡΟ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

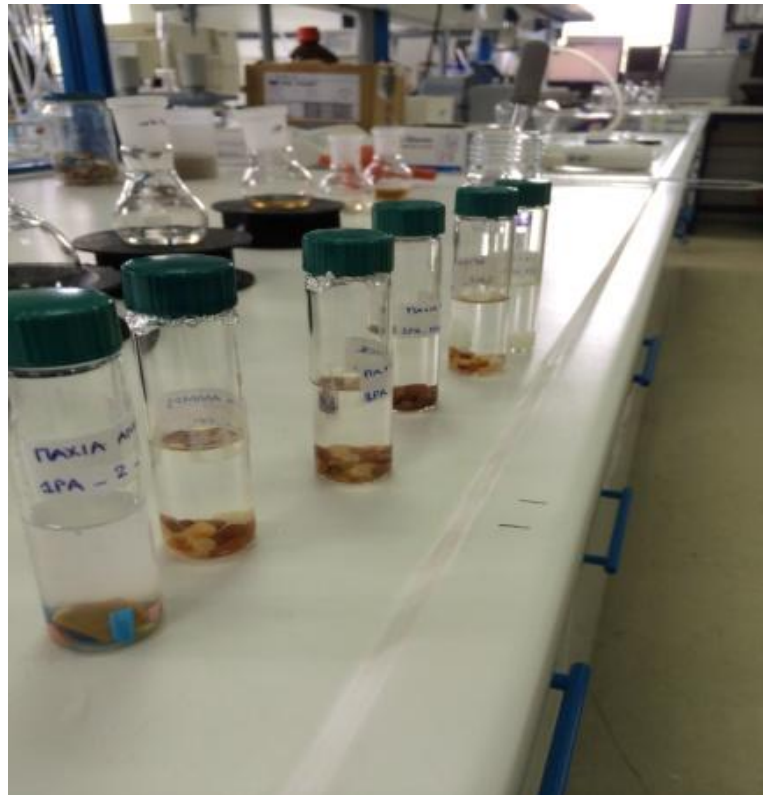
Δείγματα με pellets ή θρυμματισμένα πλαστικά υπόκεινται μια συγκεκριμένη προεπεξεργασία έτσι ώστε να μεταφέρουμε τους ροφημένους ρύπους από τα pellets ή τα μικροπλαστικά σε ένα ενέσιμο διάλυμα. Η διαδικασία εκχύλισης έχει τα εξής βήματα:

1. Ζυγίζουμε pellets ή θρυμματισμένα πλαστικά περίπου 1 g και τα τοποθετούμε σε φιάλη των 22mL
2. Προσθέτουμε 10mL **DCM** (διχλωρομεθάνιο)
3. Προσθέτουμε τα surrogates 25μL για PAHs & για PCBs
4. Εκχύλιση για 15min με υπερήχους (ultra sound shaker).
5. Εκχύλιση σε κολώνα μικρού μήκους με υαλοβάμβακα και Silica 60 – 120 mesh
6. Μεταφέρουμε το εκχύλισμα σε σφαιρική φιάλη (της rota var)
- 2 x { 7. Προσθέτουμε 2mL DCM για ξέπλυμα. Εκχύλιση για 5min με υπερήχους (ultra sound shaker). Εκχύλιση σε κολώνα μικρού μήκους με υαλοβάμβακα και Silica 60 – 120 mesh και μεταφορά σε σφαιρική φιάλη (της rota var)
8. Προσθέτουμε 10mL **n-hexane** (εξάνιο) στην ίδια φιάλη των 22mL
9. Εκχύλιση για 15min με υπερήχους (ultra sound shaker). Εκχύλιση σε κολώνα μικρού μήκους με υαλοβάμβακα και Silica 60 – 120 mesh και μεταφορά σε σφαιρική φιάλη (της rota var).
- 2 x { 10. Προσθέτουμε 2mL hexane για ξέπλυμα. Εκχύλιση για 5min με υπερήχους (ultra sound shaker). Εκχύλιση σε κολώνα μικρού μήκους με υαλοβάμβακα και Silica 60 – 120 mesh και μεταφορά σε σφαιρική φιάλη (της rota var).
11. **Συμπύκνωση σε rotary evaporator**
12. Ξέπλυμα 2 φορές με 2mL n-hexane και μεταφορά του εκχυλίσματος σε φιάλη των 7mL.
13. Εξάτμιση διαλύτη με συνεχή παροχή αζώτου (N₂ streaming)
14. Προσθέτουμε 450μL n-hexane και τα internal standards 25μL for PAHs & for PCBs
15. Το δείγμα είναι έτοιμο εισαγωγή στο GC-MS. Με σύριγγα του GC 1 μL δείγματος εισάγεται για διαχωρισμό και ποσοτική ανάλυση στον φασματογράφο μάζας.

Λεπτομέρειες των σταδίων 2, 9, 15 και 18 δίδονται στις Φωτογραφίες 2.5 έως 2.8 αντίστοιχα.



Φωτογραφία 2.5: Προσθέτουμε 10mL DCM (διχλωρομεθάνιο) όπου αξίζει να σημειωθεί ότι το δείγμα μας επιπλέει.



Φωτογραφία 2.6: Προσθέτουμε 10mL hexane (εξάνιο) όπου αξίζει να σημειωθεί ότι το δείγμα μας βυθίζεται.



Φωτογραφία 2.7: Συμπύκνωση σε rotary evaporator



Φωτογραφία 2.8: Εξάτμιση διαλύτη με ροή αζώτου (N_2 streaming)

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αέρια χρωματογραφία – φασματοσκοπία μάζας – παγίδας ιόντων (**GC-MS-IT**). Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος, Varian 450-GC, συζευγμένος με το φασματογράφο μάζας παγίδας ιόντων, Varian 240-MS (Varian, Walnut Creek, CA, U.S.A.). Το σύστημα λειτουργούσε με το λογισμικό της Saturn GC-MS Workstation v6.9 software. Ο διαχωρισμός γινόταν με την στήλη VF 5MS capillary column [30 m × 0.25 mm εσωτερική διάμετρο και πάχος υλικού (film thickness) 0.25 μm] από το Bruker της Ολλανδίας.

Η θερμοκρασία του φούρνου του αέριου χρωματογράφου ήταν προγραμματισμένη να ακολουθεί το εξής πρόγραμμα:

Θερμοκρασία °C	Ρυθμός αύξησης θερμ. (rate) °C/min	Χρόνος κράτησης (hold) min
50	-	5
160	10	2
300	5	0
310	25	6

Ο εισαγωγέας δείγματος με διαχωρισμό ή μη ροής (split/splitless injector) λειτουργούσε σε θερμοκρασία 290 °C και με ροή (purge flow) για 10 min. Αέριο He (με καθαρότητα >99.999%) χρησιμοποιήθηκε ως φέρον αέριο με παροχή 1,1 mL/min. Το ion trap mass spectrometer λειτουργούσε στο electron impact (EI) ionization positive mode (+70 eV) χρησιμοποιώντας μια εξωτερική διάταξη ιονισμού (external ionization configuration).

Ο τρόπος απόκτησης δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε ήταν σάρωση και SIM (Selected Ion Monitoring). Λειτουργία σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για να καθοριστεί το είδος των ενώσεων που υπάρχουν στα δείγματα και SIM χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των PAH. Η ταυτοποίηση των ενώσεων βασίστηκε στους χρόνους κατακράτησης τους (retention times) και για τις σχετικές ποσότητες των ιόντων που έχουν επιλεγεί για την ταυτοποίησή τους.

ββ

Η ποσοτικοποίηση σε λειτουργία SIM βασίζεται στη μέτρηση του εμβαδού της μεγαλύτερης κορυφής στο ιόν της κάθε ένωσης, και διεξήχθη με τη βοήθεια των δευτεριωμένων εσωτερικών προτύπων (deuterated internal standards).

Ιδιαίτερα για την ανάλυση των PAHs χρησιμοποιούνται συνήθως οι παρακάτω ενώσεις σαν εσωτερικά πρότυπα το naphthalene-d₈ χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση του naphthalene και των μεθυλιομένων παραγώγων του, το phenanthrene-d₁₀ για την ποσοτικοποίηση των phenanthrene, anthracene και των μεθυλιομένων παραγώγων τους, το pyrene-d₁₀ για την ποσοτικοποίηση των fluoranthene και pyrene, το *p*-terphenyl-d₁₄ για τις ενώσεις *m*-terphenyl, *p*-terphenyl, benzofluorenes και methyl-fluoranthenes/pyrenes, το chrysene-d₁₂ για τις ενώσεις benz(a)anthracene, chrysene και των μεθυλιομένων παραγώγων τους, και τέλος, το perylene-d₁₂ για PAHs μεγαλύτερου μοριακού βάρους (Dong et al., 2012, Sánchez et al., 2013). Τα 16 PAH προτεραιότητας της US-EPA σχετίζονται με τα παρακάτω εσωτερικά πρότυπα (Πίνακας 2.1).

Πίνακας 2.1

Προτεινόμενα εσωτερικά πρότυπα για των προσδιορισμό των 16 PAH προτεραιότητας

Internal standard	Polycyclic aromatic hydrocarbons
Naphthalene-d ₈	Naphthalene
Acenaphthene-d ₁₀	Acenaphthylene Acenaphthene Fluorene
Phenanthrene-d ₁₀	Phenanthrene Anthracene Fluoranthene
Chrysene-d ₁₂	Pyrene Benzo(a)anthracene Chrysene
Perylene-d ₁₂	Benzo(b)fluoranthene Benzo(k)fluoranthene Benzo(a)pyrene Indeno(1,2,3-cd)pyrene Dibenz(a,h)anthracene Benzo(g,h,i)perylene

Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε μίγμα εσωτερικών προτύπων EPA 525 Internal Standard Mix από την SUPELOC, Bellefonte, USA. Το μείγμα αποτελείται από Acenaphthene d₁₀, Chrysene d₁₂, Phenanthrene d₁₀.

Από τυφλό πρότυπο υπολογίσαμε τους συντελεστές απόκρισης της κάθε ένωσης σε σχέση με ένα συγκεκριμένο εσωτερικό πρότυπο. Για λόγους ευκολίας και δεδομένου ότι δεν είχαμε βαριά PAH (Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(a)pyrene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Dibenz(a,h)anthracene, Benzo(g,h,i)perylene) αποφασίστηκε στους υπολογισμούς να κρατήσουμε μόνο ένα εσωτερικό πρότυπο το Acenaphthene d₁₀.

Συγκεκριμένα ο συντελεστής απόκρισης υπολογίστηκε από την παρακάτω εξίσωση (EPA-method 8000b, 1996, EPA-method 8270d, 2007) :

$$RF_x = \frac{A_x \cdot C_{is}}{A_{is} \cdot C_x} \quad (2.1)$$

όπου:

RF_x: συντελεστής απόκρισης του συστατικού x

A_x: το εμβαδόν της κορυφής του χαρακτηριστικού ιόντος για το συστατικό x που μετριέται

A_{is}: το εμβαδόν της κορυφής του χαρακτηριστικού ιόντος για το Acenaphthene d₁₀

C_x: η συγκέντρωση (ng/g plastic) του συστατικού που μετράται

C_{is}: η συγκέντρωση (ng/g plastic) του Acenaphthene d₁₀

Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων σε ένα δείγμα το οποίο έχει υποστεί την προηγούμενα αναφερόμενη προ-επεξεργασία, τα εμβαδά από την απόκριση του GC-MS αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις των PAH οι οποίες υπολογίζονται με βάση το εσωτερικό πρότυπο του οποίου η συγκέντρωση είναι γνωστή (~200 ng/g) από την παρακάτω εξίσωση.

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{is}}{A_{is} \cdot RF_x} \quad (2.2)$$

όπου:

C_x : η προς εκτίμηση συγκέντρωση (ng/g plastic) του συστατικού x

A_x : το εμβαδόν του συστατικού x

RF_x : συντελεστής απόκρισης του συστατικού x

A_{is} : το εμβαδόν του Acenaphthene d_{10}

C_{is} : η συγκέντρωση (ng/g plastic) του Acenaphthene d_{10}

Στο πλαίσιο των περιβαλλοντικών δοκιμών, ένα υποκατάστατο (surrogate) είναι μια σχετικά καθαρή οργανική ένωση η οποία προστίθεται στα προς ανάλυση δείγματα πριν από την προεπεξεργασία και την ανάλυση τους και το οποίο πρέπει να είναι παρόμοιο με τους αναλυτές (χημική και φυσική συμπεριφορά), αλλά η οποία δεν βρίσκεται κανονικά στο προς ανάλυση δείγμα.

Γνωστή ποσότητα surrogates εμβολιάζεται στο κάθε δείγμα πριν από την προεπεξεργασία και με αυτό τον τρόπο μπορούμε να εκτιμήσουμε την ανάκτηση (%) κατά την συνολική ανάλυση για το συγκεκριμένο δείγμα. Οι ανακτήσεις εκτιμούν την επίδραση της μήτρας (π.χ., οι απώλειες που έχουμε κατά τις εκχυλίσσεις που γίνονται), για το κάθε δείγμα ξεχωριστά.

Ο υπολογισμός του ποσοστού ανάκτησης (recovery %) δίνεται από την εξίσωση (EPA-method 8000b, 1996) :

$$R_s (\%) = \frac{C_s^{\text{measured}}}{C_s^{\text{added}}} \times 100 \quad (2.3)$$

όπου:

R_s : το ποσοστό ανάκτησης του surrogate

C_s^{measured} : η συγκέντρωση του surrogate που μετρήθηκε στο τέλος

C_s^{added} : η γνωστή συγκέντρωση του surrogate που προστέθηκε αρχικά

Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν ως surrogates για τους PAHs οι δευτεριωμένες ενώσεις Anthracene d₁₀, Benzo(a)anthracene d₁₂ από την SUPELOC, Bellefonte, USA.

Με βάση το ποσοστό ανάκτησης του surrogate για κάθε δείγμα που αναλύθηκε, οι συγκεντρώσεις των PAHs που υπολογίστηκαν με βάση το εσωτερικό πρότυπο από την Εξίσωση 2.2 μπορούν να διορθωθούν με την σχέση:

$$C_x^{\text{corrected}} = \frac{C_x}{R_s} \times 100 \quad (2.4)$$

Όταν η ανάκτηση είναι μεταξύ 85% και 115% θεωρείται πολύ καλή και η διόρθωση δεν απαιτείται. Ανακτήσεις από 20% έως 180% θεωρούνται οριακές για αναλύσεις που εμπεριέχουν την διαδικασία της εκχύλισης οργανικών ενώσεων (US Army Corps of Engineers, 2005).

Η ανίχνευση των PAHs βασίστηκε στους χρόνους κατακράτησης (Retention Times) και στα ιόντα ποσοτικοποίησης (Quant Ions) που έχουν επιλεγεί για την ταυτοποίησή τους. Σε αυτή την εργασία οι ενώσεις που ανιχνεύονται από το GC-MS συμπεριλαμβανομένων των εσωτερικών προτύπων και των surrogates δίνονται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακα 2.2

Χρόνοι κατακράτησης (Retention Times) και ιόντα ποσοτικοποίησης (Quant Ions)

Isomer	Retention Time (min)	Quant Ions (Auto)
Naphthalene	12,92	128
Acenaphthylene	16,86	152
Acenaphthene-d10	17,32	162
Acenaphthene	17,43	154
Fluorene	19,35	165
Phenanthrene-d10	23,35	188
Phenanthrene	23,35	178
Anthracene-d10	23,50	180
Anthracene	23,58	178
Fluoranthene	28,75	202
Pyrene	29,74	202
Benz(a)anthracene-d12	35,32	240
Chrysene -d12	35,39	240
Benz(a)anthracene	35,41	228
Chrysene	35,57	228
Benzo(b)fluoranthene	40,11	252
Benzo(k)fluoranthene	40,23	252
Benzo(a)pyrene	41,38	252
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	45,47	276
Dibenz(a,h)anthracene	45,61	278
Benzo(g,h,i)perylene	46,28	276

Για διευκόλυνση στην συγγραφή των πινάκων χρησιμοποιούνται στο εξής τα παρακάτω ακρώνυμα για τις ενώσεις των PAHs που αναλύθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν στην εργασία αυτή.

Πίνακας 2.3

Ακρώνυμα για τις ενώσεις των PAHs

PAHs	Ονομασία Ένωσης	
Np	Ναφθαλένιο	Naphthalene
Acy	Ακεναφθυλένιο	Acenaphthylene
Ace	Ακεναφθένιο	Acenaphthene
F	Φλουορένιο	Fluorene
Ph	Φαινανθρένιο	Phenanthrene
An	Ανθρακένιο	Anthracene
Fl	Φλουρανθένιο	Fluoranthene
Py	Πυρένιο	pyrene
B[a]An	Βενζο[a]ανθρακένιο	Benzo[a]anthracene
Chry	Χρυσένιο	chrysene
B[b]Fl	Βενζο[b]φλουρανθένιο	Benzo[b]fluoranthene
B[k]Fl	Βενζο[k] φλουρανθένιο	Benzo[k]fluoranthene
B[a]Py	Βενζο[a] πυρένιο	Benzo[a]pyrene
I[1,2,3-cd]Py	Ινδενο[1,2,3-c,d]πυρένιο	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
dB[a,h]An	Διβενζο[a,h]ανθρακένιο	Dibenzo[a,h]anthracene
B[ghi]Pe	Βενζο[g,h,i]περυλένιο	Benzo[ghi]perylene

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, έγιναν δύο καμπάνιες δειγματοληψιών σε παραλίες Κρήτης από τον Δρ. Σωτήρη Κυπαρίσση στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού Έργου FP7-BIOCLEAN. Επιπλέον, έγινε και μια προκαταρτική καμπάνια από τον ίδιο για να ελεγχθεί το πρωτόκολλο των δειγματοληψιών σε παραλίες της Κρήτης. Την χημική ανάλυση των προκαταρτικών δειγμάτων την ανέλαβε και διεκπεραίωσε η κυρία Αντωνία Περράκη. Για λόγους πληρότητας παρουσιάζονται στην διπλωματική αυτή.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων (PAHs & PCBs) από την προκαταρτική καμπάνια όπου αναλύθηκαν μόνο pellets δίδονται στους Πίνακες 3.1 και 3.2 αντίστοιχα για PCBs και PAHs.

Πίνακας 3.1

Συγκεντρώσεις PCBs (ng/g) σε pellets από 6 παραλίες της Κρήτης (Perraki et al.,2012)

PCBs	Φαλασάρνα	Μπάλος	Αλιμυρίδα	Παχία Άμμος	Διονυσος	Κάβο Σίδερο
CB28	<LOD	<LOD	37.1	<LOD	<LOD	<LOD*
CB52	29.4	45.2	23.0	46.8	63.4	<LOD
CB101	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
CB153	<LOD	<LOD	100	<LOD	<LOD	<LOD
CB138	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
CB180	<LOD	<LOD	156	<LOD	<LOD	<LOD
CB209	<LOD	<LOD	256	<LOD	<LOD	<LOD
ΣPCBs	29.4	45.2	572	46.8	63.4	<LOD

* LOD: Level of Detection

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1, οι συγκεντρώσεις των πολυχλωριομένων διφαινυλίων (PCBs) μεταβάλλονται από 23 έως 256 ng /g. Υψηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφηκαν

στην δειγματοληψία από την παραλία της Αλμυρίδας, μια παραλία που βρίσκεται κοντά στο λιμάνι της Σούδας και του Ναυστάθμου.

Τα χαμηλότερα χλωριωμένα διφαινυλίου (PCB 28 και 52) μετρήθηκαν στις 5 από τις 6 παραλίες (εκτός από Κάβο Σίδερο). Από την άλλη πλευρά, τα υψηλότερα χλωριωμένα διφαινυλίου (153, 180 και 209) βρέθηκαν μόνο στην παραλία της Αλμυρίδας.

Πίνακας 3.2

Συγκεντρώσεις PAHs (ng/g) σε pellets από 6 παραλίες της Κρήτης (Perraki et al., 2012)

PAHs	Φαλασαρνα	Μπάλος	Αλμυρίδα	Παχία Άμμος	Διονυσος	Κάβο Σίδερο
Np	203	204	294	190	225	158
Acy	1.51	1.98	<LOD	1.64	2.71	<LOD*
Ace	19.5	18.5	42.1	19.8	18.5	18.3
F	56.4	55.9	101	55.2	64.1	137
Ph	6.32	6.36	46.1	8.31	147	20.6
An	1.71	1.47	17.2	1.64	26.1	<LOD
Fl	2.97	<LOD	88.9	5.56	6.53	8.10
Py	4.83	5.65	56.5	8.50	47.5	16.1
B[a]An	<LOD	<LOD	255	<LOD	<LOD	46.0
Chry	33.9	173	245	19.9	42.5	43.4
B[b]Fl	<LOD	<LOD	71.0	<LOD	<LOD	3.65
B[k]Fl	<LOD	<LOD	236	<LOD	20.2	24.3
B[a]Py	<LOD	28.7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
I[1,2,3-cd]Py	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3.78	<LOD
dB[a,h]An	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B[ghi]Pe	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ΣPAHs	330	495	1453	311	604	475

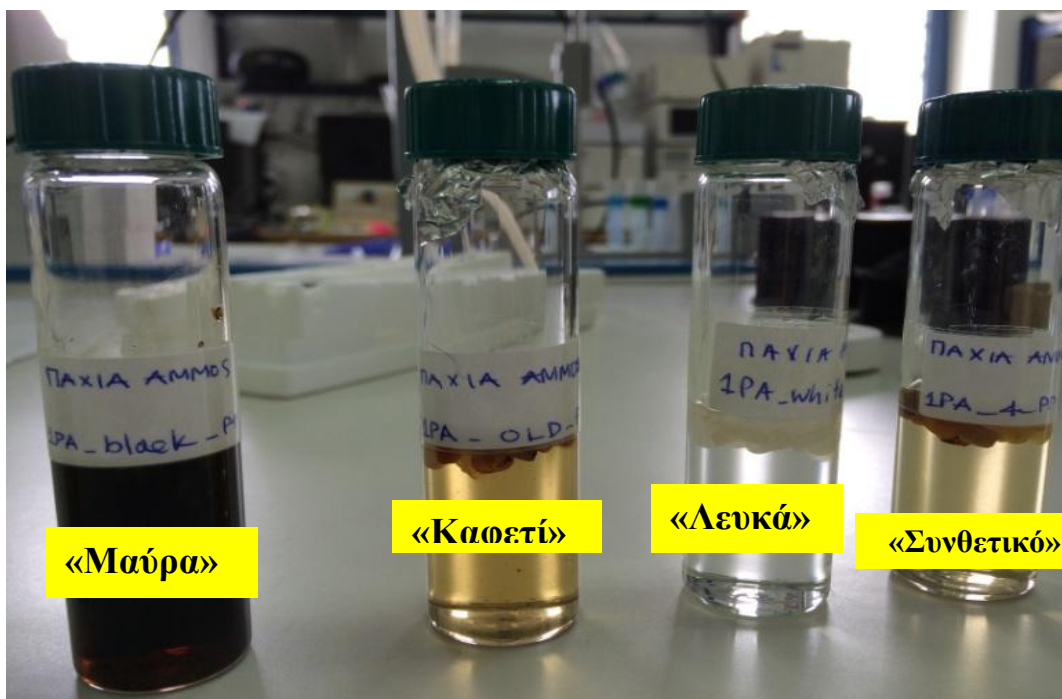
* LOD: Level of Detection

Κατά τη διάρκεια της προκαταρκτικής δειγματοληψίας, οι συγκεντρώσεις του καθενός από τα 16 PAHs προτεραιότητας ανιχνεύτηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.2. Γενικά οι συγκεντρώσεις των PAHs κυμάνθηκαν μεταξύ 1.51 και 296

ng/g. Οι υψηλότερες τιμές των PAH καταγράφηκαν και πάλι στην παραλία της Αλμυρίδας όπου τα αποτελέσματα δείχνουν την παρουσία ενός ευρύ φάσματος μοριακών βαρών από PAHs που μαρτυρά την πυρογενή προέλευσή των (Perraki et al., 2012).

Έχοντας μελετήσει τα παραπάνω αποτελέσματα και έχοντας τρέξει δείγματα από την πρώτη καμπάνια για την Αλμυρίδα (περιοχή στην οποία βρέθηκαν PCBs κατά την προκαταρκτική καμπάνια) καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι η εξέταση για PAHs ροφημένα σε pellets είναι πολύ πιο σημαντική λόγω της γενικότερης εξάπλωσής τους σε όλες τις περιοχές από ότι να ψάξουμε για PCBs σε pellets. Τα δείγματα αναλύθηκαν και για PCBs αλλά δεν βρέθηκαν μετρήσιμες ποσότητες. Συνεπώς, οι αναλύσεις και τα δεδομένα που έπονται σε αυτήν την εργασία αφορούν αποκλειστικά και μόνο PAHs.

Κατά την πρώτη και δεύτερη δειγματοληψία από 9 παραλίες της Κρήτης εκτός από τα pellets τα δείγματα περιείχαν και θρυμματισμένα πλαστικά (μικροπλαστικά). Επίσης, από τα δείγματα της Παχιάς Άμμου έγινε περεταίρω διαχωρισμός με βάση το χρώμα σε τρεις κατηγορίες «Λευκά», «Καφετί» και «Μαύρα». Στην Φωτογραφία 3.1 παρουσιάζονται οι τρεις κατηγορίες των pellets που επιπλέουν σε DCM (διχλωρομεθάνιο).

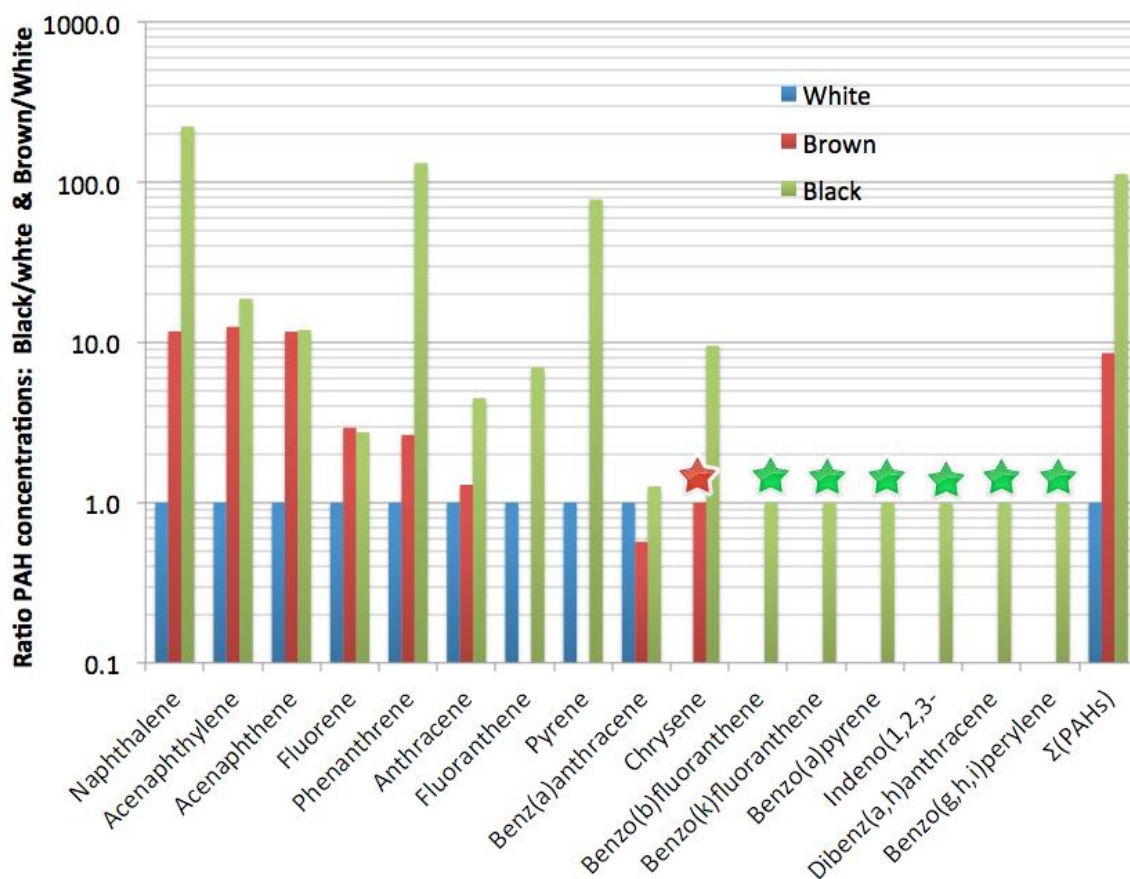


Φωτογραφία 3.1: Γυάλινα φιαλίδια των 22mL με «Μαύρα», «Καφετί», «Λευκά», και το συνθετικό δείγμα των pellets.

Τα δείγματα αυτά αναλύθηκαν μετά την προ-επεξεργασία που αναφέραμε στο Κεφάλαιο 2 και τα αποτελέσματα τους παρατίθενται στον Πίνακα 3.3. Όπως ήταν αναμενόμενο τα «Λευκά» pellets έχουν πολύ χαμηλότερη ρύπανση ροφημένη στην επιφάνειά τους. Στο Διάγραμμα 3.1 βλέπουμε την σχετική συγκέντρωση των ανιχνεύθεντων και ποσοτικοποιημένων PAHs στα δείγματα ως λόγους συγκεντρώσεων, «Καφετί»/ «Λευκά» και «Μαύρα»/ «Λευκά». Τα «Λευκά» αντιστοιχούν στην μονάδα.

Η συγκέντρωση του Ναφθαλένιου βρέθηκε να είναι ~10 φορές μεγαλύτερη στα «Καφετί» σε σχέση με τα «Λευκά» και >200 φορές μεγαλύτερη στα «Μαύρα». Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται και για το Φαινανθρένιο, ενώ οι συγκεντρώσεις των Acy, Ace, F, Ph, An, Fl είναι σχετικά παρόμοιες για το «Καφετί» και τα «Μαύρα». Επίσης στο Διάγραμμα 3.1 δίδονται οι σχετικές τιμές του αθροίσματος των PAHs. Ο λόγος αυτός δεν μας δίνει περεταίρω πληροφορία διότι η συνεισφορά του Ναφθαλαινίου είναι εξαιρετικά μεγάλη (Πίνακας 3.3).

Στο Διάγραμμα 3.1 τα αστεράκια υποδεικνύουν ότι οι συγκεκριμένοι PAHs δεν ανιχνεύθηκαν στα «Λευκά» pellets και οι τιμές ίσες με την μονάδα απλά υποδεικνύουν ότι οι μετρήσεις αυτές ποσοτικοποιήθηκαν για τα «Μαύρα» pellets.



Διάγραμμα 3.1: Σχετική κατανομή των ροφημένων PAHs σε pellets από την Παχιά Άμμο (1^η καμπάνια) ως προς το χρώμα (γήρανση)

Εν τέλει αποφασίστηκε οι επόμενες αναλύσεις να γίνονται από αντιπροσωπευτικά δείγματα από κάθε περιοχή που θα περιέχουν όλων των ειδών (δηλαδή χρωμάτων) pellets. Ένα τέτοιο συνθετικό δείγμα που αντιπροσωπεύει την μέση κατανομή τους στην παραλία, φαίνεται στην Φωτογραφία 3.1

Πίνακας 3.3

Συγκέντρωση (ng/g) Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων σε διαφορετικού χρωματισμού pellets από την Παχιά Άμμο κατά την 1^η καμπάνια

	Λευκά	Καφετί	Μαύρα
Np	731.1	8578.7	162910.3
Acy	47.8	599.5	897.1
Ace	253.5	2962.5	3034.4
F	346.0	1016.0	952.9
Ph	35.8	94.8	4711.1
An	28.0	36.1	125.5
Fl	21.3	<LOD	149.1
Py	4.0	<LOD	312.3
B[a]An	97.7	55.7	123.6
Chry	<LOD	95.3	907.6
B[b]Fl	<LOD	<LOD	1435.8
B[k]Fl	<LOD	<LOD	319.0
B[a]Py	<LOD	<LOD	<LOD
I[1,2,3-cd]Py	<LOD	<LOD	<LOD
dB[a,h]An	<LOD	<LOD	<LOD
B[ghi]Pe	<LOD	<LOD	<LOD
Σ(PAHs)	1565.1	13438.6	175878.6
Μέσος όρος	63627.4		
Κλάσμα (Ph/An)	1.3	2.6	37.5
Πυρογενή: >10	Πετρογενή	Πετρογενή	Πυρογενή
Κλάσμα (Fl/Py)	5.3	-	0.5
Πυρογενή: <1	Πετρογενή	-	Πυρογενή
Ανάκτηση (An-d10)	83%	127%	166%

Στην πρώτη καμπάνια δειγματοληψιών η συγκέντρωση του κάθε ενός από τα 16 PAHs που ανιχνεύθηκαν σε pellets και μικροπλαστικά δίδονται στους Πίνακες 3.4 και 3.5 αντίστοιχα. Οι τιμές για τα δείγματα από pellets διακυμάνθηκαν μεταξύ 1.3 και 329 ng/g ενώ για τα μικροπλαστικά οι συγκεντρώσεις των PAHs διακυμάνθηκαν από 1.3 έως 636.5 ng/g.

Αντίστοιχα, τα αποτελέσματα για την 2^η καμπάνια δειγματοληψιών για pellets και μικροπλαστικά δίδονται στους Πίνακες 3.6 και 3.7 αντίστοιχα. Σε αυτήν την καμπάνια γενικότερα οι τιμές των συγκεντρώσεων των PAHs για τα δείγματα από pellets διακυμάνθηκαν μεταξύ 1 και 1049 ng/g ενώ για τα μικροπλαστικά οι συγκεντρώσεις των PAHs διακυμάνθηκαν από 0.5 έως 1592 ng/g.

Οι Frias et al. (2010) έκαναν ανάλογες μετρήσεις από παραλίες της Πορτογαλίας (κοντά στην Λισσαβώνα) όπου μέτρησαν PAHs, PCBs και DDTs σε pellets. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των PAHs διακυμάνθηκαν σε παρόμοια όρια, ήτοι 0.2 έως 319.2 ng/g. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις από PAHs παρατηρήθηκαν σε «Μαύρα» pellets όπως και στην εργασία αυτή.

Οι Fisner et al. (2013) ανέλυσαν pellets από παραλίες της Βραζιλίας και μέτρησαν συνολικές τιμές των PAHs προτεραιότητας (ΣPAHs) και οι τιμές διακυμάνθηκαν από 86.6 έως 7174 ng/g ενώ μετρήθηκαν συνολικές συγκεντρώσεις PAHs έως 27735 ng/g. Επίσης, η ίδια ομάδα επιβεβαίωσε την υψηλή διακύμανση των μετρήσεων.

Οι Van et al. (2012) έκαναν ανάλογες μετρήσεις σε παραλίες του San Diego της Καλιφόρνιας (ΗΠΑ) όπου οι συγκεντρώσεις των PAHs ήταν μεταξύ 30 και 1900 ng/g. Η συγκεκριμένη ομάδα ανέλυσε και δείγματα από συγκεκριμένα πλαστικά όπου διαπιστώθηκε ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις από PAHs βρισκόταν σε pellets πολυστυρενίου (PS).

Οι Karapanagioti et al. (2011) έκαναν δειγματοληψίες σε παραλίες της Ελλάδας (περιοχές Κάτω Αχαΐας, Αίγινας, Λουτρόπυργου και Λέσβου). Οι συγκεντρώσεις των PAHs σε pellets ήταν γενικά χαμηλές από «0» μέχρι 100 ng/g. Οι δειγματοληψίες έγιναν με βάση τις οδηγίες του Takada (International Pellet Watch, 2009). Οι οδηγίες του καθηγητή Takada απαγορεύουν την επιλογή των «Μαύρων» pellets στα δείγματα που του στέλνονται για ανάλυση. Πιθανόν αυτός να είναι ο κύριος λόγος που οι συγκεντρώσεις των PAHs είναι χαμηλές σε σχέση με τις δικές μας. Δηλαδή, τα δείγματα των pellets που αναλύθηκαν δεν ήταν αντιπροσωπευτικά.

Πίνακας 3.4

Συγκέντρωση (ng/g) Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων σε pellets σε 9 περιοχές της Κρήτης κατά την 1^η καμπάνια

	Αλμυρίδα	Διονυσος	Φαλασsarνα	Κάβο Σίδερο	Μπάλος	Παχία Άμμος	Ρέθυμνο	Σταυρός	Τομπρούκ
Np	<LOD	122.8	217.1	54.5	191.7	151.9	87.3	253.5	329.4
Acy	<LOD	17.6	15.4	15.8	10.9	24.4	19.1	17.1	26.6
Ace	<LOD	<LOD	25.0	5.1	<LOD	<LOD	21.0	10.7	20.1
F	<LOD	<LOD	11.3	<LOD	6.8	23.9	<LOD	10.5	33.3
Ph	27.7	<LOD	4.2	7.2	19.4	22.4	53.0	21.0	61.2
An	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1.3	<LOD	<LOD	<LOD
Fl	23.2	30.2	4.4	4.1	6.1	8.3	11.6	<LOD	34.1
Py	10.8	<LOD	4.8	6.7	11.6	13.4	13.3	13.8	30.6
B[a]An	58.8	<LOD	49.5	41.1	<LOD	95.0	9.4	<LOD	53.2
Chry	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	24.9	<LOD	84.4
B[b]Fl	74.9	155.8	27.1	22.6	53.3	245.5	102.3	<LOD	106.3
B[k]Fl	33.3	68.8	11.2	9.2	20.3	44.5	42.1	<LOD	33.4
B[a]Py	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	17.4	<LOD	<LOD
I[1,2,3-cd]Py	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
dB[a,h]An	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B[ghi]Pe	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Σ(PAHs)	228.7	395.2	370.1	166.3	320.0	630.6	401.3	326.6	812.7
Μέσος όρος	405.7								
Κλάσμα (Ph/An)	∞	-	∞	∞	∞	17.7	∞	∞	∞
Πυρογενή: >10	Πυρο-γενή	-	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή
Κλάσμα (Fl/Py)	2.1	∞	0.9	0.6	0.5	0.6	0.9	0	1.1
Πυρογενή: <1	Πετρο-γενή	Πετρο-γενή	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή	Πετρο-γενή
Ανάκτηση (An-d10)	107%	109%	101%	103%	98%	50%	76%	87%	110%

Πίνακας 3.5

Συγκέντρωση (ng/g) Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων σε θραύσματα πλαστικών σε 9 περιοχές της Κρήτης κατά την 1^η καμπάνια

	Αλιμυρίδα	Διονυσος	Φαλασαρνα	Κάβο Σίδερο	Μπάλος	Παχία Άμμος	Ρέθυμνο	Σταυρός	Τομπρούκ
Np	526.7	636.5	102.0	418.2	<LOD	548.4	89.5	179.9	<LOD
Acy	16.1	163.6	16.9	93.4	22.7	<LOD	30.1	32.9	50.2
Ace	<LOD	<LOD	<LOD	15.7	<LOD	<LOD	104.1	<LOD	<LOD
F	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	31.6	<LOD	<LOD	<LOD
Ph	32.8	<LOD	16.8	15.0	13.2	<LOD	14.2	13.6	24.5
An	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Fl	<LOD	<LOD	<LOD	72.1	2.7	<LOD	4.8	3.8	5.3
Py	<LOD	241.9	1.3	6.1	6.4	<LOD	3.9	4.7	5.9
B[a]An	<LOD	<LOD	83.3	53.1	64.3	214.0	88.5	58.2	<LOD
Chry	<LOD	513.6	<LOD	31.3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B[b]Fl	<LOD	155.6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B[k]Fl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B[a]Py	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
I[1,2,3-cd]Py	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
dB[a,h]An	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B[ghi]Pe	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Σ(PAHs)	575.7	1711.2	220.2	705.0	109.4	794.0	335.0	293.1	85.9
Μέσος όρος	536.6								
Κλάσμα (Ph/An)	∞	∞	∞	∞	∞	-	∞	∞	∞
Πυρογενή: >10	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή	-	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή
Κλάσμα (Fl/Py)	-	0	0	11.8	0.4	-	1.2	0.8	0.9
Πυρογενή: <1	-	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή	Πετρο-γενή	Πυρο-γενή	-	Πετρο-γενή	Πυρο-γενή	Πυρο-γενή
Ανάκτηση (An-d10)	68%	59%	94%	89%	91%	26%	78%	84%	76%

Πίνακας 3.6

Συγκέντρωση (ng/g) Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων σε pellets σε 9 περιοχές της Κρήτης κατά την 2^η καμπάνια

	Αλμυρίδα	Διονυσος	Φαλασsarνα	Κάβο Σίδερο	Μπάλος	Παχία Άμμος	Ρέθυμνο	Σταυρός	Τομπρούκ
Np	122	1049	248.8	111.2	35.2	106	55.3	1	940.1
Acy	270	500	334	364.8	234.7	291.5	375	96.7	431.1
Ace	317	508	416.5	419.9	330.3	35.6	429.5	166	441.9
F	318	390	299	373.5	296.7	295.4	376.8	212	340.2
Ph	131	142	90.1	174.3	73.9	77.2	183.1	72.4	162.9
An	28.6	40.8	38.6	26.8	38.2	29	34.8	34.1	45.6
Fl	51.6	<LOD	36.6	36.4	24.7	37.6	48.6	25	27.4
Py	38.7	<LOD	29.9	70.8	18.6	21.7	228.7	10.7	25.7
B[a]An	56.6	60.6	77.3	43.2	66.5	43.3	70.5	76.4	50.1
Chry	125	91	109	140	245	160	238	32.4	122.6
B[b]Fl	181	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B[k]Fl	184	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B[a]Py	177	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
I[1,2,3-cd]Py	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
dB[a,h]An	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B[ghi]Pe	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Σ(PAHs)	2001	2781	1680	1761	1364	1097	2040	727	2588
Μέσος όρος	1782								
Κλάσμα (Ph/An)	4.6	3.5	2.3	6.5	1.9	2.7	5.3	2.1	3.6
Πυρογενή: >10	Πετρο-γενή	Πετρο-γενή	Πετρο-γενή	Πετρο-γενή	Πετρο-γενή	Πετρο-γενή	Πετρο-γενή	Πετρο-γενή	Πετρο-γενή
Κλάσμα (Fl/Py)	1.3		1.2	0.5	1.3	1.7	0.2	2.3	1.1
Πυρογενή: <1	Πετρο-γενή		Πετρο-γενή	Πυρο-γενή	Πετρο-γενή	Πετρο-γενή	Πυρο-γενή	Πετρο-γενή	Πετρο-γενή
Ανάκτηση (An-d10)	91%	116%	84%	91%	69%	95%	81%	91%	91%

Πίνακας 3.7

Συγκέντρωση (ng/g) Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων σε θραύσματα πλαστικών σε 9 περιοχές της Κρήτης κατά την 2^η καμπάνια

	Αλιμυρίδα	Διονυσος	Φαλασαρν α	Κάβο Σίδερο	Μπάλος	Παχία Άμμος	Ρέθυμνο	Σταυρός	Τομπρούκ
Np	0.7	8	129	0.5	892.3	2	1591.8	202.6	28
Acy	72.7	140.3	312.6	72	289.6	191.6	337	266.5	238.8
Ace	135.4	223.7	404.2	127.7	374.6	289	436.6	347.4	318.2
F	202.2	272	329.4	182.8	94.3	299.6	300.4	265.4	274.7
Ph	67.3	153.4	77.1	75.8	64.5	68.7	64.3	96.8	108.1
An	34.7	38.7	40.2	28.6	37.3	49.4	34.5	23.7	37.4
Fl	34.1	<LOD	22.1	33.1	25.2	37.7	21.4	27.9	35.3
Py	17.1	<LOD	<LOD	7.4	3	5	3.3	4.9	6.1
B[a]An	61.2	60.7	<LOD	60.9	97	79.8	51.2	34.7	65.9
Chry	<LOD	91.7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	23.5	<LOD
B[b]Fl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B[k]Fl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B[a]Py	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
I[1,2,3- cd]Py	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
dB[a,h]An	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B[ghi]Pe	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Σ(PAHs)	625	989	1351	589	1878	1023	2841	1293	1113
Μέσος όρος	1300								
Κλάσμα (Ph/An)	1.9	4.0	1.9	2.7	1.7	1.4	1.9	4.1	2.9
Πυρογενή: >10	Πετρο- γενή	Πετρο- γενή	Πετρο- γενή	Πετρο- γενή	Πετρο- γενή	Πετρο- γενή	Πετρο- γενή	Πετρο- γενή	Πετρο- γενή
Κλάσμα (Fl/Py)	2.0		∞	4.5	8.4	7.5	6.5	5.7	5.8
Πυρογενή: <1	Πετρο- γενή		Πετρο- γενή	Πετρο- γενή	Πετρο- γενή	Πετρο- γενή	Πετρο- γενή	Πετρο- γενή	Πετρο- γενή
Ανάκτηση (An-d10)	103%	93%	113%	76%	101%	118%	91%	86%	101%

Όπως αναφέραμε στο Κεφάλαιο 1, οι λόγοι συγκεντρώσεων συγκεκριμένων PAHs μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της προέλευσής των συγκεκριμένων PAHs που μετρήθηκαν σε pellets ή μικροπλαστικά. Συγκεκριμένα, εάν ο λόγος Phenanthrene προς Anthracene (Ph/An) είναι μεγαλύτερος του 10 τότε η προέλευση των PAHs είναι πετρογενής (δηλαδή προέρχονται από ορυκτά πετρελαιοειδή), ενώ εάν είναι μικρότερος του 10 η προέλευση είναι πυρογενής (δηλαδή προέρχονται από προϊόντα καύσης).

Εναλλακτικά, ο λόγος Fluoranthene προς Pyrene (Fl/Py) είναι μικρότερος του 1 τότε η προέλευση των PAHs είναι πετρογενής ενώ, εάν είναι μεγαλύτερη του 1 πυρογενής.

Στην συγκεκριμένη εργασία οι λόγοι και τον δύο αυτών δεικτών δίδονται στους Πίνακες 3.3 έως 3.7.

Στην εργασία αυτή όταν και οι δύο ενώσεις ενός δείκτη δεν είχαν ανιχνευτεί (π.χ., Ph και An) ο δείκτης δεν μπορεί να υπολογιστεί. Εάν όμως μια από τις δύο τιμές μόνο λείπει, τότε ο λόγος μπορεί να οριστεί είτε «0» είτε άπειρο «∞» και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το κριτήριο προέλευσης.

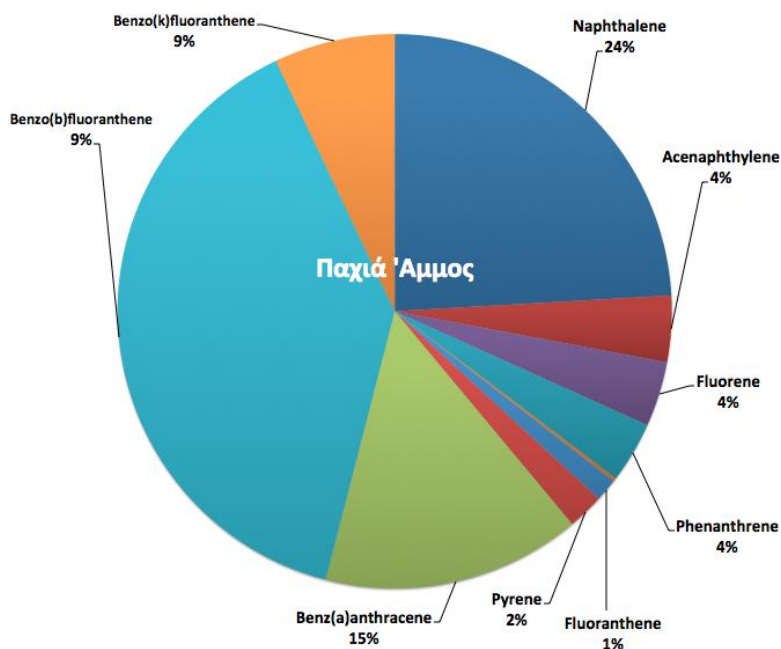
Συνεπώς, για την πρώτη δειγματοληψία καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι σύμφωνα με τον πρώτο δείκτη Ph/An, η προέλευση των PAHs είναι πυρογενής τόσο για τα pellets όσο για τα μικροπλαστικά. Ο δεύτερος δείκτης, Fl/Py, συμφωνεί με τον πρώτο στις περισσότερες περιοχές εκτός από Αλμυρίδα, Τομπρούκ, Ηρακλείου και Διόνυσος, όπου ο δεύτερος δείκτης υποδεικνύει πετρογενή προέλευση για τα pellets μόνο. Ενώ για τα μικροπλαστικά διαφωνία των δεικτών παρουσιάζεται στο Κάβο Σίδερο και Πλατανές Ρεθύμνου.

Για την δεύτερη δειγματοληψία καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι σύμφωνα με τον πρώτο δείκτη Ph/An, η προέλευση των PAHs είναι πετρογενής τόσο για τα pellets όσο για τα μικροπλαστικά. Ο δεύτερος δείκτης, Fl/Py, συμφωνεί με τον πρώτο σε όλες τις

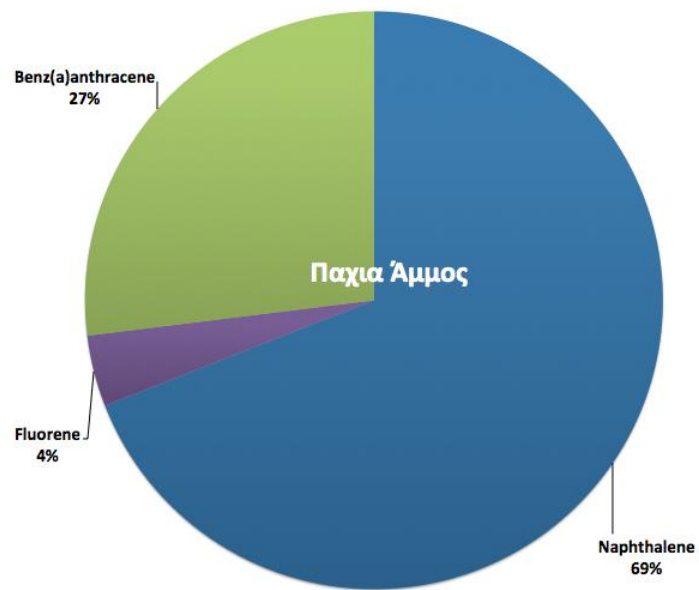
περιοχές εκτός από δύο, Κάβο Σίδερο και Πλατανές Ρεθύμνου, όπου ο δεύτερος δείκτης υποδεικνύει πυρογενή προέλευση για τα pellets μόνο.

Από τα προηγούμενα διαπιστώνουμε την σημαντική διακύμανση των τιμών και των δεικτών προέλευσης μεταξύ της πρώτης και δεύτερης καμπάνιας. Ας σημειωθεί ότι η πρώτη καμπάνια έγινε τον μήνα Νοέμβριο του 2013 ενώ η δεύτερη τον Απρίλιο-Μάιο του 2014, δηλαδή οι διαφορές πιθανόν να οφείλονται σε εποχιακή διακύμανση των περιβαλλοντικών συνθηκών.

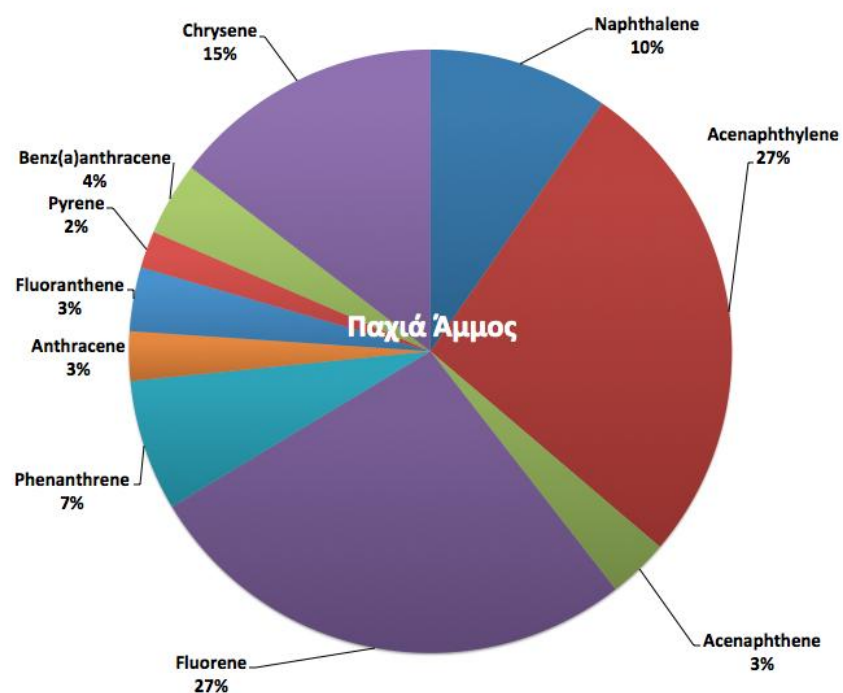
Τέλος, παρατίθενται μια σειρά από Διαγράμματα 3.2 - 3.12 όπου γίνεται κατανοητή η κατανομή των PAHs επί τοις εκατό ανά περιοχή και είδος δείγματος (pellets ή μικροπλαστικά).



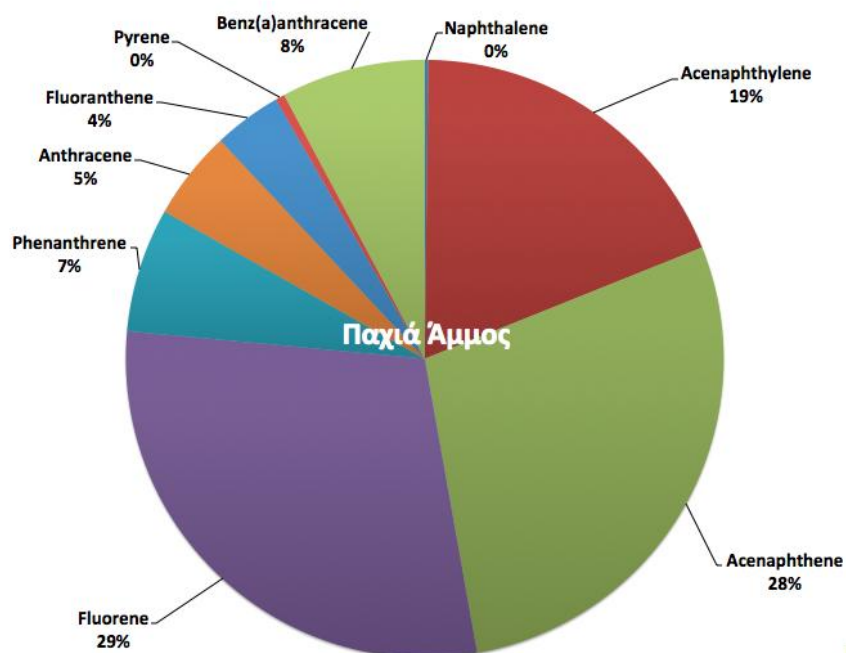
Διάγραμμα 3.2: Κατανομή των PAHs σε pellets από την Παχιά Άμμο κατά την 1^η καμπάνια



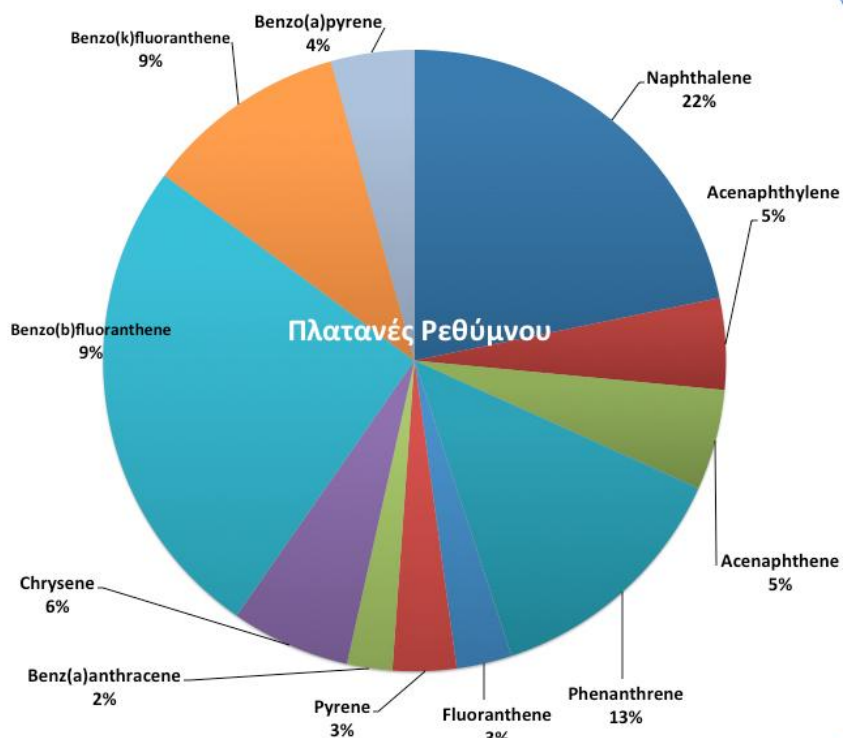
Διάγραμμα 3.3: Κατανομή των PAHs σε μικροπλαστικά από την Παχιά Άμμο κατά την 1^η καμπάνια



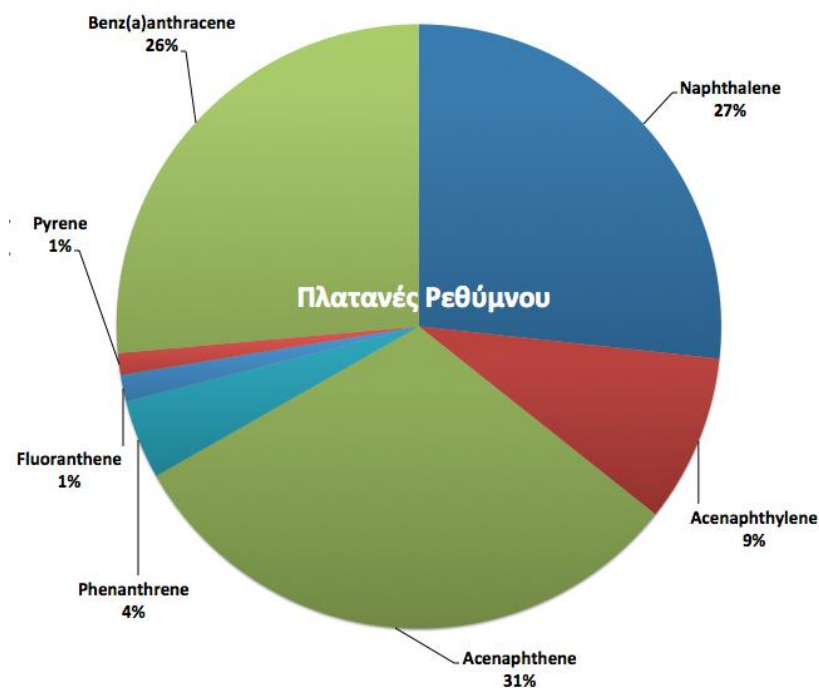
Διάγραμμα 3.4: Κατανομή των PAHs σε pellets από την Παχιά Άμμο κατά την 2^η καμπάνια



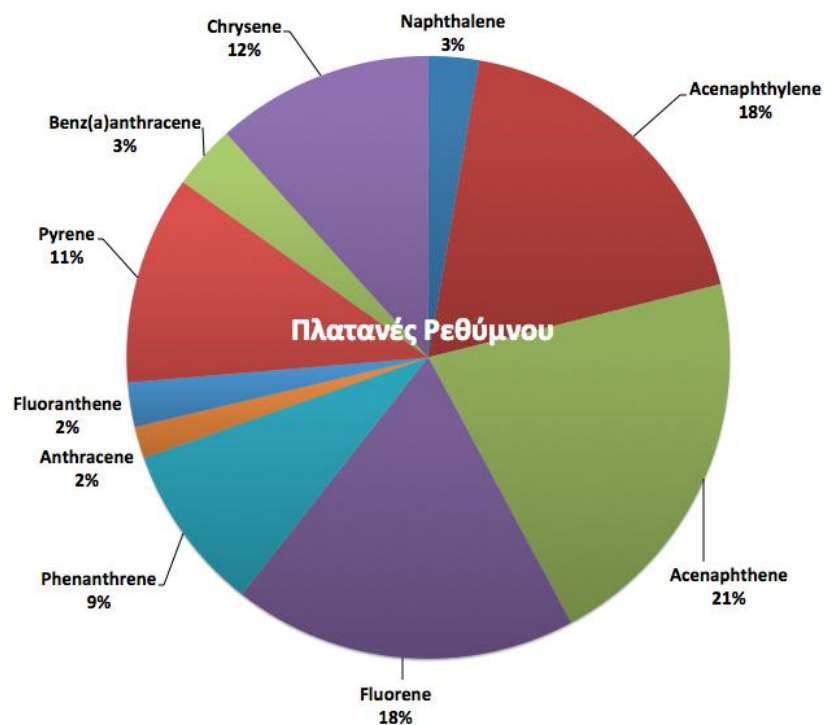
Διάγραμμα 3.5: Κατανομή των PAHs σε μικροπλαστικά από την Παχιά Άμμο κατά την 2^η καμπάνια



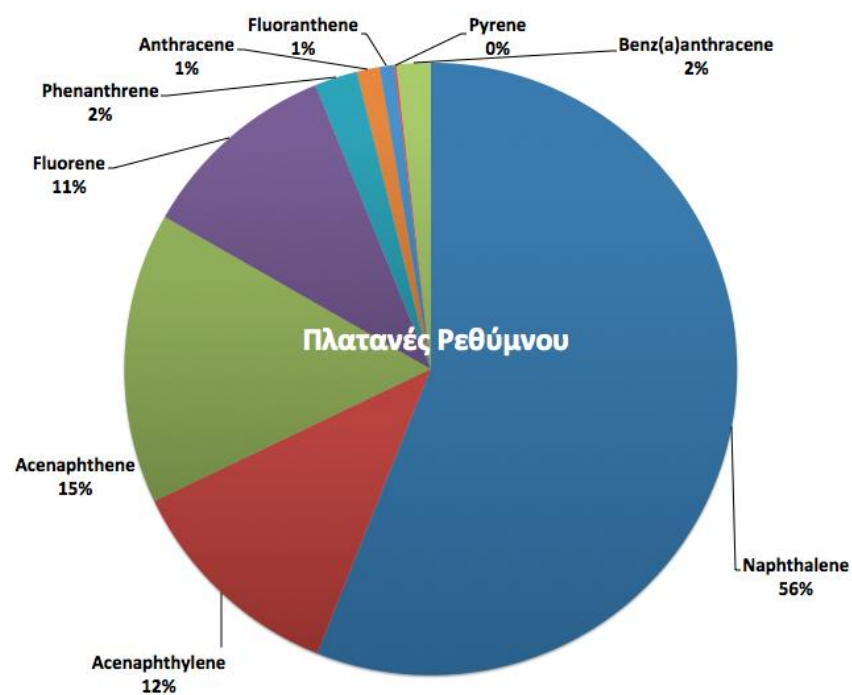
Διάγραμμα 3.6: Κατανομή των PAHs σε pellets από τον Πλατανές Ρεθύμνου κατά την 1^η καμπάνια



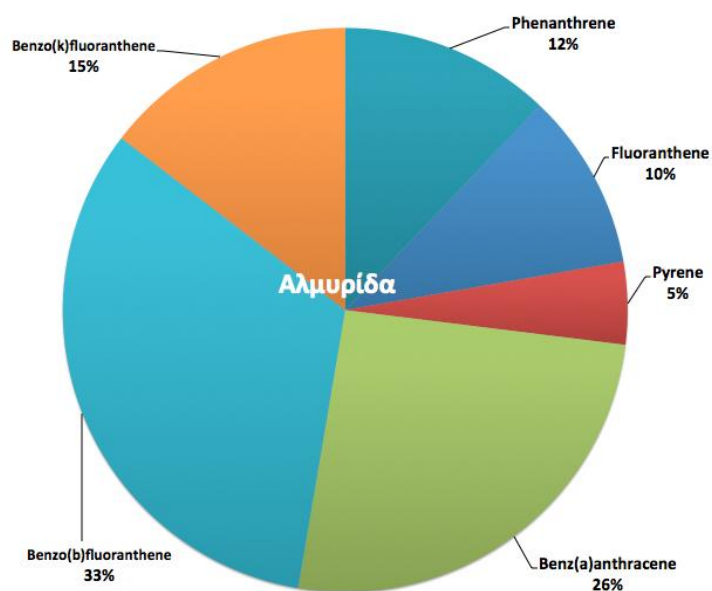
Διάγραμμα 3.7: Κατανομή των PAHs σε μικροπλαστικά από τον Πλατανές Ρεθύμνου κατά την 1^η καμπάνια



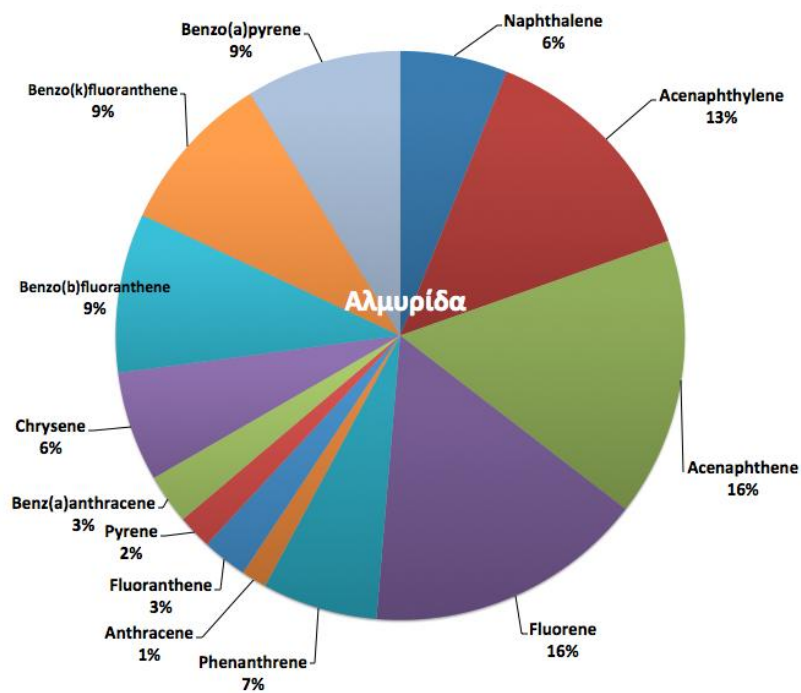
Διάγραμμα 3.8: Κατανομή των PAHs σε pellets από τον Πλατανές Ρεθύμνου κατά την 2^η καμπάνια



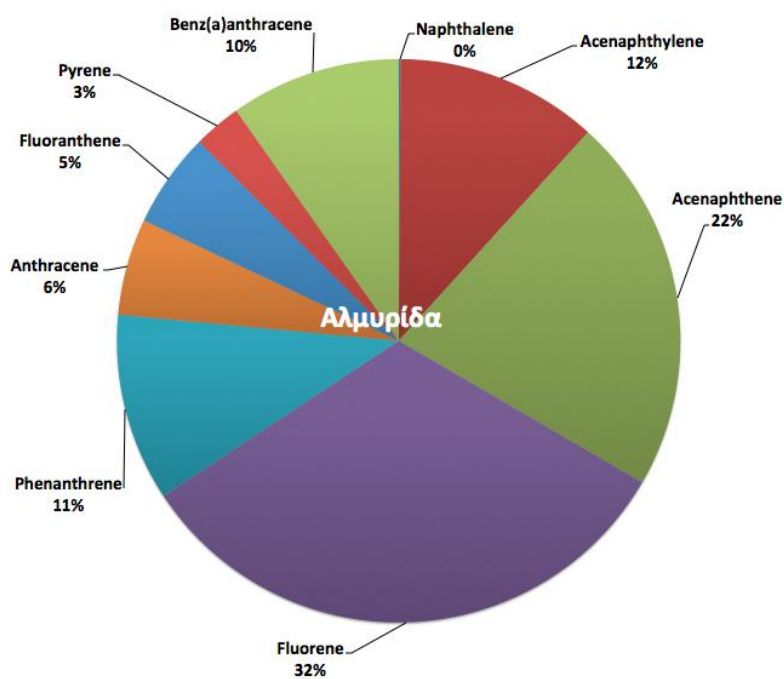
Διάγραμμα 3.9: Κατανομή των PAHs σε μικροπλαστικά από τον Πλατανές Ρεθύμνου κατά την 2^η καμπάνια



Διάγραμμα 3.10: Κατανομή των PAHs σε pellets από την Αλμυρίδα κατά την 1^η καμπάνια



Διάγραμμα 3.11: Κατανομή των PAHs σε pellets από την Αλμυρίδα κατά την 2^η καμπάνια



Διάγραμμα 3.12: Κατανομή των PAHs σε μικροπλαστικά από την Αλμυρίδα κατά την 2^η καμπάνια

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Γίνονται διεθνείς προσπάθειες για την αντιμετώπιση των πλαστικών και μικροπλαστικών στο θαλάσσιο περιβάλλον όπου ιδιαίτερη σημασία έχουν οι ροφημένοι ρύποι (ROPs) στην υδρόφοβη επιφάνειά τους και οι οποίοι μπορούν να καταλήξουν στην τροφική αλυσίδα.

Από τις αναλύσεις των pellets και θρυμματισμένων πλαστικών από εννέα παραλίες της Κρήτης διαπιστώνουμε τα εξής:

1. Υπάρχει σημαντική διακύμανση των τιμών των συγκεντρώσεων των PAHs μεταξύ των 9 περιοχών
2. Υπάρχει σημαντική διακύμανση των τιμών των συγκεντρώσεων των PAHs της ίδιας περιοχής μεταξύ των δειγματοληψιών (εποχιακή διακύμανση)
3. Η προέλευση των PAHs βρέθηκε να είναι πετρογενής και πυρογενής

Προφανώς το ζήτημα της ρόφησης ρύπων σε μικροπλαστικά είναι μεγάλης βαρύτητας και θα πρέπει να γίνει περαιτέρω έρευνα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Andrady, A. L. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 2011, 62, 1596–1605.

Bakir Adil, Rowland Steven J., Thompson Richard C., Enhanced desorption of persistent organic pollutants from under simulated physiological conditions, *Environmental Pollution*, 2014, 185, 16-23.

Bakir Adil, Rowland Steven J., Thompson Richard C., Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment, *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 64, 2782-2789.

Barnes, D. K. A.; Galgani, F.; Thompson, R. C.; Barlaz, M., Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc., B* 2009, 364, 1985–1998.

Bojes, H.K., Pope, P.G., 2007. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, (2007) 47(3):288-95.

Cole, M.; Lindeque, P.; Halsband, C.; Galloway, S. C. Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. *Mar. Pollut. Bull.* 2010, 62, 2588–2597.

Derraik, J. G. B. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Mar. Pollut. Bull.* 2002, 44, 842–852.

EPA-METHOD 8000B, Determinative Chromatographic Separations, Revision 2, December 1996

EPA-METHOD 8270D, Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), Revision 4, February 2007

Frias, J.P.G.L., Sobral, P., Ferreira, A.M., Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast, *Marine Pollution Bulletin*, 2010, 60, 1988-1992.

Galgani, F.; Fleet, D.; Van Franeker, J.; Katsanevakis, S.; Maes, T.; Oosterbaan, L.; Poitou, I.; Hanke, G.; Thompson, R.; Amato, E.; Janssen, C. Marine Strategy Framework Directive. Task group 10 report Marine Litter; European Commission Joint Research Center: 2010.

Guidance For Evaluating Performance based Chemical Data, Department Of The Army
U.S. Army Corps Of Engineers, Washington, DC 20314-1000, 2005.

Hidalgo-Ruz, V., L. Gutow, R.C. Thompson and M. Thiel, Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification, *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 3060–3075.

Juliana A. Ivar do Sul, Monica F. Costa, The present and future of microplastic pollution in the marine environment, *Envir. Pollution*, 2014, 185, 352-364.

Karapanagioti, H.K., Endo, S., Ogata, Y., H. Takada, Diffuse pollution by persistent organic pollutants as measured in plastic pellets sampled from various beaches in Greece, *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64, 2782-2789.

Karapanagioti, H.K., Klontza, I., Investigating the properties of plastic resin pellets found in the coastal areas of Lesbos island, *Global Nest Journal*, 2007, 9, 71–76.

Manoli E., Samara C., Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis, trends in analytical chemistry, 1999, vol. 18, no. 6.

Mato, Y., Isobe, T., Takada, H., Kahnehiro, H., Ohtake, C., Kaminuma, T., Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35, 318-324.

Ogata, Y., Takada, H., Mizukawa, K., Hirai, H., Iwasa, S., Endo, S., Mato, Y., Saha, M., Okuda, K., Nakashima, A., Murakami, M., Zurcher, N., Booyatumanondo, R., Zakaria, M.P., Dung, L.Q., Gordon, M., Miguez, C., Suzuki, S., Moore, C., Karapanagioti, H.K., Weets, S., McClurg, T., Smith, W., Velkenburg, M.V., Lang, J.S., Lang, R.C., Laursen, D., Danner, B., Stewardson, N., Thompson, R.C., 2009. International pellet watch: global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Marine Pollution Bulletin* 58, 1437–1446.

Rios, L.M., C. Moore b, P.R. Jones, Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment *Marine Pollution Bulletin* 54 (2007) 1230–1237
Zeng, E.Y., Vista, C.L., Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California. 1. Source identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Toxicology and Chemistry*. (1997) 16 (2), 179–188.

Roy, P. K.; Hakkarainen, M.; Varma, I. K.; Albertsson, A. C. Degradable polyethylene: fantasy or reality. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 4217–4227.

Takade, H., Mato, Y., Endo, S., Yamashita R., Zakaria, M. P., Pellet Wtch : Global Monitoring of Organic Pollutants (POPs) using Beached Plastic Resin Pellets., Mar. Pollut. Bull., 2006, 52, 1547–1548.

Teuten, E.L., Rowland, S.J., Galloway, T.S., Thompson, R.C., Potential for Plastic to Transport Hydrophobic Contaminants, Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 7759–7764.

Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., McGonigle, D., Russell, A.E., 2004. Lost at Sea: where is all the plastic? Science 304, 838.

Van, Almira, Rochman, Chelsea M., Flores, Elisa M., Hill, Kish L., Vargas, Erica, Vargas, Serena A., Hoh, Euhna, Persistent organic pollutants in plastic marine debris found on beaches in San Diego, California, Chemosphere, 2012, 86, 258-263.

Wang, Z. D., Fingas, M., Shu, Y. Y., Sigouin, L., Landriault, M., and Lambert, P., "Quantitative Characterization of PAHs in Burn Residue and Soot Samples and Differentiation of Pyrogenic PAHs from Petrogenic PAHs - the 1994 Mobile Burn Study", Environmental Science & Technology, (1999) 33, 3100-3109.