



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Βιοδιάσπαση φιλμ πολυστυρενίου (PS) και πολυαιθυλενίου (PE) μετά από έκθεση σε ακτινοβολία UV

TONIA ΠΡΩΤΟΠΑΠΑΔΑΚΗ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Νικόλαος Καλογεράκης, Καθηγητής (επιβλέπων)

Δανάη Βενιέρη, Καθηγήτρια

Αλέξανδρος Γκότσης, Καθηγητής

XANIA 2019

Συντομογραφίες

ATP: (Adenosine Triphosphate) Τριφωσφορική αδενοσίνη
CI: (Carbonyl Index) Δείκτης καρβονυλίου
DSC: (Differential Scanning Calorimetry) Θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης
EPS: (Extracellular polymeric substances) Εξωκυτταρικές πολυμερικές ουσίες
GC: (Gas Chromatography) Αέρια χρωματογραφία
GPC: (Gel Permeation Chromatography) Χρωματογραφία διαπερατότητας πηκτής
HDPE: (High Density Polyethylene) Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας
HPLC: (High Performance Liquid Chromatography) Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης
LDPE: (Low Density Polyethylene) Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας
LLDPE: (Linear Low Density Polyethylene) Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας
PAPS: (Poly(Aspartic acid)) Πολυ(ασπαρτικό οξύ)
MS: (Mass Spectrometry) Φασματομετρία μάζας
PBA: (Poly(Butylene Adipate)) Πολυ(αδιπικός βουτυλενεστέρας)
PBS: (Poly(Butylene Succinate)) Πολυ(ηλεκτρικός βουτυλενεστέρας)
PBT: (Poly(Butylene Terephthalate)) Πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας)
PCL: (Polycaprolactone) Πολυκαπρολακτόνη
PCR: (Polymerase Chain Reaction) Αλυσιδωτή αντίδραση πολυμεράσης
PE: (Polyethylene) Πολυαιθυλένιο
PET: (Polyethylene Terephthalate) Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας)
PHAs: (Polyhydroxyalkanoates) Πολυ(υδροξυαλκανοϊκά
PHB: (PolyHydroxybutyrate)) Πολυ(υδροξυβουτυρικό εστέρα)
PLA: (Poly(Lactic Acid)) Πολύ(γαλακτικό οξύ)
POPs: (Persistent Organic Pollutants) Έμμονοι οργανικοί ρύποι
PP: (Polypropylene) Πολυπροπυλένιο
PS: (Polystyrene) Πολυστυρένιο
PTEs: (Polythioesters) Πολυθειοεστέρες
PVA: (Polyvinyl Alcohol) Πολυ(βινυλική αλκοόλη)
PVC: (Polyvinyl Chloride) Πολυβινυλοχλωρίδιο
SEC: (Size Exclusion Chromatography) Χρωματογραφία μοριακού αποκλεισμού
SEM: (Scanning Electron Microscopy) Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης
TGA: (Thermogravimetric Analysis) Θερμοσταθμική ανάλυση
Φασματοσκοπία FTIR: (Fourier Transform Infrared) Υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier
Φασματοσκοπία NMR: (Nuclear Magnetic Resonance) Πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους ανθρώπους που συνέβαλλαν και με βοήθησαν για την διεκπεραίωση τόσο των πειραμάτων όσο και της συγγραφής.

Αρχικά, οφείλω να ευχαριστήσω το επιβλέποντα καθηγητή κ. Νικόλαο Καλογεράκη για την ευκαιρία που μου πρόσφερε αναθέτοντας μου ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα διπλωματικής εργασίας, καθώς επίσης για την καθοδήγηση και συνεργασία του.

Θα ήθελα επίσης να εκφράσω τις ευχαριστίες στα υπόλοιπα δύο μέλη της εξεταστικής επιτροπής καθηγήτρια Δανάη Βενιέρη και καθηγητή Αλέξανδρο Γκότση, που διέθεσαν χρόνο και ενέργεια στην ανάγνωση και αξιολόγηση της εργασίας μου και για τη συνεισφορά τους με χρήσιμες υποδείξεις.

Η εργασία αυτή δε θα είχε ολοκληρωθεί χωρίς την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση της Δρ. Ευδοκίας Συρανίδου, απαραίτητη για την διεξαγωγή των πειραμάτων καθώς και για την κατανόηση τους, καθώς επίσης για τις υποδείξεις της στη συγγραφή της εργασίας.

Τις θερμές ευχαριστίες μου θα ήθελα επίσης να εκφράσω στην υποψήφια διδάκτωρ Κατερίνα Καρκανοραχάκη για την υπομονή της, την ενεργό βοήθεια και την απεριόριστη προθυμία της να απαντήσει στις ερωτήσεις μου και να μου προσφέρει χρήσιμες συμβουλές.

Ευχαριστώ, ακόμα, τη Παναγιώτα Τσιώτα για την άριστη συνεργασία που είχαμε στη πραγματοποίηση των πειραμάτων κατά την εκπόνηση της προπτυχιακής διπλωματικής της.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα όλα τα μέλη του εργαστηρίου Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, ιδιαίτερα την κ. Αριάδνη Παντίδου, την Πετρούλα Σερίδου και την Γεωργία Χαραλάμπους, για τη σημαντική παροχή εξοπλισμού, γνώσεων και πληροφοριών, καθώς και για την καλή διάθεση που έδειξαν κατά τη συνεργασία μας.

Τέλος, ευχαριστώ ειλικρινά την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την ηθική και υλική τους υποστήριξη όλο αυτό το διάστημα και τους ευγνωμονώ που με ενθάρρυναν και συνέβαλαν με την αγάπη τους και την κατανόηση τους στην αντιμετώπιση των δυσκολιών.

Περίληψη

Τα πλαστικά έχουν εξελιχθεί σε απαραίτητο συστατικό στοιχείο της σύγχρονης ανθρώπινης ζωής. Ωστόσο, η χρήση τους αυξάνει τα περιβαλλοντικά ζητήματα σχετικά με τη συσσώρευση πλαστικών υλικών λόγω της ανθεκτικότητας και της μακροζωίας τους. Η πλαστική ρύπανση έχει καθιερωθεί παγκοσμίως ακόμη και σε απομακρυσμένα περιβαλλοντικά διαμερίσματα, συμπεριλαμβανομένου του εδάφους και της οργανικής ύλης, των ωκεανών και του αρκτικού πάγου. Τα πλαστικά απόβλητα στη συνέχεια υπόκεινται σε γήρανση με αποτέλεσμα τον θρυμματισμό και τελικά τον σχηματισμό μικροπλαστικών. Οι τοξικές επιδράσεις που έχουν τα πλαστικά στην άγρια φύση προκαλούν μεγάλη ανησυχία. Συνεπώς, οι ερευνητές κινητοποιούνται να αξιολογήσουν τρόπους βιοαποδόμησης των συνθετικών πολυμερών. Η βιοαποικοδόμηση καθορίζεται από διάφορους παράγοντες που περιλαμβάνουν τα χαρακτηριστικά πολυμερούς, τη μικροβιακή σύνθεση και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Το πολυαιθυλένιο και το πολυστυρένιο περιλαμβάνονται στα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα θερμοπλαστικά υλικά, ειδικά στη βιομηχανία συσκευασίας. Θεωρούνται μη βιοαποικοδομήσιμα, ωστόσο πρόσφατες μελέτες πεδίου έχουν αποδείξει ότι η βιοαποικοδόμηση με επιλεγμένα μικροβιακά στελέχη μπορεί να αποτελέσει πιθανή επιλογή. Στην παρούσα εργασία φιλμ πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE), πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE) και πολυστυρενίου (PS) ίσων διαστάσεων υποβλήθηκαν σε αβιοτική γήρανση 4 μηνών με έκθεση σε λάμπες UV. Στη συνέχεια επώαστηκαν με βακτηριακές κοινότητες σε αποστειρωμένο θαλάσσιο νερό για 4 μήνες. Συνεχείς μετρήσεις για κάθε μήνα πραγματοποιήθηκαν οι οποίες περιελάμβαναν ανάλυση του σχηματισμού κυττάρων, περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και υδρογονάνθρακες του υδατικού μέσου και του βιοφίλμ που σχηματίστηκε πάνω στις επιφάνειες των πλαστικών.

Abstract

Plastics have evolved into a necessary component of contemporary human life. However their use increases environmental issues concerning plastic debris accumulation due to their durability and longevity. Plastic pollution is established world widely even in remote environmental compartments including soil, compost, oceans and arctic ice. Plastic wastes are subsequently aged resulting in fragmentation and eventually formation of microplastics. The toxic effects that plastics have on wildlife are of great concern. Therefore, researchers are motivated to evaluate ways of biodegradation of synthetic polymers. Biodegradation is determined by different factors that include polymer characteristics, microbial composition, and environmental conditions. Polyethylene and polystyrene are included in the most widely utilized thermoplastics, especially in packaging industry. They are considered non-biodegradable, however recent field studies have proven that biodegradation with selected microbial strains may become a possible option. In the present thesis, low density polyethylene (LDPE), high density polyethylene (HDPE) and polystyrene (PS) films of equal dimensions were subjected to 4 months abiotic aging by exposure to UV lamps. They were subsequently incubated with bacterial communities in sterile seawater for 4 months. Continuous measurements were performed each month which included analysis of cell formation, protein and hydrocarbon content of the aqueous medium and the biofilm formed on the surfaces of the plastics.

Πίνακας περιεχομένων

Εισαγωγή	1
1. Ιδιότητες και εφαρμογές των πλαστικών σήμερα.....	5
2. Εισαγωγή και πορεία των πλαστικών στο περιβάλλον	13
3. Περιβαλλοντικοί κίνδυνοι	18
4. Τρόποι αντιμετώπισης	20
5. Διάσπαση.....	23
6. Βιοδιάσπαση	27
7. Βιοδιασπώμενα πολυμερή	35
8. Μέθοδοι μέτρησης βιοδιάσπασης.....	38
9. Υλικά και μέθοδοι	43
10. Αποτελέσματα και συζήτηση	48
10.1. Προσδιορισμός μείωσης βάρους.....	48
10.2. Μικροβιακή ανάπτυξη.....	51
10.3. Προσδιορισμός εξωκυτταρικών πολυμερικών ενώσεων	55
11. Συμπεράσματα.....	56
12. Βιβλιογραφία	58

Εισαγωγή

Κατά το τελευταίο μισό αιώνα, υπήρξαν πολλές δραστικές αλλαγές στην επιφάνεια του πλανήτη, αλλά μία από τις πιο άμεσα παρατηρήσιμες είναι η καθολική παρουσία και η αφθονία των πλαστικών απορριμμάτων. Παρά την ευρεία αναγνώριση του προβλήματος, εξακολουθεί να αναπτύσσεται και ακόμα και αν σταματήσει αμέσως οι επιπτώσεις θα παραμείνουν για αιώνες. (Barnes, Galgani, Thompson & Barlaz, 2009) Λόγω της δομικής ευελιξίας τους, χρησιμοποιούνται ευρέως σε συσκευασίες προϊόντων, μονώσεις, δομικά στοιχεία, προστατευτικά επιθέματα, ιατρικά εμφυτεύματα, χορήγηση φαρμάκων, κάψουλες βραδείας απελευθέρωσης, ηλεκτρονικές μονώσεις, τηλεπικοινωνίες, αεροπορία και διαστημική βιομηχανία, αθλητικό και ψυχαγωγικό εξοπλισμό, οικοδομικά έργα κ.λπ. (Gu, 2003) Η ισχυρή αύξηση της χρήσης πλαστικών υλικών δεν συνοδεύεται από αντίστοιχη ανάπτυξη διαδικασιών για την ασφαλή διάθεση ή την αποικοδόμηση αυτών των υλικών. (Gilan, Hadar & Sivan, 2004) Με κάποιες αποκλίσεις, οι υπολογισμοί παγκοσμίως συμπίπτουν αρκετά στην εκτίμηση ότι τα πλαστικά αποτελούν περίπου το 10 τοις εκατό της μάζας των αστικών αποβλήτων. Αντιθέτως, τα πλαστικά αποτελούν το πολύ μεγαλύτερο 50-80% των απορριμμάτων που υπάρχουν στις παραλίες, που πλέουν στην επιφάνεια του ωκεανού και στον βυθό της θάλασσας. Η μόλυνση θάλασσας με πλαστικά επισημάνθηκε από τα δεκάδες χιλιάδες παπούτσια μπάσκετ, γάντια χόκεϊ και παιχνίδια του μπάνιου που απελευθερώθηκαν από κοντέινερ τα οποία απομακρύνθηκαν από τα πλοία που τα μετέφεραν. (Barnes et al., 2009)

Η κύρια δυσκολία διαχείρισης στερεών αποβλήτων εντοπίζεται στη μεταβλητότητα των υλικών και των πηγών. (Jayasekara, Harding, Bowater & Lonergan, 2005) Δεδομένα της σύστασης των αποβλήτων είναι χρήσιμα για τον προσδιορισμό της σχετικής ποσότητας και των τύπων πλαστικού. Τα απόβλητα ταξινομούνται συνήθως με βάση το σημείο παραγωγής τους. Οι κατηγορίες περιλαμβάνουν αστικά, εμπορικά, βιομηχανικά, γεωργικά, κατασκευών και κατεδαφίσεων. Ωστόσο, υπάρχει ασάφεια στις κατηγορίες αυτές και είναι δύσκολο να συγκριθεί η σύνθεση των αποβλήτων μεταξύ των χωρών. (Barnes et al., 2009)

Το πολυαιθυλένιο (Polyethylene, PE) χρησιμοποιείται ευρέως για την άφθονη προμήθεια του, καλή χημική αντοχή, καλή ικανότητα επεξεργασίας με χαμηλή απαίτηση ενέργειας και χαμηλό κόστος. Ωστόσο, το PE έχει πολύ κακή πρόσφυση σε άλλα υλικά λόγω της χαμηλής επιφανειακής ενέργειας του PE, η οποία περιορίζει τις εφαρμογές του σε ορισμένους τομείς όπως τη συγκόλληση, τη ζωγραφική και την εκτύπωση. (Zhao, Guo, Ma, Liang & Wang, 2004) Η αποικοδόμησή των PEs σε φυσικά περιβάλλοντα δημιουργεί σοβαρές περιβαλλοντικές ανησυχίες εξαιτίας των αργών ρυθμών αποδόμησης τους σε φυσικές συνθήκες και του κινδύνου που παρουσιάζουν στους υδρόβιους οργανισμούς. (Gu, 2003) Είναι ευρέως αποδεκτό ότι η αντίσταση του PE στη βιοαποικοδόμηση απορρέει από το υψηλό μοριακό βάρος του, την τρισδιάστατη δομή του, την υδρόφοβη φύση του και την απουσία λειτουργικών ομάδων, τα οποία παρεμποδίζουν τη διαθεσιμότητά του σε μικροοργανισμούς. (Hasan, Shah, Hameed & Ahmed, 2007; Roy, Titus, Surekha, Tulsi, Deshmukh & Rajagopal, 2008) Η κρυσταλλικότητα, η επεξεργασία της επιφάνειας, οι προσμείξεις, το μοριακό βάρος και οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι όλοι οι παράγοντες που επηρεάζουν την πορεία και την ταχύτητα της αποικοδόμησης PE. Η αβιοτική διάσπαση του PE εκδηλώνεται με την εμφάνιση λειτουργικών ομάδων καρβονυλίου. (Gu, 2003)

Το πολυστυρένιο (Polystyrene, PS) θεωρείται ότι είναι το πιο ανθεκτικό θερμοπλαστικό πολυμερές. Μία μεγάλη ζήτηση για το PS έχει παρατηρηθεί σε διάφορους τομείς (π.χ. κατασκευή κτιρίων, εργαστηριακά σκεύη, ηλεκτρονικά είδη, λάμπες σημάσεως και συσκευασία) λόγω των επιθυμητών ιδιοτήτων του (π.χ. διαυγές και σκληρό πολυμερές) και της χαμηλής τιμής του. (Yousif, Haddad, El-Hiti & Yusop, 2017) Τα κύρια φυσικά περιβάλλοντα που μολύνθηκαν από πλαστικά απόβλητα, συμπεριλαμβανομένων των αποβλήτων από πολυστυρένιο, είναι πελαγικές ζώνες και ιζηματογενείς βιότοποι, όπου οι περισσότεροι πλαστικοί ρύποι συσσωρεύονται σε μικροσκοπικά -

αλλά όχι αποικοδομημένα θραύσματα. Υπήρξε κάποια επιτυχία στη βελτίωση της βιοδιασπασιμότητας του πολυστυρενίου με προεπεξεργασία του πολυμερούς εισάγοντας ένα αποικοδομήσιμο μόριο, όπως άμυλο, λιγνίνη, διάφορους μονο- ή δισακχαρίτες, στην αλυσίδα του υδρογονάνθρακα πολυστυρενίου. (Mor & Sivan, 2008)

Η κυρίαρχη ελευθέρωση πλαστικών στο περιβάλλον είναι αποτέλεσμα ακατάλληλης διαχείρισης αποβλήτων και απρεπής ανθρώπινης συμπεριφοράς, π.χ. ρίψη σκουπιδιών (άτακτα και μακριά από τα σημεία συλλογής). Η κατανομή των πλαστικών αντικειμένων είναι πολύ ανομοιογενής στη θάλασσα για διάφορους λόγους, συμπεριλαμβανομένων των τοπικών ανέμων και των ρευμάτων, της γεωγραφίας των ακτών και των σημείων εισόδου στο σύστημα, όπως είναι οι αστικές περιοχές και τα εμπορικά δρομολόγια. (Barnes et al., 2009) Για παράδειγμα, η αρχική θετική άνωση και η υδροφοβικότητα του πολυαιθυλενίου μπορούν να μεταβληθούν με υπεριώδη ακτινοβολία, οξείδωση, υψηλές θερμοκρασίες και σχηματισμό βιοφίλμ. Κατά συνέπεια, μετά από περίπου τρεις εβδομάδες πλεύσης στην επιφάνεια του ωκεανού, αντικείμενα από PE, όπως οι σακούλες, αρχίζουν να βυθίζονται κάτω από τη διεπαφή θαλάσσιου νερού-αέρα. Η προσκόλληση περισσότερων σωματιδίων στις επιφάνειες PE και οι άνεμοι προκαλούν περαιτέρω βύθιση, μέχρι να καταλήξουν τελικά στον πυθμένα. Μόλις βρεθεί στο βυθό, το πλαστικό υλικό θάβεται με συνεχή κατακρήμνιση ή / και επεξεργασία από ζωντανούς οργανισμούς. (Nauendorf, Krause, Bigalke, Gorb, Haeckel, Wahl & Treude, 2016)

Η ανθεκτικότητα των πλαστικών στο περιβάλλον διευκρινίστηκε υπολογίζοντας ότι το πλαστικό που κατάπιε το θαλάσσιο πτηνό Άλμπατρος είχε προέλθει από ένα αεροπλάνο που είχε καταρριφθεί πριν από 60 χρόνια περίπου 9600 χιλιόμετρα μακριά. (Barnes et al., 2009) Η θαλάσσια πλαστική ρύπανση μπορεί να βλάψει τους θαλάσσιους οργανισμούς μέσω κατάποσης ή παγίδευσης και μπορεί να ευνοήσει τη διασπορά των αλλόχθονων ειδών. (Nauendorf et al., 2016) Κατά την κατάποση, τα πλαστικά απορρίμματα είναι πιθανό να παρουσιάσουν έναν φυσικό κίνδυνο με το να φράζουν τις αποφύσεις σίτισης ή το πεπτικό σύστημα. Τα μικροσκοπικά θραύσματα μπορούν επίσης να απορροφηθούν από το έντερο σε άλλους ιστούς του σώματος. (Barnes et al., 2009) Επιπλέον, υπάρχουν ενδείξεις ότι η κατάποση πλαστικών απορριμμάτων μπορεί να παρουσιάσει μία ακόμη απειλή, καθώς χημικές ουσίες, συμπεριλαμβανομένων των φθαλικών ενώσεων, των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (Polychlorinated Biphenyls, PCBs) και των οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων, που είτε προστίθενται κατά τη διάρκεια της παρασκευής είτε απορροφούνται από το θαλασσινό νερό, έχουν εντοπιστεί σε πλαστικά θραύσματα και μπορεί να παρουσιάζουν κάποιο τοξικολογικό κίνδυνο. (O'Brine & Thompson, 2010)

Θεωρείται ότι (με εξαίρεση τα υλικά που έχουν αποτεφρωθεί) όλα τα συμβατικά πλαστικά που έχουν ποτέ εισαχθεί στο περιβάλλον εξακολουθούν να παραμένουν μέχρι σήμερα μη αφομοιωμένα είτε ως ολόκληρα αντικείμενα είτε ως θραύσματα. (Barnes et al., 2009) Τα πολυμερή υλικά που εκτίθενται σε εξωτερικές συνθήκες (όπως καιρικές συνθήκες, γήρανση και ταφή) μπορούν να υποστούν μεταλλαγές (μηχανικές, φωτός, θερμικές και χημικές) περισσότερο ή λιγότερο σημαντικές. Αυτή η έκθεση μεταβάλλει την ικανότητα των πολυμερών υλικών να βιοαποικοδομηθούν. (Lucas, Bienaim, Belloy, Queneudec, Silvestre & Nava-Saucedo, 2008) Οι μεταβολές στις ιδιότητες του πολυμερούς λόγω χημικών, φυσικών ή βιολογικών αντιδράσεων που οδηγούν σε διασπάσεις δεσμών και σε επακόλουθους χημικούς μετασχηματισμούς κατατάσσονται στην αποικοδόμηση πολυμερούς. (Singh & Sharma, 2008)

Η βιοαποικοδόμηση θεωρείται ως ένας τύπος αποικοδόμησης, που περιλαμβάνει βιολογική δραστηριότητα. Η βιοδιασπασιμότητα των οργανικών πολυμερών οφείλεται στη επιδεκτικότητα του υλικού σε μικροβιακή χρήση του ανθρακικού σκελετού ως πηγή άνθρακα. Τα πολυμερή αποικοδομούνται σε μικροβιακά περιβάλλοντα είτε με αερόβια είτε με αναερόβια βιοδιάσπαση ή με συνδυασμό και των δύο. Η μικροβιακή αποικοδόμηση των πολυμερών οφείλεται κυρίως στη δραστηριότητα διαφόρων ενζύμων που παράγονται από μικροοργανισμούς. Συνεπώς, η αύξηση της υδροφιλικότητας των πολυμερών θα πρέπει να αυξήσει την επιδεκτικότητά τους σε ενζυματική

δραστηριότητα. (Jayasekara et al., 2005) Ο πρωταρχικός μηχανισμός βιοδιάσπασης πολυολεφινών, όπως το πολυαιθυλένιο, είναι η οξειδωση ή η υδρόλυση από ένζυμα για τη δημιουργία λειτουργικών ομάδων που βελτιώνουν την υδροφιλικότητα του. (Hasan et al., 2007) Γενικά, η βιοαποικοδομησιμότητα είναι συνάρτηση της δομής του πολυμερούς και όχι της προέλευσης των πρώτων υλών - είτε πετροχημικές είτε από ανανεώσιμες πηγές. (Witt, Eiring, Yamamoto, Kleeberg, Deckwer & Müller, 2001) Πολύ μικρές διαφορές στις χημικές δομές μπορεί να οδηγήσουν σε μεγάλες διαφορές όσον αφορά τη βιοδιασπασιμότητα. (Gu, 2003) Η βιοαποικοδόμηση των πολυμερών υλικών περιλαμβάνει διάφορα στάδια (φθορά, θρυμματισμός, ανοργανοποίηση) και η διαδικασία μπορεί να σταματήσει σε οποιοδήποτε στάδιο. (Lucas et al., 2008) Η επικύρωση της αφομοίωσης (συμπεριλαμβανομένης της πλήρους οξειδωσης σε ανόργανη ύλη) αποτελεί σημαντική προϋπόθεση για την εξασφάλιση της πραγματικής βιοδιασπασιμότητας των ειδών κατανάλωσης (ιδιαίτερα των φιλικών προς το περιβάλλον, καινούργιων υλικών). (Kumar Sen & Raut, 2015) Προς το παρόν, η πολυπλοκότητα της βιοαποικοδόμησης γίνεται καλύτερα κατανοητή και δεν μπορεί εύκολα να συνοψιστεί. (Lucas et al., 2008)

Οι μικροοργανισμοί είναι ιδανικοί για την καταστροφή μολυσματικών ουσιών επειδή διαθέτουν ένζυμα που τους επιτρέπουν να χρησιμοποιούν τους περιβαλλοντικούς ρύπους ως τροφή και επειδή είναι τόσο μικροί ώστε να έρθουν σε επαφή μαζί τους εύκολα. Μικροοργανισμοί όπως τα βακτήρια και οι μύκητες εμπλέκονται στην αποικοδόμηση των πλαστικών, διαφέρουν μεταξύ τους και έχουν τις δικές τους βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης. (Devi, Kannan, Natarajan, Nivas, Kannan, Chandru & Antony, 2015) Οι μύκητες επιβιώνουν σε περιβάλλοντα με χαμηλή διαθεσιμότητα θρεπτικών ουσιών, χαμηλό pH καθώς και χαμηλή υγρασία. (Kumar Sen & Raut, 2015)

Τα βακτήρια συχνά μεταφέρονται από τον ελεύθερο τρόπο διαβίωσης σε μια προσαρμοσμένη στην επιφάνεια πολυκυτταρική οργάνωση γνωστή ως βιοφίλμ. Τα βακτήρια στο βιοφίλμ διαφοροποιούνται πολύ από αυτά που βρίσκονται σε πλαγκτονική κατάσταση και συχνά παρουσιάζουν μία αναπτυξιακή αλληλουχία, σχηματίζοντας πολύπλοκες πολυκυτταρικές δομές (μικροαποικίες), οι οποίες περιβάλλονται από ένα δίκτυο καναλιών νερού. (Sivan, Szanto & Pavlov, 2006) Επειδή τα βακτήρια στο βιοφίλμ είναι πιο ανθεκτικά στα αντιβιοτικά και στα βιοκτόνα, οι δοκιμές που βασίζονται σε πλαγκτονικά κύτταρα δεν είναι πραγματικά αντιπροσωπευτικές των πραγματικών συνθηκών στις επιφάνειες των υλικών. (Gu, 2003) Οι μελλοντικές δοκιμές θα πρέπει να επικεντρώνονται περισσότερο στη δυναμική και την ποσοτικοποίηση του βιοφίλμ από την ποιοτική παρατήρηση του βιοφίλμ στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. (Gu, 2003; Κατσουγιαννόπουλος, 2010)

Ορισμένα ζητήματα ρύπανσης αντιμετωπίζονται με προσεχτική επίλυση των προβλημάτων όπως η μείωση των πηγών, η αποτέφρωση, η ανακύκλωση και η υγειονομική ταφή. Άλλα αντιμετωπίζονται με την ανάπτυξη νέων βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών είτε μεμονωμένα είτε σε μείγματα. (Jayasekara et al., 2005) Νέες πρωτοβουλίες για την ελαχιστοποίηση των απορριμμάτων και για τη μείωση, επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση πλαστικών θα πρέπει τελικά να μειώσουν τις εισροές πλαστικών στη θάλασσα, αν και η χρήση τους είναι ακόμα πολύ υψηλή. (Barnes et al., 2009) Η εκπαίδευση των καταναλωτών είναι απαραίτητη για να αντιστραφεί η τάση αύξησης της συσσώρευσης στερεών αποβλήτων. (Jayasekara et al., 2005)

Η προσοχή και η παγκόσμια κατανάλωση βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών έχουν αυξηθεί, παρόλο που ο ανταγωνισμός με τα κοινά πλαστικά, τα οποία είναι φθηνότερα και γνωστά στους πελάτες, επιβραδύνει την εμπορευματοποίησή τους. (Rizzarelli & Carroccio, 2014) Δύο σημαντικά προβλήματα που έχουν παρουσιαστεί είναι η μέτρηση του βαθμού της αποικοδόμησης και η δημιουργία τοξικών παραπροϊόντων. Στη γεωργική βιομηχανία, οι αποικοδομήσιμες μεμβράνες είναι χρήσιμες ως καλυπτήρια φύλλα και παρουσιάζουν δυνατότητες ως μέσα διανομής για θρεπτικά συστατικά, λιπάσματα, ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα. Επίσης, υπάρχουν πολλές ιατρικές εφαρμογές για τα διασπώμενα πολυμερή. (Jayasekara et al., 2005) Επιπλέον υπάρχουν πρόσθετες ύλες, οι οποίες

όταν συνδυάζονται με συμβατικά πολυμερή σε κατάλληλο βαθμό, προκαλούν την αποικοδόμηση με ελεγχόμενο ρυθμό όταν το πλαστικό εκτίθεται σε υπεριώδες φως (ηλιακό φως), αυξημένες θερμοκρασίες ή μηχανική καταπόνηση. Η χρήση τους επιτρέπει τον έλεγχο της διάρκειας ζωής των πλαστικών αντικειμένων, διατηρώντας παράλληλα τη σταθερότητα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, της αποθήκευσης και της βραχυπρόθεσμης χρήσης. Σε έρευνες έχει διαπιστωθεί ότι τα βελτιωμένα φωτοαποικοδομήσιμα πολυμερή αποσυντίθενται ταχύτερα από τα συμβατικά πολυμερή στο θαλάσσιο περιβάλλον. (O'Brine & Thompson, 2010)

Η βιοαποικοδόμηση των πολυμερών μπορεί να εκτιμηθεί μετρώντας τη φυσική φθορά, τις χημικές ιδιότητες του πολυμερούς και των νέων προϊόντων που σχηματίζονται και την παρατήρηση της μικροβιακής ανάπτυξης. (Jayasekara et al., 2005) Πειράματα προσομοίωσης της φύσης είναι δύσκολο να πραγματοποιηθούν στο εργαστήριο λόγω του μεγάλου αριθμού παραμέτρων που εμφανίζονται κατά τη διάρκεια του βιογεωχημικού κύκλου. Ωστόσο, οι δοκιμές βιοδιασπασιμότητας είναι αναγκαίες για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των βιομηχανικών υλικών και για την εξεύρεση λύσεων για την αποφυγή της ανησυχητικής συσσώρευσης πολυμερών. (Lucas et al., 2008) Σήμερα, υπάρχει μια ευρεία ποικιλία μεθόδων που διατίθενται για τη μέτρηση της βιοδιασπασιμότητάς τους. (Calmon, Dusserre-Bresson, Bellon-Maurel, Feuilloley & Silvestre, 2000)

1. Ιδιότητες και εφαρμογές των πλαστικών σήμερα

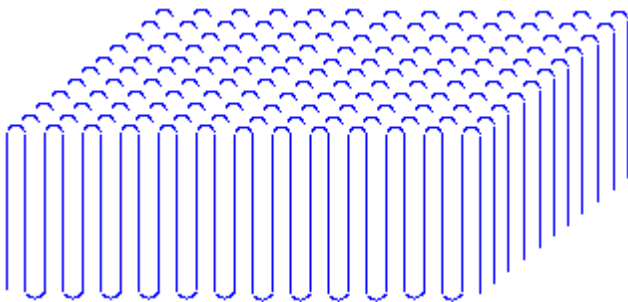
Τα πολυμερή είναι μακρομόρια γενικά με διαδοχικές επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες μονομερούς συνδυασμένες με διαφορετικούς τρόπους παρέχοντας χιλιάδες εντελώς διαφορετικά προϊόντα. (Andrady, 2017; Eubeler, Zok, Bernhard & Knepper, 2009) Τα πολυμερή υλικά είναι μοναδικά σε χημική σύνθεση, φυσικά χαρακτηριστικά, μηχανικές ιδιότητες και εφαρμογές. Η σύσταση της πολυμερικής αλυσίδας, οι υποκαταστάτες, η συμμετρία και η δυνατότητα περιστροφής των δεσμών άνθρακα (C-C, C-R και C-H) δημιουργώντας στερεοϊσομέρεια και στερεοχημεία, ο προσανατολισμός και η κρυσταλλικότητα παρέχουν μία ποικιλομορφία χημικών δομών. (Gu, 2003) Όταν τα μόρια τους αποτελούνται από δύο ή περισσότερα είδη δομικών μονάδων ονομάζονται συμπολυμερή.

Τα πλαστικά είναι πολυμερή που έχουν διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στη βελτίωση της ποιότητας της ζωής από τότε που εφευρέθηκαν. Χρησιμοποιούνται εκτενώς στις καθημερινές ανάγκες της σύγχρονης κοινωνίας, από την απλή συσκευασία μέχρι την κατασκευή, τις ηλεκτρονικές και τις ιατρικές συσκευές κλπ. Σήμερα, παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη συσκευών ελεγχόμενης χορήγησης για μια ποικιλία εφαρμογών που σχετίζονται με φάρμακα, βιολογικά ενεργά συστατικά στα τρόφιμα και γονίδια. (Rizzarelli & Carroccio, 2014) Πάνω από 1,5 εκατομμύρια άτομα στην Ευρώπη απασχολούνται άμεσα από τη βιομηχανία πλαστικών. (PlasticsEurope, 2018)

Τα συνθετικά πολυμερή είναι σημαντικά στην τεχνολογία της συσκευασίας. Έχουν αντικαταστήσει το χαρτί και άλλα προϊόντα με βάση την κυτταρίνη στη συσκευασία λόγω των καλύτερων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους, όπως η αντοχή, η ελαφρότητα, η ανθεκτικότητα στο νερό και στους περισσότερους υδατογενείς μικροοργανισμούς. Το κόστος είναι χαμηλότερο και η ενεργειακή απόδοση της χρήσης είναι υψηλότερη σε σύγκριση με το χαρτί συσκευασίας. Η συσκευασία του γάλακτος, των φρούτων και των λαχανικών προϊόντων αποτελεί ένα σημαντικό ποσοστό των σταθερών πολυμερών προϊόντων που απαιτούνται από τη βιομηχανία επεξεργασίας τροφίμων. Γενικά, τα πλαστικά αντιπροσωπεύουν περίπου το 25% όλων των υλικών συσκευασίας.

Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται, επιπλέον, ευρέως στη διατήρηση των μνημείων ενισχύοντας τη σταθερότητα τους και στην επισκευή έργων τέχνης. Επίσης, επιλέγονται για την κατασκευή επικαλύψεων ή βαφών που εφαρμόζονται σε οποιαδήποτε ουσία για σκοπούς όπως ανώτερη προσκόλληση, προστασία από τη διάβρωση και διακόσμηση. Οι επικαλύψεις πολυμερών μπορούν να εφαρμοστούν σε μέταλλα, κεραμικά καθώς και συνθετικά υλικά και έχουν σχεδιαστεί για να εμποδίζουν την επαφή των υποκείμενων υλικών με διαβρωτικά μέσα και μικροοργανισμούς. (Gu, 2003)

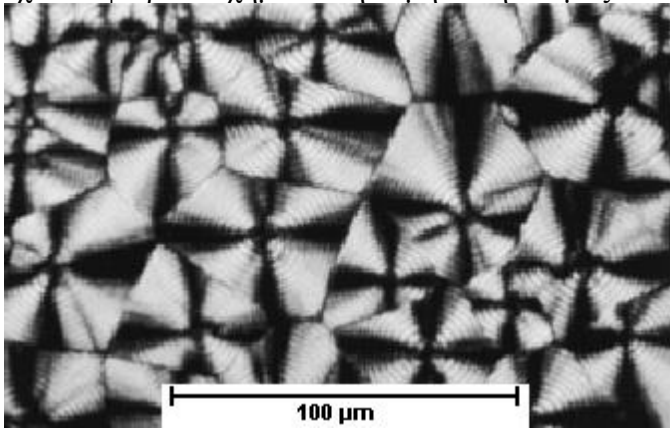
Είναι πιθανό τα στερεά πολυμερή να έχουν υψηλό βαθμός τάξης στη διεύθυνση των μορίων ή η τάξη αυτή να λείπει. Στην πρώτη περίπτωση το πολυμερές είναι κρυσταλλικό, ενώ στη δεύτερη περίπτωση χαρακτηρίζεται ως άμορφο. Τα περισσότερα πολυμερή δεν εκτείνονται πλήρως σε ευθεία γραμμή, αλλά αναδιπλώνονται μετά από ορισμένο ευθύγραμμο τμήμα μικρού μήκους. Τα πολυμερή σχηματίζουν στοίβες τέτοιων αλυσίδων που καλούνται λαμέλες όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.



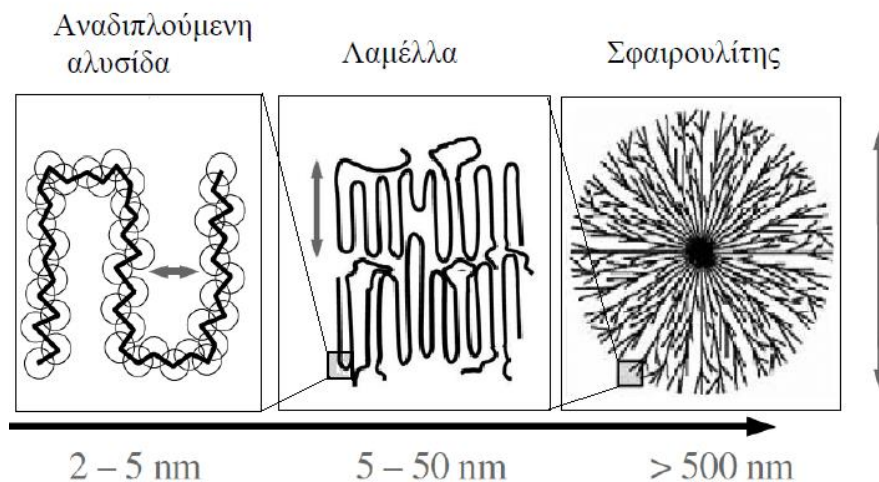
Σχήμα 1 Λαμέλα πολυμερούς (Αχιλιάς, 2015)

Τα πολυμερή σε στερεή κατάσταση είναι άμορφα ή ημι-κρυσταλλικά, δηλαδή αποτελούνται από

κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. (Αχιλιάς, 2015) Η κρυσταλλική περιοχή περικλείεται στις λαμέλες, ενώ η άμορφη περιοχή βρίσκεται έξω από αυτές. Οι λαμέλες αναπτύσσονται ακτινικά από έναν κεντρικό πυρήνα. Τα νημάτια τους αναπτύσσονται και στις τρεις διαστάσεις, με αποτέλεσμα να έχουν σφαιρικό σχήμα και η δομή αυτή ονομάζεται σφαιρουλίτης.



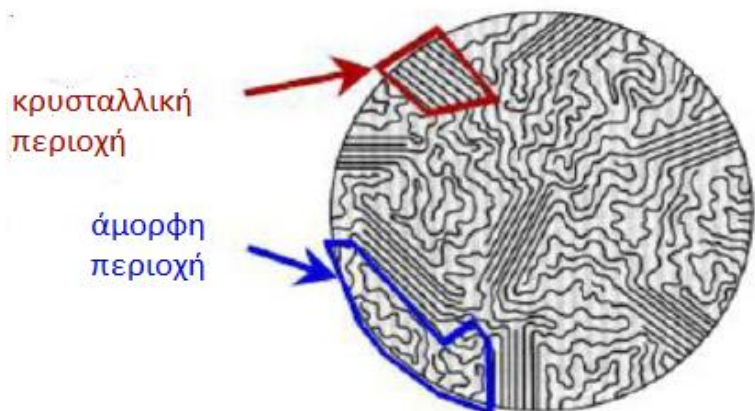
Σχήμα 2 Μικροδομή σφαιρουλίτη πολυαιθυλενίου



Σχήμα 3 Κλίμακα μεγέθους δομών πολυμερούς

Το μακρομόριο περιφέρεται ή εκτείνεται διαδοχικά από άμορφες σε κρυσταλλικές περιοχές και ξανά σε άμορφες. Ουσιαστικά, τα ημικρυσταλλικά πλαστικά αποτελούνται από σκληρούς κρυσταλλίτες μικροκλίμακας ενσωματωμένους σε μία μαλακή άμορφη μήτρα. Αυτό ονομάζεται μοντέλο των κροσσών μικκυλίων. (Andrady, 2017) Τα πολυμερή τα οποία δεν περιέχουν κρυσταλλίτες (π.χ. το πολυστυρένιο) χαρακτηρίζονται ως άμορφα πολυμερή.

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας εκφράζει το ποσοστό του κρυσταλλικού υλικού επί του συνόλου. Η μερική κρυσταλλικότητα γενικά καθιστά το



Σχήμα 4 Μοντέλο κροσσών μικκυλίων (Andrady, 2017)

πλαστικό πιο σκληρό αλλά σε πολύ υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας μπορεί να καταστήσει το υλικό εύθραυστο. (Andrady, 2017) Οι άμορφες περιοχές συντελούν στην αύξηση της ευκαμψίας του πολυμερούς. Η κρυσταλλικότητα στα πλαστικά εκτιμάται εύκολα με χρήση περίθλασης ακτίνων Χ, φασματοσκοπίας Raman, φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) στερεής κατάστασης, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, μέτρησης ειδικού όγκου ή πυκνότητας και θερμικής ανάλυσης, ιδιαίτερα θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC). (Αχιλιάς, 2015) Η DSC μετρά την ενθαλπία τήξης H_m (J/g) του πλαστικού υλικού και ο λόγος της προς εκείνη του 100% κρυσταλλικού ίδιου πλαστικού, $H_{m,0}$ (J/g) αποδίδει μια εκτίμηση του ποσοστού κρυσταλλικότητας:

Βαθμός κρυσταλλικότητας: $(H_m/H_{m,0}) \times 100$ (Andrady, 2017; Αχιλιάς, 2015)

Όμως, η κλασματική κρυσταλλικότητα στα πλαστικά δεν είναι εγγενής χαρακτηριστική ιδιότητα του πολυμερούς και εξαρτάται όχι μόνο από τη χημεία (και την τακτικότητα του πολυμερούς) αλλά και από το μοριακό βάρος M_n (g/mol), τη διακλάδωση της αλυσίδας, τις θερμικές διεργασίες και την επεξεργασία. Η κρυσταλλική περιεκτικότητα μπορεί να μεταβληθεί εύκολα με φυσική ή θερμική επεξεργασία του πολυμερούς, επηρεάζοντας την αντοχή στις καιρικές συνθήκες, τη σκληρότητα ή την πυκνότητα. (Andrady, 2017) Υπάρχει μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (διαφορετική για κάθε πολυμερές), που αποκαλείται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g . Όταν το πολυμερές ψύχεται κάτω από αυτήν την θερμοκρασία, γίνεται σκληρό και εύθραυστο, όπως το γυαλί. Μερικά πολυμερή χρησιμοποιούνται επάνω από τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσής τους, ενώ άλλα χρησιμοποιούνται κάτω απ' αυτήν. (Αντωνιάδης, 2006) Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία χρήσης σε σχέση με την T_g ενός πολυμερούς, τόσο πιο εύκαμπτο θα είναι το πολυμερές κατά τη χρήση. (Andrady, 2017) Πιο συγκεκριμένα, η θερμοκρασία T_g οριοθετεί δύο διαφορετικές συμπεριφορές:

- Σε $T > T_g$: Το πολυμερές είναι μαλακό και εύκαμπτο και χαρακτηρίζεται από ιξωδοελαστική συμπεριφορά. Ορισμένα τμήματα των αλυσίδων αρχίζουν να κινούνται (κινήσεις Brown) ενώ η συνολική αλυσίδα δεν μετακινείται.

- Σε $T < T_g$: Το πολυμερές γίνεται σκληρό και εύθραυστο (και πολλές φορές διαφανές) και η συμπεριφορά του χαρακτηρίζεται ως υαλώδης κατάσταση.

Άμορφα πολυμερή όπως το πολυστυρένιο (PS) και το πολυβινυλοχλωρίδιο (Polyvinyl Chloride, PVC) χρησιμοποιούνται σε θερμοκρασίες που βρίσκονται σε υαλώδη κατάσταση, δηλαδή μικρότερες της T_g . Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσής τους είναι αρκετά παραπάνω από τη θερμοκρασία δωματίου, κοντά στους 100 °C. (Andrady, 2017; Αντωνιάδης, 2006) Αντιθέτως, το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυπροπυλένιο (Polypropylene, PP) έχουν πολύ χαμηλές τιμές T_g και επομένως χαρακτηρίζονται από εύκαμπτες μοριακές αλυσίδες σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Το φορτίο των έμμονων οργανικών ρύπων (Persistent Organic Pollutants, POPs) σε εξαιρετικά κρυσταλλικά πλαστικά θα είναι σχετικά χαμηλότερο σε σύγκριση με εκείνη στα άμορφα πλαστικά καθώς μόνο το άμορφο τμήμα του ημι-κρυσταλλικού πολυμερούς μπορεί να διαλύσει τις ενώσεις POPs. Η οξειδωτική και η υδrolυτική αποικοδόμηση επίσης εμφανίζονται κυρίως στο άμορφο τμήμα του πλαστικού, αυξάνοντας τη κλασματική κρυσταλλικότητα, καθώς η διάχυση του οξυγόνου και του νερού στο κρυσταλλικό τμήμα πραγματοποιείται πιο εύκολα από ότι στις άμορφες περιοχές. (Andrady, 2017; Lucas et al., 2008)

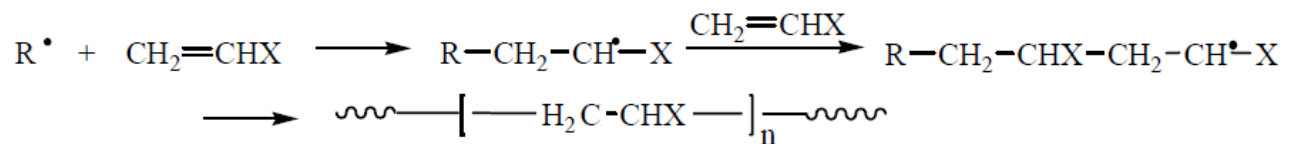
Πίνακας 1 Οι θερμοκρασίες T_g και T_m ορισμένων κοινών πολυμερών

Πολυμερές	T_g (°C)	T_m (°C)	Συνήθη Εύρη Θερμοκρασιών Επεξεργασίας (°C)
HDPE	-80	135	160-240
LDPE	-100	110	160-240
PP	-15	165	180-240
PVC	85	240	170-200

PS	100	—	180-240
Καουτσούκ	-70	35	90-110
PET	70	265	275-290
Νάιλον 66	50	255	275-290
Νάιλον 6	47	220	230-260
Plexiglass	115	—	200-250

Τα πλαστικά συντίθενται μέσω του πολυμερισμού (αλυσιδωτός προσθήκης ή σταδιακός συμπύκνωσης) μικρών μορίων και ταξινομούνται γενικά σε δύο κατηγορίες, τα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά. (Singh & Sharma, 2008) Τα θερμοπλαστικά με αύξηση της θερμοκρασίας μαλακώνουν, μετατρέπονται σε ρευστά και μπορούν να μορφοποιηθούν σε ένα συγκεκριμένο σχήμα ενώ τα θερμοσκληρυνόμενα αποκτούν πυκνή δικτυωτή δομή (λόγω δημιουργίας σταυροδεσμών), δε διαλύονται σε διαλύτες και μετατρέπονται σε σκληρά στερεά κατά τρόπο μη αντιστρεπτό. (Αχιλιάς, 2015) Τα θερμοπλαστικά μετά τη χρήση τους μπορούν να ανακυκλωθούν εύκολα με εκ νέου τήξη τους για να σχηματίσουν άλλα προϊόντα. (Andrady, 2017)

Ο αλυσιδωτός πολυμερισμός προϋποθέτει την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου, το οποίο μπορεί να είναι μια ελεύθερη ρίζα, ένα ανιόν ή ένα κατιόν. Τα μονομερή, που χρησιμοποιούνται στις αντιδράσεις αλυσιδωτού πολυμερισμού και ειδικά σε αυτές που διεξάγονται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, περιέχουν ένα διπλό δεσμό στο μόριό τους. Είναι, συνήθως, της μορφής: $\text{CH}_2=\text{CHX}$, όπου το X μπορεί να είναι για παράδειγμα, ένα άτομο υδρογόνου (H) και να αναφέρεται έτσι στον πολυμερισμό του αιθυλενίου, ένα μεθύλιο (CH_3) για το προπυλένιο, ένα χλώριο (Cl) για το βινυλοχλωρίδιο, ένα φαινύλιο (C_6H_5) για το στυρένιο, κλπ. (Αχιλιάς, 2015)

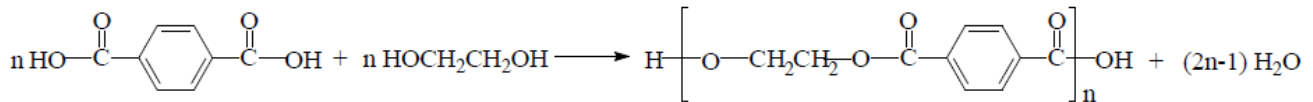


Σχήμα 5 Μηχανισμός αλυσιδωτού πολυμερισμού ελευθέρων ριζών

Στα πολυμερή που παράγονται με μηχανισμό σταδιακού πολυμερισμού ανήκουν τα πολυμερή συμπύκνωσης. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν αρκετά εμπορικά πολυμερή, με χαρακτηριστικές ομάδες, όπως:

- Πολυεστέρες -COO-
- Πολυαμίδια -CO-NH-
- Πολυουρεθάνες -COO-NH-
- Πολυαιθέρες -O-
- Διάφορες ρητίνες (π.χ. φαινόλης-φορμαλδεϋδης)

Στα προϊόντα μεγάλης εμπορικής εκμετάλλευσης αυτής της κατηγορίας ανήκουν ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (Polyethylene Terephthalate, PET), τα διάφορα είδη νάιλον και αρκετά φυσικά μακρομόρια. Κατά την αντίδραση παράγεται και κάποιο μόριο μικρού μοριακού βάρους (π.χ. H_2O , CH_3OH , κλπ.). Για παράδειγμα, η χημική αντίδραση παραγωγής του PET από τερεφθαλικό οξύ και αιθυλενογλυκόλη είναι:



Σχήμα 6 Πολυμερισμός PET

Με το σχηματισμό σταυροδεσμών μπορεί να συνδεθούν δύο αλυσίδες πολυμερούς. (Artham & Doble, 2008) Το μέσο μοριακό βάρος, M_n (g/mol), για τα κοινά πλαστικά μπορεί να είναι πολύ υψηλό, φτάνοντας συχνά μέχρι εκατομμύρια g/mol. Οι μακρύτερες μοριακές αλυσίδες επιτρέπουν ισχυρότερες ελκτικές δυνάμεις Van der Waals μεταξύ τους και εκτεταμένη εμπλοκή των αλυσίδων, επιτυγχάνοντας εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες όπως ακαμψία, σκληρότητα και αντοχή σε θραύση. (Andrady, 2017)

Το πολυαιθυλένιο (PE), ιδιαίτερα ως λεπτό φιλμ, έχει βρει ευρεία χρήση ως υλικό συσκευασίας κυρίως λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων, των ιδιοτήτων απώθησης έναντι των μικροοργανισμών που μεταδίδονται στο νερό, του χαμηλού κόστους και της υψηλής ενεργειακής αποτελεσματικότητας. (Roy et al., 2008) Φιλμ πολυαιθυλενίου χρησιμοποιούνται επίσης σε μεγάλες ποσότητες στη γεωργία για την προστασία και βελτίωση του εδάφους και την κατασκευή θερμοκηπίων. (Santo, Weitsman & Sivan, 2013) Ωστόσο, αυτή η ιδιότητα της ανθεκτικότητας σε μικροοργανισμούς, η οποία κάποτε έκανε το πολυαιθυλένιο μία δημοφιλής επιλογή ως υλικό, το κατέστησε τώρα αντικείμενο πολλών κριτικών. (Roy et al., 2008) Λόγω της υψηλής αντοχής του, συσσωρεύεται στο περιβάλλον με ανησυχητικό ρυθμό. Συνεπώς, έχουν καταβληθεί σημαντικές προσπάθειες για την αποικοδόμησή του. (Santo et al., 2013)

Όπως υποδηλώνει η ονομασία του, το πολυαιθυλένιο είναι ένα θερμοπλαστικό που δημιουργείται από τον πολυμερισμό του αιθυλενίου, μία διαδικασία που παράγει πολύ μεγάλες αλυσίδες μονομερών υδρογονανθράκων. (Polymer Solutions Inc.) Συμβολίζεται με τη δομή $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Όταν το n , δηλαδή ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων μονάδων, είναι εκατοντάδες, το πολυαιθυλένιο είναι ένα ιξώδες υγρό ή ένα μαλακό κερί, ενώ όταν το n είναι εκατοντάδες χιλιάδες, το πολυαιθυλένιο είναι ένα εύχρηστο στερεό πλαστικό. (Andrady, 2017) Το πολυαιθυλένιο ταξινομείται βάσει της πυκνότητας και της διακλάδωσής του. Ρυθμίζοντας τη διαδικασία πολυμερισμού, διαφορετικά είδη PE μπορεί να δημιουργηθούν. (Polymer Solutions Inc.) Ενώ όλα κατατάσσονται στα PE, διαφέρουν ως προς το μοριακό βάρος, την αντοχή, την κρυσταλλικότητα, την αντοχή στις καιρικές συνθήκες και μερικές φορές ακόμη και τη λεπτομερή χημική δομή (από άποψη σταυροδεσμών και λειτουργικών ομάδων που μπορεί να υπάρχουν). (Andrady, 2017)

Πίνακας 2 Μία παρουσίαση της ποικιλίας των πλαστικών που συγκαταλέγονται στα PE (Andrady, 2017)

Είδος	Πυκνότητα (g/cm ³)	Κρυσταλλικότητα (%)	Αντοχή εφελκυσμού (Mpa)
Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE)	0,92-0,93	~20	10-23
Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE)	0,91-0,925	30-50	4,14-15,86
Πολυαιθυλένιο μέσης πυκνότητας	0,926-0,94	50-70	8,27-20,68

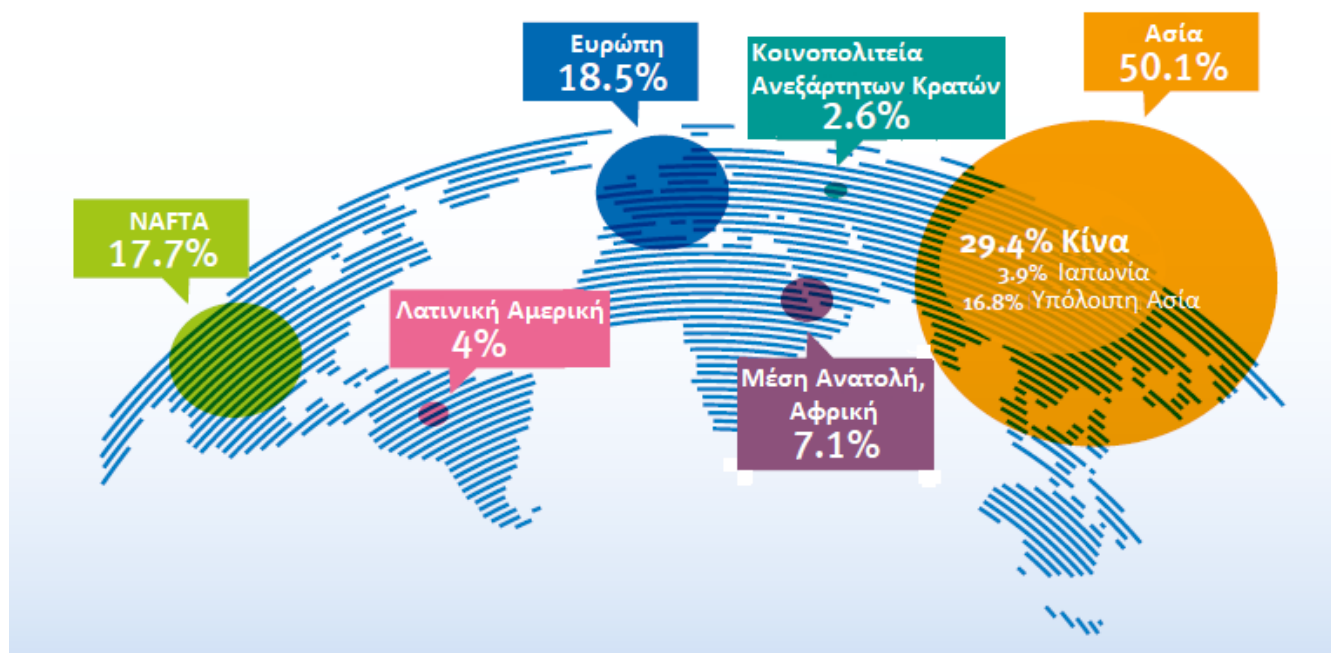
(MDPE)			
Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE)	0,941-0,95	70-80	20,68-37,92
Πολυαιθυλένιο πολύ υψηλής σχετικής μοριακής μάζας (UHMWPE)	0,93-0,94	~95	~48,26

Γενικά, ο βαθμός διακλάδωσης στο πολυαιθυλένιο καθορίζει τις μηχανικές του ιδιότητες. Το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας, (Low-Density Polyethylene, LDPE) δημιουργείται από πολυμερισμό ελευθέρων ριζών. (Kumar Sen & Raut, 2015; Polymer Solutions Inc.) Η σχετικά χαμηλή πυκνότητά του προκύπτει από την παρουσία μίας μικρής ποσότητας διακλάδωσης στην αλυσίδα (περίπου στο 2% των ατόμων άνθρακα). Το LDPE είναι χημικά αδρανές σε θερμοκρασία δωματίου με εξαίρεση ότι προσβάλλεται αργά από ισχυρούς οξειδωτικούς παράγοντες και ορισμένοι διαλύτες προκαλούν αποσκλήρυνση ή διόγκωση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε θερμοκρασίες έως και 95 °C για μικρά χρονικά διαστήματα και στους 80 °C, συνεχώς. Το LDPE είναι ένα ατελώς κρυσταλλικό στερεό με βαθμό κρυσταλλικότητας έως 50-60% που οδηγεί σε διάφορες ιδιότητες όπως η αδιαφάνεια, η αντοχή σε εφελκυσμό, η αντίσταση σε σχίσιμο, η σταθερότητα και η χημική ανθεκτικότητα, η ευκαμψία ακόμα και σε χαμηλή θερμοκρασία. Η αισθητή διαφάνεια των λεπτών φιλμ, χωρίς οσμή και τοξικότητα, η καλύτερη ολκιμότητα, η χαμηλή διαπερατότητα υδρατμών και δυνατότητα θερμικής συγκόλλησης είναι επίσης ιδιαιτερότητες του LDPE. (Kumar Sen & Raut, 2015) Το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (High-Density Polyethylene, HDPE) χαρακτηρίζεται από ελάχιστη διακλάδωση της αλυσίδας του πολυμερούς. (Polymer Solutions Inc.) Αν και η πυκνότητα του HDPE είναι μόνο οριακά μεγαλύτερη από εκείνη του χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου, το HDPE έχει μικρή διακλάδωση αλυσίδας, δίνοντάς του υψηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας, ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις και αντοχή εφελκυσμού από το LDPE. Διαφορετικές εφαρμογές απαιτούν διαφορετικές κατηγορίες πολυαιθυλενίου. Για παράδειγμα, οι περισσότερες ρητίνες γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας, (Linear Low-Density Polyethylene, LLDPE) και LDPE εξωθούνται σε φιλμ για πλαστικές σακούλες ενώ η σκληρότερη και λιγότερο διαπερατή ρητίνη HDPE διαμορφώνεται σε δοχεία συσκευασίας με τη μέθοδο της χύτευσης με εμφύσηση. (Andrady, 2017)

Το πολυστυρένιο (PS) είναι μία τυπική κατηγορία πολυμερών που χρησιμοποιούνται ευρέως στην καθημερινή μας ζωή. Τα προϊόντα πολυστυρενίου, όπως διογκώσιμο πολυστυρένιο (Expandable Polystyrene, EPS), γνωστό και ως φελιζόλ και αφρός εξωθημένου πολυστυρενίου (Extruded Polystyrene, XPS), μπορούν να παραχθούν από την αντίδραση πολυμερισμού μονομερών στυρενίου και άλλων προσθέτων. (Calles-Arriaga, López-Hernández, Hernández-Ordoñez, Echavarría-Solís & Ovando-Medina, 2016; Jiao & Sun, 2014) Λόγω των προσαρμοσίμων ιδιοτήτων του, συμπεριλαμβανομένης της αντοχής στη βιοαποικοδόμηση, της ακαμψίας ή της ευκαμψίας (όπως απαιτείται), του χαμηλού βάρους (μειωμένη φαινόμενη πυκνότητα), των καλών μονωτικών ιδιοτήτων, της εύκολης σύνθεσης και του χαμηλού κόστους παραγωγής το πολυστυρένιο χρησιμοποιείται σε ένα μεγάλο φάσμα προϊόντων. (Calles-Arriaga et al., 2016; Mor & Sivan, 2008) Η χρήση του στη συσκευασία ηλεκτρονικών ειδών και τροφίμων, ειδικά σε ποτήρια, ανταλλακτικά αυτοκινήτων και αεροπλάνων, αθλητικό εξοπλισμό, μεταξύ άλλων, έχει κυριαρχήσει. (Calles-Arriaga et al., 2016; Future Centre Trust) Το PS αντιπροσωπεύει 10% κατά βάρος των συνολικών πλαστικών αποβλήτων. Ετησίως παράγονται 15 εκατομμύρια τόνοι PS από το 2008. Το PS αντιπροσωπεύει το 70% των συνολικών θαλάσσιων πλαστικών ρύπων, λόγω του χαμηλού ποσοστού ανακύκλωσής του. Στην πραγματικότητα, το μονομερές στυρενίου και άλλες χημικές ουσίες μπορεί να απομακρυνθούν με απόπλυση και να καταναλωθούν από τους θαλάσσιους οργανισμούς καταλήγοντας στο φαγητό μας. Ερευνητές συνέλεξαν διαφορετικά δείγματα άμμου από παραλίες και θαλασσινού νερού από τον Ειρηνικό Ωκεανό, την Αλάσκα και τη Χαβάη και ανέφεραν ότι όλα τα δείγματα περιείχαν μονομερές και διμερές στυρενίου τα οποία είναι καρκινογόνα. Καθώς το πολυστυρένιο έχει υψηλό ενεργειακό

περιεχόμενο, η χημική και θερμική αποικοδόμησή του είναι οι καλύτερες προσεγγίσεις για να ανακυκλωθεί. Έχει αναφερθεί ότι η έκθεση του PS σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να παράγει στυρένιο σε υψηλές αποδόσεις. Η καταλυτική αποικοδόμηση του PS συνεπώς προτιμάται καθώς μπορεί να προσφέρει πλεονεκτήματα όπως η ελαχιστοποίηση της θερμοκρασίας αντίδρασης και η ενίσχυση της επιλεκτικότητας. (Aljabri, Lai, Hadjichristidis & Huang, 2017)

Η παραγωγή πλαστικών αυξήθηκε από 0,5 εκατομμύρια τόνους το 1950 σε 260 εκατομμύρια τόνους το 2007. Αυτή η αύξηση της χρήσης, ιδίως των ειδών συσκευασίας μιας χρήσης, που αποτελούν το 37% του συνόλου του παραγόμενου πλαστικού, δημιούργησε ζητήματα διαχείρισης των αποβλήτων μετά τη λήξη χρήσης πλαστικών που συσσωρεύονται σε χώρους υγειονομικής ταφής και σε φυσικά περιβάλλοντα. Τέτοια απόβλητα είναι ιδιαίτερα εμφανή σε θαλάσσια περιβάλλοντα όπου έχουν παρατηρηθεί πλαστικά αντικείμενα από τους πόλους μέχρι τον ισημερινό και με 60-80 τοις εκατό των θαλάσσιων απορριμμάτων να είναι πλαστικά. (O'Brine & Thompson, 2010) Το 2017, περίπου 350 εκατομμύρια τόνοι πλαστικών παρήχθησαν σε όλο τον κόσμο, μία αύξηση σχεδόν 4% από το 2016. (Plastics - The facts, 2018; Rizzarelli & Carroccio, 2014) Η Κίνα είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός πλαστικών με 29,4% της παγκόσμιας παραγωγής, ακολουθούμενη από την Ευρώπη με 18,5% και τη Συμφωνία Ελεύθερου Εμπορίου Βόρειας Αμερικής (North American Free Trade Agreement, NAFTA) με 17,7%. Στην Ευρώπη, η ζήτηση πλαστικών υλικών ήταν 51,2 εκατομμύρια τόνοι.



Σχήμα 7 Κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών (Plastics - The facts, 2018)

Ο τομέας της συσκευασίας αντιπροσωπεύει σχεδόν το 40% της συνολικής ζήτησης, οι δομικές κατασκευές περίπου το 20% και ο τομέας της αυτοκινητοβιομηχανίας το 10%. Οι έξι μεγαλύτερες ευρωπαϊκές χώρες (Γερμανία, Ιταλία, Γαλλία, Ισπανία, Ηνωμένο Βασίλειο, Πολωνία) καλύπτουν σχεδόν το 70% της ευρωπαϊκής ζήτησης το 2017. Η ευρωπαϊκή βιομηχανία πλαστικών έχει καλή και μακρόχρονη εμπορική σχέση με πολλές χώρες. (Plastics - The facts, 2018)

Τα απόβλητα συνήθως ταξινομούνται από τον οργανισμό που χρειάζεται τις πληροφορίες και οι έρευνες σχεδιάζονται συνήθως με συγκεκριμένους στόχους. Για παράδειγμα, μία κατανομή αποβλήτων που διεξάγεται για να υποστηρίξει το σχεδιασμό ενός προγράμματος ανακύκλωσης θα εντοπίζει κοινώς ανακυκλώσιμα πλαστικά και θα κατατάσσει τα υπόλοιπα πλαστικά ως "άλλα". Αυτές οι κατηγορίες είναι χρήσιμες στο συγκεκριμένο το πλαίσιο (ανακύκλωσης), αλλά είναι λιγότερο πλήρεις για μια

μελέτη των πλαστικών στο περιβάλλον. Ένα άλλο ζήτημα που προκαλεί σύγχυση είναι ότι οι τύποι πλαστικών που υπάρχουν σήμερα ποικίλλουν μεταξύ αστικών, αγροτικών και οικοδομικών αποβλήτων. Τα αστικά απόβλητα κυριαρχούνται από δοχεία (π.χ. φιάλες ποτών) και φιλμ (π.χ. σακούλες, φύλλα συσκευασίας), τα αγροτικά ενδέχεται να περιέχουν μεγάλες ποσότητες μιας μεμονωμένης μεμβράνης και τα οικοδομικά μπορεί να περιέχουν σωλήνα πολυβινυλοχλωριδίου και μεγάλα πλαστικά δοχεία. Έτσι, μία ροή αστικών απόβλητων που περιέχει 10 τοις εκατό (κατά μάζα) πλαστικά δεν είναι ισοδύναμη με μία οικοδομικών απόβλητων που περιέχει το ίδιο ποσοστό. (Barnes et al., 2009)

Ο σεβασμός του περιβάλλοντος αποτελεί σημείο αναφοράς σε ένα πλαίσιο βιώσιμης ανάπτυξης. Θα πρέπει να δράσουμε αναλόγως για τη διατήρηση των ορυκτών πόρων και τη μείωση της ρύπανσης της Γης. Η παραγωγή βιομηχανικών προϊόντων πρέπει να καταναλώνει λιγότερη ενέργεια και οι πρώτες ύλες πρέπει να είναι κατά προτεραιότητα ανανεώσιμων πόροι, ειδικότερα από γεωργική προέλευση. Επί του παρόντος, δύο προσεγγίσεις διερευνώνται για να ελαχιστοποιηθούν οι επιπτώσεις της χρήσης πολυμερών στο περιβάλλον:

- Ο σχεδιασμός των πολυμερών υλικών μακράς διάρκειας (π.χ. αεροναυτικές συσκευές, δομικά υλικά, επικαλύψεις και δοχεία). Αυτά τα υλικά πρέπει να συνδυάζουν σταθερότητα και να κατασκευάζονται κατά προτίμηση από ανανεώσιμες πηγές (π.χ. φυτικό έλαιο σε θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, ίνες ξύλου σε σύνθετα υλικά).
- Οι τεχνολογικές καινοτομίες που έχουν σχεδιαστεί για την παραγωγή πολυμερών σύντομης διάρκειας (π.χ. συσκευασίες μιας χρήσης, γεωργικά προστατευτικά στρώματα εδάφους, κηπουρικές γλάστρες κ.λπ.) πρέπει να έχουν στόχο τη γρήγορη βιοδιασπασιμότητα. Τα περισσότερα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή ανήκουν στα θερμοπλαστικά, όπως πολυ(γαλακτικό οξύ) (Poly(Lactic Acid), PLA) πολυϋδροξυαλκανοϊκά (Polyhydroxyalkanoates, PHAs), πολυ(βινυλική αλκοόλη) (Polyvinyl Alcohol, PVA) ή φυτικής προέλευσης πολυμερή, όπως κυτταρίνη και άμυλο. Τα θερμοπλαστικά από πολυολεφίνες δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα, και παρόλο που ορισμένα από αυτά έχουν οξειδωτικά προσθετικά υλικά που τα καθιστούν φωτο και / ή θερμοαποικοδομήσιμα, η αφομοίωση ολιγομερών ή μονομερών από μικροοργανισμούς δεν έχει αποδειχθεί πλήρως. Αυτή η αντίθεση μεταξύ ανθεκτικών και βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών δεν είναι προφανής. Τα τελευταία χρόνια, καινοτόμα πειράματα πραγματοποιούνται, που συνδυάζουν και τις δύο προσεγγίσεις, και τα αποτελέσματα είναι η παραγωγή πολυμερών υλικών με ελεγχόμενη διάρκεια ζωής. Τα σχεδιασμένα υλικά πρέπει να είναι ανθεκτικά κατά τη χρήση τους και πρέπει να έχουν βιοαποικοδομήσιμες ιδιότητες στο τέλος της χρήσης τους. (Lucas et al., 2008)

2. Εισαγωγή και πορεία των πλαστικών στο περιβάλλον

Μέσα σε λίγες δεκαετίες από τότε που άρχισε η μαζική παραγωγή πλαστικών προϊόντων τη δεκαετία του 1950, τα πλαστικά απορρίμματα έχουν συσσωρευτεί σε χερσαία περιβάλλοντα, στον ανοιχτό ωκεανό, στις ακτές ακόμη και των πιο απομακρυσμένων νησιών και στις βαθιές θάλασσες. Υπάρχουν πολλές πηγές για τη συσσώρευση πλαστικών στο περιβάλλον από την άμεση απόρριψη και την ηθελημένη ρύπανση στην ξηρά ή στη θάλασσα έως την απομάκρυνση φυσώντας από χώρους υγειονομικής ταφής, απώλειες κατά τις μεταφορές και ατυχήματα. (Barnes et al., 2009) Ειδικά ο αφρός πολυστυρενίου παρουσιάζει μοναδικά προβλήματα διαχείρισης λόγω του ελαφρού βάρους του, της πλευστότητάς του και της πιθανότητας να παρασυρθεί από χώρους διάθεσης ακόμα και όταν απορρίπτεται σωστά. (Future Centre Trust) Ενώ τα πλαστικά τυπικά αποτελούν περίπου το 10% των απορριπτόμενων αποβλήτων, αντιπροσωπεύουν μία πολύ μεγαλύτερη αναλογία των αποβλήτων που συσσωρεύονται στις ακτές. Μία μελέτη σε όλη την Κεντρική και Νότια Αμερική διαπίστωσε επίσης ότι τα θαλάσσια απορρίμματα κυριαρχούνται από πλαστικά χερσαίων πηγών (αν και μερικές φορές ο αλιευτικός εξοπλισμός μπορεί να είναι επίσης άφθονος κατά μήκος των ηπειρωτικών ακτών). (Barnes et al., 2009) Συγκεκριμένα, το 80% των θαλάσσιων απορριμμάτων εκτιμάται ότι προέρχεται από χερσαίες πηγές, όπως η κακή διαχείριση των αποβλήτων και η υπερχειλίση λυμάτων. (PlasticsEurope, 2018) Σε πιο απομακρυσμένα νησιά, οι πηγές ρύπων που σχετίζονται με την αλιεία είναι συχνά πιο διαδεδομένες. Το μέσο μέγεθος των πλαστικών σωματιδίων στο περιβάλλον φαίνεται να μειώνεται και η αφθονία και η παγκόσμια κατανομή θραυσμάτων μικροπλαστικών έχουν αυξηθεί κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Οι αναφορές συσσώρευσης πλαστικών εξαπλώθηκαν ραγδαία σε σχέση με τις επηρεαζόμενες ταξινομικές ομάδες, τη γεωγραφία και τη βαθυμετρία των ρυπασμένων περιοχών και η κάθε χώρα ξεκίνησε έλεγχο και εγχειρήματα καθαρισμού των παραλιών. Ωστόσο, σε ορισμένες περιοχές, ιδίως στο θαλάσσιο πυθμένα, η αξιολόγηση της συσσώρευσης πλαστικών έχει σχετικά παραληφθεί. Από το 1990, η ρίψη απορριμμάτων στη θάλασσα από πλοία έχει απαγορευτεί βάσει του διεθνούς κανονισμού ναυτιλίας MARPOL, παράρτημα V. Συνεπώς, πρέπει να αναμένεται μία μείωση των πλαστικών απόβλητων που προέρχονται από πλοία, ακόμη και αν η παγκόσμια χρήση πλαστικών εξακολουθεί να αυξάνεται. Για να εξασφαλιστεί μία ακριβή και ουσιαστική αξιολόγηση των πλαστικών και της επιρροής τους, απαιτείται μεγάλη κλίμακας και μακροπρόθεσμη παρακολούθηση σε όλες τις χώρες και τα περιβάλλοντα (συμπεριλαμβανομένου του θαλάσσιου βυθού) και σε ένα εύρος από μεγέθη θραυσμάτων. (Barnes et al., 2009) Μπορούν γενικά να χωριστούν σε μακροπλαστικά (>20 mm), μεσοπλαστικά (5-20 mm), μικροπλαστικά (<5 mm) και νανοπλαστικά· σε κάποιες μελέτες χρησιμοποιείται κι ο όρος μεγα- (>100mm). Τυπικά, το 40-80% των μεγα- και μακρο- θαλάσσιων απόβλητων είναι πλαστικά, τα περισσότερα από τα οποία είναι είδη συσκευασίας, σακούλες, μπουκάλια, υποδήματα, αναπτήρες και άλλα οικιακά αντικείμενα. (Barnes et al., 2009; UNEP, 2015)

Ωστόσο, η ποσότητα των απορριμμάτων στη θάλασσα φαίνεται να αυξάνεται παρά τα μέτρα ελέγχου. (Jayasekara et al., 2005) Υπολογίζεται ότι ένα εκατομμύριο τόνοι πλαστικών απορρίπτονται στη θάλασσα ετησίως και ότι 5 τρισεκατομμύρια κομμάτια πλαστικού επιπλέουν σήμερα στους ωκεανούς. (Jayasekara et al., 2005; UNEP, 2015) Η παγκόσμια υπάρχουσα ποσότητα των πλωτών πλαστικών εκτιμήθηκε ότι ήταν 93-236 χιλιάδες τόνοι / έτος. (Andrady, 2017)

Πολλά πλαστικά είναι επιπλέοντα και παραμένουν έτσι μέχρι να κορεστούν από νερό ή να συγκεντρωθούν πάρα πολλοί ζωντανοί οργανισμοί στη επιφάνειά τους για να επιπλέουν. Τα πλαστικά αντικείμενα συνήθως βρίσκονται στην επιφάνεια της θάλασσας ή ξεπλένονται στην ακτογραμμή. Οι έρευνες για τους ανθρωπογενείς ρύπους και οι εργασίες καθαρισμού έχουν επικεντρωθεί γενικά στα μεγαλύτερα αντικείμενα κατά μήκος των παράκτιων ζωνών και υπάρχει μια ευρεία γεωγραφική μεταβλητότητα στον τύπο των δεδομένων που διατίθενται για να εξεταστούν πιθανές τάσεις. Ωστόσο, τις τελευταίες τρεις δεκαετίες, έχει καταστεί εμφανές ότι η πρώτη ύλη για την κατασκευή πλαστικών, μικροσκοπικά σφαιρίδια και μικροπλαστικά έχουν γίνει πιο πολυάριθμα (ως θαλάσσια απορρίμματα)

και όπως τα μεγαλύτερα κομμάτια, μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις. (Barnes et al., 2009) Εξειδικευμένη εξέταση απαιτείται για τη διερεύνηση της συσσώρευσης μικροπλαστικών, π.χ. σε ιζήματα. (Thompson, Olson, Mitchell, Davis, Rowland, John, McGonigle & Russell, 2004) Οι παραλίες είναι οι πιο εύκολα προσβάσιμες περιοχές για τη μελέτη των θαλάσσιων απορριμμάτων (αν και αυτές οι μελέτες έχουν μερικούς περιοριστικούς παράγοντες), αλλά παρά τη δημιουργία πολλών χώρων μελέτης, η ανομοιομορφία της δειγματοληψίας, τα διαφορετικά πρωτοκόλλα και οι παρατηρητές έχουν οδηγήσει σε πολύ λίγα σύνολα δεδομένων που εκτείνονται πάνω από μία δεκαετία. (Barnes & Milner, 2005) Οι οπτικές έρευνες είναι πιο αδύναμες ως πηγή δεδομένων από τη συλλογή με ρυμουλκούμενα δίχτυα αλλά πολύ πιο συνηθισμένες και συνεπώς συγκρίσιμες με δεδομένα που συλλέγονται αλλού, παρά το γεγονός ότι είναι ημι-ποσοτικές. (Barnes et al., 2009)

Κάτω από το βάρος της μόλυνσης από μια ευρεία ποικιλία βακτηρίων, αλγών, ζώων και συσσωρευμένου ιζήματος, τα πλαστικά μπορούν να βυθιστούν στο βυθό της θάλασσας. Η αλλαγή της φύσης, της παρουσίας ή της αφθονίας των ανθρωπογενών ρύπων στο πυθμένα της θάλασσας έχει πολύ λιγότερο ερευνηθεί από τα μοντέλα της επιφάνειας. Οι μελέτες που διερευνούν τα απόβλητα του βυθού συνήθως επικεντρώνονται στις υφαλοκρηπίδες και η έρευνα στον βαθύτερο πυθμένα, που αποτελεί περίπου τη μισή επιφάνεια του πλανήτη, περιορίζεται από τις δυσκολίες δειγματοληψίας και το κόστος. Τα μοτίβα διασποράς ακόμη και σε ρηχά υποπαλιρροιακά περιβάλλοντα μπορούν να διαφέρουν σημαντικά από τις παρακείμενες ακτογραμμές. Οι γενικές στρατηγικές για τη διερεύνηση των απορριμμάτων του θαλάσσιου βυθού είναι παρόμοιες με τη μεθοδολογία για την βενθική οικολογία και δίνουν μεγαλύτερη έμφαση στην αφθονία και τη φύση (π.χ. σακούλες, φιάλες, κομμάτια πλαστικών) των αντικειμένων και όχι στη μάζα τους. Η ερμηνεία των χρονικών και χωρικών τάσεων καθίσταται δύσκολη, επειδή η γήρανση των πλαστικών σε βαθύτερα νερά δεν έχει ερευνηθεί καλά και η πτώση των πλαστικών στον πυθμένα της θάλασσας άρχισε πολύ πριν ξεκινήσουν συγκεκριμένες επιστημονικές έρευνες τη δεκαετία του 1990. (Barnes et al., 2009) Από τις περιοχές που έχουν διερευνηθεί μέχρι σήμερα, οι μεσογειακές τοποθεσίες τείνουν να εμφανίζουν τις μεγαλύτερες πυκνότητες λόγω του συνδυασμού μίας πυκνοκατοικημένης ακτογραμμής και ναυτιλίας στα παράκτια ύδατα και λόγω έλλειψης διασποράς πλαστικών εξαιτίας της περιορισμένης παλιρροιακής ροής ή κυκλοφορίας νερού. Γενικά, τα απορρίμματα του πυθμένα τείνουν να παγιδούνται σε περιοχές χαμηλής κυκλοφορίας νερού και υψηλής συσσώρευσης ιζημάτων σε αντίθεση με τα επιπλέοντα απορρίμματα, τα οποία συσσωρεύονται στις συνοριακές περιοχές μεταξύ διακριτών μαζών νερού. Τα απορρίμματα που φθάνουν στο βυθό μπορεί να έχουν ήδη μετατοπιστεί σε μεγάλη απόσταση και να βυθίζονται μόνο όταν επιβαρυνθούν με ρύπανση. Η συνέπεια είναι μία συσσώρευση πλαστικών απόβλητων σε κόλπους και όχι στην ανοιχτή θάλασσα. (Stefatos, Charalampakis, Papatheodorou & Ferentinos, 1999) Επίσης, υπάρχουν υψηλότερες πυκνότητες σε συγκεκριμένες περιοχές, όπως γύρω από βράχια και ναυάγια ή χαμηλής πίεσης ή κανάλια. (Galgani, Souplet & Cadiou, 1996)

Τα μεγάλα ποτάμια ευθύνονται για σημαντικές εισροές ρύπων στο θαλάσσιο βυθό. Μπορούν να μεταφέρουν απόβλητα στη θάλασσα λόγω της υψηλής ταχύτητας ροής τους και της δύναμης των ρευμάτων στο πυθμένα. Σε μικρότερους ποταμούς, η μετατόπιση είναι μικρή και τα απόβλητα μπορούν να βρεθούν σε γειτονικές ζώνες ή στις εκβολές των ποταμών και συχνά καταλήγουν στα όρια των δύο υδατικών μαζών. Επομένως, τα μοντέλα μεταφοράς των ρύπων πρέπει να συνδέονται με την ισχύ της ροής του ποταμού. Οι βαθιές υποθαλάσσιες επεκτάσεις των παράκτιων ποταμών επηρεάζουν επίσης τη κατανομή των απόβλητων στο βυθό. (Barnes et al., 2009; Rech, Macaya-Caquilrán, Pantoja, Rivadeneira, Jofre Madariaga & Thiel, 2014)

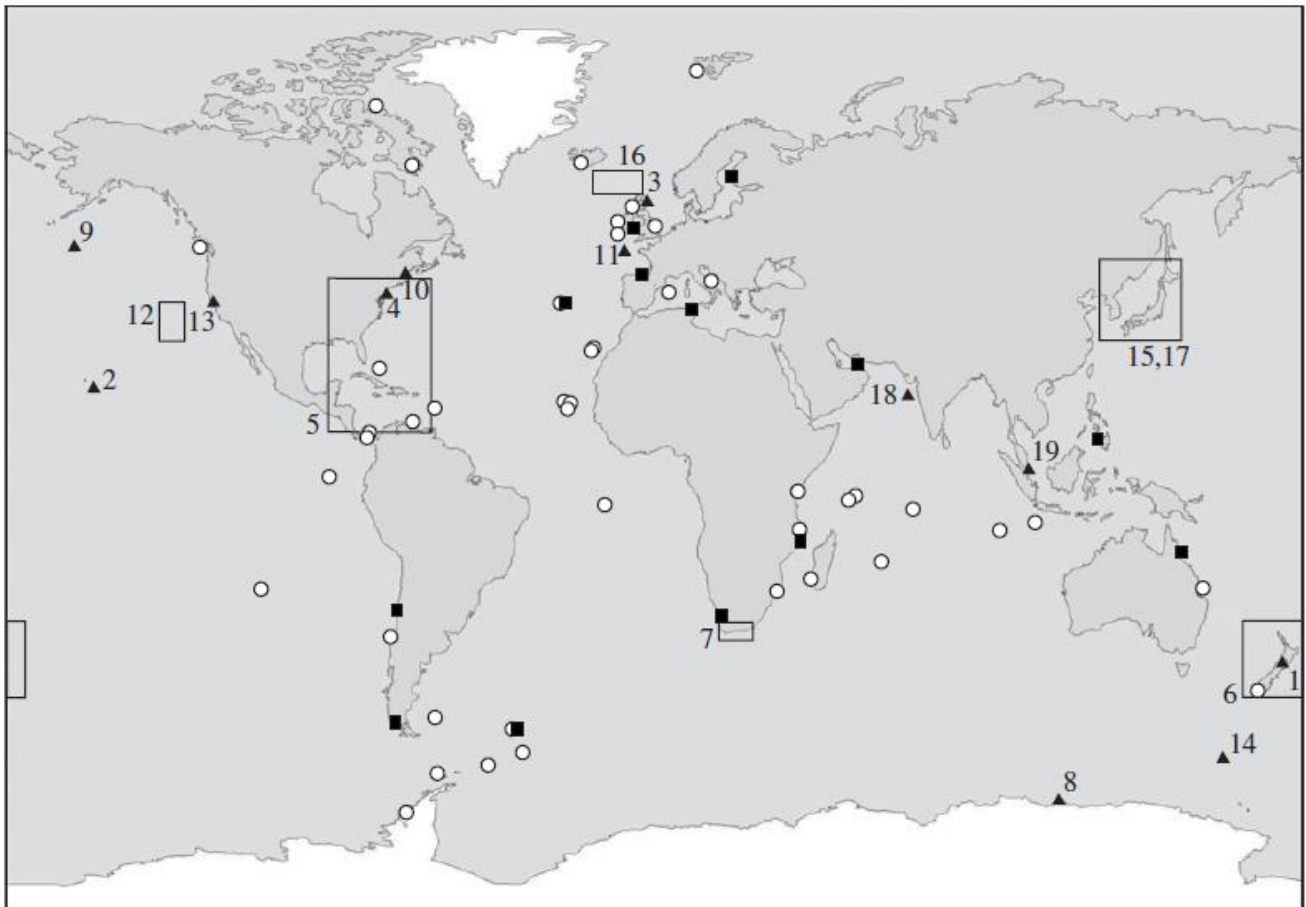
Μια μεγάλη ποικιλία ανθρώπινων δραστηριοτήτων συμβάλλει σε αυτές τις μορφές κατανομής των ρύπων του θαλάσσιου βυθού, συμπεριλαμβανομένων της εγγύτητας στις αλιευτικές δραστηριότητες, της αστικής ανάπτυξης και του τουρισμού. (Barnes et al., 2009)

Οι έρευνες που χρησιμοποιούν υποβρύχια σκάφη σε βάθη πέρα από την υφαλοκρηπίδα συνήθως εξετάζουν τον αριθμό αντικειμένων ανά χιλιόμετρο λόγω της μεταβλητότητας του πλάτους

της ευθείας καταγραφής. Έχουν αποκαλύψει σημαντικές ποσότητες απορριμμάτων. Στο Στενό Φραμ (Αρκτική) σε καταδύσεις μεταξύ 5500 και 6770 μέτρων, παρατηρήθηκαν 15 είδη απόβλητων, εκ των οποίων τα 13 ήταν πλαστικά. Σε τέτοιο γεωγραφικό πλάτος και βάθος, υπάρχει αμελητέα ανθρώπινη δραστηριότητα, γεγονός που υποδηλώνει τη μεταφορά των ρύπων σε μεγάλες αποστάσεις. (Bergmann, Gutow & Klages, 2015)

Τόσο στον ανοικτό ωκεανό όσο και στις ακτογραμμές, είναι σαφές ότι η αφθονία και η κατανομή των ανθρωπογενών ρύπων δείχνουν σημαντική χωρική μεταβλητότητα. Επιπλέον, παρατηρείται αξιοσημείωτη χρονική, ιδιαίτερα εποχιακή διακύμανση, με τάση συσσώρευσης και συγκέντρωσης κατά μήκος παράκτιων και συγκεκριμένων γεωγραφικών περιοχών. Παρά τις σημαντικές διακυμάνσεις στα ποσοστά παρατήρησης και συσσώρευσης των πλαστικών ρύπων, εμφανίζονται ορισμένες χρονικές τάσεις. Μελέτες που ξεκίνησαν τη δεκαετία του 1980 και του 1990 παρουσίασαν ότι ο ρυθμός που καταλήγουν τα πλαστικά στις ακτές από ωκεάνιες πηγές έδειξε μια σταθερή και σημαντική αύξηση με την πάροδο του χρόνου. Παρομοίως, η εμφάνιση των μακροπλαστικών που σχετίζονται με την άγρια ζωή (π.χ. σε φωλιές πουλιών και στομάχια, παγιδεύσεις φωκιών, στραγγαλισμού μιας ευρείας ποικιλίας σπονδυλωτών ή ακόμη και χρησιμοποιούμενων από καβούρια αντί κοχυλίων) αυξήθηκε επίσης δραστικά. (Barnes et al., 2009)

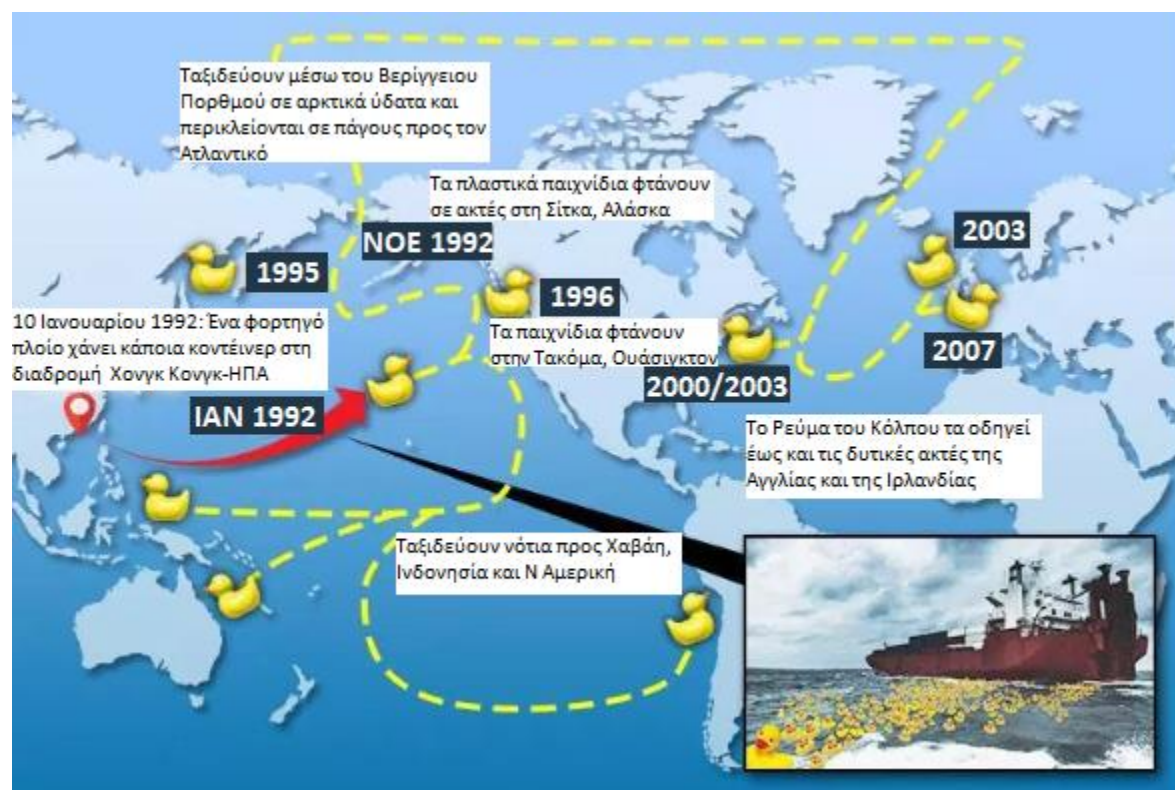
Έχουν υπάρξει πολυάριθμες αναφορές πλαστικών θραυσμάτων στους ωκεανούς, στο βυθό της θάλασσας και στις ακτές παγκοσμίως:



Σχήμα 8 Μελέτες με αναφορές πλαστικών θραυσμάτων στο θαλάσσιο περιβάλλον σε χρονολογική σειρά έκδοσής τους (Barnes et al., 2009): 1. που καταναλώθηκαν από θαλάσσια πουλιά, Νέα Ζηλανδία, 1958-1977 2. που βρέθηκαν στο σώμα νεκρών πτηνών Άλμπатρος, Χαβάη, 1966 3. σε δίχτυα συλλογής πλαγκτόν, Ηνωμένο Βασίλειο, 1971 4. σε παράκτια ύδατα, ΗΠΑ, 1972 5. σε επιφανειακά

ύδατα, ΒΔ Ατλαντικός, 1972 6. στην ακτογραμμή, Νέα Ζηλανδία, 1972-1976 7. σε παραλίες, Νότια Αφρική, 1984-1989 8. στο στομάχι πτηνών Storm Petrel, Ανταρκτική, 1988 9. στην επιφάνεια της θάλασσας, Β Ειρηνικός Ωκεανός, 1987-1988 10. στην ιλύ επεξεργασίας λυμάτων, ΗΠΑ, 1996 11. σε βάθος θαλασσών, Ευρώπη, 1992-1998 12. στην επιφάνεια της θάλασσας, Β Ειρηνικός, 2001 13. στην ακτογραμμή, ΗΠΑ, 1998 14. σε περιπτώματα φωκιών (*Arctocephalus* spp.), Αυστραλία, 2003 15. σε παραλίες, Ιαπωνική Θάλασσα, 2000 16. σε επιφανειακά ύδατα και παραλίες, ΒΑ Ατλαντικός, 2004 17. σε παραλίες, Ιαπωνία, 2005 18. σε ακτές κοντά σε ναυπηγείο, Ινδία, 2006 19. σε επιφανειακά ύδατα και ιζήματα, Σιγκαπούρη, 2006. Τα μαύρα τετράγωνα δείχνουν την κατανομή των μικροπλαστικών σε ιζήματα διαπαλιρροιακής ζώνης. Οι λευκές κουκίδες δείχνουν έρευνες μακροπλαστικών σε ανοικτή θάλασσα και ακτές απομακρυσμένων νησιών.

Ένα κοντέινερ θαλάσσιων μεταφορών με 28.800 παιδικά πλαστικά παιχνίδια για μπάνιο (κίτρινες πάπιες, κόκκινοι κάστορες, μπλε χελώνες και πράσινοι βάτραχοι) έπεσε στον Ειρηνικό Ωκεανό τον Ιανουάριο του 1992, κατά τη διάρκεια κακοκαιρίας. Τα πλαστικά παιχνίδια (Σχήμα 10) έχουν παρατηρηθεί να επιπλέουν σε όλο τον κόσμο. Αυτό το παράδειγμα δείχνει σαφώς ότι όλα όσα εισάγονται στα υδάτινα συστήματα μπορεί να καταλήξουν παντού σε αυτόν τον κόσμο. (Eubeler, 2010)



Σχήμα 9 Η διαδρομή των πλαστικών παιχνιδιών δείχνει πως είναι συνδεδεμένοι οι υδάτινοι πόροι του πλανήτη



Σχήμα 10 Οι βάτραχοι και οι χελώνες παρέμειναν στα αρχικά τους χρώματα, ενώ οι πάπιες και οι

κάστορες ξεθώριασαν σε λευκό

3. Περιβαλλοντικοί κίνδυνοι

Τα απορριπτόμενα, μη αποικοδομήσιμα πολυμερή εμφανίζουν αρκετά ανεπιθύμητα περιβαλλοντικά προβλήματα. Αυτά τα πολυμερή δημιουργούν απειλή για ποικίλους ζωικούς πληθυσμούς. (Jayasekara et al., 2005) Συγκεκριμένα, 663 είδη της θαλάσσιας άγριας ζωής επηρεάζονται από τη ρύπανση πλαστικών. (UNEP, 2015) Έχουν άμεση επίπτωση στα θαλάσσια οικοσυστήματα και θεωρείται ότι είναι υπεύθυνα για το θάνατο ενός πολύ μεγάλου αριθμού πτηνών από κατάποση ή στραγγαλισμό. (Jayasekara et al., 2005) Η δειγματοληψία σε διάφορους θαλάσσιους βιότοπους έχει αποκαλύψει ότι οι πλαστικοί αυτοί ρύποι απορροφώνται από πλαγκτονικούς πληθυσμούς και κατά συνέπεια, μη βιοδιασπώμενα πλαστικά μπορεί να συσσωρευτούν στην τροφική αλυσίδα, θέτοντας έναν συνεχή κίνδυνο τόσο για την άγρια ζωή όσο και για τον άνθρωπο. (Mor & Sivan, 2008) Τα πολυμερή που βρίσκονται στον ωκεανό έχουν σημαντική επίδραση στη θαλάσσια ζωή και σε περίπτωση κατάποσης, προκαλούν εντερικές εμφράξεις σε μικρά ψάρια ή ασφυξία άλλων θαλάσσιων ζώων (δελφίνια και χελώνες). Αποτελούν επίσης ένα κίνδυνο για την χερσαία άγρια ζωή με το να εμπλέκονται ή να εμποδίζουν τις οδούς πέψης. Η εμπλοκή μπορεί εύκολα να συμβεί σε υλικά με οπές ή σε πλαστικές σακούλες. Τα μη βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή έχουν επίσης την ικανότητα να λειτουργούν ως εστίες ασθένειας επειδή παραμένουν στο περιβάλλον για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα επιτρέποντας τη συσσώρευση οργανισμών. (Jayasekara et al., 2005) Τα περισσότερα από αυτά τα πλαστικά έχουν πετρελαϊκή προέλευση· κατά συνέπεια, η συνεχώς υψηλότερη παραγωγή πλαστικών υλικών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της κατανάλωσης πετρελαίου. (Rizzarelli & Carroccio, 2014)

Τα θαλάσσια απορρίμματα όπως τα πλαστικά μπορούν να προκαλέσουν απώλειες στις αισθητικές αξίες των τουριστικών αξιοθεάτων, το οποίο με τη σειρά του μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική οικονομική απώλεια. (UNEP, 2015) Αν και ξεκίνησε ως ένα αντιληπτό αισθητικό πρόβλημα των πλαστικών που απορρίπτονται στις πόλεις, στην ύπαιθρο, στις ακτές και πολύ μακριά στον ωκεανό, σύντομα αναδείχθηκε ότι προκαλούσε πνιγμό και εμπλοκή της άγριας ζωής. Ο αριθμός των δυνητικά επιβλαβών συνεπειών των πλαστικών ρύπων που έχουν εντοπιστεί έχει κλιμακωθεί και τώρα διαπιστώνεται ότι τα υλικά αυτά μπορούν επίσης να μεταφέρουν έμμοιους οργανικούς ρύπους, μη ενδογενή είδη σε νέες τοποθεσίες και να κατανέμουν άλγη που σχετίζονται με ερυθρές παλίρροιας. (Barnes et al., 2009) Η μεγάλη αφθονία, η μακρόχρονη ανθεκτικότητα και η διαδρομή των πλαστικών μέχρι και τις πιο απομακρυσμένες ακτές τα καθιστούν ένα σημαντικό δυνητικό φορέα για τη διασπορά των οργανισμών καθώς και τη μεταφορά επεμβατικών και επιβλαβών ειδών που μπορεί να απειλήσουν τη θαλάσσια ποικιλομορφία της περιοχής. (Barnes et al., 2009; UNEP, 2015) Η πιθανή ανταπόκριση πολλών ειδών στην ταχεία αύξηση της θερμοκρασίας είναι η μετατόπιση προς τους πόλους της γης ώστε να παραμείνουν στο φυσιολογικό θερμικό τους περιβάλλον. Τώρα τα πλαστικά απορρίμματα, τα πλοία και άλλοι φορείς καθιστούν τις μεταφορές αυτές ταχύτερες και συχνότερες και η άνευ προηγουμένου αύξηση της θερμοκρασίας σε μεγάλα γεωγραφικά πλάτη σημαίνει επίσης ότι η επιτυχία της εγκατάστασης πιθανών επεμβατικών αλλόχθονων ειδών είναι πιθανό να είναι υψηλότερη. (Barnes et al., 2009)

Η απελευθέρωση επικίνδυνων χημικών ουσιών, συμπεριλαμβανομένων των προσθέτων υλών (συστατικά πλαστικού) και η συσσώρευση υδρόφοβων τοξινών (προσροφημένων στο πλαστικό από το περιβάλλον θαλάσσιο νερό) έχουν αναφερθεί. (Nauendorf et al., 2016) Το πολυστυρένιο απελευθερώνει τις τοξικές ουσίες στυρένιο και βενζόλιο. (Future Centre Trust) Ποικίλες χημικές ουσίες χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα υλικά στην παρασκευή πλαστικών. Αυτές αυξάνουν τη λειτουργικότητα των πλαστικών, αλλά μερικές, όπως πλαστικοποιητές φθαλικού εστέρα και βρωμιούχα επιβραδυντικά φλόγας, είναι δυνητικά επιβλαβείς και έχουν συσχετιστεί με καρκινογόνες και ενδοκρινικές διαταραχές. (Barnes et al., 2009) Ειδικότερα, οι φθαλικοί εστέρες είναι οι συνηθέστερες χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως πλαστικοποιητές, όπως για την παραγωγή

μαλακών πλαστικών προϊόντων από το εκ φύσεως σκληρό πλαστικό πολυβινυλοχλωρίδιο. (Eubeler, 2010; Gu, 2003) Ταξινομούνται ως ουσίες πολύ τοξικές για την αναπαραγωγή με χαρακτηριστικά ορμονικού διαταράκτη. Επιπρόσθετα, έχουν την ιδιότητα να μεταναστεύουν αργά από το κυρίως μέρος του πλαστικού προς την εξωτερική επιφάνεια, καθιστώντας με αυτό τον τρόπο το προϊόν επικίνδυνο σε όλη τη διάρκεια της χρήσης του. (Eubeler, 2010) Στο θαλασσινό νερό, τα πλαστικά είναι επίσης γνωστό ότι απορροφούν και συγκεντρώνουν ρύπους που έχουν προκύψει στο περιβάλλον από άλλες πηγές. Τα μικρά και μικροσκοπικά πλαστικά θραύσματα αποτελούν μια πιθανή οδό για τη μεταφορά όλων αυτών των χημικών ουσιών, επειδή έχουν πολύ μεγαλύτερη αναλογία εμβαδού επιφάνειας προς όγκο από τα μεγαλύτερα θραύσματα από τα οποία έχουν προέλθει και λόγω του μεγέθους τους είναι διαθέσιμα σε ένα ευρύ φάσμα οργανισμών, συμπεριλαμβανομένων αυτών που τρέφονται με μικρά πετρώματα οργανικής ύλης στο θαλάσσιο πυθμένα, όπως το σκουλήκι *Arenicola marina*. (Barnes et al., 2009) Επιπλέον, οι τεράστιες ποσότητες επιβλαβών για το περιβάλλον χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται καθημερινά στην υγρή επεξεργασία πολυμερών σε βιομηχανικό επίπεδο συμβάλλουν σε ολόένα και πιο σοβαρές ανησυχίες σχετικά με τις οικολογικές επιπτώσεις των βιομηχανικών αποβλήτων και την επεξεργασία τους. (Zhao et al., 2004)

4. Τρόποι αντιμετώπισης

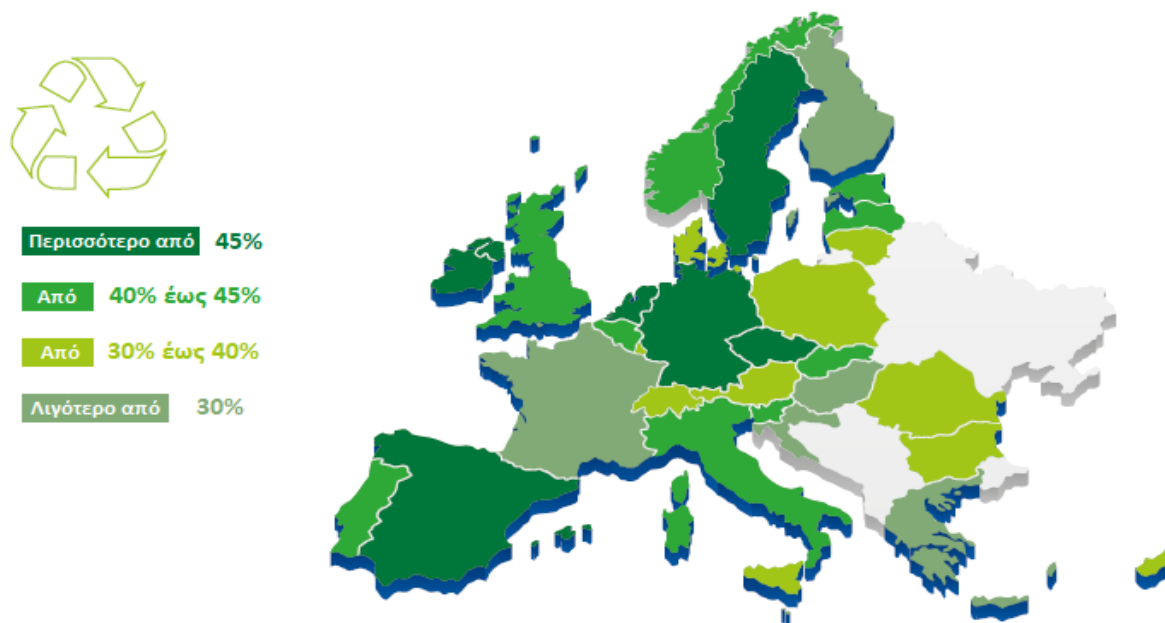
Οι προτεινόμενες λύσεις σχετικά με τους καλύτερους τρόπους αντιμετώπισης των προβλημάτων διαχείρισης στερεών αποβλήτων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως μείωση των πηγών, αποτέφρωση, ανακύκλωση, υγειονομική ταφή και παραγωγή αποικοδομήσιμων πολυμερών. (Jayasekara et al., 2005) Σε καθεμία από αυτές τις εναλλακτικές λύσεις, τα απόβλητα θα πρέπει να καταστρέφονται ή να συγκρατούνται ελεγχόμενα, έτσι ώστε το πλαστικό να μην απελευθερώνεται στο περιβάλλον. (Barnes et al., 2009) Ωστόσο, η μείωση των πηγών έχει τις μεγαλύτερες δυνατότητες για τη διατήρηση των πόρων και την προστασία του περιβάλλοντος. Επιτυγχάνεται απλώς με το να μην παράγονται και να μην αγοράζονται αντικείμενα που υπερβαίνουν τις απαιτήσεις. Αυτό βασίζεται στο γεγονός ότι αντικείμενα που δεν απαιτούνται ή δεν χρησιμοποιούνται, τελικά γίνονται απόβλητα. (Jayasekara et al., 2005) Επομένως, αυστηρότερη νομοθεσία πρέπει να θεσπιστεί για τη μείωση της χρήσης πλαστικών και τη μετάβαση στην απαγόρευση της χρήσης και της εισαγωγής πλαστικών μιας χρήσης καθώς και να ενισχυθούν οι δραστηριότητες παρακολούθησης για τα πλοία. Οι εκστρατείες ευαισθητοποίησης του κοινού και επικοινωνίας με στόχο τη μείωση, την επαναχρησιμοποίηση και την ανακύκλωση πλαστικών πρέπει να εντατικοποιηθούν. (UNEP, 2015) Στην Ευρωπαϊκή Ένωση επικρατεί μεγάλη κινητικότητα για τον περιορισμό της πλαστικής ρύπανσης. Ειδικότερα, τον Μάιο του 2018 στο πλαίσιο υλοποίησης της στρατηγικής για τις πλαστικές ύλες, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ανακοίνωσε πρόταση Ευρωπαϊκής Οδηγίας για τον περιορισμό των επιπτώσεων συγκεκριμένων πλαστικών προϊόντων στο περιβάλλον. Όπως εξηγεί η Ευρωπαϊκή Επιτροπή, η πρόταση Οδηγίας στρέφεται κυρίως γύρω από τα 10 πλαστικά προϊόντα μιας χρήσης και στα αλιευτικά εργαλεία, που αποτελούν μαζί το 70% των θαλάσσιων απορριμμάτων στην Ευρώπη. (WWF Ελλάς, 2018)

Γενικά, η συλλογή, η μεταφορά και η διάθεση είναι οι κύριοι παράγοντες που σχετίζονται με την επεξεργασία των στερεών αποβλήτων. Οι χώροι υγειονομικής ταφής έχουν προηγουμένως σχεδιασθεί ανεπαρκώς και διαχειρίζεται με απαράδεκτη μόλυνση και ρύπανση των γύρω περιοχών και των υπόγειων υδάτων με αποπλύματα από τοξικά απόβλητα. (Jayasekara et al., 2005) Οι καλά οργανωμένοι χώροι υγειονομικής ταφής περιλαμβάνουν μία καθημερινή κάλυψη των αποβλήτων με χώμα ή συνθετικό υλικό και φράκτες που περιβάλλουν το χώρο για να περιορίσουν τα αερομεταφερόμενα απορρίμματα. (Barnes et al., 2009) Όμως, ακόμη και καλά σχεδιασμένοι χώροι υγειονομικής ταφής παράγουν μεθάνιο υπό αναερόβιες συνθήκες. (Jayasekara et al., 2005) Το μεθάνιο είναι ένα πιο επιβλαβές αέριο του θερμοκηπίου από το διοξείδιο του άνθρακα και έχει επίσης αναφερθεί ότι είναι υπεύθυνο για εκρήξεις σε σπίτια καθώς μπορεί να εισέλθει στο εσωτερικό τους διαμέσου των ρωγμών που υπάρχουν στα θεμέλια ιδιαίτερα των παλαιών κτισμάτων. (Jayasekara et al., 2005; Παληκύρας, 2007) Το κόστος της διαχείρισης, η περιορισμένη διαθεσιμότητα νέων χώρων υγειονομικής ταφής και οι κοινοτικές αντιρρήσεις αποτελούν περαιτέρω προβλήματα που σχετίζονται με τη τακτική της υγειονομικής ταφής για τη διαχείριση των αποβλήτων. (Jayasekara et al., 2005)

Η καύση εύφλεκτων αποβλήτων προσφέρει μια γρήγορη και εύκολη λύση στη διαχείριση αποβλήτων. Σε ορισμένες χώρες, η καύση χρησιμοποιείται για τη μείωση του όγκου των στερεών αποβλήτων. Είναι δυνατόν να γίνουν καύσεις αστικών και άλλων εύφλεκτων απόβλητων σε εξελιγμένες μονάδες για την παραγωγή ενέργειας. Εκατό τόνοι απορριμμάτων πόλης είναι ίσοι με τριάντα τόνους άνθρακα σε αξία καυσίμου. Τα πλαστικά έχουν υψηλή θερμογόνο δύναμη και φαίνεται επωφελές να μετατραπούν πλαστικά απόβλητα σε καύσιμα. (Jayasekara et al., 2005) Το είδος πλαστικού που μετατρέπεται σε καύσιμο είναι σημαντικό. Για παράδειγμα, εάν καούν καθαροί υδρογονάνθρακες, όπως το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο, θα παραχθεί ένα αρκετά καθαρό καύσιμο. Ωστόσο, η καύση πολυμερών πολυστυρενίου απελευθερώνει στυρένιο. Οι πιο επικίνδυνες εκπομπές μπορούν να προκληθούν από την καύση πλαστικών που περιέχουν οργανοχλωριωμένες ουσίες, όπως το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC). Όταν αυτά τα πλαστικά καίγονται, επιβλαβείς ποσότητες διοξινών, μια ομάδα πολύ τοξικών χημικών ουσιών εκπέμπονται. (WECF, 2004) Το PVC παράγει

επίσης υδροχλωρικό οξύ που προκαλεί προβλήματα στις εγκαταστάσεις αποτέφρωσης αστικών αποβλήτων. (Jayasekara et al., 2005)

Τα μέτρα για την αντιμετώπιση της αύξησης των πλαστικών απορριμμάτων περιλαμβάνουν, επίσης, την επαναχρησιμοποίηση και την ανακύκλωση. Η ανακύκλωση διοχετεύει διάφορα υλικά από τις ροές αποβλήτων σε ρεύμα επανεπεξεργασίας. Η επαναχρησιμοποίηση είναι η χρήση του προϊόντος στην αρχική του μορφή χωρίς επιπλέον επεξεργασία εκτός από τον καθαρισμό. (Jayasekara et al., 2005) Προσπάθειες για την παροχή κινήτρων για ανακύκλωση μπορούν να αυξήσουν το κλάσμα ανακυκλωμένων απορριμμάτων. (Barnes et al., 2009) Είναι επίσης, σημαντική η παροχή κινήτρων στους κατασκευαστές να αναδιαμορφώσουν τα προϊόντα και να βρουν καινοτόμους τρόπους σχεδιασμού των συσκευασιών που μπορούν να ανακτηθούν πλήρως με διαδικασίες ανακύκλωσης ή που είναι πιο εύκολα αποικοδομήσιμες και λιγότερο τοξικές. (UNEP, 2015) Η ανακύκλωση προσφέρει οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη εάν το κόστος των χρησιμοποιούμενων πόρων, συμπεριλαμβανομένης της συλλογής, της διαλογής, του καθαρισμού και της επανεπεξεργασίας, δεν είναι μεγαλύτερο από τους εξοικονομούμενους πόρους. Το υλικό που πρόκειται να επαναχρησιμοποιηθεί πρέπει να διατηρεί την αρχική ποιότητα και να μην είναι υψηλότερο σε κόστος από την πρώτη ύλη. Η ανακύκλωση των πλαστικών οικιακών απορριμμάτων είναι δύσκολη όταν είναι επιμολυσμένα με βιολογικά υπολείμματα ή όταν περιέχουν ένα μίγμα από διαφορετικά πλαστικά. (Jayasekara et al., 2005) Σε δέκα χρόνια η ανακύκλωση πλαστικών απορριμμάτων αυξήθηκε κατά σχεδόν 80% στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ). Συγκεκριμένα, από το 2006 έως το 2016 οι όγκοι πλαστικών αποβλήτων που συλλέχθηκαν για ανακύκλωση αυξήθηκαν κατά 79%, η ανάκτηση ενέργειας αυξήθηκε κατά 61% και η υγειονομική ταφή μειώθηκε κατά 43%. Το 2016, για πρώτη φορά, περισσότερα πλαστικά απόβλητα ανακυκλώθηκαν από όσα απορρίφθηκαν σε χώρους υγειονομικής ταφής. Η ανακύκλωση είναι η πρώτη επιλογή για τα πλαστικά απορρίμματα συσκευασίας. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, από το 2006 έως το 2016 η ανακύκλωση πλαστικών συσκευασιών αυξήθηκε κατά σχεδόν 75%. Το 2016, 19 χώρες είχαν ποσοστά ανακύκλωσης πλαστικών απορριμμάτων συσκευασίας υψηλότερα από 35% ενώ δύο χώρες έφθασαν ποσοστό 50% ή περισσότερο (Γερμανία και Τσεχία). Το συνολικό ποσοστό ανακύκλωσης στην ΕΕ ήταν 40,8%, πολύ υψηλότερο από το απαιτούμενο 22,5% της Ευρωπαϊκής Οδηγίας για τα απόβλητα συσκευασίας. Ειδικότερα, συλλέχθηκαν 16,7 εκατομμύρια τόνοι πλαστικών απορριμμάτων συσκευασίας μέσω επίσημων προγραμμάτων για να διαχειριστούν. (Τα παραπάνω δεδομένα είναι για τις 28 χώρες της ΕΕ, τη Νορβηγία και την Ελβετία). (Plastics - The facts, 2018)



Σχήμα 11 Ποσοστά ανακύκλωσης πλαστικών συσκευασιών σε όλη την Ευρώπη (Plastics - The facts, 2018)

Επομένως, όταν η ανάκτηση των συμβατικών συνθετικών πολυμερών συσκευασίας για ανακύκλωση ή ενέργεια είναι δύσκολη, τα βιοαποικοδομήσιμα φιλμ πολυμερών είναι πολύ χρήσιμα. Νέα συνθετικά βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, φυσικοί πολυσακχαρίτες, μικροβιολογικώς παραγόμενοι πολυεστέρες και τα μείγματα τους είναι διαθέσιμα και έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς όπως αναφέρεται στη συνέχεια. (Jayasekara et al., 2005)

5. Διάσπαση

Η έναρξη και η διάδοση της πλαστικής αποικοδόμησης μπορεί να προκληθεί χημικά, βιολογικά, με θερμότητα ή φως (κυρίως UV). (Jayasekara et al., 2005) Ο συνδυασμός διαφόρων περιβαλλοντικών παραγόντων όπως το οξυγόνο, η θερμοκρασία, το pH, η ηλιακή ακτινοβολία, το ποσοστό υγρασίας, η αλατότητα, η πίεση, οι ρύποι και οι ζωντανοί οργανισμοί που προκαλούν την αποικοδόμηση του πολυμερούς μπορεί να έχουν συνεργιστική δράση στο ρυθμό αποικοδόμησης του. (Artham & Doble, 2008; Hasan et al., 2007) Η αποικοδόμηση αντικατοπτρίζεται στις αλλαγές στις ιδιότητες των υλικών, όπως τα μηχανικά, οπτικά ή ηλεκτρικά χαρακτηριστικά, στο ράγισμα, τη διάσπαση, τη διάβρωση, τον αποχρωματισμό και τον διαχωρισμό φάσεων. Ανάλογα με τη φύση των αιτιών πρόκλησης, οι αποικοδομήσεις πολυμερών έχουν ταξινομηθεί ως φωτο-οξειδωτική αποικοδόμηση, θερμική αποικοδόμηση, αποικοδόμηση που προκαλείται από το όζον, μηχανική αποικοδόμηση, καταλυτική αποικοδόμηση και βιοαποικοδόμηση. (Singh & Sharma, 2008)

Τα πολυαιθυλένιο (PE), πολυπροπυλένιο (PP), πολυστυρένιο (PS), πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστεράς) (PET) και το πολυανθρακικό (Polycarbonate, PC) αποχρωματίζονται σε κίτρινο προς πορτοκαλί ως αποτέλεσμα της οξείδωσης. Αυτό γενικά οφείλεται στη συσσώρευση προϊόντων αποικοδόμησης του ίδιου του πολυμερούς (όπως με το PVC, PC και PS) ή των θερμικών σταθεροποιητών που χρησιμοποιούνται στη ρητίνη. Σταθεροποιητές όπως τα φαινολικά αντιοξειδωτικά που αναμιγνύονται στο πλαστικό κατά την κατασκευή μικροσφαιριδίων ή σε επακόλουθη σύνθεση μπορεί να οξειδωθούν σε κίτρινες ενώσεις (συνήθως κινόνες). Στο PVC, η φωτοαποικοδόμηση συνεπάγεται απώλεια αερίου HCl από το πολυμερές μαζί με τον σχηματισμό οργανικών ενώσεων με συζυγία που έχουν κίτρινο χρώμα. (Andrady, 2017)

Το πολυαιθυλένιο χρειάζεται να υποβληθεί σε κάποια μη βιοτική αποικοδόμηση πριν από μικροβιακή προσβολή λόγω της υδροφοβικότητάς του και των μεγάλων μοριακών διαστάσεων του. Η ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία ή ηλιακό φως μειώνει το μέγεθος της αλυσίδας του πολυμερούς PE και σχηματίζει οξειδωτικές ομάδες όπως υδροϋπεροξειδία, υπεροξειδία, αλκοόλες, κετόνες και ίσως κάποιες αλδεϋδες που προκύπτουν από την μερική οξείδωση του PE σε μικρές ποσότητες, αλλά υφίστανται μετέπειτα οξείδωση. (Hasan et al., 2007)

Όταν τα πλαστικά εκτίθενται στην ακτινοβολία UV-B στο ηλιακό φως και τις οξειδωτικές και υδρολυτικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας και του θαλασσινού νερού, αντίστοιχα, τα πολυμερή μπορούν να οξειδωθούν. (O'Brine & Thompson, 2010) Η ηλιακή ακτινοβολία εκκινεί την αυτοκαταλυτική θερμική οξείδωση που είναι κυρίως υπεύθυνη για τη διαδικασία αποδόμησης. (Andrady, 2017)

Πίνακας 3 Σχετική επιρροή των περιβαλλοντικών παραγόντων που διευκολύνουν την αποικοδόμηση των πλαστικών σε διάφορες ζώνες του θαλάσσιου περιβάλλοντος (Andrady, 2017)

Ζώνη	Ηλιακή UV ακτινοβολία	Θερμοκρασία	Διαθεσιμότητα οξυγόνου	Βιορύπανση
Παραλία	Υψηλή	Πολύ υψηλή	Πολύ υψηλή	—
Επιφανειακά ύδατα	Υψηλή	Χαμηλή	Υψηλή	✓
Μεσοπελαγική - βαθυπελαγική ζώνη	—	Χαμηλή	Χαμηλή	—
Ιζήματα	—	Πολύ χαμηλή	Πολύ χαμηλή	✓

Σαφώς, η πιο ευνοϊκή για ταχεία αποδόμηση λόγω καιρικών συνθηκών είναι η έκθεση στην παραλία· σε σύγκριση με τις εκθέσεις στην παραλία η γήρανση των πλωτών ή των βυθισμένων πλαστικών είναι σημαντικά βραδύτερη. (Andrady, 2017) Οι εκτιμήσεις για τη ανθεκτικότητα των πλαστικών στο υδάτινο περιβάλλον διαφέρουν αλλά θεωρείται ότι εκτείνονται σε εκατοντάδες ή ακόμη και χιλιάδες έτη ανάλογα με τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του πολυμερούς, ωστόσο υπάρχει πιθανή σημαντική αύξηση σε βάθος όπου οι συγκεντρώσεις οξυγόνου είναι χαμηλές και το φως απουσιάζει. (Barnes et

al., 2009) Είναι ευρέως αποδεκτό ότι σκληρές επιφάνειες, όπως το πλαστικό, μολύνονται στο θαλασσίνο νερό. Οι μολυντικοί οργανισμοί απορροφούν φως· αυτό είναι σημαντικό δεδομένου ότι οποιαδήποτε μείωση του φωτός που φθάνει στην επιφάνεια του πλαστικού θα αναμένεται να μειώσει τους ρυθμούς αποικοδόμησης. Επιπλέον, η χαμηλή θερμοκρασία στο θαλάσσιο περιβάλλον έχει ήδη αποδειχθεί ότι μειώνει τη διάσπαση των φωτοαποικοδομήσιμων πλαστικών σε σύγκριση με την αποικοδόμηση στον ατμοσφαιρικό αέρα. Διαπιστώθηκε ότι ο ρυθμός αποικοδόμησης των πλαστικών ενισχύθηκε από την αύξηση της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας. (Ho, Pometto & Hinz, 1999) Οι υψηλότερες θερμοκρασίες αυξάνουν τη ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων, επομένως και τη διάσπαση των πλαστικών, έτσι οι διακυμάνσεις στη θερμοκρασία της θάλασσας αναμένεται επίσης να επηρεάσουν το ρυθμό αποικοδόμησης των πλαστικών. Ερευνητές πρότειναν ότι με μεγαλύτερη πίεση, μικρότερα θραύσματα πλαστικού θα παράγονται ως συνέπεια της διάσπασης. Συνεπώς, τα πλαστικά απορρίμματα που βρέθηκαν σε βάθος του θαλασσίνο νερού θα μπορούσαν να διασπαστούν ταχύτερα, παρόλο που τα ενδιαιτήματα αυτά είναι κρύα και σκοτεινά σε σύγκριση με την επιφάνεια της θάλασσας. Ωστόσο, άλλοι παράγοντες είναι πιθανό να έχουν μεγαλύτερη επίδραση από το βάθος, όπως η μηχανική δράση από τα κύματα στην επιφάνεια και στην παράκτια ζώνη. (O'Brine & Thompson, 2010) Δεν υπάρχει γνωστός μηχανισμός για την αποικοδόμηση και κατά συνέπεια την απομάκρυνση των πλαστικών που βρίσκονται πέρα από την επιφανειακή ζώνη, η οποία φθάνει σε βάθος μέχρι τα 200-250 m όπου και φθάνουν οι ακτίνες του ήλιου, γεγονός που υποδηλώνει μια αργή συσσώρευση πλαστικών στην αβυσσαία ζώνη κατά τη διάρκεια των ετών. (Andrady, 2017) Συνεπώς, μακροπρόθεσμες μελέτες θα πρέπει να διεξαχθούν για την επιβεβαίωση της περιόδου που απαιτείται για την ολική αποικοδόμηση σε ένα εύρος θαλάσσιων περιβαλλόντων. (O'Brine & Thompson, 2010)

Αρκετά υλικά είναι φωτοευαίσθητα. Η ενέργεια που μεταφέρεται από τα φωτόνια μπορεί να δημιουργήσει ασταθείς καταστάσεις σε διάφορα μόρια. Η μεταφορά ενέργειας μπορεί να επιτευχθεί με φωτοϊονισμό, φωταύγεια (π.χ. φθορισμό) ή θερμική ακτινοβολία. Μερικές φορές, τυχαία, η ανθεκτικότητα του υλικού μπορεί να επηρεαστεί από τις προσμείξεις που υπάρχουν στα βιομηχανοποιημένα προϊόντα. Σε άλλες περιπτώσεις, φωτοευαίσθητες μοριακές δομές προστίθενται σκόπιμα (με απλή προσθήκη ή συμπολυμερισμό) στην αλυσίδα του πολυμερούς για να προκληθεί αποικοδόμηση από το φως (π.χ. προ-οξειδωτικές ουσίες που μπορούν να ενεργοποιηθούν ανάλογα με την ένταση του φωτός και τον χρόνο έκθεσης). Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται στη κατασκευή πολυολεφινών για τη βελτίωση της αποικοδόμησης των πλαστικών σακουλών, των συσκευασιών, των γεωργικών μεμβρανών κ.λπ. Στην αβιοτική αποικοδόμηση, η δράση της φωτεινής ακτινοβολίας είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους. (Lucas et al., 2008) Σε οποιαδήποτε δεδομένη θερμοκρασία και ποσοστό υγρασίας, ο ρυθμός της διάβρωσης αυξάνεται με την αύξηση της ροής UV. Η φωτοαποικοδόμηση αλλάζει τις φυσικές και οπτικές ιδιότητες του πλαστικού. Οι πιο επιζήμιες επιδράσεις είναι το οπτικό αποτέλεσμα (κιτρίνισμα), η απώλεια των μηχανικών ιδιοτήτων, οι μεταβολές στο μοριακό βάρος και στην κατανομή του. (Singh & Sharma, 2008) Πολυμερή στα οποία η αρχική αποικοδόμηση προκύπτει από τη δράση του φωτός, ακόμη και αν προκύψουν επακόλουθες διεργασίες αποικοδόμησης μέσω μικροοργανισμών ή χημικών αντιδράσεων, ονομάζονται φωτοαποικοδομήσιμα πολυμερή. (Jayasekara et al., 2005) Η φωτοαποικοδόμηση μπορεί να οδηγήσει σε αντιδράσεις Norrish, σχηματισμό σταυροδεσμών ή οξειδωτικές διεργασίες. Οι αντιδράσεις Norrish εκφράζουν τη φωτοαποικοδόμηση που επιδέχονται τα πολυμερή με φωτοϊονισμό (Norrish τύπου I) και διάσπαση αλυσίδας (Norrish τύπου II). Η αντίδραση Norrish τύπου II αναφέρθηκε πρόσφατα κατά τη διάρκεια της φωτοαποικοδόμησης του πολυ(γαλακτικού οξέος) (PLA) και της πολυκαπρολακτόνης (Polycaprolactone, PCL). (Lucas et al., 2008) Στη φωτοοξείδωση, με την αύξηση του χρόνου έκθεσης, αυξάνεται η πρόσληψη οξυγόνου καθώς και ο ρυθμός σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων οδηγώντας σε ταχεία άνοδο της συγκέντρωσης των καρβονυλομάδων. Θεωρείται ότι η φωτοοξειδωτική αποικοδόμηση των πολυμερών δεν διευκολύνει πάντα τη συνεχή προσβολή από μικροοργανισμούς, επειδή τα κλάσματα ολιγομερών που παράγονται κατά τη φωτοοξείδωση μπορούν να υποστηρίξουν

την ανάπτυξη μικροβίων, αλλά τα πολυμερή με υψηλό μοριακό βάρος καταλήγουν με μικρή ή καθόλου ανάπτυξη. (Hasan et al., 2007)

Η θερμική αποικοδόμηση των θερμοπλαστικών πολυμερών συμβαίνει στη θερμοκρασία τήξης όπου το πολυμερές μετασχηματίζεται από στερεό σε υγρό (π.χ. 159-178 °C για το αριστερόστροφο πολυ(γαλακτικό οξύ) (L-PLA) ανάλογα με το μοριακό του βάρος, 137-169 °C για το συμπολυμερές πολυ(υδροξυβουτυρικός εστέρας-co-πολυ(υδροξυβαλερικός εστέρας) (Poly(Hydroxybutyrate-co-Hydroxyvalerate), P(HB/HV)) ανάλογα με το ποσοστό υδροξυβαλερικού οξέος, 175 °C για τον πολυ(υδροξυβουτυρικό εστέρα) (Poly(Hydroxybutyrate), PHB). Γενικά, η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι χαμηλότερη από το σημείο τήξης των θερμοπλαστικών πολυμερών. Ωστόσο, μερικά θερμοπλαστικά πολυμερή όπως η πολυκαπρολακτόνη ($T_m \approx 60$ °C) ή σύνθετα υλικά όπως το Mater-Bi® ($T_m \approx 64$ °C) εμφανίζουν θερμοκρασίες τήξης πλησίον των περιβαλλοντικών συνθηκών. Αυτές είναι συνθήκες της θερμόφιλης φάσης της κομποστοποίησης. (Lucas et al., 2008) Οι θερμικές αντιδράσεις εμφανίζονται σε ολόκληρο τον όγκο του δείγματος του πολυμερούς, ενώ οι φωτοχημικές αντιδράσεις εμφανίζονται μόνο στην επιφάνεια. Οι σύνθετες αντιδράσεις που εμφανίζονται στη θερμική αποικοδόμηση των πολυμερών εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες όπως η ταχύτητα θέρμανσης, η πίεση, το μέσο αντίδρασης και η γεωμετρία του αντιδραστήρα. Ο μηχανισμός της θερμικής αποικοδόμησης πολυμερών είναι ένα ενδιαφέρον θέμα, όχι μόνο από την άποψη των θεμελιωδών αρχών των πολυμερών, αλλά και από την κατανόηση των χαρακτηριστικών αντοχής στη θερμότητα, των διεργασιών πολυμερούς όπως η εξώθηση ή η χύτευση με έγχυση και της αποτελεσματικής χρήσης των πλαστικών αποβλήτων. (Singh & Sharma, 2008) Σε έρευνες (Bikiaris & Karayannidis, 1999) αναφέρεται η επιτάχυνση του σχηματισμού ελεύθερων ριζών λόγω της παρουσίας ακραίων καρβοξυλικών ομάδων στα θερμοπλαστικά (PET και πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεεστέρας) (Poly(Butylene Terephthalate), PBT)). Οι ελεύθερες ρίζες ευνοούν τη θερμοχημική αποικοδόμηση αυτών των πλαστικών. Ερευνητές (Bikiaris, Chrissafis, Paraskevoopoulos, Triantafyllidis & Antonakou, 2007; Kim, Doi & Abe, 2006) έχουν δείξει ότι η θερμική αποικοδόμηση των αλειφατικών πολυεστέρων είναι ένας μηχανισμός διάσπασης δεσμού του α ή β υδρογόνου. (Lucas et al., 2008)

Μηχανική διάσπαση μπορεί να λάβει χώρα λόγω συμπίεσης, τάσης και/ή δυνάμεων διατμήσεως. Συχνά, σε μακροσκοπικό επίπεδο, οι φθορές δεν είναι ορατές αμέσως, αλλά σε μοριακό επίπεδο θα μπορούσε να έχει ξεκινήσει η αποικοδόμηση. Οι μηχανικοί παράγοντες δεν υπερισχύουν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της βιοαποικοδόμησης, αλλά οι μηχανικές αλλοιώσεις μπορούν να την ενεργοποιήσουν ή να την επιταχύνουν. Σε φυσικά περιβάλλοντα, οι μηχανικές καταπονήσεις δρουν σε συνέργεια με τις άλλες αβιοτικές παραμέτρους (θερμοκρασία, ηλιακή ακτινοβολία και χημικές ουσίες). (Lucas et al., 2008)

Οι χημικοί μετασχηματισμοί είναι άλλη σημαντική παράμετρος στην αβιοτική αποικοδόμηση. Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι και οι γεωργικές χημικές ουσίες μπορεί να αλληλεπιδράσουν με τα πολυμερή αλλάζοντας τις ιδιότητες του μακρομορίου. Μεταξύ των χημικών ενώσεων που προκαλούν διάσπαση υλικών, το οξυγόνο είναι από τις πιο ισχυρές. Η ατμοσφαιρική μορφή οξυγόνου (δηλ. O_2 ή O_3) προσβάλλει ομοιοπολικούς δεσμούς δημιουργώντας ελεύθερες ρίζες. (Lucas et al., 2008) Η παρουσία του όζοντος στον αέρα, ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, επιταχύνει σημαντικά τη γήρανση των πολυμερών υλικών. (Singh & Sharma, 2008) Η οξειδωτική διάσπαση εξαρτάται από τη δομή του πολυμερούς (π.χ. ακόρεστοι δεσμοί και διακλαδισμένες αλυσίδες). Αυτές οι οξειδώσεις μπορεί να δρουν ταυτόχρονα ή συνδυαστικά με τη διάσπαση από το φως στην παραγωγή ελεύθερων ριζών. Όπως και τα προϊόντα των αντιδράσεων Norrish, οι ρίζες υπεροξειδίου που προκύπτουν από την οξειδωτική αποικοδόμηση μπορούν να οδηγήσουν σε σχηματισμό σταυροδεσμών και/ή σχάσεις αλυσίδας. Η υδρόλυση είναι ένας άλλος τρόπος με τον οποίο τα πολυμερή μπορούν να υποστούν χημική αποικοδόμηση. Το πολυμερές πρέπει να περιέχει ομοιοπολικούς δεσμούς που υφίστανται υδρόλυση όπως στις ομάδες εστέρα, αιθέρα, ανυδρίτη οξέος, αμιδίου, καρβαμιδίου (ουρία), εστέρα αμιδίου (ουρεθάνη). Η υδρόλυση εξαρτάται από παραμέτρους όπως η ενεργότητα του νερού, η θερμοκρασία,

το pH και ο χρόνος. Ο σχεδιασμός υλικών με ελεγχόμενη διάρκεια χρήσης χρειάζεται την επιλογή συγκεκριμένων μονομερών για να ληφθεί ένα συμπολυμερές με τα επιθυμητά υδρόφιλα χαρακτηριστικά. (Lucas et al., 2008)

Η αβιοτική αποικοδόμηση παρουσία προ-οξειδωτικών οδηγεί γενικά στον σχηματισμό λειτουργικών μακρομορίων, τα οποία μπορούν να αποσχίζονται θερμικά ή φωτοχημικά επανειλημμένα σε οξυγονωμένα θραύσματα χαμηλού μοριακού βάρους. Αυτά περιλαμβάνουν αλειφατικά καρβοξυλικά οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες και κετόνες που μπορούν να υποστηρίξουν τη μικροβιακή ανάπτυξη και στη συνέχεια να καταναλωθούν από μικροοργανισμούς. Για παράδειγμα, η κύρια στρατηγική για τη διευκόλυνση της αποσύνθεσης και της μετέπειτα αποικοδόμησης της πολυμερικής αλυσίδας πολυαιθυλενίου επικεντρώνεται στην άμεση ενσωμάτωση καρβονυλικών ομάδων εντός της αλυσίδας ή στην *in situ* παραγωγή τους με εισαγωγή προ-οξειδωτικών στο στάδιο επεξεργασίας. (Roy et al., 2008) Κοινά προ-οξειδωτικά είναι τα άλατα μετάλλων μετάπτωσης (όπως Zn, Cu, Ag, Co, Ni, Fe, Mn, Cr και V) με λιπαρά οξέα· το στεατικό κοβάλτιο αποτελεί ένα τυπικό παράδειγμα. Σε μελέτες αναφέρεται ότι πολυαιθυλένιο που περιέχει καρβοξυλικά άλατα κοβαλτίου παρουσιάζει υψηλότερη επιδεκτικότητα τόσο σε φωτο-, όσο και σε θερμο-οξειδωτική αποδόμηση. (Lucas et al., 2008; Roy, Surekha, Rajagopa & Choudhary, 2007) Για παράδειγμα, ερευνητές διερεύνησαν την αποικοδόμηση φιλμ πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE) που υποβλήθηκαν σε αβιοτική γήρανση και περιείχαν ίχνη χαρακτηριστικού προ-οξειδωτικού (στεατικό κοβάλτιο) παρουσία, καλά καθορισμένων, εμπλουτισμένων βακτηριακών στελεχών. Μία μείωση στην επιφανειακή τάση των ελεύθερων κυττάρων παρατηρήθηκε, υποδεικνύοντας ότι τα μικροβιακά στελέχη παρήγαγαν εξωκυτταρικά δραστικά επιφανειακά μόρια ενισχύοντας τη βιοδιαθεσιμότητα του δεσμευμένου άνθρακα στο πολυμερές. Οι φασματοσκοπικές έρευνες έδειξαν ότι τα βακτήρια καταναλώνουν κατά προτίμηση τα οξυγονωμένα προϊόντα οδηγώντας σε μείωση του δείκτη καρβονυλίου (Carbonyl Index, CI). Επίσης, οι μορφολογικές έρευνες παρουσίασαν έναν σχηματισμό βιοφίλμ στην επιφάνεια, το οποίο βρέθηκε να είναι διάσπαρτο σε ορισμένες περιοχές και όχι ομοιόμορφο στην πολυμερική επιφάνεια. (Roy et al., 2008)

6. Βιοδιάσπαση

Ο όρος «βιοδιάσπαση» υποδηλώνει την επικράτηση της βιολογικής δραστηριότητας στο φαινόμενο αυτό. Ωστόσο, στη φύση, οι βιοτικοί και αβιοτικοί παράγοντες δρουν συνεργιστικά για την αποσύνθεση της οργανικής ύλης. Αρκετές μελέτες σχετικά με τη βιοαποικοδόμηση κάποιων πολυμερών δείχνουν ότι η αβιοτική αποικοδόμηση προηγείται της μικροβιακής αφομοίωσης και δεν πρέπει να αγνοηθεί. (Lucas et al., 2008)

Οι μικροοργανισμοί εμπλέκονται στην αλλοίωση και τη διάσπαση τόσο των συνθετικών όσο και των φυσικών πολυμερών, αλλά πολύ λίγα είναι γνωστά για τη βιοαποικοδόμηση των συνθετικών πολυμερών υλικών. Ο λόγος είναι πιθανότατα η ραγδαία ανάπτυξη και κατασκευή αυτής της κατηγορίας υλικών και ο σχετικά αργός ρυθμός αποικοδόμησης σε φυσικά περιβάλλοντα. Η αποικοδόμηση των πολυμερών αποτελεί συνάρτηση των δομών των ενώσεων, της παρουσίας αποικοδομητικού μικροβιακού πληθυσμού και των περιβαλλοντικών συνθηκών που ενθαρρύνουν την ανάπτυξη μικροβίων. (Gu, 2003) Οι μηχανισμοί που εμπλέκονται στη βιοαποικοδόμηση είναι πολύπλοκοι λόγω της αλληλεπίδρασης διαφόρων οξειδωτικών διεργασιών που προκαλούνται είτε από το οξυγόνο που υπάρχει στον αέρα είτε από τους μικροοργανισμούς ή από το συνδυασμό και των δύο. (Singh & Sharma, 2008)

Τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς όπως το μοριακό βάρος, οι λειτουργικές ομάδες, οι υποκαταστάτες, η κρυσταλλικότητα, η μορφολογία, η ευκαμψία, η τακτικότητα, η κινητικότητα της αλυσίδας και οι πλαστικοποιητές ή οι προσμείξεις που προστίθενται στο πολυμερές παίζουν σημαντικό ρόλο στην βιοαποικοδόμησή του. (Artham & Doble, 2008; Gu, 2003; Kumar Sen & Raut, 2015) Γενικά, η αύξηση του μοριακού βάρους οδηγεί σε μείωση της αποικοδόμησης του πολυμερούς από μικροοργανισμούς. Αντίθετα, τα μονομερή, τα διμερή και τα ολιγομερή του πολυμερούς υφίστανται πολύ πιο εύκολα αποικοδόμηση και ανοργανοποίηση. Θεωρείται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ομοιότητα μιας πολυμερικής δομής με ένα φυσικό μόριο, τόσο πιο εύκολο είναι να διασπαστεί και να μετατραπεί σε ανόργανη ύλη. (Gu, 2003) Εντός των κρυσταλλικών περιοχών, υπάρχει ένας πολυμορφισμός κρυστάλλων που μπορεί να επηρεάσει τη βιοαποικοδόμηση. Για παράδειγμα, ο πολυ(αδιπτικός βουτυλενεστέρας) (Poly(Butylene Adipate, PBA) περιέχει δύο μορφές κρυστάλλων, α και β, θερμοκρασία πάνω από 32 °C ευνοεί τη μορφή α, θερμοκρασία κάτω από 27 °C ευνοεί τη μορφή β και μεταξύ 27 °C και 32 °C, οι α και β κρυσταλλικές μορφές αναμιγνύονται. Η α μορφή κρυστάλλων παρουσιάζει ταχύτερη υδρόλυση με τη δράση λιπάσης από *Pseudomonas* sp. (Lucas et al., 2008) Επίσης, τα πρόσθετα υλικά, όπως άμυλο, αντιοξειδωτικά, χρωστικές ουσίες, φωτοευαισθητοποιητές και πλαστικοποιητές μπορούν να μεταβάλλουν σημαντικά τη βιοαποικοδομησιμότητα των αρχικών πολυμερών. Οι ρυθμοί αποικοδόμησης μπορεί να αυξηθούν κατά 2-4% μετά την προσθήκη φωτοευαισθητοποιητή. (Gu, 2003)

Η διαδικασία της βιοαποικοδόμησης οδηγεί στην ανακύκλωση του άνθρακα, την αποικοδόμηση σε ανόργανες ύλες (CO₂, H₂O και άλατα) των οργανικών ενώσεων και την παραγωγή νέας βιομάζας. (Lucas et al., 2008) Η βιομάζα αυξάνεται με την αύξηση του μικροβιακού πληθυσμού. (Jayasekara et al., 2005) Όταν τα τελικά προϊόντα είναι ανόργανα είδη, π.χ. CO₂, H₂O ή CH₄, η συνολική αποικοδόμηση ονομάζεται ανοργανοποίηση. (Gu, 2003) Η φθορά είναι μία επιφανειακή αποδόμηση που αλλοιώνει τις μηχανικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες ενός δεδομένου υλικού. Η θραυσματοποίηση είναι ένα αποσυνθετικό φαινόμενο απαραίτητο για την επακόλουθη εκδήλωση της αφομοίωσης. Οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν διαφορετικούς τρόπους δράσης για να διασπάσουν τα πολυμερή. Εκκρίνουν ειδικά ένζυμα ή παράγουν ελεύθερες ρίζες. (Lucas et al., 2008) Τα έξω-ένζυμα από τους μικροοργανισμούς διασπούν πολύπλοκα πολυμερή που αποδίδοντας μικρές αλυσίδες ή μόρια, π.χ. ολιγομερή, διμερή και μονομερή, που είναι αρκετά μικρότερα για να περάσουν τις ημιπερατές εξωτερικές βακτηριακές μεμβράνες, και στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν ως πηγές άνθρακα και ενέργειας. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται ενζυμικός αποπολυμερισμός. (Gu, 2003) Μόνο

στην αφομοίωση υπάρχει πραγματική ενσωμάτωση ατόμων από θραύσματα πολυμερών υλικών στο εσωτερικό μικροβιακών κυττάρων. Αυτή η ενσωμάτωση μεταφέρει στους μικροοργανισμούς τις απαραίτητες πηγές ενέργειας, ηλεκτρονίων και στοιχείων (όπως άνθρακα, άζωτο, οξυγόνο, φώσφορο, θείο) για τον σχηματισμό της κυτταρικής δομής. Η αφομοίωση επιτρέπει στους μικροοργανισμούς να αναπτύσσονται και να αναπαράγονται ενώ καταναλώνουν θρεπτικό υπόστρωμα (π.χ. πολυμερή υλικά) από το περιβάλλον. Φυσικά, τα αφομοιωμένα μόρια μπορεί να προέρχονται από πρωτότερη (βιο)φθορά και (βιο)θραυσματοποίηση. (Lucas et al., 2008)

Μέσα στα κύτταρα, τα μεταφερόμενα μόρια οξειδώνονται μέσω καταβολικών οδών συντελώντας στην παραγωγή τριφωσφορικής αδενοσίνης (Adenosine Triphosphate, ATP) και συστατικών στοιχείων της δομής κυττάρων. (Lucas et al., 2008) Τα κυρίαρχα είδη μικροοργανισμών και οι αντιδράσεις που σχετίζονται με την αποικοδόμηση του πολυμερούς καθορίζονται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Οι φυσικές συνθήκες περιλαμβάνουν επίσης περιβάλλοντα όπου οι αναερόβιες διαδικασίες επικρατούν. (Gu, 2003) Ανάλογα με τις μικροβιακές ικανότητες που αναπτύσσονται σε αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες, υπάρχουν τρεις βασικές καταβολικές οδοί για την παραγωγή ενέργειας ώστε να διατηρηθεί η κυτταρική δραστηριότητα, δομή και αναπαραγωγή: η αερόβια αναπνοή, η αναερόβια αναπνοή και η ζύμωση. (Lucas et al., 2008) Επειδή το οξυγόνο έχει πολύ υψηλή ηλεκτραρνητικότητα και είναι ένας πιο αποτελεσματικός δέκτης ηλεκτρονίων (δηλαδή ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο) από τα μόρια που χρησιμοποιούνται στις αναερόβιες διεργασίες, όπως το SO_4^{2-} , το NO_3^- και το S, οι αερόβιες διεργασίες αποδίδουν περισσότερη ενέργεια. (Gu, 2003) Η εξίσωση ισοζυγίου μάζας για την αερόβια βιοδιάσπαση των πολυμερών είναι:

$$C_T = \text{CO}_2 + C_R + C_B$$

όπου C_T είναι η συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα του πολυμερούς υλικού, C_R είναι οποιοδήποτε υπόλειμμα του πολυμερούς που έχει απομείνει ή οποιοδήποτε παραπροϊόν που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αποικοδόμησης και C_B είναι η βιομάζα που παράγεται από τους μικροοργανισμούς μέσω της αναπαραγωγής και της ανάπτυξης. Για το αναερόβιο περιβάλλον, το ολικό ισοζύγιο άνθρακα είναι:

$$C_T = \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + C_R + C_B \text{ (Jayasekara et al., 2005)}$$

Μακροπρόθεσμες μελέτες που αποσκοπούν στη βιοαποικοδόμηση του πολυαιθυλενίου απέδωσαν περιορισμένα αποτελέσματα. (Santo et al., 2013) Φύλλο πολυαιθυλενίου επισημασμένο με άνθρακα-14 που ακτινοβολήθηκε με υπεριώδη ακτινοβολία για 26 μέρες, μετά από 10 χρόνια επώασης στο έδαφος, απελευθέρωσε λιγότερο από 0,5% άνθρακα (με βάση το CO_2) κατά βάρος. (Gilan et al., 2004; Santo et al., 2013) Το μη ακτινοβολημένο πολυαιθυλένιο απελευθέρωσε λιγότερο από 0,2% διοξείδιο του άνθρακα κατά την ίδια χρονική περίοδο. (Santo et al., 2013) Ομοίως, ένα φύλλο πολυαιθυλενίου που είχε διατηρηθεί σε επαφή με υγρό χώμα για μία περίοδο 12 ετών δεν έδειξε ενδείξεις βιοδιάσπασης. Επίσης, μόνο μερική αποικοδόμηση παρατηρήθηκε σε ένα φιλμ πολυαιθυλενίου που είχε ταφεί στο έδαφος για χρονικό διάστημα 32 χρόνων. Όμως, μερικές μελέτες έχουν επιδείξει μερική βιοαποικοδόμηση του πολυαιθυλενίου μετά από μικρότερες χρονικές περιόδους. Αυτές οι μελέτες έδειξαν ότι η φωτοοξείδωση με υπεριώδη ακτινοβολία, η θερμική οξείδωση ή η χημική οξείδωση του πολυαιθυλενίου πριν από την έκθεση σε ένα μικροβιακό περιβάλλον ενίσχυσαν τη βιοαποικοδόμηση. (Gilan et al., 2004) Για παράδειγμα, η βιοαποικοδόμηση θερμο-οξειδωμένου για 6 ημέρες στους 100 °C πολυαιθυλενίου που επώαστηκε με *Arthrobacter paraffineus* για 3,5 χρόνια είχε ως αποτέλεσμα την οξείδωση του πολυαιθυλενίου και τον σχηματισμό οργανικών οξέων. (Albertsson, Erlandsson, Hakkarainen & Karlsson, 1998; Santo et al., 2013)

Έχουν αναφερθεί πολλές περιπτώσεις του φαινομένου της ταυτόχρονης αποικοδόμησης δύο ενώσεων, όπου η αποικοδόμηση της δεύτερης ένωσης εξαρτάται από την παρουσία της πρώτης ένωσης. Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται ως μία προσέγγιση για τη βιολογική αποικοδόμηση δυνητικά ανθεκτικών ενώσεων. (Dalton & Stirling, 1982) Για παράδειγμα, ενώ ο ρυθμός ανοργανοποίησης του πολυαιθυλενίου από τον μύκητα *Penicillium pinophilum* ήταν πολύ χαμηλός

(0,37% μετά από 31 μήνες), βελτιώθηκε όταν οι καλλιέργειες που περιείχαν πολυαιθυλένιο εμπλουτίστηκαν με αιθανόλη. (Gilan et al., 2004)

Μεγαλύτεροι ζωντανοί οργανισμοί μπορούν να συμβάλλουν κάπως στη βιοαποικοδόμηση, αλλά οι σημαντικότεροι οργανισμοί είναι τα βακτήρια και οι μύκητες. (Jayasekara et al., 2005) Οι μικροοργανισμοί δρουν με μηχανικά, χημικά και/ή ενζυματικά μέσα. Για παράδειγμα, αρκετοί αποικοδομητές του εδάφους, ιδιαίτερα μύκητες καστανής σήψης, μπορούν να παράγουν H_2O_2 που είναι ένα οξειδωτικό μόριο πολύ δραστικό επιτρέποντας την ενζυματική βιοδιάσπαση μορίων κυτταρίνης. Η μικροβιακή ανάπτυξη εξαρτάται από τη σύνθεση και τις ιδιότητες των πολυμερών υλικών. Συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες (π.χ. υγρασία, καιρικές συνθήκες και ατμοσφαιρικοί ρύποι) είναι επίσης σημαντικές παράμετροι. (Lucas et al., 2008) Με τη μέθοδο του εμπλουτισμού μπορεί να απομονωθούν μικροοργανισμοί από τη φύση χρησιμοποιώντας ειδικά μέσα καλλιέργειας και συνθήκες επώασης (που ευνοούν την ανάπτυξη ενός μόνο είδους ή μίας συγγενικής από άποψης φυσιολογίας ομάδας μικροοργανισμών). Μελέτες δείχνουν ότι οι ατμοσφαιρικοί ρύποι είναι πιθανές πηγές θρεπτικών συστατικών για ορισμένους μικροοργανισμούς. Ακόμη, έχει αναφερθεί η εναπόθεση διοξειδίου του θείου, αλειφατικών και αρωματικών υδρογονανθράκων από την αστική ατμόσφαιρα σε διάφορα πολυμερή υλικά. Αυτοί οι προσροφημένοι ρύποι μπορούν να ευνοήσουν τον αποικισμό του υλικού από άλλα μικροβιακά είδη. Οι οργανικές βαφές είναι επίσης πιθανές θρεπτικές ουσίες για αυτούς τους μικροοργανισμούς. Οι χημειοαυτότροφοι ή χημειολιθότροφοι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν ανόργανες ενώσεις (π.χ. αμμωνία, νιτρώδες ιόν, υδρόθειο,θειοθειικό ιόν και στοιχειακό θείο) ως πηγές ενέργειας και άνθρακα. Οι χημειοετερότροφοι ή χημειοοργανότροφοι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν οργανικά υποστρώματα αντίστοιχα. (Lucas et al., 2008; Ντούγιας, 2012) Προηγούμενες μελέτες με τη χρήση τεχνικών εμπλουτισμού, οδήγησαν στην απομόνωση αρκετών μοναδικών βακτηρίων εδάφους ικανών να αναπτυχθούν σε πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας το οποίο ήταν η μόνη πηγή άνθρακα, μειώνοντας έως και το 11% του βάρους του σε 30 ημέρες. (Santo et al., 2013) Οι ακτινομύκητες έχει αποδειχθεί ότι αφθονούν στο περιβάλλον και παίζουν σημαντικό ρόλο κατά τη διάρκεια της θερμόφιλης φάσης μίας διαδικασίας κομποστοποίησης. (Witt et al., 2001) Η βιοαποικοδόμηση του πολυαιθυλενίου πραγματοποιήθηκε με προ-ακτινοβολημένα (προς απόκτηση μερικής φωτοοξείδωσης) ή μη ακτινοβολημένα φιλμ. Η μέγιστη δραστηριότητα αποικοδόμησης σημειώθηκε με το μικροβιακό στέλεχος C208 του *Rhodococcus ruber* και με το στέλεχος 707 του θερμόφιλου βακτηρίου *Brevibacillus borstelensis*. (Santo et al., 2013) Διάφοροι μικροοργανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την αποικοδόμηση διαφόρων ομάδων πλαστικών αναφέρονται στους Πίνακες 4 και 5. (Devi et al., 2015) Οι μικροοργανισμοί είναι άφθονοι στο θαλάσσιο περιβάλλον, ικανοί να διασπάσουν σύνθετη οργανική ύλη. Μέχρι στιγμής, οι περισσότερες μελέτες σχετικά με τον μικροβιολογικό αποικισμό και την αποικοδόμηση των πλαστικών περιορίζονται στο ανώτερο ωκεάνιο στρώμα. Σε μία έρευνα (Zettler, Mincer & Amaral-Zettler, 2013) περιγράφεται μια ποικιλόμορφη μικροβιακή κοινότητα που αναπτύσσεται σε πλαστικό υλικό προερχόμενο από επιφανειακά ύδατα του Βορείου Ατλαντικού, η οποία διέφερε από τη βακτηριακή σύνθεση του περιβάλλοντος νερού. (Nauendorf et al., 2016)

Στις μελέτες πραγματοποιείται μία αυξανόμενη εφαρμογή των μοριακών τεχνικών για τον εντοπισμό των μικροβιακών αποικιών στα πλαστικά και για τον προσδιορισμό της ενεργότητας των ενζύμων που συμμετέχουν στη βιοαποικοδόμηση. (Debeljak, Pinto, Proietti, Reisser, Ferrari, Abbas, Van Loosdrecht, Slat & Herndl, 2017; Santo et al., 2013) Οι τεχνικές βασίζονται στην εκχύλιση νουκλεϊκών οξέων (DNA) από βιοφίλμ, ακολουθούμενες γενικά από την ενίσχυση επιλεγμένων γονιδίων, τον προσδιορισμό και τη ποσοτικοποίηση αλληλουχιών συνήθως με αλυσιδωτή αντίδραση πολυμεράσης (Polymerase Chain Reaction, PCR). (Debeljak et al., 2017)

Όλες οι επιφάνειες υπό φυσικές και τεχνητές συνθήκες εκτός από εξαιρετικά καθαρούς χώρους καλύπτονται πάντα με μικροοργανισμούς. Τα μικροβιακά είδη μπορούν να προσκολληθούν στις επιφάνειες των υλικών λόγω της έκκρισης μίας συγκολλητικής ουσίας η οποία είναι ένα σύνθετο μέσο

κατασκευασμένο από πολυμερή (π.χ. πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες). Αυτή η γλοιώδης ύλη διεισδύει σε πορώδεις δομές και μεταβάλλει το μέγεθος και την κατανομή των πόρων, τα επίπεδα υγρασίας και τη μεταφορά θερμότητας. Η λειτουργία της είναι η προστασία των μικροοργανισμών έναντι δυσμενών συνθηκών (π.χ. αποξήρανση και ακτινοβολία UV). Οι νηματοειδείς μικροοργανισμοί αναπτύσσονται τα μυκήλια τους εντός των υλικών. (Lucas et al., 2008) Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται γύρω από τις σχισμές που προκύπτουν από την επέκταση των ρωγμών, ωστόσο δεν αναπτύσσονται μέσα στις σχισμές υποδηλώνοντας ότι τα περισσότερα από τα θρεπτικά συστατικά χαμηλού μοριακού βάρους μεταφέρονται στην επιφάνεια από τις οξειδωμένες στιβάδες του πολυμερούς. (Bonhomme, Cueur, Delort, Lemaire, Sancelme & Scott, 2003)

Οι μικροοργανισμοί μπορούν να σχηματίσουν κοινότητες με μία δομημένη οργάνωση που ονομάζεται βιοφίλμ. (Lucas et al., 2008) Τα βιοφίλμ, αποτελούμενα τόσο από τους μικροοργανισμούς όσο και από τους εξωκυτταρικούς πολυσακχαρίτες τους, είναι πολύ διαφορετικά και μεταβλητά σε χώρο και χρόνο. Επικρατούν σε όλες τις επιφάνειες σε χερσαία και σε υδάτινα περιβάλλοντα. (Gu, 2003) Παρόλο που τα μικροβιακά βιοφίλμ συχνά ασκούν διάφορες επιβλαβείς επιδράσεις σε φυσικό, κλινικό ή βιομηχανικό περιβάλλον, μπορεί να είναι χρήσιμα στη βιοδιάσπαση σύνθετων αποβλήτων, όπως είναι τα πλαστικά. Επί του παρόντος, το συναινετικό μοντέλο στην έρευνα για το βιοφίλμ προτείνει ότι η ανάπτυξη μικροβιακής κοινότητας στις επιφάνειες είναι μια σταδιακή διαδικασία που περιλαμβάνει την προσκόλληση, την ανάπτυξη, την κινητικότητα και την παραγωγή εξωκυτταρικών πολυσακχαριτών. (Sivan et al., 2006) Έχει διαπιστωθεί ότι μόλις σχηματίζεται ένα αρχικό βιοφίλμ, οι μικροοργανισμοί επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω μίας διακυτταρικής χημικής ενδοεπικοινωνίας, χρησιμοποιώντας μακρομόρια που ονομάζονται φερομόνες ρυθμίζοντας την περαιτέρω τροποποίηση και ανάπτυξη του βιοφίλμ. (Sivan et al., 2006; Κατσουγιαννόπουλος, 2010) Αρχικά σχηματίζονται μικροαποικίες που τελικά θα αναπτύξουν τη 3D στατική δομή του πλήρως ανεπτυγμένου βιοφίλμ. Συνεπώς, αυτή η διαδικασία προϋποθέτει η πλαγκτονική καλλιέργεια να αναπτυχθεί σε ένα θρεπτικό μέσο για να διευκολυνθεί η σηματοδότηση της διακυτταρικής χημικής ενδοεπικοινωνίας η οποία είναι απαραίτητη για την έναρξη της προσκόλλησης των κυττάρων στο υπόστρωμα. Ωστόσο, αυτό το σενάριο δεν είναι απαραίτητως κοινό για όλα τα βακτήρια που παράγουν βιοφίλμ. (Mor & Sivan, 2008)

Η υδροφοβικότητα του πολυαιθυλενίου συνήθως παρεμποδίζει τη βακτηριακή προσκόλληση στην επιφάνεια του και τον σχηματισμό βιοφίλμ επειδή οι περισσότερες βακτηριακές επιφάνειες είναι υδρόφιλες. (Gilan et al., 2004) Στοιχεία που αποδεικνύουν τη συσχέτιση μεταξύ στέρησης άνθρακα και βακτηριακής υδροφοβικότητας έχουν αναφερθεί σε μελέτες. Πιθανώς, η χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα σε καλλιέργειες, που περιέχουν ένα πολυμερές ως μοναδική πηγή άνθρακα, μπορεί να ενισχύσει τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις και την ανάπτυξη βιοφίλμ και, κατά συνέπεια, να βελτιώσει τη βιοαποικοδόμηση του πολυμερούς. Κάποιοι ερευνητές απομόνωσαν ένα μικροβιακό στέλεχος που παράγει βιοφίλμ (C208) του βακτηρίου *Rhodococcus ruber* το οποίο διασπά το πολυαιθυλένιο. Αυτό το στέλεχος βρέθηκε ότι είναι εξαιρετικά υδρόφοβο, το οποίο του επέτρεψε να σχηματίσει ένα πυκνό βιοφίλμ επί της επιφανείας του πολυαιθυλενίου και βελτίωσε την ικανότητα βιοαποικοδόμησής του. Επειδή το πολυαιθυλένιο δεν είναι διαλυτό σε υδατικά διαλύματα, τα βακτήρια που σχηματίζουν βιοφίλμ μπορεί να είναι πιο αποτελεσματικά στην βιοαποικοδόμηση αυτών των συνθετικών πολυμερών. Άλλα βακτηριακά στελέχη, που απομονώθηκαν μαζί με το C208 ως μικροβιακή κοινότητα και λήφθηκαν από την ίδια καλλιέργεια εμπλουτισμού, ήταν λιγότερο υδρόφοβα, δεν παρήγαγαν βιοφίλμ και ήταν λιγότερο αποτελεσματικά από το C208 στη βιοαποικοδόμηση πολυαιθυλενίου. Παρατηρήθηκε ο πρώιμος σχηματισμός των τρισδιάστατων δομών και η επακόλουθη ανάπτυξη, η διαφοροποίηση και η επιβίωση του βιοφίλμ επί μίας εκτεταμένης χρονικής περιόδου. Σύμφωνα με πολυάριθμες αναφορές που δείχνουν ότι οι εξωκυτταρικές πολυμερικές ενώσεις του βιοφίλμ αποτελούνται κυρίως από πολυσακχαρίτες, η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη στο βιοφίλμ του C208 ήταν μέχρι 2,5 φορές χαμηλότερη από εκείνη των πολυσακχαριτών. Μεταβολές στα

χαρακτηριστικά των βακτηριακών επιφανειών και στην ικανότητα συγκόλλησης προκλήθηκαν σε κύτταρα που καλλιεργήθηκαν υπό συνθήκες ανεπάρκειας άνθρακα. Ειδικότερα, έχει αποδειχθεί ότι σε καλλιέργειες με έλλειψη σε άνθρακα, οι βακτηριακές επιφάνειες (συμπεριλαμβανομένων και του *Rhodococcus corallinus*) έγιναν πιο υδρόφοβες και περισσότερο συγκολλητικές από ότι σε καλλιέργειες χωρίς έλλειψη, ενώ η ανεπάρκεια σε άζωτο είχε ελάχιστη επίδραση στις καλλιέργειες. Η αλλαγή στις ιδιότητες συγκόλλησης του C208 έχει επίσης αποδειχθεί από την ανισομερή αναλογία του βιοφίλμ και των πλαγκτονικών κυττάρων σε καλλιέργειες που περιέχουν πολυαιθυλένιο ως μοναδική πηγή άνθρακα. Υπό αυτές τις συνθήκες, ο αριθμός των κυττάρων στο βιοφίλμ ήταν έως και 50 φορές μεγαλύτερος από τον αριθμό των πλαγκτονικών κυττάρων. (Sivan et al., 2006) Ακόμη, η προσθήκη μίας μικρής ποσότητας ορυκτελαίου (0,05%) στην καλλιέργεια του C208 αύξησε τόσο τον σχηματισμό βιοφίλμ όσο και τη βιοαποικοδόμηση του πολυαιθυλενίου, πιθανώς αυξάνοντας τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ του βιοφίλμ και του πολυμερούς. (Gilan et al., 2004; Hadad, Geresh & Sivan, 2005) Συμπεραίνεται ότι ο γρήγορος αποικισμός του πολυαιθυλενίου οφείλεται στην αξιοποίηση του ορυκτελαίου, το οποίο προσκολλάται στην επιφάνεια του πολυαιθυλενίου, ως πηγή άνθρακα. (Gilan et al., 2004) Η προσκόλληση του C208 στο πολυαιθυλένιο και η επακόλουθη παραγωγή βιοφίλμ φαίνεται να είναι μία μη ειδική κατεργασία δεδομένου ότι αυτό το στέλεχος θα μπορούσε να αποικίσει σε άλλα αδρανή υλικά όπως το πολυστυρένιο και το γυαλί. (Sivan et al., 2006) Μία μελέτη παρουσιάζει τον αποικισμό, τον σχηματισμό βιοφίλμ και, πιθανώς, τη μερική βιοαποικοδόμηση του πολυστυρενίου από το *R. ruber* (C208) όπου το πολυστυρένιο δεν χρησίμευσε μόνο ως υπόστρωμα για το σχηματισμό βιοφίλμ αλλά και ως πηγή άνθρακα για το στέλεχος C208. (Mor & Sivan, 2008)

Παρ' όλα αυτά, στη φύση, τα ιζήματα αναμένεται να φθάσουν στον περιορισμό του άνθρακα όταν θάβονται στη βαθιά βιόσφαιρα. Ενδεχομένως, τα μικρόβια προτιμούν μικρότερες αλυσίδες άνθρακα που είναι διαθέσιμες στα γύρω ιζήματα από αυτές τις μακρύτερες αλυσίδες άνθρακα των πολυμερών. Το πλαστικό, που εισήχθη πρόσφατα στο ανθρώπινο τρόπο ζωής, θα πάρει πιθανώς χιλιάδες χρόνια μέχρι να φθάσει στη βαθιά βιόσφαιρα και τις συνθήκες ανεπάρκειας του άνθρακα όταν διατεθεί στον ωκεανό. (Nauendorf et al., 2016)

Πίνακας 4 Κατάλογος βακτηρίων που χρησιμοποιούνται για πλαστική αποικοδόμηση. (Devi et al., 2015)

α/α	Τύπος πλαστικού που χρησιμοποιήθηκε	Μικροοργανισμοί	Παραπομπές
1.	Pus	<i>Corynebacterium</i> και <i>Pseudomonas</i> sp.	Kay et al. (1991)
2.	Ισοτακτικό PP	<i>Pseudomonas chlororaphis</i> , <i>Pseudomonas stutzeri</i> και <i>Vibrio</i> sp.	Cacciari et al. (1993)
3.	Pus	<i>Pseudomonas cepacia</i> , <i>Pseudomonas</i> sp. και <i>Arthrobacter globiformis</i>	El-Sayed et al. (1996)
4.	LDPE	<i>Rhodococcus ruber</i> C208	Chandra and Rustgi (1997)
5.	Pus	<i>Bacillus</i> sp.	Blake and Howard (1998)
6.	PVC σε μορφή σκόνης	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Peciulyte (2002)
7.	Αποικοδομήσιμο PE	<i>Rhodococcus rhodocorrouis</i> ATCC 29672 και <i>Nocardia steroids</i> GK 911	Bonhomme et al. (2003)
8.	Τσάντες από PE και πλαστικά ποτήρια	<i>Streptococcus</i> sp., <i>Staphylococcus</i> sp., <i>Micrococcus</i> sp., <i>Moraxella</i> sp. και <i>Pseudomonas</i> sp.	Kathiresan (2003)
9.	LDPE	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	Sharma and Sharma (2004)
10.	LDPE	<i>Brevibacillus borstelensis</i> 707	Hadad et al. (2005)
11.	LDPE	<i>Rhodococcus ruber</i> C208	Sivan et al. (2006)
12.	Αποικοδομήσιμο PE	<i>Bacillus mycoides</i>	Seneviratne et al. (2006)
13.	HDPE και LDPE	<i>Bacillus</i> sp., <i>Micrococcus</i> sp., <i>Listeria</i> sp. και <i>Vibrio</i> sp.	Kumar et al. (2007)
14.	Τσάντες μεταφοράς από PE	<i>Bacillus cereus</i> , <i>Pseudomonas</i> sp.	Aswale and Ade (2008)
15.	Τσάντες μεταφοράς και	<i>Bacillus</i> sp., <i>Staphylococcus</i> sp., <i>Streptococcus</i>	Reddy (2008)

	ποτήρια από PE	sp., <i>Diplococcus</i> sp., <i>Micrococcus</i> sp., <i>Pseudomonas</i> sp. και <i>Moraxella</i> sp.	
16.	Τσάντες μεταφοράς από PE	<i>Serratia marcescens</i>	Aswale and Ade (2009)
17.	HDPE, LDPE και LLDPE	<i>Rhodococcus rhodochorus</i> ATCC 29672	Fontanella et al. (2009)
18.	Φυσικό και συνθετικό PE	<i>Pseudomonas</i> sp. (P1, P2, and P3)	Nanda et al. (2010)
19.	Τσάντες μεταφοράς από PE	<i>Serratia marcescens</i> 724, <i>Bacillus cereus</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Streptococcus aureus</i> (B-324) και <i>Micrococcus lylae</i> (B-429)	Aswale (2010)
20.	HDPE	<i>Arthrobacter</i> sp. και <i>Pseudomonas</i> sp.	Balasubramanian et al. (2010)
21.	LDPE	<i>Staphylococcus epidermis</i>	Chatterjee et al. (2010)
22.	Σακούλες από PE	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Pseudomonas putida</i> και <i>Bacillus subtilis</i>	Nwachukwu et al. (2010)
23.	LDPE	<i>Bacillus cereus</i> C1	Suresh et al. (2011)
24.	LDPE σε μορφή σκόνης	<i>Pseudomonas</i> sp., <i>Staphylococcus</i> sp. Και <i>Bacillus</i> sp.	Usha et al. (2011)
25.	Αποικοδομήσιμα πλαστικά	<i>Pseudomonas</i> sp., <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Streptococcus lactis</i> , <i>Proteus vulgaris</i> και <i>Micrococcus luteus</i>	Priyanka and Archana (2011)
26.	LDPE και LLDPE	<i>Bacillus cereus</i> , <i>Bacillus megaterium</i> , <i>Bacillus subtilis</i> και <i>Brevibacillus borstelensis</i>	Abrusci et al. (2011)
27.	LDPE	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> PAO1 (ATCC 15729), <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (ATCC 15692), <i>Pseudomonas putida</i> (KT2440 ATCC 47054) και <i>Pseudomonas syringae</i> (DC3000 ATCC 10862)	Kyaw et al. (2012)

Πίνακας 5 Κατάλογος μυκήτων που χρησιμοποιούνται για πλαστική αποικοδόμηση (Devi et al., 2015)

α/α	Τύπος πλαστικού που χρησιμοποιήθηκε	Μικροοργανισμοί	Παραπομπές
1.	Αποικοδομήσιμα πλαστικά	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Lee et al. (1991)
2.	PUs	<i>Chaetomium globosum</i> και <i>Aspergillus terreus</i>	Boubendir (1993)
3.	PUs	<i>Curvularia senegalensis</i> , <i>Fusarium solani</i> , <i>Aureobasidium pullulans</i> και <i>Cladosporium</i> sp.	Crabbe et al. (1994)
4.	Πλαστικές μεμβράνες μίας χρήσης	<i>Aspergillus flavus</i> και <i>Mucor rouxii</i> NRRL 1835	El-Shafei et al. (1998)
5.	HDPE	<i>Phanerochaete chrysosporium</i> ME-446 και <i>Trametes versicolor</i> (IFO 7043, IFO 15413)	Iiyoshi et al. (1998)
6.	PVC	<i>Poliporusversicolor</i> , <i>Pleurotus sajor caju</i> , <i>Phanerochaete chrysosporium</i> , ME 446, <i>Pleurotus ostreatus</i> , <i>Pleurotus sapidus</i> , <i>Pleurotus eryngii</i> και <i>Pleurotus florida</i>	Kirbas et al. (1999)
7.	Πλαστικοποιημένο PVC	<i>Aureobasidium pullulans</i> , <i>Rhodotorula aurantiaca</i> και <i>Kluyveromyces</i> spp.	Webb et al. (2000)
8.	PE	<i>Penicillium simplicissimum</i>	Yamada et al. (2001)
9.	PVC σε μορφή σκόνης	<i>Aureobasidium pullulans</i> , <i>Geotrichum candidum</i> , <i>Alternaria alternaria</i> , <i>Cladosporium</i> sp., <i>Aspergillus</i> sp., <i>Penicillium</i> sp. και <i>Ulocladium Atrum</i>	Peciulyte (2002)
10.	LDPE σε μοφή σκόνης	<i>Penicillium pinophilum</i> και <i>Aspergillus niger</i>	Volke-Sepulveda et al. (2002)
11.	Αποικοδομήσιμο PE	<i>Cladosporium cladosporides</i>	Bonhomme et al. (2003)
12.	Τσάντες από PE και πλαστικά ποτήρια	<i>Aspergillus niger</i> και <i>Aspergillus glaucus</i>	Kathiresan (2003)
13.	LDPE	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Penicillium funiculosum</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Glucocladium virens</i> και	Gilan et al. (2004)

14.	Αποικοδομήσιμο PE	<i>Pullularia pullulans</i>	Seneviratne et al. (2006)
15.	Τσάντες μεταφοράς και ποτήρια από PE	<i>Penicillium frequentans</i> <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus ornatus</i> , <i>Aspergillus nidulans</i> , <i>Aspergillus cremeus</i> , <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Aspergillus candidus</i> και <i>Aspergillus glaucus</i>	Reddy (2008)
16.	LDPE	<i>Fusarium</i> sp. AF4	Shah et al. (2009)
17.	Σακούλες από PE	<i>Aspergillus niger</i>	Nwachukwu et al. (2010)
18.	HDPE	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> και <i>Aspergillus flavus</i>	Konduri et al. (2010)
19.	Τσάντες μεταφοράς από PE	<i>Phanerochaete chrysosporium</i> , <i>Pleurotus ostretus</i> , <i>Aspergillus niger</i> και <i>Aspergillus glaucus</i>	Aswale (2010)
20.	LDPE σε μορφή σκόνης	<i>Aspergillus nidulans</i> και <i>Aspergillus flavus</i>	Usha et al. (2011)
21.	Τσάντες μεταφοράς από PE	<i>Aspergillus niger</i>	Aswale and Ade (2011)
22.	LDPE	<i>Aspergillus oryzae</i>	Konduri et al. (2011)
23.	Αποικοδομήσιμα πλαστικά	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus nidulans</i> , <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Aspergillus glaucus</i> και <i>Penicillium</i> sp.	Priyanka and Archana (2011)
24.	LDPE σε μορφή σκόνης	<i>Aspergillus versicolor</i> και <i>Aspergillus</i> sp.	Pramila and Ramesh (2011)
25.	LDPE	<i>Aspergillus</i> sp.	Raaman et al. (2012)
26.	Πλαστικοποιημένο PVC	<i>Aspergillus versicolor</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Chrysosporium setophila</i> και <i>Penicillium</i> sp.	Sachin and Mishra (2013)
27.	Φιλμ από PVC	<i>Phanerochaete chrysosporium</i> PV1, <i>Lentinus tigrinus</i> PV2, <i>Aspergillus niger</i> PV3 και <i>Aspergillus sydowii</i> PV4	Ali et al. (2013)
28.	HDPE	<i>Aspergillus terreus</i> MF12	Balasubramaniyan et al. (2014)

Προσπάθειες διευκόλυνσης του αποικισμού του πολυαιθυλενίου με την προσθήκη μη ιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών στο μέσο καλλιέργειας βελτίωσαν τη βιοαποικοδόμηση του πολυαιθυλενίου. (Hadad et al., 2005) Πιο συγκεκριμένα, οι (Albertsson, Sares & Karlsson, 1993) πρόσθεσαν Tween 80 στη καλλιέργεια του βακτηρίου *Pseudomonas aeruginosa*. Το Tween 80 αύξησε την υδροφιλικότητα της επιφάνειας πολυαιθυλενίου και έτσι διευκολύνθηκε η προσκόλληση των βακτηρίων στο πολυμερές. (Gilan et al., 2004) Βιολογικές επιφανειοδραστικές ουσίες παράγονται από μία ευρεία ποικιλία μικροοργανισμών και έχουν την ικανότητα να αυξάνουν τη βιοδιαθεσιμότητα υδρόφοβων υποστρωμάτων ευνοώντας έτσι την ταχύτητα διεύθυνσης μικροβιακών ειδών. (Lucas et al., 2008; Vijayakumar & Saravanan, 2015; Vimala & Mathew, 2016) Είναι χημικά πολύπλοκες ενώσεις και αποτελούνται από ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο τμήμα. Τα βακτήρια μέσω της έκκρισης επιφανειοδραστικών ουσιών αυξάνουν την επιφάνεια των υδρόφοβων μη διαλυτών στο νερό ουσιών και ελέγχουν την υδροφιλικότητα της κυτταρικής επιφάνειας. (Vijayakumar & Saravanan, 2015)

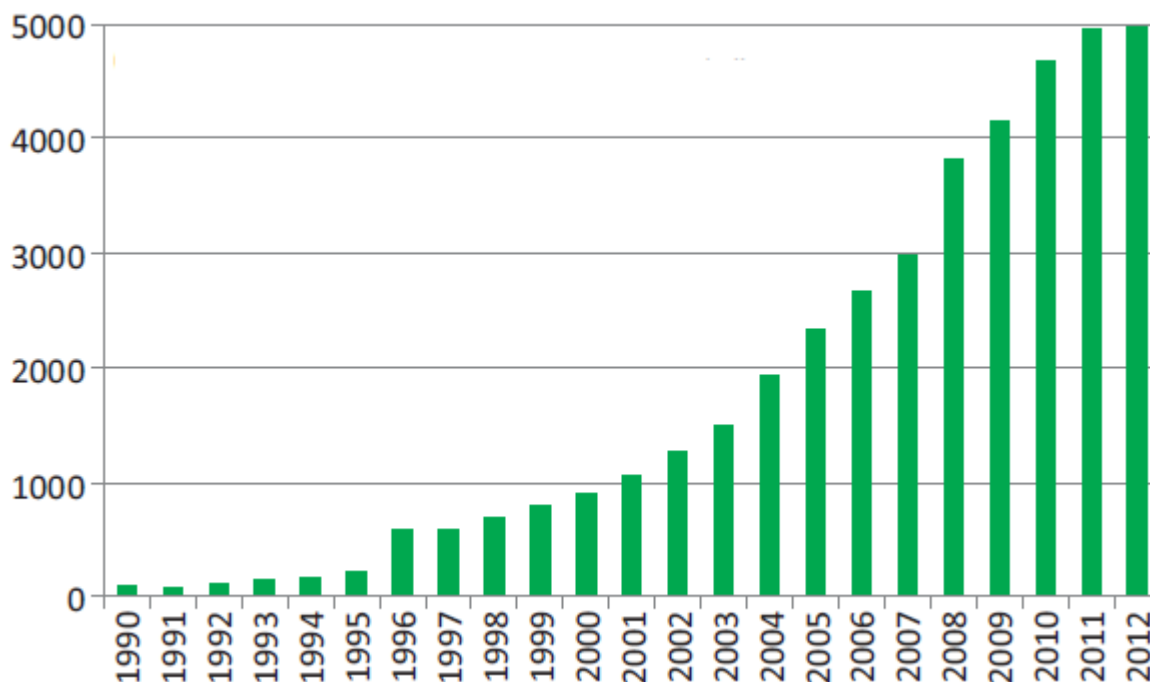
Ορισμένα υλικά που θεωρούνται ως ανθεκτικά πολυμερή (π. χ. πολυουρεθάνες, πολυβινυλοχλωρίδιο και πολυαμίδια) υπόκεινται ωστόσο σε μικροβιακή διάβρωση. Η μικροβιακή υποβολή αυτών των πολυμερών αποδίδεται στη βιοσύνθεση λιπασών, εστερασών, ουρεασών και πρωτεϊνών. Τα ένζυμα που εμπλέκονται στη βιολογική φθορά απαιτούν την παρουσία συμπαραγόντων (δηλ. κατιόντα που υπάρχουν στη δομή του υλικού και συνένζυμα που συντίθενται από μικροοργανισμούς) για τη θραύση συγκεκριμένων δεσμών. Όταν απελευθερώνονται στο εξωκυτταρικό περιβάλλον, τα ένζυμα μπορούν να εντοπιστούν ως ελεύθεροι καταλύτες (δηλ. διαλυτά σε υδατικά ή λιπόφιλα μέσα) ή σταθεροποιημένα σε σωματίδια (π.χ. οργανική ύλη εδάφους, άργιλος και άμμος). Η βιολογική θραυσματοποίηση σχετίζεται κυρίως με ένζυμα που ανήκουν στις οξειδοοδονκτάσες και υδρολάσες. Οι κυτταρινάσες, οι αμυλάσες και οι κουτινάσες είναι υδρολάσες

που συντίθενται εύκολα από μικροοργανισμούς εδάφους για την υδρόλυση άφθονων στη φύση πολυμερών (κυτταρίνη, άμυλο και κουτίνη αντιστοίχως). Όταν οι αντιδράσεις αποσύνθεσης από συγκεκριμένα ένζυμα δεν είναι εφικτές (δηλ. κρυσταλλικές περιοχές, υδρόφοβες ζώνες και στερεοχημικές παρεμποδίσεις), τότε άλλα ένζυμα εμπλέκονται στον μετασχηματισμό των μοριακών δομών. Για παράδειγμα, μονοοξυγονάσες και διοξυγονάσες (δηλ. οξειδοοξειδοκτάσες) ενσωματώνουν ένα και δύο άτομα οξυγόνου, αντίστοιχα, σχηματίζοντας ομάδες αλκοόλης ή υπεροξειδίου οι οποίες είναι πιο εύκολα διασπάσιμες. Επιπλέον, κάποιες αντιδράσεις οξείδωσης καταλυόμενες από διάφορα ένζυμα παράγουν ελεύθερες ρίζες που οδηγούν σε αλυσιδωτές αντιδράσεις επιταχύνοντας τους μετασχηματισμούς πολυμερών. (Lucas et al., 2008)

Η τροποποίηση και η αποικοδόμηση του πολυαιθυλενίου με οξειδωτικά ένζυμα έχουν επίσης επιχειρηθεί. Επίσης, πραγματοποιούνται μελέτες για να διαπιστωθεί εάν τα οξειδωτικά ένζυμα όπως οι υπεροξειδάσες, οι οξυγονάσες και οι λακκάσες παίζουν σημαντικό ρόλο στη βιοαποικοδόμηση του πολυαιθυλενίου. Οι λακκάσες (οξειδάσες φαινόλης) αποτελούν μέρος μίας μεγαλύτερης ομάδας ενζύμων που χαρακτηρίζονται ως ένζυμα πολλαπλών ιόντων χαλκού. (Santo et al., 2013) Το ενεργό τους κέντρο περιέχει τέσσερα ιόντα χαλκού, που ταξινομούνται σε τρεις τύπους (τύπου I, II και III) σύμφωνα με τις φασματοσκοπικές παραμέτρους τους. (Morozova, Shumakovich, Shleev & Yaropolov, 2015; Santo et al., 2013) Οι λακκάσες είναι ευρέως διαδεδομένες σε φυτά, μύκητες και βακτήρια· ωστόσο, οι βιολογικές λειτουργίες τους δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητές. Έχουν εμπλακεί σε πολλές διαφορετικές διεργασίες όπως η παραγωγή σπορίων βακτηρίων, η παραγωγή χρωστικών ουσιών, ο σχηματισμός ριζόμορφης δομής σε μύκητες και η αποικοδόμηση της λιγνίνης. Η λακκάση είναι κυρίως γνωστή στους μύκητες βιοαποικοδόμησης λιγνίνης, όπου καταλύει την οξείδωση των αρωματικών ενώσεων. Ωστόσο, υπάρχουν ενδείξεις που δείχνουν τη δραστηριότητα της λακκάσης σε μη αρωματικά υποστρώματα. (Santo et al., 2013) Οι λακκάσες δεν είναι εξειδικευμένες ως προς το υπόστρωμα του δότη, είναι σε θέση να οξειδώσουν ένα ευρύ φάσμα ανόργανων και οργανικών ενώσεων. (Morozova et al., 2015) Έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές βιοτεχνολογικές εφαρμογές, όπως ανάλυση ναρκωτικών για τη διάκριση της μορφίνης από την κωδεΐνη, διάγνωση του κρασιού και τη σημαντικότερη, διάσπαση αρκετών ανθεκτικών ρύπων όπως τριχλωροφαινόλη, αλκένια, δισφαινόλη Α, φθορένιο, ζιζανιοκτόνα και άλλα ανθεκτικά και τοξικά μόρια, καθώς και τον αποχρωματισμό συνθετικών αζωχρωμάτων. (Claus, Sabel & König, 2014; Santo et al., 2013) Η ενζυματική οξείδωση από τη λακκάση παίζει σημαντικό ρόλο στη βιοαποικοδόμηση του πολυαιθυλενίου. Δεδομένου ότι η λακκάση είναι ένα ένζυμο με δεσμό άνθρακα χαλκού με 4 θέσεις σύνδεσης που μπορεί να συνεισφέρουν στην οξειδωτική της δραστηριότητα, ο χαλκός μπορεί να επηρεάσει τη δραστηριότητα της λακκάσης. Έρευνες έχουν χαρακτηρίσει και βελτιστοποιήσει τη δραστηριότητα της βακτηριακής λακκάσης και κατέδειξαν το ρόλο του χαλκού στην επαγωγή της εξωκυτταρικής λακκάσης και την εμπλοκή του ενζύμου στην αποικοδόμηση πολυαιθυλενίου. Απομονώθηκε και μελετήθηκε μία εξωκυτταρική λακκάση που απεκκρίνεται από το μικροβιακό στέλεχος C208 του *R. ruber* που αποικοδομεί το πολυαιθυλένιο. Η υψηλή θερμική σταθερότητα που παρουσίασε καθιστά δυνατή την αποικοδόμηση του πολυαιθυλενίου σε υψηλές θερμοκρασίες, διευκολύνοντας μια υψηλή κινητική αντίδρασης. Σε συνάρτηση με την ενεργοποίηση της έκφρασης της λακκάσης, ο χαλκός αύξησε τη βιοδιάσπαση του πολυαιθυλενίου (όπως προσδιορίστηκε ως μείωση βάρους) κατά 75% επιβεβαιώνοντας έτσι το ρόλο της λακκάσης στην βιοαποικοδόμηση της πολυολεφίνης. Οι ασήμαντες μεταβολές στο συντελεστή μοριακής διασποράς υποδεικνύουν ότι η θραύση της αλυσίδας συνέβη στα άκρα των μοριακών αλυσίδων ή των διακλαδώσεων και όχι στο κέντρο του μορίου. (Santo et al., 2013)

7. Βιοδιασπώμενα πολυμερή

Τις τελευταίες δεκαετίες, η εξάντληση των ορυκτών πόρων, η διαχείριση των στερεών αποβλήτων που συσχετίζεται με την εκτεταμένη παραγωγή πλαστικών υλικών, σε συνδυασμό με την αντοχή τους, και η ανάγκη για επίλυση συγκεκριμένων θεμάτων, όπως η διαχείριση γεωργικών μεμβρανών, η συλλογή και ο διαχωρισμός απορριμμάτων τροφίμων έχει προκαλέσει αυξανόμενο ενδιαφέρον για βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή. (Kumar Sen & Raut, 2015; Rizzarelli & Carroccio, 2014) Δεδομένου ότι το ζήτημα των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών προκάλεσε ευρεία εντύπωση στις αρχές της δεκαετίας του 1970, τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή έλαβαν εκτεταμένες έρευνες από τον ακαδημαϊκό χώρο και τη βιομηχανία και δέχτηκαν αρκετά σημαντικά στάδια βελτίωσης (Σχήμα 13). (Rizzarelli & Carroccio, 2014) Προς το παρόν, διαφορετικοί τύποι αποικοδομήσιμων πλαστικών είναι εμπορικά διαθέσιμοι, όπως φυσικά πλαστικά που παράγονται από μικροοργανισμούς, πλαστικά με μείγματα πολυμερών και φωτοαποικοδομήσιμα πλαστικά, οι οποίοι μπορούν πλέον να είναι ανταγωνιστικοί με μη βιοαποικοδομήσιμα θερμοπλαστικά σε διάφορους τομείς (συσκευασία, βιοϊατρική, κλωστοϋφαντουργία κλπ.). (Nauendorf et al., 2016; Rizzarelli & Carroccio, 2014) Ωστόσο, μία σημαντική οικονομική προσπάθεια εξακολουθεί να κατευθύνεται στην προσαρμογή των δομικών ιδιοτήτων ώστε να διευρυνθεί περαιτέρω το φάσμα των εφαρμογών χωρίς να υποβαθμιστεί η βιοαποικοδόμηση. (Rizzarelli & Carroccio, 2014) Οι νέες μορφές πλαστικού πρέπει να διατηρούν όλες τις φυσικές ιδιότητες που απαιτούνται από τον καταναλωτή και πρέπει να πληρούν τα πρότυπα ασφάλειας τόσο όταν χρησιμοποιούνται όσο και αφού έχουν απορριφθεί. (Yamada-Onodera, Mukumoto, Katsuyama, Saiganji & Tani, 2002) Η βελτίωση της απόδοσης των βιοαποικοδομήσιμων υλικών απαιτεί καλό χαρακτηρισμό τόσο των φυσικοχημικών όσο και των μηχανικών παραμέτρων. (Rizzarelli & Carroccio, 2014)



Σχήμα 12 Αριθμός άρθρων στον τομέα των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών (έρευνα στο Scopus με περιορισμό σε όσα δημοσιεύτηκαν στα αγγλικά, το διάστημα 1990-2012, συνδυάζοντας τις λέξεις κλειδιά "polymers" και "biodegradable" (Rizzarelli & Carroccio, 2014)

Η προσβασιμότητα ενός πολυμερούς σε προσβολή και αποικοδόμηση από ζωντανούς

οργανισμούς δεν εμποδίζεται απαραίτητως όταν το πολυμερές είναι συνθετικό πετρελαϊκό. Όπως και δεν είναι όλα τα φυσικά πολυμερή πλήρως βιοαποικοδομήσιμα σε σχετικά σύντομα χρονικά πλαίσια. Περίπλοκα μακρομόρια, όπως η λιγνίνη, είναι σχετικά αδρανή ενώ συνθετικά πολυμερή με υδρολυόμενες λειτουργικές ομάδες, όπως οι αλειφατικοί πολυεστέρες, είναι βιοαποικοδομήσιμα. Η χημική δομή του πολυμερούς είναι σημαντική για οποιαδήποτε ενζυματική διάσπαση μορίων και μετέπειτα ανοργανοποίηση (ολική μετατροπή σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό, και βιομάζα). Επομένως, υδρολυόμενοι δεσμοί όπως των αμινομάδων και των εστέρων είναι ένας πρώτος παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά το σχεδιασμό βιοαποικοδομήσιμων συνθετικών υλικών. (Jayasekara et al., 2005)

Από τα μέσα της δεκαετίας του 1980 το άμυλο έχει ερευνηθεί ως εναλλακτική λύση στα συμβατικά πετροχημικά πολυμερή για συσκευασία. (Jayasekara et al., 2005) Ερευνητές χρησιμοποίησαν διάφορους συνδυασμούς πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE) και άμυλου, δηλαδή, LDPE, LDPE + 10% άμυλο, LDPE + 20% άμυλο, LDPE + 30% άμυλο, LDPE + 40% άμυλο και LDPE + 50% άμυλο δείγματα μεγέθους 15×15 χιλιοστά για μελέτες βιοαποικοδόμησης σε υδατικά μέσα. Η αποικοδόμηση αυξήθηκε με αύξηση της περιεκτικότητας σε άμυλο. (Veethahavva, Rajath, Noobia & Kumar, 2016)

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις μεγάλες κατηγορίες: φυσικοί πολυσακχαρίτες και άλλα βιοπολυμερή, πολυεστέρες που παράγονται από μικροοργανισμούς, συνθετικά πολυμερή από μονομερή βιολογικής προέλευσης, πολυεστέρες από μονομερή ορυκτών καύσιμων. Τα περισσότερα από τα βιοδιασπώμενα πολυμερή ανήκουν στην ομάδα των πολυεστέρων. Αυτό οφείλεται στον εστερικό πολωμένο ομοιοπολικό δεσμό ο οποίος είναι αντιδραστικός. Μπορεί να διασπασθεί εύκολα με την αντίδραση υδρόλυσης. (Rizzarelli & Carroccio, 2014) Προς το παρόν, τα συνθετικά βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά παρέχουν ορισμένα πλεονεκτήματα σε σύγκριση με εκείνα που παράγονται από φυσικά παραγόμενα μακρομόρια (π.χ. άμυλο, κυτταρίνη, πολυϋδροξυαλκανοϊκά (PHAs)). Μεγαλύτερη ευχρηστία, δυνατότητα επεξεργασίας συγκρίσιμη με τα συμβατικά πλαστικά, σταθερή ποιότητα υλικού και σε πολλές περιπτώσεις σημαντικά χαμηλότερες πιθανές τιμές υπέρ των συνθετικών υλικών, τουλάχιστον ως συστατικά σε συνθέσεις βιοδιασπώμενων πλαστικών. Για την περιβαλλοντικά ασφαλή εφαρμογή τέτοιων αποικοδομήσιμων πλαστικών, είναι σημαντικό να αποδειχθεί ότι τα ενδιάμεσα προϊόντα, ακόμη και εκείνα που είναι διασπώμενα, δεν έχουν καμία οικοτοξικολογική επίδραση. (Witt et al., 2001)

Για να αποκομιστεί το μέγιστο όφελος από αποικοδομήσιμα, βιοαποικοδομήσιμα και κομποστοποιήσιμα υλικά, είναι απαραίτητο να υπάρχουν σαφείς ορισμοί και επισήμανση των προϊόντων που να υποδεικνύουν την κατάλληλη χρήση και διάθεση αυτών των ειδών. Μια πλαστική σακούλα μεταφοράς που φέρει την ένδειξη «διασπώμενη» ή βιοδιασπώμενη είναι πιθανόν να χρησιμοποιηθεί για μία μόνο εφαρμογή και θα μπορούσε να κάνει τους καταναλωτές πιο εφησυχασμένους για την απόρριψή της, αντί να επαναχρησιμοποιηθεί και ανακυκλωθεί. Μία κομποστοποιήσιμη τσάντα θα πρέπει να αποσυντίθεται σε διοξείδιο του άνθρακα υπό τη δράση μικροβίων με τουλάχιστον το 90% του οργανικού υλικού να μετατρέπεται σε CO₂ εντός 6 μηνών. Ορισμένα «αποικοδομήσιμα» υλικά μπορεί να μη διασπαστούν γρήγορα σε φυσικά περιβάλλοντα, με την πρόσθετη ανησυχία ότι ορισμένα θα μπορούσαν απλώς να αποσυντεθούν σε μικρά κομμάτια τα οποία από μόνα τους δεν είναι περισσότερο αποικοδομήσιμα από τα συμβατικά πλαστικά. (O'Brine & Thompson, 2010) Ειδικότερα, οι οξοδιασπώμενες πλαστικές σακούλες δεν είναι βιοαποικοδομήσιμες αλλά έχουν σχεδιαστεί για να διασπώνται σε μικρότερα κομμάτια μετά από έκθεση σε οξυγόνο, τα οποία μπορεί να οδηγήσουν σε περιβαλλοντικά προβλήματα. (Kumar Sen & Raut, 2015) Για ορισμένα βιοαποικοδομήσιμα και κομποστοποιήσιμα πολυμερή, υπάρχουν επιπλέον δεοντολογικά ζητήματα σχετικά με τη χρήση της γεωργικής γης για την καλλιέργεια σοδειών για την παραγωγή προϊόντων ευκολίας μικρής διάρκειας ή μίας χρήσης και όχι για την παραγωγή τροφίμων. Επομένως, αν και τα βιοδιασπώμενα πολυμερή προσφέρουν πιθανές λύσεις διαχείρισης αποβλήτων, υπάρχουν περιορισμοί

και σημαντικές παρερμηνείες στο ευρύ κοινό σχετικά με την εφαρμογή τους. (O'Brine & Thompson, 2010)

Μεταξύ όλων των πολυμερών βινυλίου, μόνο η πολυ(βινυλική αλκοόλη) (PVA) είναι γνωστό ότι είναι βιοαποικοδομήσιμη από μικροοργανισμούς. Εκτός από τους φυσικούς πολυεστέρες (πχ. πολυϋδροξυβουτυρικός (PHB)), πολλοί άλλοι συνθετικοί αλειφατικοί πολυεστέρες είναι επιδεκτικοί μικροβιακής δράσης. Το BIOPOL (συμπολυμερές PHB και PHV) ήταν ο πρώτος εμπορικά διαθέσιμος βιοαποικοδομήσιμος πολυεστέρας. (Eubeler, Bernhard & Knepper, 2010) Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι συνθετικοί συμπολυεστέρες που περιέχουν αρωματικές ενώσεις αποικοδομούνται επίσης από μικροοργανισμούς. Η αποικοδόμηση μειώνεται καθώς η ποσότητα των αρωματικών τμημάτων αυξάνεται. (Witt et al., 2001) Το πολυ(ασπαρτικό οξύ), (Poly(Aspartic acid), PAPS) είναι βιοαποικοδομήσιμο, υδατοδιαλυτό, συνθετικό πολυπεπτίδιο. Οι πολυθειοεστέρες (Polythioesters, PTEs) είναι μια νέα κατηγορία βιοπολυμερών, τα οποία μπορούν να συντεθούν με το σύστημα βιοσύνθεσης PHA. (Eubeler et al., 2010) Εκτός από τις πρωτεΐνες και αρκετούς σύνθετους πολυσακχαρίτες, είναι τα μόνα οργανικά βιοπολυμερή που περιέχουν θείο. (Lütke-Eversloh & Steinbüchel, 2005) Είναι ενδιαφέρον ότι μελέτες αποδεικνύουν ότι οι PTEs δεν αποικοδομούνται από τα ένζυμα PHA-αποπολυμεράσες. (Elbanna, Lütke-Eversloh, Jendrosseck, Luftmann & Steinbüchel, 2004)

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή όπως L-PLA, PCL, PBA ή κυτταρίνη είναι ημι-κρυσταλλικά πολυμερή. Δομικές αλλαγές πραγματοποιούνται στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) (π.χ. 50 °C για L-PLA, 25 °C για PBT, 5 °C για PHB, -10 έως -45 °C για πολυ(ηλεκτρικό βουτυλενεστέρα) (Poly(Butylene Succinate), PBS), όπου η κινητικότητα και ο όγκος των πολυμερικών αλυσίδων μεταβάλλονται. Πάνω από την T_g (ιξωδοελαστική κατάσταση), η αποδιοργάνωση των αλυσίδων διευκολύνει την επιδεκτικότητα σε χημικές και βιολογικές διασπάσεις. Κάτω από την T_g (υαλώδης κατάσταση), μπορεί να λάβει χώρα ο σχηματισμός σφαιρουλιτών, προκαλώντας ρωγμές και ευθραυστότητα. (Lucas et al., 2008)

8. Μέθοδοι μέτρησης βιοδιάσπασης

Σήμερα, ένας ταχύτατα αναπτυσσόμενος βιομηχανικός ανταγωνισμός έχει δημιουργηθεί για την παραγωγή μιας μεγάλης ποικιλίας υλικών ελεγχόμενης διάρκειας ζωής. Είναι σημαντικό να αναπτυχθούν νέες συγκριτικές δοκιμές για την εκτίμηση της βιοδιασπασιμότητάς τους. (Lucas et al., 2008) Οι ποσοτικές μέθοδοι απαιτούνται για τη δημιουργία πολιτικών διάθεσης των υλικών συσκευασίας. Λόγω της πολυπλοκότητας και της μεταβλητότητας των διαφορετικών ροών επεξεργασίας αποβλήτων, είναι πολύ δύσκολο να υιοθετηθούν κοινά πρότυπα τεστ για μετρήσεις βιοδιασπασιμότητας. Για την αντιμετώπιση αυτών των ζητημάτων αναπτύχθηκαν και καθορίστηκαν διάφορες μέθοδοι δοκιμής και διαδικασίες διαλογής με βάση τον τύπο προϊόντος, την επιδιωκόμενη εφαρμογή του, την απαιτούμενη περίοδο επαγωγής και την τελική διαδικασία επεξεργασίας. (Jayasekara et al., 2005) Προκειμένου τα αποτελέσματα των δοκιμών να είναι συγκρίσιμα σε διεθνές επίπεδο, οι δοκιμές διενεργούνται καλύτερα σύμφωνα με τις διεθνώς αναγνωρισμένες (OECD) ή τυποποιημένες (ISO ή CEN) μεθόδους. (Eubeler et al., 2009) Γενικά, πολλές μέθοδοι βασίζονται σε έμμεση μέτρηση της αποικοδόμησης όπως η κατανάλωση οξυγόνου, η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται ή η αύξηση της βιομάζας. (Calmon et al., 2000)

Τα πλεονεκτήματα και οι περιορισμοί των αποδεκτών μεθόδων διαφέρουν λόγω των διαφορετικών δομών των πολυμερών. Το κύριο μειονέκτημα είναι ότι τα πειράματα με πολυμερή συχνά διαρκούν πολλές ημέρες, μήνες ή και χρόνια, αλλά οι δοκιμές αναπτύσσονται κυρίως για μία περίοδο 28-100 ημερών, ανάλογα με τις οδηγίες ελέγχου της δοκιμής. Προς το παρόν προσφέρεται περιορισμένη ευελιξία στις μεθοδολογίες για τη δοκιμή της βιοαποικοδόμησης των πολυμερών επειδή οι μέθοδοι αναπτύσσονται με βάση τους τύπους υλικών ή το περιβάλλον εφαρμογής. Οι δοκιμές μικροβιακής αποικοδόμησης παρέχουν γενικά μόνο μια μικρή ποικιλία μυκητικών και βακτηριακών ειδών ή χρησιμοποιούν μόνο ένα μικρό αριθμό περιβαλλόντων για τη δοκιμή. Η ύπαρξη ίδιας μικρής ποικιλίας περιβαλλοντικών συνθηκών είναι σχεδόν αδύνατη. (Eubeler et al., 2009)

Η μείωση της αντοχής στον εφελκυσμό και η απώλεια επιφάνειας των πλαστικών υλικών χρησιμοποιούνται ως πρότυπες μέθοδοι για την ένδειξη αποικοδόμησης. Η εφελκυστική επιμήκυνση πριν από τη θραύση είναι μια τυπική μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου αποδόμησης για αποικοδομήσιμα πολυμερή. (O'Brine & Thompson, 2010) Γενικά, οι δοκιμές εφελκυσμού (αντοχή, επιμήκυνση κατά τη διάσπαση) χρησιμοποιούνται για τη διερεύνηση μηχανικών αλλαγών κατά τη διάρκεια της αποικοδόμησης. (Lucas et al., 2008) Σχετικά με την απώλεια επιφάνειας, το ευρωπαϊκό πρότυπο EN13432 δηλώνει ότι ένα από τα χαρακτηριστικά που πρέπει να παρουσιάσει μία κομποστοποιήσιμη τσάντα είναι ο θρυμματισμός και η απώλεια ορατότητας. (O'Brine & Thompson, 2010)

Η αξιολόγηση των ορατών αλλαγών στα πλαστικά μπορεί να πραγματοποιηθεί σε όλες σχεδόν τις δοκιμές. Οι μακροσκοπικές αλλαγές που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της αποικοδόμησης περιλαμβάνουν τράχυνση της επιφάνειας, σχηματισμό οπών ή ρωγμών, θρυμματισμό, χρωματικές αλλαγές ή σχηματισμό βιοφίλμ στην επιφάνεια. Οι αλλαγές αυτές δεν αποδεικνύουν την παρουσία μιας διαδικασίας βιοαποικοδόμησης όσον αφορά τον μεταβολισμό, αλλά η παράμετρος των οπτικών μεταβολών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ένδειξη για οποιαδήποτε μικροβιακή προσβολή. (Shah, Hasan, Hameed & Ahmed, 2008) Ο κίτρινος χρωματισμός μπορεί να αναλυθεί ποσοτικά με ένα χρωματόμετρο και να εκφραστεί ως δείκτης κιτρινίσματος (κατά προτίμηση σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα ASTM D 1925-70 ή ASTM E 313-15e1). (Andrady, 2017) Η διάβρωση της επιφάνειας μπορεί να παρατηρηθεί με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Η μικροσκοπία φθορισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη λήψη εικόνων που δείχνουν την πρόοδο του μικροβιακού αποικισμού. (Bonhomme et al., 2003)

Οι εσωτερικές αλλοιώσεις λόγω μικροβιακής δραστηριότητας μπορούν να αξιολογηθούν από την αλλαγή των ρεολογικών ιδιοτήτων. (Lucas et al., 2008) Το ιξώδες των πολυμερών και οι

παράμετροι που το επηρεάζουν προσδιορίζονται. Το ιξώδες φανερώνει την αντίσταση που προβάλλει το υλικό κατά την άσκηση σε αυτό διατμητικών τάσεων.

Η απώλεια μάζας δειγμάτων εφαρμόζεται ευρέως σε δοκιμές αποικοδόμησης, αν και πάλι δεν αποκτάται άμεση απόδειξη βιοαποικοδόμησης. Προβλήματα μπορεί να προκύψουν με τον σωστό καθαρισμό του δείγματος ή αν το υλικό αποσυντίθεται σε μεγάλο βαθμό. (Shah et al., 2008) Γενικότερα, η μέτρηση της απώλειας βάρους των δειγμάτων δεν είναι πραγματικά αντιπροσωπευτική της βιοδιασπασιμότητας ενός υλικού, καθώς αυτή η μείωση βάρους μπορεί να οφείλεται στην απομάκρυνση πτητικών και διαλυτών προσμίξεων. (Lucas et al., 2008) Η εξίσωση Mark-Houwink δίνει μια σχέση μεταξύ του εγγενούς ιξώδους και του μοριακού βάρους και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το προσδιορισμό της μείωσης του μέσου μοριακού βάρους. (Hadad et al., 2005) Σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να παρατηρηθεί αύξηση στη μέση μοριακή μάζα M_n και μία σχετική διεύρυνση της κατανομής μοριακού βάρους σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό συνεπάγεται το σχηματισμό υπεροξειδικών σταυροδεσμών. Υπό συνθήκες όπου η διάχυση οξυγόνου είναι ένας περιοριστικός παράγοντας, για παράδειγμα, σε τμήματα πολυμερούς μεγάλου πάχους, -C-O-O-C- (και ενδεχομένως αλλά λιγότερο πιθανό -C-O-C- και -C-C-) δεσμοί μπορεί να σχηματιστούν λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ των ριζών να αντιδράσουν μεταξύ τους αντί να αντιδράσουν με το οξυγόνο για να δώσουν ασταθή υδροϋπεροξειδία. (Bonhomme et al., 2003)

Πρόσφατα, αναπτύχθηκαν μέθοδοι βασισμένες σε ενζυματικές δοκιμασίες για τη συντόμευση των πειραματικών χρόνων και την ταχεία επίτευξη αποτελεσμάτων ανίχνευσης. (Eubeler et al., 2009) Τα εξωκυτταρικά ένζυμα μειώνουν πρώτα το μοριακό μέγεθος των αλυσίδων του πολυμερούς. Αυτό επιτρέπει στα ενδιάμεσα προϊόντα να περάσουν διαμέσου των κυτταρικών μεμβρανών των μικροοργανισμών και συχνά αποτελεί το πρωταρχικό στάδιο αποικοδόμησης. Μέθοδοι δοκιμής μπορούν να υιοθετηθούν με βάση αυτό το αρχικό βήμα αποικοδόμησης και τα προϊόντα που σχηματίζονται. (Jayasekara et al., 2005) Μία απλή μέθοδος συνίσταται στην ανάμιξη του πολυμερούς και ενός ενζύμου ειδικής δραστηριότητας εντός ενός υγρού μέσου. (Lucas et al., 2008) Δοκιμές βασίζονται στην αποικοδόμηση του πολυμερούς με λιπάση, η οποία καταλύει την υδρολυτική διάσπαση εστερικών δεσμών. Οι ελεύθερες καρβοξυλικές ομάδες που παράγονται μπορούν να προσδιοριστούν με αυτόματη ογκομέτρηση για να δώσουν αντιπροσωπευτικά δεδομένα σχετικά με το βαθμό αποικοδόμησης. (Eubeler et al., 2009)

Οι χημικές αναλύσεις πρωτεϊνών και τα τεστ υδρόλυσης διοξικής φλουορεσκεΐνης (Fluorescein Diacetate, FDA) από εξωκυτταρικές εστεράσες αποδείχθηκαν αποτελεσματικά εργαλεία για τον προσδιορισμό της κατάστασης του μικροβιακού αποικισμού και του σχηματισμού βιοφίλμ. (Gilan et al., 2004) Ο προσδιορισμός της FDA με φασματοσκοπία φθορισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της ενζυμικής δραστηριότητας των μικροβίων. (Schnürer & Rosswall, 1982)

Ένα από τα μειονεκτήματα στην έρευνα μικροβιακών βιοφίλμ είναι η έλλειψη άμεσων και αξιόπιστων μεθόδων για την ποσοτικοποίηση της βιομάζας του βιοφίλμ. Τέτοιες τεχνικές είναι χρήσιμες για διάφορες φυσιολογικές και βιοχημικές μελέτες. (Mor & Sivan, 2008) Όμως, αναπτύσσονται νέοι μέθοδοι για την ενίσχυση της ορατότητας και ποσοτικοποίησης των βακτηριακών βιοφίλμ με τη χρήση χρωστικών ουσιών ή πλακών μικροτιτλοδότησης. (Larimer, Winder, Jeters, Prowant, Nettleship, Addleman & Bonheyo, 2016; Merritt, Kadouri & O'Toole et al., 2005)

Ένα πολυμερές θεωρείται διασπασμένο όταν μόρια χαμηλού μοριακού βάρους εντοπίζονται στο μέσο. Φασματοσκοπικές μέθοδοι (υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (Fourier-Transform Infrared, FTIR), φθορισμού, πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), φασματομετρία μάζας (Mass Spectrometry, MS)) χρησιμοποιούνται τακτικά για να δείξουν χημικές τροποποιήσεις της δομής του πολυμερούς. Η πλέον χρησιμοποιούμενη αναλυτική τεχνική για τον διαχωρισμό θραυσμάτων με διαφορετικό μοριακό βάρος είναι η χρωματογραφία διαπερατότητας πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC) η οποία ονομάζεται επίσης χρωματογραφία μοριακού αποκλεισμού (Size Exclusion Chromatography, SEC). Η γρήγη χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High-Performance

Liquid Chromatography, HPLC) και η αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC) χρησιμοποιούνται συνήθως για την ταυτοποίηση μονομερών και олиγομερών σε υγρή ή αέρια φάση. Οι δομές μονομερών προσδιορίζονται με NMR ενώ οι λειτουργικές ομάδες ανιχνεύονται εύκολα με FTIR. (Lucas et al., 2008)

Η υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR) των αβιοτικά γερασμένων πλαστικών τυπικά παρουσιάζει μία αύξηση σε οξυγονωμένες χαρακτηριστικές ομάδες όπως αλδεΐδες, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα, υδροϋπεροξειδία και αλκοόλες στο πλαστικό κατά τη διάρκεια της έκθεσης. Ορισμένες από αυτές, ειδικά του καρβονυλίου ($>C=O$), μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ποσοτικοποίηση της διεργασίας αποικοδόμησης κατά τα αρχικά στάδιά της. Η μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού του $>C=O$ εφαρμόζεται αυστηρά μόνο στα αρχικά στάδια της γήρανσης επειδή τα αρχικά προϊόντα αποικοδομούνται στη συνέχεια, συχνά με την απώλεια CO_2 . Όταν χρησιμοποιούνται ευρείες φασματικές περιοχές σε αντίθεση με μεμονωμένες κορυφές, η ποσοτικοποίηση που λαμβάνεται είναι πολύ λιγότερο αξιόπιστη. (Andrady, 2017) Η οξείδωση πολυαιθυλενίου εκφράζεται στο FTIR ως ο δείκτης καρβονυλίου, $A_{C=O}:A_{CH_2}$ (δηλ. ο λόγος της κορυφής απορρόφησης καρβονυλίου με εκείνη του CH_2 που χρησίμευσε ως εσωτερικό πρότυπο) ή ο δείκτης τερματικού διπλού δεσμού (δηλ. ο λόγος της κορυφής απορρόφησης με εκείνη του CH_2). (Gilan et al., 2004; Santo et al., 2013)

Πίνακας 6 Προσεγγιστικές FTIR ζώνες απορρόφησης προϊόντων οξείδωσης πολυαιθυλενίου

Λειτουργικές ομάδες	Δεσμός	Απορρόφηση (cm^{-1})
Αλδεΐδες	$H-C=O$	2830-2695
Κετόνες, αλδεΐδες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες	$C=O$	1760-1665
Καρβοξυλικά οξέα, εστέρες, αλκοόλες	$C-O$	1320-1000
Ακόρεστος δεσμός	$C=C$	1680-1640
	$=C-H$	1000-650

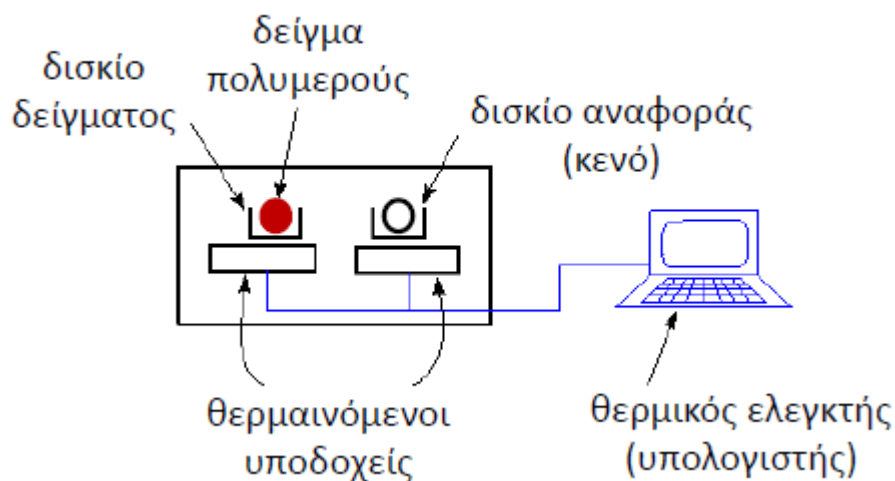
Η επώαση του πολυαιθυλενίου με μικροοργανισμούς οδήγησε στο σχηματισμό νέων απορροφήσεων στην περιοχή $3000 - 3600\text{ cm}^{-1}$, κορυφής περίπου στα 3300 cm^{-1} και ταινιών στα 1655 , 1636 , 1539 και 1523 cm^{-1} που αποδίδονται σε πρωτεϊνική ύλη. Υπάρχει επίσης η ανάπτυξη μιας έντονης ταινίας απορρόφησης στα 1088 cm^{-1} , η οποία έχει αποδοθεί σε πολυσακχαρίτες, τους συνήθεις μεταβολίτες που παράγονται από μικροοργανισμούς, οι οποίοι αποτελούν κύρια συστατικά των βιοφίλμ. (Bonhomme et al., 2003)

Η φωτοαποικοδόμηση είναι η πιο αποτελεσματική αβιοτική αποδόμηση που συμβαίνει στο περιβάλλον. Διαφορετικά πειράματα χρησιμοποιούνται για τη δοκιμή των επιδράσεων της έκθεσης του πολυμερούς στο ηλιακό φως. Το λιγότερο ακριβό, πιο εύκολο να πραγματοποιηθεί και πιο κοντά στις περιβαλλοντικές συνθήκες είναι μία υπαίθρια έκθεση. Πειράματα φωτοδιάσπασης, εύκολα εφαρμόσιμα και χαμηλού κόστους, μπορούν επίσης να πραγματοποιηθούν σε εργαστηριακό χώρο με έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία. Η πιο ακριβή δοκιμή είναι η «Επιταχυνόμενη Γήρανση» που εκθέτει τα πολυμερή υλικά σε έντονες ατμοσφαιρικές συνθήκες. Για το σκοπό αυτό, προγράμματα επανάληψης για τη διαδοχική λήψη τιμών μπορούν να ελέγξουν τις παραμέτρους (δηλαδή ακτινοβολία, θερμοκρασία και υγρασία) για την προσομοίωση των περιβαλλοντικών συνθηκών. Συμπληρωματικές αναλυτικές τεχνικές είναι απαραίτητες για την αξιολόγηση της φωτοαποδόμησης (δοκιμές εφελκυσμού, απώλεια βάρους, DSC, θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA), GPC, FTIR, NMR και MS). Επίσης, μπορούν να εκτιμηθούν χρωματικές τροποποιήσεις και ο βαθμός κρυσταλλικότητας. (Lucas et al., 2008)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των θερμικών μεταβολών των πολυμερών που λαμβάνουν χώρα όταν θερμαίνεται ένα πολυμερές. Οι θερμοκρασίες τήξης, υαλώδους μετάπτωσης και ψυχρής κρυστάλλωσης

ενός πολυμερούς είναι παραδείγματα θερμικών μεταβάσεων. Η διάταξη DSC «σαρώνει» μια περιοχή θερμοκρασιών και μελετά πως αποκρίνεται το δείγμα του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται (Σχήμα 14). Πρακτικά, οι αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της θερμοαποδόμησης είναι αρκετά παρόμοιες με εκείνες που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της φωτοαποδόμησης. (Lucas et al., 2008)

Η αβιοτική υδρόλυση των πολυμερών διεξάγεται σε όξινα (HCl και H₂SO₄) ή αλκαλικά (NaOH) χημικά μέσα. Η ανάλυση των απομενόντων μονομερών και των παραγόμενων θραυσμάτων πραγματοποιείται με τις ίδιες τεχνικές που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Διαφορετικά, υδατικά μέσα δίνουν τη δυνατότητα να διερευνηθεί η παρουσία διακριτών олиγομερών με HPLC ή με GPC. (Lucas et al., 2008)



Σχήμα 13 Βασικά μέρη διάταξης DSC: η θερμοκρασία των υποδοχέων αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο

Όλες αυτές οι ποικίλες τεχνικές μπορούν να εκτιμήσουν τους μετασχηματισμούς ενός δεδομένου πολυμερούς υλικού, αλλά δεν μπορούν να αποδείξουν την αφομοίωση του τροποποιημένου πολυμερούς από μικροοργανισμούς. Έχει τονιστεί η σημασία της μέτρησης όσο το δυνατόν καλύτερα, τη ανοργανοποίησης στο τελευταίο στάδιο της βιοαποικοδόμησης, προκειμένου να εξασφαλιστεί η ενσωμάτωση νέων υλικών στους βιογεωχημικούς κύκλους. Η αφομοίωση εκτιμάται γενικά με τυποποιημένες μεθόδους αναπνευσιομετρίας. Περιλαμβάνουν την μέτρηση της κατανάλωσης οξυγόνου ή της έκλυσης διοξειδίου του άνθρακα. Η μείωση του οξυγόνου ανιχνεύεται με την ελάττωση της πίεσης και μπορεί να αυτοματοποιηθεί πλήρως (Oxitor®). Το πείραμα μπορεί να πραγματοποιηθεί με ανεπάρκεια οξυγόνου ή όχι. Σε αναερόβιες συνθήκες, αέρια απελευθερώνονται και η αύξηση της πίεσης υπολογίζεται τότε. Η ταυτοποίηση των εκλυόμενων αερίων πραγματοποιείται με GC. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται επίσης για να εκτιμηθεί η έκλυση του διοξειδίου του άνθρακα, αν και στις περισσότερες περιπτώσεις προτιμάται το FTIR. Η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα μπορεί επίσης να προσδιοριστεί με ογκομέτρηση. (Lucas et al., 2008) Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο ομάδες: i) χειροκίνητες μέθοδοι, όπως παγίδευση του διοξειδίου του άνθρακα σε βασικό διάλυμα (π.χ. Ba(OH)₂) για να σχηματίσει ίζημα, ακολουθούμενη από ογκομέτρηση της περισσειας του υδροξειδίου με διάλυμα οξέος με ένα δείκτη που μεταβάλλει το χρώμα (δοκιμή Sturm), ii) αυτοματοποιημένες μέθοδοι όπως αυτόματη ογκομέτρηση. (Calmon et al., 2000; Lucas et al., 2008; Shah et al., 2008) Φυσικά, αυτές οι μέθοδοι είναι κατάλληλες εάν το πολυμερές είναι η μόνη πηγή άνθρακα στο μέσο. (Lucas et al., 2008) Η παρακολούθηση της έκλυσης CO₂ δεν είναι πρακτικά χρήσιμη στις δοκιμές θαλάσσιου πεδίου λόγω της υψηλής

συγκέντρωσης διαλυμένων στερεών, πυριτικών αλάτων και άλλων διαλυμένων ορυκτών που παρεμβαίνουν στον προσδιορισμό. (Pfeiffer, Summerfelt & Watten, 2011; O'Brine & Thompson, 2010)

9. Υλικά και μέθοδοι

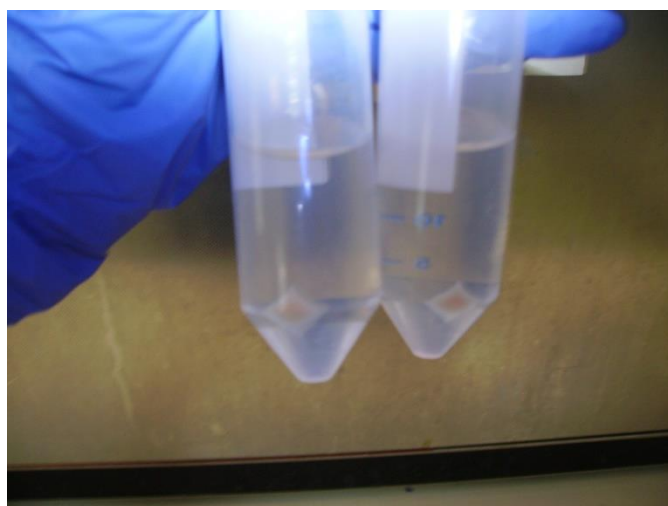
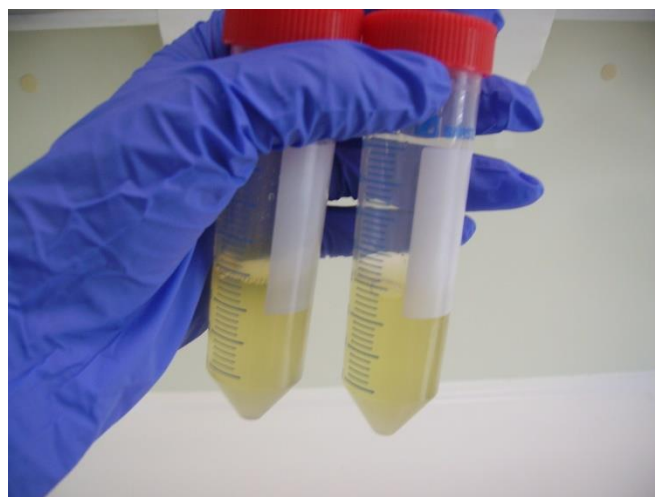
Φιλμ πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE), πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE) και πολυστυρενίου (PS) προμηθεύτηκαν και κόπηκαν σε κομμάτια διαστάσεων 3 cm x 2 cm. Το φιλμ LDPE ήταν διαφανές και προήλθε από βιοτεχνία παραγωγής τσαντών, το φιλμ HDPE ήταν μαύρο και το φιλμ PS λευκό. Κάθε κομμάτι αριθμήθηκε και ζυγίστηκε. Στη συνέχεια, περάστηκαν σε πετονιές ανά 5άδες του ίδιου υλικού. Οι πετονιές τοποθετήθηκαν σε δοχεία με άμμο κι εκτέθηκαν σε λάμπες UV, προσομοιώνοντας τις συνθήκες γήρανσης σε παραλία. Η ένταση τη ακτινοβολίας UV μετρήθηκε σε μονάδα lux με αισθητήρες HOBO, μέσω των οποίων γίνεται αποθήκευση και γραφική απεικόνιση των μετρήσεων. Η διάταξη των δοχείων και των λαμπών καλύφτηκε με χαρτόνια ώστε να υπάρχει η μέγιστη απόδοση της ακτινοβολίας. Ανάλογα με τη διάρκεια της έκθεσης τους κατηγοριοποιήθηκαν σε 4 ομάδες: 1 μήνα γήρανσης, 2 μήνες γήρανσης, 3 μήνες γήρανσης και 4 μήνες γήρανσης, αντίστοιχα.



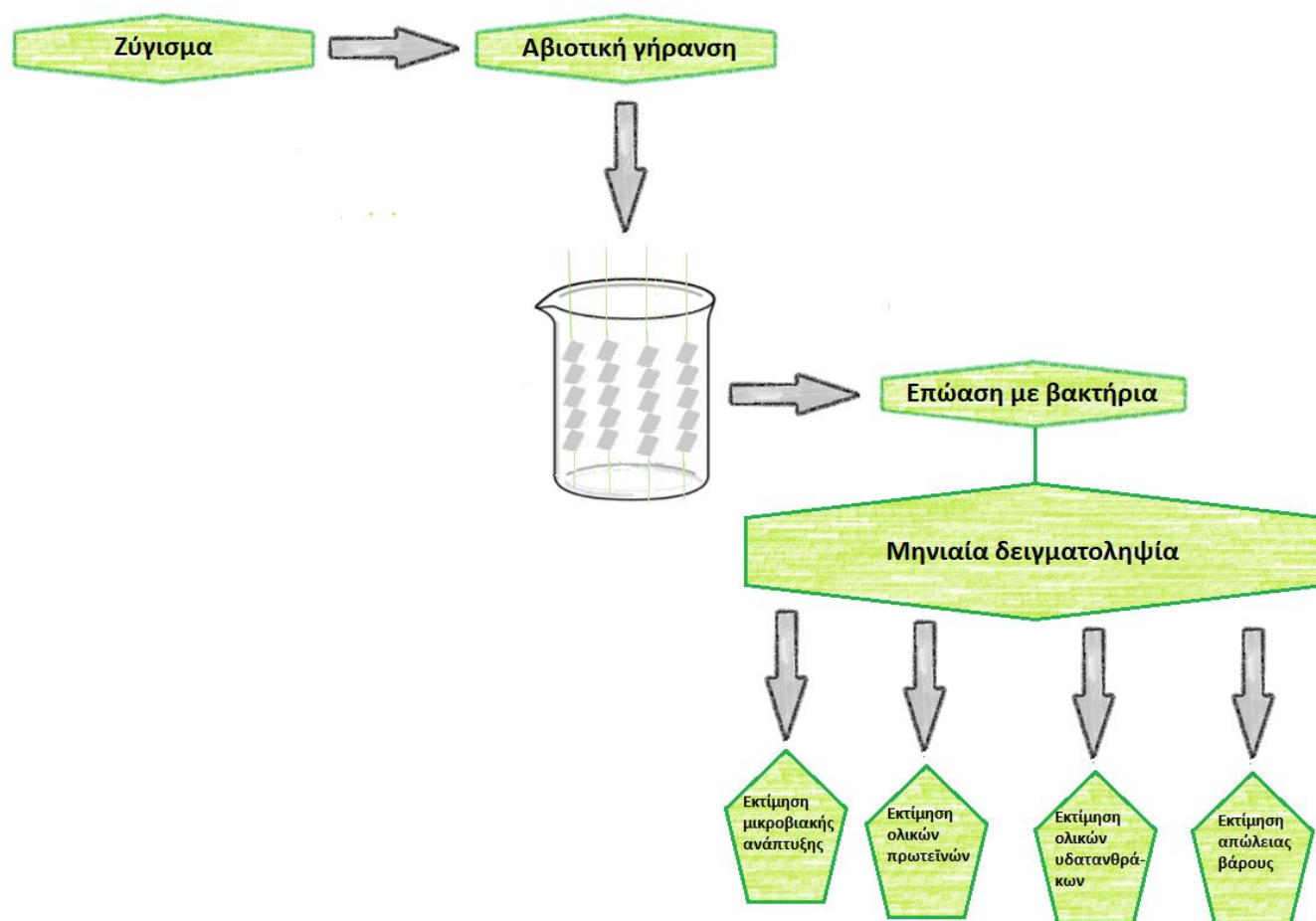
Τα κομμάτια κάθε ομάδας στο τέλος κάθε μήνα, ξεπλύθηκαν με αιθανόλη και τοποθετήθηκαν σε αποστειρωμένα ποτήρια ζέσεως (4 πετονιές ανά ποτήρι) με αποστειρωμένο διηθημένο θαλασσινό νερό το οποίο είχε συλλεχθεί από την παραλία του Άγιου Ονουφρίου, βόρεια των Χανίων. Τα ποτήρια ζέσεως επώαστηκαν με προσαρμοσμένες πελαγικές βακτηριακές κοινότητες οι οποίες είχαν συλλεχθεί από το κόλπο της Σούδας και είχαν χρησιμοποιηθεί σε προηγούμενες έρευνες του εργαστηρίου. Μία κοινότητα είχε χρησιμοποιηθεί σε πειράματα με μοναδική πηγή άνθρακα το πολυαιθυλένιο και επώαστηκε στα ποτήρια που περιείχαν HDPE και LDPE ενώ μια άλλη αντίστοιχα εμβολιάστηκε στα ποτήρια με PS. Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών πραγματοποιήθηκε σε κωνικές φιάλες με θρεπτικό μέσο (0,2 ml καλλιέργειας σε 150 ml θρεπτικού), οι οποίες τοποθετήθηκαν σε αναδευτήρες σε θερμοκρασία δωματίου. Παρασκευάστηκε το θρεπτικό μέσο DSMZ 453 το οποίο περιείχε:

- Πεπτόνη από κρέας (7,8 g)
- Πεπτόνη από καζεΐνη (7,8 g)
- Εκχύλισμα ζύμης (2,8 g)
- Χλωριούχο νάτριο (5,6 g)
- Γλυκόζη (1 g)

σε 1 l απιονισμένο νερό. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της οπτικής πυκνότητας (Optical Density, OD) ανά τακτά χρονικά διαστήματα χρησιμοποιώντας φασματόμετρο UV-VIS στα 600 nm. Οι μετρήσεις βασίζονται στη σκέδαση του φωτός όταν αυτό προσπίπτει σε ένα δείγμα με αιωρούμενα κύτταρα. Καθώς το μέγεθος των κυττάρων δε μεταβάλλεται, η ποσότητα της ακτινοβολίας που σκεδάζεται είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των κυττάρων. Η μονάδα οπτικής πυκνότητας στα 600 nm ($OD = 1$) αντιστοιχεί σε 10^9 βακτηριακά κύτταρα αν ml θρεπτικού υλικού. Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών, οι οποίοι διπλασιάζονται με κυτταρική διαίρεση, μπορεί να παρασταθεί ως ο λογάριθμος του αριθμού των κυττάρων σε σχέση με το χρόνο. Έτσι, μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων, σχεδιάστηκε η καμπύλη ανάπτυξης των βακτηρίων και υπολογίστηκε η βέλτιστη συγκέντρωση (10^7 /ml). Τότε πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρωση 4.500 rpm για 13 λεπτά για να απομακρυνθεί το υπερκείμενο υγρό του θρεπτικού μέσου και να καθιζάνουν τα βακτηριακά κύτταρα. Άλλες 2 φυγοκεντρήσεις με αποστειρωμένο θαλασσινό νερό για να ξεπλυθεί πλήρως το θρεπτικό πραγματοποιήθηκαν.

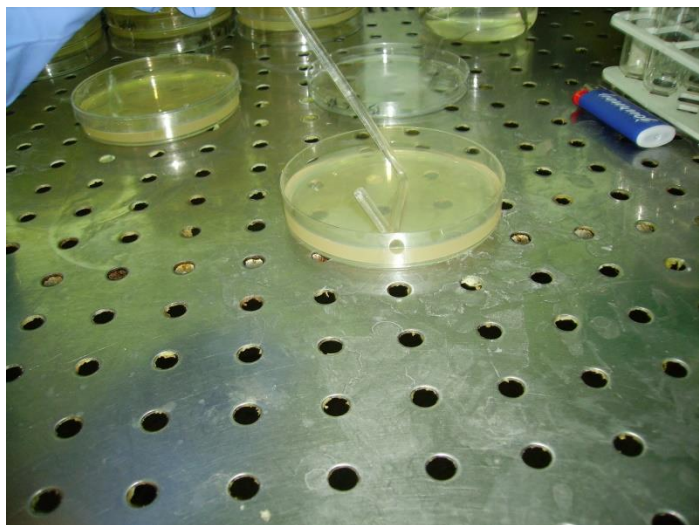


Τα ποτήρια ζέσεως καλύφθηκαν με αποστειρωμένο αλουμινόχαρτο και τοποθετήθηκαν σε αναδευτήρες μέσα σε χώρους με σταθερή και ελεγχόμενη θερμοκρασία. Οι φυσικοχημικές και βιοχημικές ιδιότητες των τεμαχίων εξετάστηκαν μετά από επώαση 1 μήνα, 2 μηνών, 3 μηνών και 4 μηνών. Οι αναλύσεις περιελάμβαναν βάρος, τις λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια καθώς και την ποσοτική α-



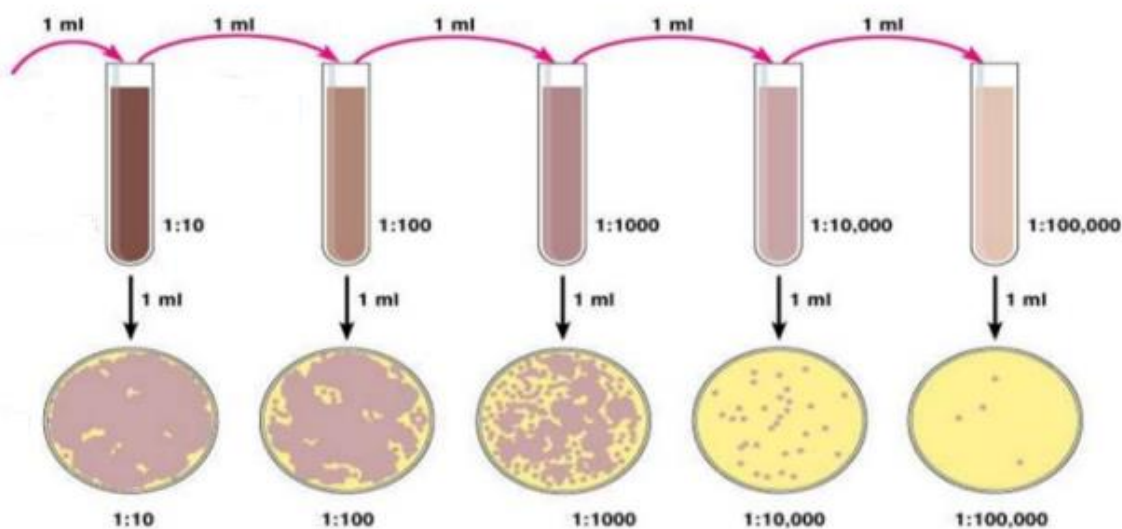
νάλυση του σχηματισμού κυττάρων και της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες και υδρογονάνθρακες στα ελεύθερα κύτταρα του υδατικού μέσου και του βιοφίλμ που σχηματίστηκε στην επιφάνεια των πλαστικών κομματιών.

Όλες οι διαδικασίες συλλογής και επεξεργασίας των δειγμάτων μετά τη βιοτική διάσπαση πραγματοποιήθηκαν αποκλειστικά στον απαγωγό για να μην υπάρξει επιμόλυνση των δειγμάτων από άλλους μικροοργανισμούς του περιβάλλοντος. Συλλέχθηκαν δείγματα από τα ελεύθερα κύτταρα του υδάτινου μέσου από κάθε ποτήρι ζέσεως. Το βιοφίλμ, συνολικά από τις επιφάνειες όλων των κομματιών για κάθε ποτήρι, συλλέχθηκε με απόξεση με αποστειρωμένες οδοντογλυφίδες και τοποθετήθηκε σε ρυθμιστικό διάλυμα 1,5 ml. Όλα τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε σωληνάρια erpendorf με πάμα στη κατάψυξη.



Για την ανάπτυξη και την εκτίμηση του μικροβιακού πληθυσμού στα ελεύθερα κύτταρα και στο σχηματιζόμενο βιοφίλμ πραγματοποιήθηκε εμβολιασμός σε τρυβλία Petri. Παρασκευάστηκε το θρεπτικό μέσο DSMZ 453 και προστέθηκαν 15 g άγαρ, ώστε να στερεοποιηθεί. Αφού αποστειρώθηκε, ενώ ήταν σε υψηλή θερμοκρασία και ακόμη ρευστό, εγχύθηκε στα τρυβλία Petri. Περίπου 20-25 ml αντιστοιχούσαν σε κάθε τρυβλίο ώστε να καλυφθεί όλη η επιφάνεια του. Τα δείγματα εμβολιάστηκαν στα τρυβλία ομοιόμορφα με τη μέθοδο της επιφανειακής επίστρωσης.

Με τη μέθοδο των διαδοχικών αιωρήσεων, χρησιμοποιήθηκαν οι κατάλληλες συγκεντρώσεις των βακτηριακών εναιωρημάτων. Οι σχηματιζόμενες αποικίες καταμετρήθηκαν 7 μέρες μετά ώστε να είναι ορατές με τη βοήθεια μικροσκοπίου.



Διαδοχικές αραιώσεις βακτηριακής καλλιέργειας και επίστρωση των αραιώσεων σε τρυβλία με θρεπτικό μέσο και άγαρ.

Η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες υπολογίστηκε στα δείγματα βιοφίλμ σύμφωνα με τη μέθοδο Lowry. Αρχικά, προστέθηκε σε κάθε δείγμα το αλκαλικό διάλυμα χαλκού Lowry, το οποίο σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις με τους πεπτιδικούς δεσμούς και στη συνέχεια, διάλυμα Folin το οποίο περιέχει φωσφομολυβδαινικό οξύ και φωσφοβολφραμικό οξύ και προκαλεί οξειδωση των φαινολικών ενώσεων, ειδικότερα, των αμινοξέων τυροσίνη και τρυπτοφάνη. Το τελικό προϊόν που σχηματίζεται έχει μπλε χρώμα. Η ποσότητα πρωτεϊνών σε κάθε δείγμα, εκτιμήθηκε από την απορρόφηση στα 750 nm, 30 λεπτά μετά ώστε η ανάπτυξη χρώματος να είναι μέγιστη, με βάση την πρότυπη καμπύλη αναφοράς η οποία σχεδιάστηκε με διαλύματα της πρωτεΐνης αλβουμίνη βόειου ορού (Bovine Serum Albumin, BSA). Πιο συγκεκριμένα, το διάλυμα Lowry περιείχε:

- Διάλυμα Α (0,5 l): 2,8598 g NaOH + 14,3084 g Na₂CO₃
- Διάλυμα Β (0,1 l): 1,4232 g CuSO₄·5(H₂O)
- Διάλυμα Γ (0,1 l): 2,85299 g Na₂Tartrate·2(H₂O)

σε αναλογία όγκων (100:1:1). Το διάλυμα Folin (5 ml αντιδραστήριο Folin 2N + 6 ml απιονισμένο νερό) είναι φωτοευαίσθητο οπότε παρασκευάστηκε 5 λεπτά πριν την προσθήκη του.

Ο προσδιορισμός των ολικών υδατανθράκων πραγματοποιήθηκε στα δείγματα βιοφίλμ φασματομετρικά με τη μέθοδο της ανθρόνης. Αρχικά, προστέθηκε διάλυμα θειικού οξέος 75% και τα δείγματα θερμάνθηκαν στους 100 °C σε υδατόλουτρο ώστε οι υδατάνθρακες να υδρολυθούν στα μονομερή τους, τους μονοσακχαρίτες και να εκτιμηθεί η συγκέντρωσή τους. Οι μονοσακχαρίτες, πεντόζες ή εξόζες, αφυδατώνονται προς σχηματισμό φουρφοϋράλης ή υδροξυμεθυλοφουρφοϋράλης, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, προστέθηκε ανθρόνη η οποία σχηματίζει έγχρωμες ενώσεις με τις παραπάνω ενώσεις. Η απορρόφηση μετρήθηκε στα 578 nm σύμφωνα με τη καμπύλη αναφοράς η οποία έχει δημιουργηθεί με πρότυπα διαλύματα γλυκόζης.

Κάποια πλαστικά κομμάτια στο τέλος κάθε μήνα αβιοτικής γήρανσης μελετήθηκαν στο FTIR για την εμφάνιση χαρακτηριστικών ομάδων στην επιφάνειά τους.

Στο τέλος κάθε μήνα επώασης με τη μικροβιακή κοινότητα, ένα μικρό τεμάχιο από κάθε πλαστικό υλικό ξεπλύθηκε σε διάλυμα SDS (δωδεκανικό θειϊκό νάτριο), το οποίο σταθεροποιεί το πρωτεϊνικό υλικό, καθαρίστηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο κι στάλθηκε για παρατήρηση του σχηματιζόμενου βιοφίλμ σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

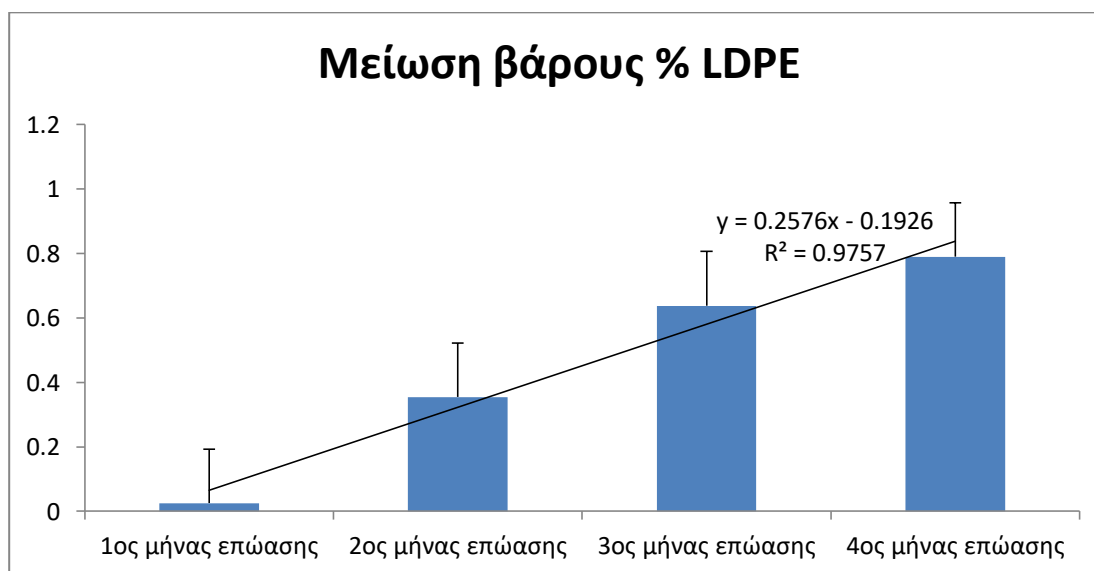
Οι ζυγίσεις πραγματοποιήθηκαν στον ίδιο εργαστηριακό ζυγό για όλα τα κομμάτια, πριν και μετά τη διάσπαση, και καταγράφηκαν σε mg με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων. Τα πλαστικά κομμάτια μετά την επώαση με τους μικροοργανισμούς καθαρίστηκαν με Tween 80, μία μη ιονική επιφανειοδραστική ουσία που έχει καλή διαλυτότητα στο νερό και απομακρύνεται εύκολα, και τοποθετήθηκαν σε φούρνο για ξήρανση. Έτσι αποφεύχθηκε ο συνυπολογισμός της υγρασίας, των υπολειμμάτων άλατος από το υπόστρωμα ή βιοφίλμ, το οποίο δε συλλέχθηκε κατά τη διαδικασία, στο τελικό βάρος.

10. Αποτελέσματα και συζήτηση

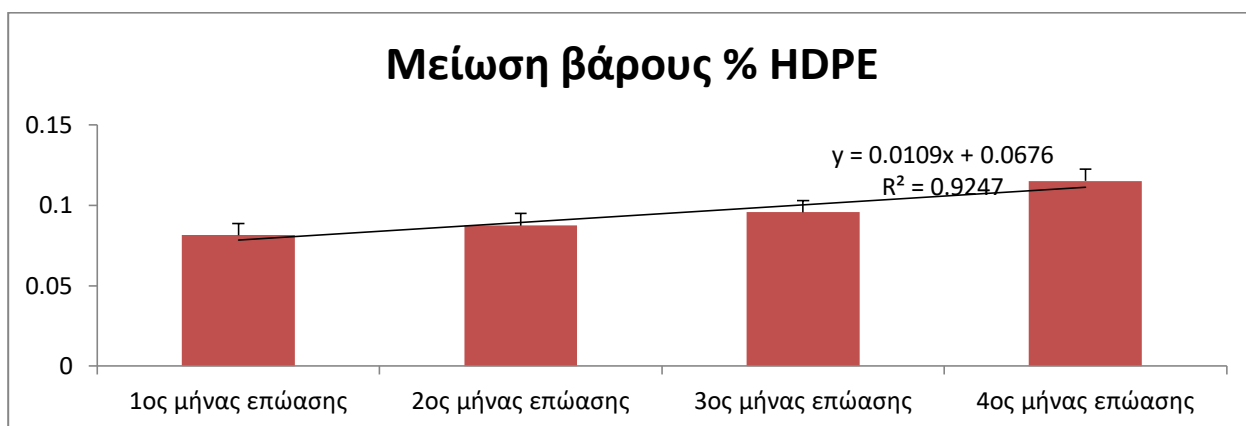
10.1. Προσδιορισμός μείωσης βάρους

Ένας απλός και γρήγορος τρόπος μέτρησης της βιοαποικοδόμησης των πολυμερών είναι ο προσδιορισμός της απώλειας βάρους. Η μείωση βάρους είναι ανάλογη με την επιφάνεια του πολυμερούς, δεδομένου ότι η βιοαποικοδόμηση συνήθως αρχίζει στην επιφάνεια του πολυμερούς. Επομένως, σε αυτό το πείραμα, η επιφάνεια όλων των πλαστικών τεμαχίων ήταν ίση με 6 cm^2 . Κάθε κομμάτι ζυγίστηκε και υπολογίστηκε, σύμφωνα με το αρχικό του βάρος, το ποσοστό της μείωσης βάρους. Επίσης, υπολογίστηκαν οι μέσοι όροι για κάθε ποτήρι ζέσεως και στη συνέχεια ο μέσος όρος για κάθε μήνα, ώστε να παρουσιαστούν τα αποτελέσματα. Η μεγαλύτερη μείωση βάρους παρατηρήθηκε στο πολυστυρένιο, η οποία ήταν $1,07 \text{ mg}$, αλλά η μεγαλύτερη μείωση % υπολογίστηκε για το LDPE με $1,5141\%$ η οποία οφείλεται στο μικρότερο αρχικό βάρος των φιλμ LDPE από τα υπόλοιπα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, τα κομμάτια LDPE είχαν μέσο όρο αρχικού βάρους $32,23 \text{ mg}$, ενώ τα PS $189,59 \text{ mg}$ και τα HDPE είχαν την πολύ υψηλότερη τιμή $583,84 \text{ mg}$.

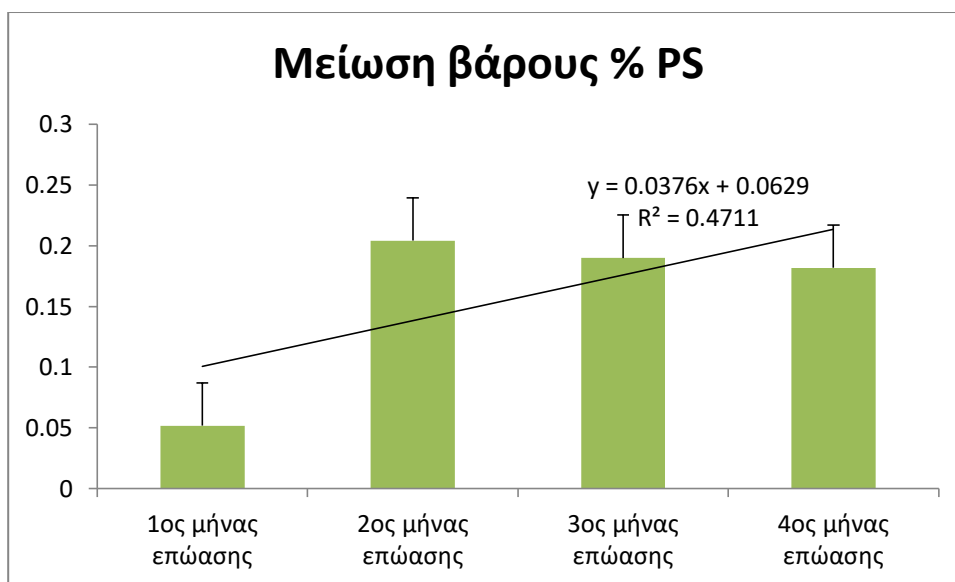
Για το LDPE η μέγιστη μείωση βάρους παρατηρήθηκε στους 4 μήνες έκθεσης σε ακτινοβολία UV, όπου υπήρχε μία αύξηση της απώλειας σε κάθε μήνα επώασης με μικροοργανισμούς. Η υψηλότερη μείωση που μετρήθηκε ήταν $0,44 \text{ mg}$ η οποία αντιστοιχεί σε μείωση $1,5141\%$. Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι μέσοι όροι από όλα τα κομμάτια για κάθε μήνα. Η κινητική της αποικοδόμησης ακολουθούσε ένα γραμμικό πρότυπο ($r^2=0,9757$) και έφτασε την τιμή $0,7891\%$.



Για το HDPE παρατηρήθηκε η μικρότερη απώλεια βάρους, Η μέγιστη μείωση βάρους παρατηρήθηκε στους 2 μήνες αβιοτικής γήρανσης, η οποία ήταν περίπου σταθερή για όλους τους μήνες βακτηριακού εμβολιασμού. Η μεγαλύτερη μείωση ήταν $0,79 \text{ mg}$ η οποία ήταν $0,1372\%$ μείωση του αρχικού βάρους. Οι μέσοι όροι από όλα τα κομμάτια για κάθε μήνας επώασης φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα. Παρατηρείται πάλι γραμμική κινητική ($r^2=0,9247$) και μέγιστη τιμή $0,1151\%$.



Για το PS η μέγιστη μείωση βάρους παρατηρήθηκε επίσης στους 2 μήνες γήρανσης με ακτινοβολία UV με μέγιστη τιμή 1,07 mg (0,5315%) τον 2^ο μήνα εμβολιασμού με τη μικροβιακή κοινότητα. Ειδικότερα, σύμφωνα με τους μέσους όρους όλων των πλαστικών κομματιών η μέγιστη μείωση υπολογίστηκε κατά τον 2^ο μήνα επώασης, όπου ήταν τετραπλάσια από τον 1^ο μήνα εμβολιασμού, ενώ τους υπολοίπους μήνες υπάρχει μικρή μεταβλητότητα.



Όταν συγκρίθηκε η απώλεια βάρους των αβιοτικά γερασμένων φιλμ HDPE, LDPE και PS δεν παρουσιάστηκαν σημαντικές στατιστικές διαφορές λόγω του μήνα επώασης ($F = 0,9769 < 2,3010 = F_{cr}$, $p = 0.49656$).

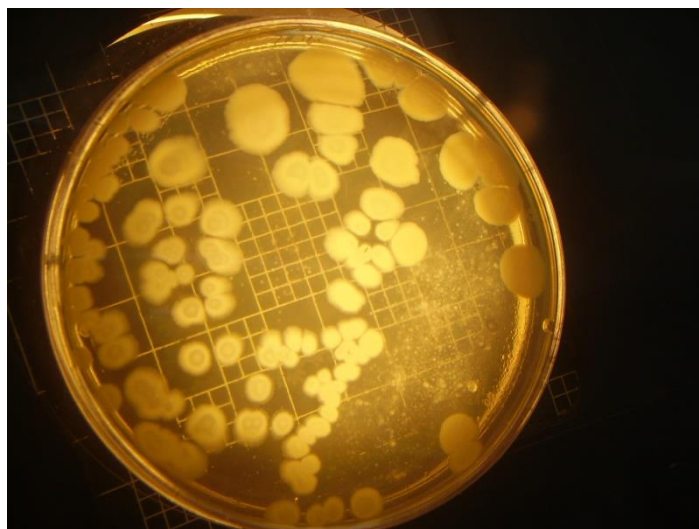
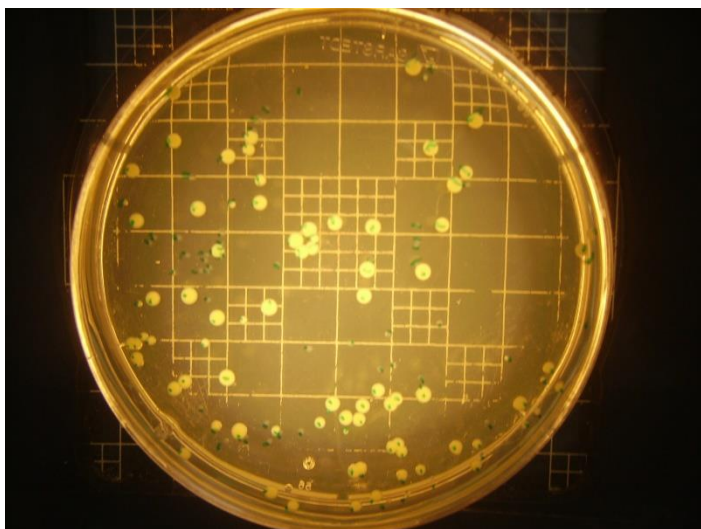
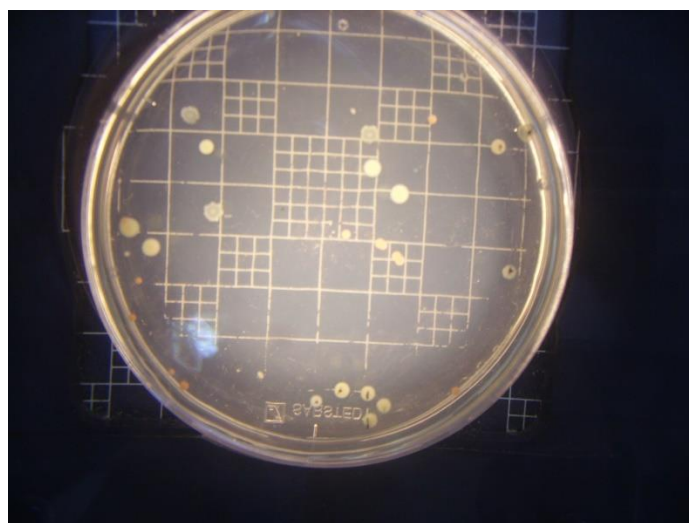
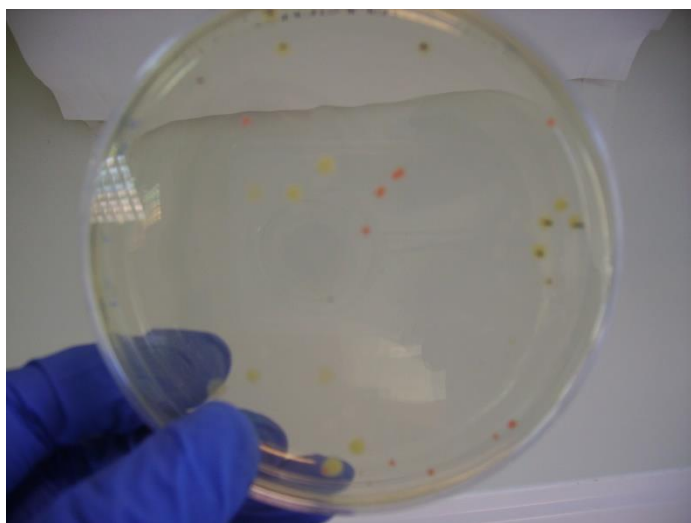
Οι αποκλίσεις στις μειώσεις βάρους, μεταξύ των 3 πολυμερών, μπορεί να οφείλονται σε διάφορους παράγοντες. Αρχικά, το διαφορετικό χρώμα των υλικών ενδέχεται να είχε επίδραση στην απορρόφηση της ακτινοβολίας UV κατά την αβιοτική γήρανση. Επίσης, η μικρή μείωση βάρους στο HDPE σχετίζεται με την αυξημένη του πυκνότητα, η οποία επίσης παρέχει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα του υλικού στην ακτινοβολία UV. Επιπλέον, η χημική δομή έχει καθοριστική σημασία για την προσβασιμότητα του πολυμερούς στους μικροοργανισμούς, καθώς όπως έχει αναφερθεί η απουσία λειτουργικών ομάδων στο πολυαιθυλένιο εμποδίζει τη μικροβιακή προσβολή. Οι διαφορές στο βαθμό διακλάδωσης

μεταξύ LDPE και HDPE έχουν εξίσου σημαντική επίδραση στην ανθεκτικότητα των πλαστικών τόσο στην ακτινοβολία όσο και στην ανάπτυξη μικροοργανισμών στην επιφάνεια τους.

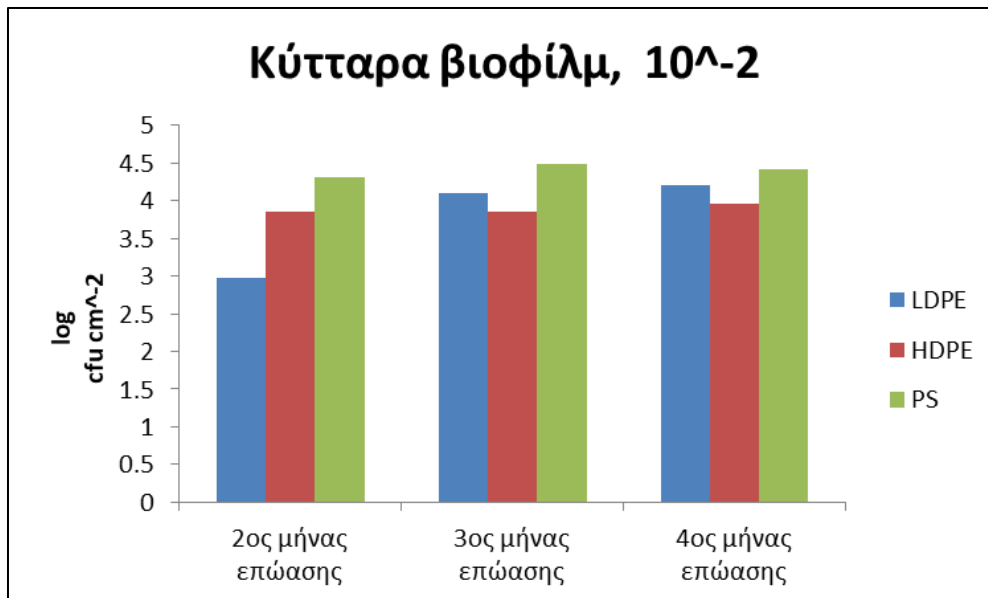
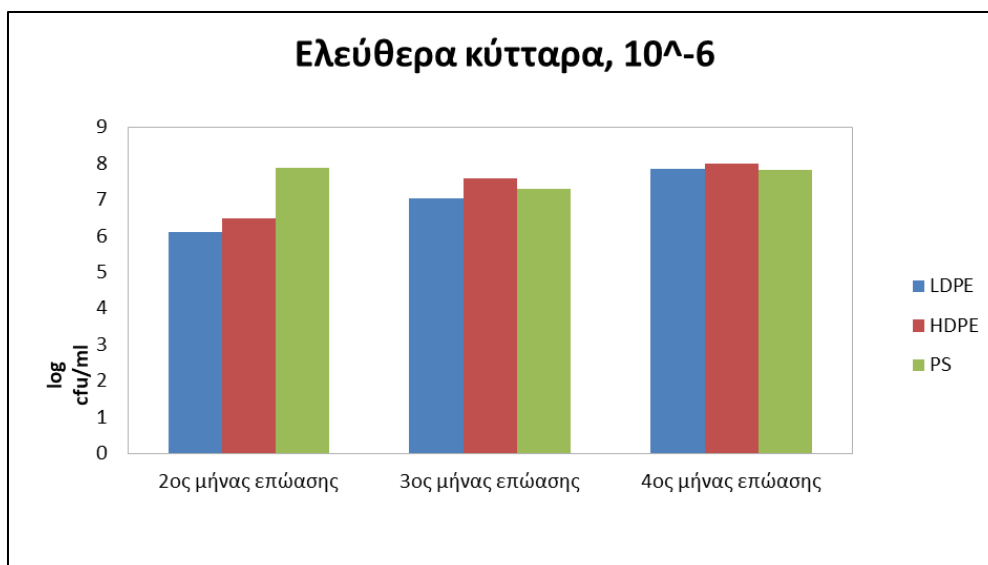
Παρόμοια πειραματική μελέτη που χρησιμοποίησε τη βακτηριακή κοινότητα *Rhodococcus ruber* για τον εμβολιασμό φιλμ LDPE παρόμοιων διαστάσεων σε θρεπτικό μέσο με ανόργανα συστατικά, έδειξε μεγαλύτερη μείωση βάρους, η οποία έφτασε 7,5% του αρχικού βάρους σε 8 εβδομάδες, ενώ ο ρυθμός απώλειας βάρους ήταν 0,86% ανά εβδομάδα (Sivan et al., 2006). Επίσης σε άλλη έρευνα, φιλμ LDPE και HDPE, θερμικά επεξεργασμένα και μη, επώαστηκαν με συγκεκριμένες μικροβιακές κοινότητες του βακτηρίου *Bacillus* sp. σε θαλασσινό υδατικό μέσο για ένα χρόνο (Sudhakar, Doble, Murthy & Venkatesan, 2008). Οι μετρήσεις έδειξαν 19% μείωση βάρους για το θερμικά επεξεργασμένο LDPE και 10% για το μη επεξεργασμένο, 9% για το θερμικά επεξεργασμένο HDPE και 3.5 % για το μη επεξεργασμένο. Οι υψηλές τιμές ίσως οφείλονται ότι το συγκεκριμένο βακτήριο σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες χρησιμοποιεί το πολυαιθυλένιο ως πηγή άνθρακα και ότι εγκλιματίζεται σε συνθήκες ανεπάρκειας άνθρακα όπως του πειράματος με τη βοήθεια εξωκυτταρικών ενζύμων που παράγει.

10.2.Μικροβιακή ανάπτυξη

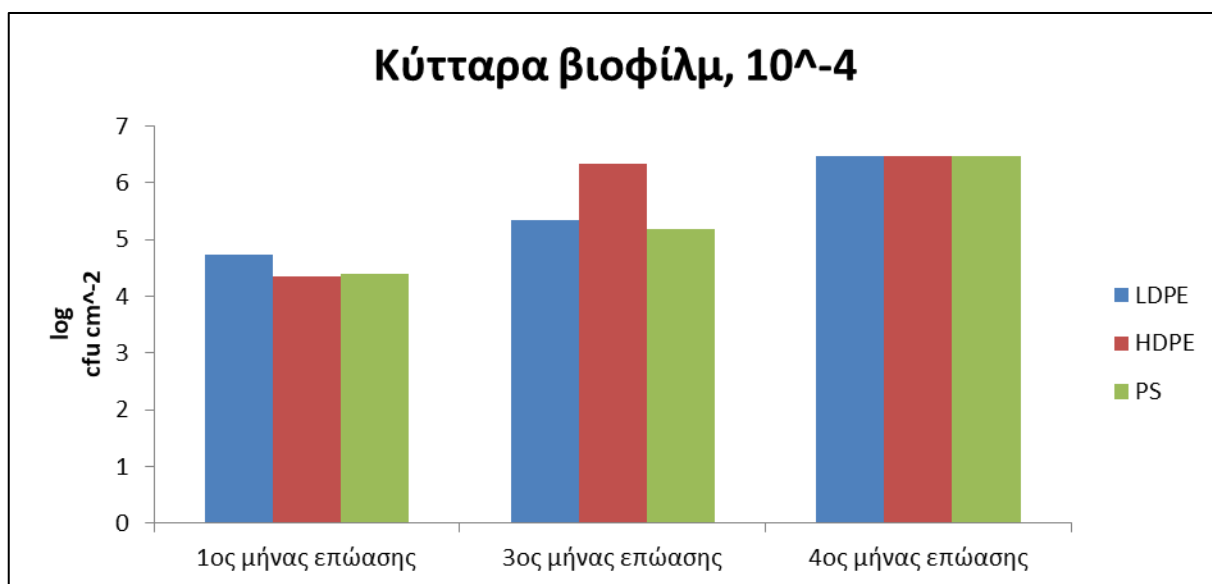
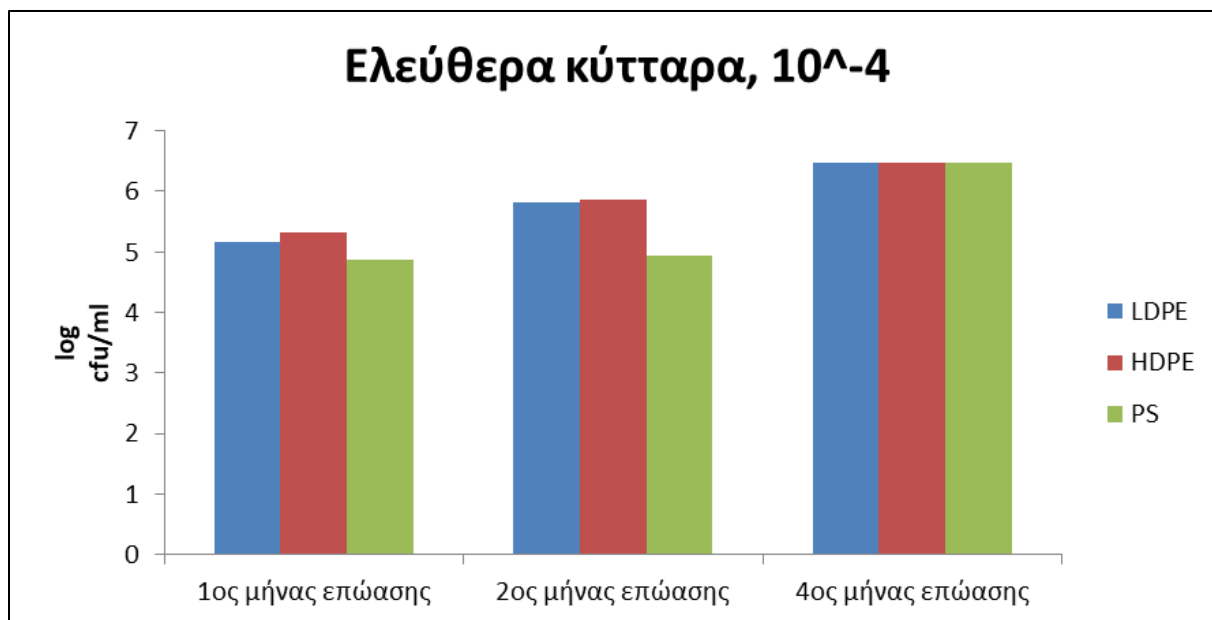
Ο αριθμός των αποικιών μετρήθηκε 5 ημέρες μετά τη δειγματοληψία κάθε μήνα και εκφράστηκε σε μονάδες σχηματισμού αποικιών (Colony Forming Units, CFU), CFU ml^{-1} για το υδάτινο μέσο και CFU cm^{-2} για τα δείγματα που συλλέχθηκαν από το βιοφίλμ. Οι μετρήσεις για τα ελεύθερα κύτταρα πραγματοποιήθηκαν σε αραιώσεις 10^{-4} και 10^{-6} και για τα κύτταρα του βιοφίλμ σε αραιώσεις 10^{-2} και 10^{-4} . Παρατηρήθηκαν διάφορες αποικίες διαφορετικού μεγέθους, σχήματος και χρώματος, οι οποίες αντιστοιχούσαν σε διαφορετικά βακτηριακά στελέχη. Οι κυκλικές αποικίες με κίτρινη ή έντονη πορτοκαλί απόχρωση ήταν οι πιο κοινές που σχηματίζονταν.



Σε κάθε μήνα αβιοτικής γήρανσης υπήρχε αύξηση της μικροβιακής ανάπτυξης ανάλογα με το μήνα επώασης. Τα αποτελέσματα του 2^{ου} και του 4^{ου} μήνα παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα:



2ος μήνας αβιοτικής γήρανσης



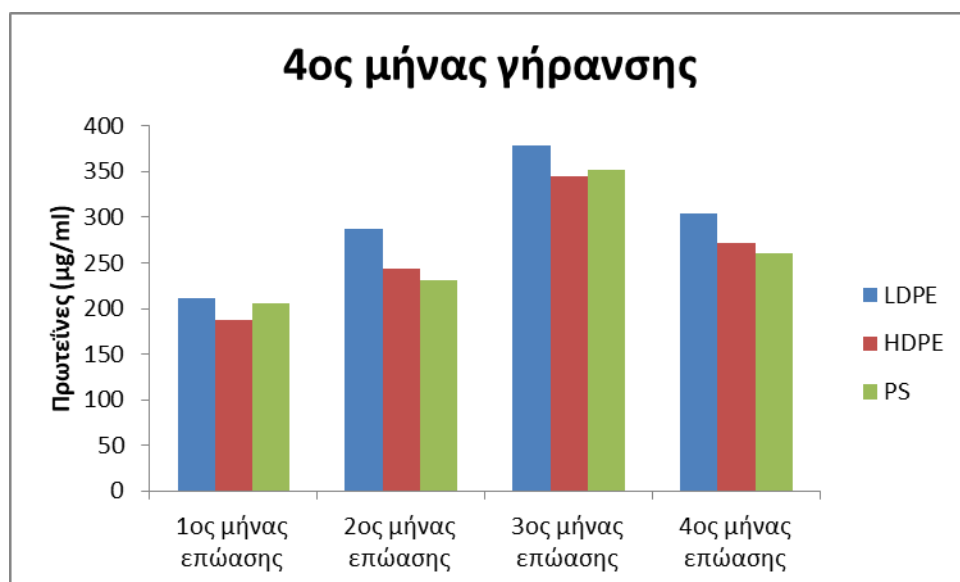
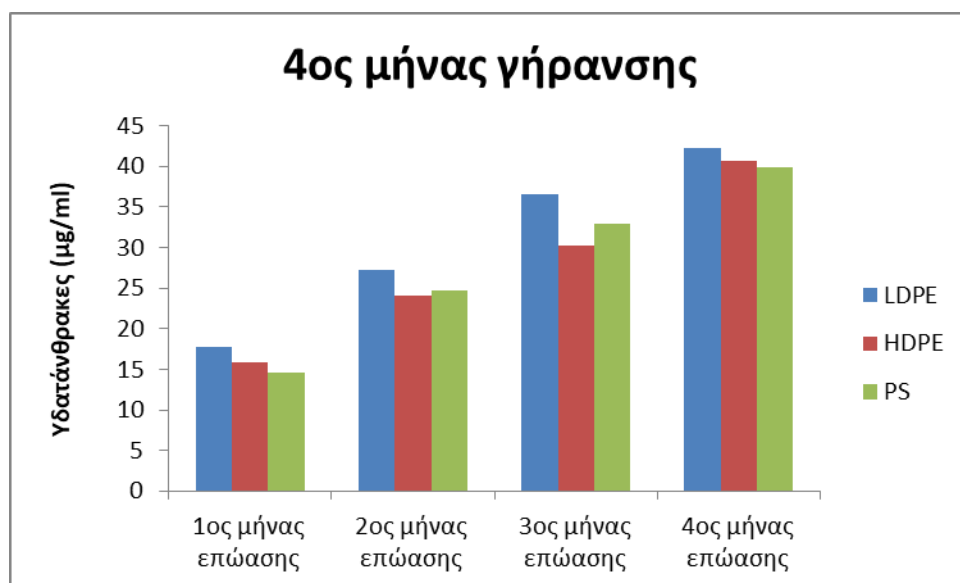
4ος μήνας αβιοτικής γήρανσης

Στα παραπάνω διαγράμματα κάποιοι μήνες επώασης δεν περιλαμβάνονται καθώς υπήρξε μόλυνση των τρυβλίων. Η συγκέντρωση των πλαγκτονικών κυττάρων έφτασε κατά τον 4^ο μήνα εμβολιασμού τη συγκέντρωση $3 \cdot 10^8$ CFU/ml και των κυττάρων βιοφίλμ $3 \cdot 10^6$ CFU/cm². Συγκριτικά με την αρχική συγκέντρωση εμβολιασμού (10^5 CFU/ml), παρατηρήθηκε αύξηση του πληθυσμού των κυττάρων της βακτηριακής κοινότητας. Στα ελεύθερα κύτταρα του υδατικού μέσου παρατηρείται ότι στο πολυστυρένιο κατά τον 2^ο μήνα έκθεσης σε ακτινοβολία UV η μικροβιακή ανάπτυξη ήταν σχετικά μεγαλύτερη από το LDPE και το HDPE τους πρώτους μήνες βακτηριακού εμβολιασμού, φτάνοντας την τιμή $82 \cdot 10^6$ CFU/ml από τον 2^ο μήνα επώασης ενώ στον 4^ο μήνα έκθεσης υπήρξε ταχύτερη μικροβιακή ανάπτυξη στα δείγματα πολυαιθυλενίου από ότι στα αντίστοιχα του πολυστυρενίου. Στα κύτταρα που συλλέχθηκαν από την επιφάνεια του βιοφίλμ, τον 2^ο μήνα γήρανσης παρατηρήθηκε ταχύτερη αύξηση στα κομμάτια του πολυστυρενίου όπου η συγκέντρωση ήταν $3 \cdot 10^4$ περίπου όλους τους μήνες μικροβιακού εμβολιασμού ενώ στον 4^ο μήνα γήρανσης η μικροβιακή ανάπτυξη ήταν περίπου παρόμοια για τα 3 πολυμερή, με μία μεγαλύτερη αύξηση στον 3^ο μήνα επώασης στα κομμάτια HDPE.

Αντίθετα, σε αντίστοιχη μελέτη (Sivan et al., 2006) η ανάπτυξη των βακτηριακών κυττάρων μετρήθηκε φασματοσκοπικά στα 540 nm και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ανάπτυξη των κυττάρων βιοφίλμ ήταν σχεδόν 60 φορές μεγαλύτερη από αυτή των πλαγκτονικών κυττάρων. Αυτό οφείλεται στην τάση του συγκεκριμένου ύδροφοβου βακτηριακού στελέχους να σχηματίζει βιοφίλμ στην επιφάνεια του πολυαιθυλενίου.

10.3. Προσδιορισμός εξωκυτταρικών πολυμερικών ενώσεων

Η ανάλυση των εξωκυτταρικών πολυμερικών ενώσεων που παράγουν οι μικροοργανισμοί πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπικά. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν οι ολικοί υδατάνθρακες και οι ολικές πρωτεΐνες. Στα παραπάνω διάγραμμα φαίνονται οι τιμές για τον 4^ο μήνα αβιοτικής γήρανσης, όπου και οι 2 κατηγορίες ενώσεων βρέθηκαν σε υψηλές συγκεντρώσεις. Παρατηρείται μία αύξηση με τους μήνες επώασης, εκτός την συγκέντρωση των ολικών πρωτεϊνών, η οποία μειώθηκε τον 4^ο μήνα επώασης. Υψηλότερη συγκέντρωση και για τις 2 ενώσεις μετρήθηκε στο LDPE φτάνοντας τα 379 $\mu\text{g/ml}$ για τις πρωτεΐνες και τα 42.28 $\mu\text{g/ml}$ για τους υδατάνθρακες.



11. Συμπεράσματα

Τα πλαστικά διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην καθημερινή μας ζωή, είναι σημαντικά για την οικονομία και βρίσκονται σε μια μεγάλη ποικιλία καταναλωτικών προϊόντων, επειδή είναι ελαφριά, ανθεκτικά και φθηνά. Ωστόσο, η ποσότητα των επιπλέοντων πλαστικών στους ωκεανούς του κόσμου αυξάνεται σταθερά. Λόγω του αποικισμού από μικροβιακές κοινότητες, της προσκόλλησης φυτοπλαγκτόν και της συσσωμάτωσης με οργανικά υπολείμματα και μέταλλα, τα επιπλέοντα πλαστικά απορρίμματα θα βυθιστούν τελικώς στο βυθό της θάλασσας. Λόγω του μικρού μεγέθους, τα μικροπλαστικά μπορεί να προσληφθούν από ένα ευρύ φάσμα των θαλάσσιων οργανισμών. Για τους οργανισμούς, οι κίνδυνοι που σχετίζονται με κατάποση πλαστικών δεν προέρχονται μόνο από το ίδιο το υλικό, αλλά και από τους ρύπους που απορροφώνται σε αυτά. Με την αύξηση της παραγωγής, τη κακή εφαρμογή της πολιτικής και την ανέφικτη αφαίρεση ουσιαστικών πλαστικών απορριμμάτων, η πλαστική ρύπανση στο θαλάσσιο περιβάλλον θα επιδεινωθεί.

Η συζήτηση της βιοαποικοδόμησης των πολυμερών υπήρξε αμφιλεγόμενη τα τελευταία χρόνια. Έχει αποδειχθεί επίσης ότι οποιαδήποτε διαφορετική εφαρμογή ενός πολυμερούς απαιτεί μία διαφορετική, κατάλληλη προσέγγιση στην έρευνα βιοαποικοδόμησης. Τα δημοσιευμένα δεδομένα δείχνουν επίσης ότι, στις περισσότερες περιπτώσεις, δεν αρκεί η διερεύνηση μακροσκοπικών αλλαγών (π.χ. απώλεια βάρους) ή η ανάπτυξη των διαφόρων μικροοργανισμών. Μεταβολή σε αυτές τις παραμέτρους μπορεί να είναι το αποτέλεσμα της βιοαποικοδόμησης του ενός μόνο συστατικού ενός συμπολυμερούς ή ενός μείγματος. Αυτό συνεπάγεται ότι κατάλληλες μέθοδοι πρέπει να αναπτυχθούν για πολυμερή, μονομερή και άλλα συστατικά που χρησιμοποιούνται για να διερευνηθεί η τελική πορεία του πολυμερούς στο περιβάλλον ή σε εργαστηριακή δοκιμή του συστήματος.

Τέλος, τα επόμενης γενιάς βιολογικής προέλευσης και βιοδιασπώμενα πλαστικά, τα οποία θα συμβάλουν στη δημιουργία μιας πιο αειφόρου κοινωνίας, δεν θα πρέπει να παράγονται μόνο από βιομάζα, αλλά να δείχνουν επίσης μία ανώτερη απόδοση. Θα πρέπει να είναι ανθεκτικά και να αντέχουν για μεγάλο χρονικό διάστημα. Πρέπει να αναπτυχθεί μία σε βάθος κατανόηση της δομής της βιομάζας, που η φύση δημιούργησε τόσο καλά, και τα νέα λειτουργικά πλαστικά θα πρέπει να παράγονται με την τροποποίηση της δομής και των ιδιοτήτων της βιομάζας.

Στη παρούσα μελέτη αναλύθηκε ο συνδυασμός των αβιοτικών και βιοτικών παραγόντων σε δύο πολύ ευρέως χρησιμοποιούμενα παγκοσμίως συνθετικά πολυμερή, το πολυαιθυλένιο και το πολυστυρένιο. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε κομμάτια μακροπλαστικών (>20mm). Αναλύοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων, εξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα:

- Οι προσαρμοσμένες εγχώριες θαλάσσιες κοινότητες αποτελούνται από είδη που είναι αποικοδομητές των πολυμερικών υλικών. Οι συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί μπορούν να αναπτυχθούν στην επιφάνεια των πλαστικών σχηματίζοντας ορατό βιοφίλμ.
- Η έκθεση των πολυμερών σε ακτινοβολία UV προκάλεσε μία αρχική φωτο-οξείδωση. Οι επιδράσεις των χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά την αβιοτική γήρανση, μπορούν να παρατηρηθούν στις μακροσκοπικές αλλαγές της επιφάνειας των πλαστικών κομματιών, όπως η τραχύτητα, ο σχηματισμός ρωγμών καθώς κι ο κίτρινος αποχρωματισμός στα κομμάτια του PS που είχαν άσπρο χρώμα.

- Τον 4ο μήνα αβιοτικής γήρανσης παρατηρήθηκε η μέγιστη αύξηση των πρωτεϊνών και των υδατανθράκων, σε συνδυασμό με τη μικροβιακή ανάπτυξη και την απώλεια βάρους, υποδηλώνει την επιτυχής βιοαποικοδόμηση των πολυμερών από τους θαλάσσιους μικροοργανισμούς.
- Οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα μελέτη, μπορούν να προσαρμοστούν σε συνθήκες περιορισμού άνθρακα, καθώς τα φιλμ πολυμερών αποτελούσαν την αποκλειστική πηγή.
- Οι μετρήσεις μικροβιακής ανάπτυξης έδειξαν ότι τα πλαγκτονικά κύτταρα στο υδατικό μέσο είχαν αρκετά υψηλότερες συγκεντρώσεις από τα κύτταρα των βιοφίλμ. Αυτό ίσως οφείλεται στην υδροφοβικότητα που έχει το πολυαιθυλένιο.
- Μετρήθηκαν αρκετά υψηλότερες συγκεντρώσεις πρωτεϊνών από τις αντίστοιχες των υδατανθράκων.

12. Βιβλιογραφία

- Albertsson A. C., Erlandsson B., Hakkarainen M. & Karlsson S. (1998). Molecular weight changes and polymeric matrix changes correlated with the formation of degradation products in biodegraded polyethylene. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 6(4), 187–195.
- Albertsson A.C., Sares C. & Karlsson S. (1993). Increased biodegradation of LDPE with nonionic surfactant. *Acta Polymerica*, 44, 243–246.
- Aljabri N. M., Lai Z., Hadjichristidis N. & Huang K. W. (2017). Renewable aromatics from the degradation of polystyrene under mild conditions. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(8), 983–989. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2017.05.005>
- Andrady A. L. (2017). The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 119(1), 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.082>
- Artham T. & Doble, M. (2008). Biodegradation of aliphatic and aromatic polycarbonates. *Macromolecular Bioscience*, 8(1), 14–24. <https://doi.org/10.1002/mabi.200700106>
- Barnes D. K.A., Galgani F., Thompson R. C. & Barlaz M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 1985–1998. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>
- Barnes D. K.A. & Milner P. (2005). Drifting plastic and its consequences for sessile organism dispersal in the Atlantic Ocean. *Marine Biology*, 146(4), 815–825. <https://doi.org/10.1007/s00227-004-1474-8>
- Bergmann M., Gutow L., Klages M. (2015). Marine Anthropogenic Litter. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_15
- Bikiaris D. N., Chrissafis K., Paraskevopoulos K. M., Triantafyllidis K. S. & Antonakou E. V. (2007). Investigation of thermal degradation mechanism of an aliphatic polyester using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and a kinetic study of the effect of the amount of polymerisation catalyst. *Polymer Degradation and Stability*, 92(4), 525–536. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.022>
- Bikiaris D.N. & Karayannidis G. P. (1999). Effect of carboxylic end groups on thermooxidative stability of PET and PBT. *Polymer Degradation and Stability*, 63, 213–218.
- Bonhomme S., Cuer A., Delort A. M., Lemaire J., Sancelme M. & Scott G. (2003). Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 81(3), 441–452. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00129-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00129-0)
- Calles-Arriaga C. A., López-Hernández J., Hernández-Ordoñez M., Echavarría-Solís R. A. & Ovando-Medina V. M. (2016). Thermal Characterization of Microwave Assisted Foaming of Expandable Polystyrene. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 17(1), 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.riit.2016.01.002>
- Calmon A., Dusserre-Bresson L., Bellon-Maurel V., Feuilloley P. & Silvestre F. (2000). An automated test for measuring polymer biodegradation. *Chemosphere*, 41(5), 645–651. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00491-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00491-9)
- Claus H., Sabel A. & König H. (2014). Wine phenols and laccase: An ambivalent relationship. *Wine: Phenolic Composition, Classification and Health Benefits*, (January 2014), 155–185.
- Dalton H. & Stirling D. (1982). Co-metabolism. *Royal Society*, 297, 481–496. <https://doi.org/10.1098/rstb.1982.0056>

- Debeljak P., Pinto M., Proietti M., Reisser J., Ferrari F. F., Abbas B., Van Loosdrecht M.C.M., Slat B. & Herndl G. J. (2017). Extracting DNA from ocean microplastics: A method comparison study. *Analytical Methods*, 9(9), 1521–1523. <https://doi.org/10.1039/c6ay03119f>
- Devi R., Kannan V., Natarajan K., Nivas D., Kannan K., Chandru S. & Antony A. (2015). The Role of Microbes in Plastic Degradation. *Environmental Waste Management*. <https://doi.org/10.1201/b19243-13>
- Elbanna K., Lütke-Eversloh T., Jendrosseck D., Luftmann H. & Steinbüchel A. (2004). Studies on the biodegradability of polythioester copolymers and homopolymers by polyhydroxyalkanoate (PHA)-degrading bacteria and PHA depolymerases. *Archives of Microbiology*, 182(2–3), 212–225. <https://doi.org/10.1007/s00203-004-0715-z>
- Eubeler J. P. (2010). Biodegradation of synthetic polymers in the aquatic environment. Διδακτορική Διατριβή.
- Eubeler J. P., Bernhard M. & Knepper T. P. (2010). Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 29(1), 84–100. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.09.005>
- Eubeler J. P., Zok S., Bernhard M. & Knepper T. P. (2009). Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 28(9), 1057–1072. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.06.007>
- Galgani F., Souplet A. & Cadiou Y. (1996). Accumulation of debris on the deep sea floor off the French Mediterranean coast. *Marine Ecology Progress Series*, 142(1–3), 225–234. <https://doi.org/10.3354/meps142225>
- Gilan I., Hadar Y. & Sivan A. (2004). Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 65(1), 97–104. <https://doi.org/10.1007/s00253-004-1584-8>
- Gu J. D. (2003). Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: Recent research advances. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 52(2), 69–91. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(02\)00177-4](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(02)00177-4)
- Hadad D., Geresh S. & Sivan A. (2005). Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis*. *Journal of Applied Microbiology*, 98(5), 1093–1100. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2005.02553.x>
- Hasan F., Shah A. A., Hameed A. & Ahmed S. (2007). Synergistic effect of photo- and chemical treatment on the rate of biodegradation of low density polyethylene by *Fusarium* sp. AF4. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(3), 1466–1470. <https://doi.org/10.1002/app.26328>
- Ho K.L.G., Pometto A.L. & Hinz P. N. (1999). Effects of temperature and relative humidity on polylactic acid plastic degradation. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 7, 83–92. <https://eurekamag.com/research/010/565/010565365.php>
- Jayasekara R., Harding I., Bowater I. & Lonergan G. (2005). Biodegradability of a selected range of polymers and polymer blends and standard methods for assessment of biodegradation. *Journal of Polymers and the Environment*, 13, 231–251. <https://doi.org/10.1007/s10924-005-4758-2>
- Jiao L. L. & Sun J. H. (2014). A thermal degradation study of insulation materials extruded polystyrene. *Procedia Engineering*, 71, 622–628. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.04.089>
- Kim K. J., Doi Y. & Abe H. (2006). Effects of residual metal compounds and chain-end structure on thermal degradation of poly(3-hydroxybutyric acid). *Polymer Degradation and Stability*, 91(4),

- 769–777. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.004>
- Kumar Sen S. & Raut S. (2015). Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 462–473. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.01.003>
- Larimer C., Winder E., Jeters R., Prowant M., Nettleship I., Addleman R. S. & Bonheyo G. T. (2016). A method for rapid quantitative assessment of biofilms with biomolecular staining and image analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(3), 999–1008. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-9195-z>
- Lucas N., Bienaim, C., Belloy C., Queneudec M., Silvestre F. & Nava-Saucedo J. E. (2008). Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review. *Chemosphere*, 73(4), 429–442. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.064>
- Lütke-Eversloh T. & Steinbüchel A (2005). Polythioesters. 63–70.
- Merritt J.H., Kadouri D.E. & O'Toole G.A. (2005). Growing and Analyzing Static Biofilms. *Current Protocols in Microbiology*, 0(1). <https://doi.org/10.1002/9780471729259.mc01b01s00>
- Mor R. & Sivan A. (2008). Biofilm formation and partial biodegradation of polystyrene by the actinomycete *Rhodococcus ruber*: Biodegradation of polystyrene. *Biodegradation*, 19(6), 851–858. <https://doi.org/10.1007/s10532-008-9188-0>
- Morozova O. V, Shumakovich G. P., Shleev S. V. & Yaropolov Y. I. (2015). Laccase-mediator systems and their applications : a review. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 43(5), 523–535. <https://doi.org/10.1134/S0003683807050055>
- Nauendorf A., Krause S., Bigalke N. K., Gorb E. V., Gorb S. N., Haeckel M., Wahl M. & Treude T. (2016). Microbial colonization and degradation of polyethylene and biodegradable plastic bags in temperate fine-grained organic-rich marine sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 103(1–2), 168–178. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.12.024>
- O'Brine T. & Thompson R. C. (2010). Degradation of plastic carrier bags in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 60(12), 2279–2283. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.08.005>
- Pfeiffer T. J., Summerfelt S. T. & Watten B. J. (2011). Comparative performance of CO₂ measuring methods: Marine aquaculture recirculation system application. *Aquacultural Engineering*, 44(1), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2010.10.001>
- Plastics and Microplastics. (2015). *UNEP*. 5–7.
- Plastics - The facts 2018. (2018). *Plastics Europe, Association of Plastics manufacturers*. 1–57. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.015>
- PlasticsEurope. (2018). Annual Review 2017-2018. *Association of Plastics Manufacturers*, 15, 44. https://www.plasticseurope.org/download_file/force/1830/181
- Rech S., Macaya-Caquilpán V., Pantoja J. F., Rivadeneira M. M., Jofre Madariaga D. & Thiel M. (2014). Rivers as a source of marine litter - A study from the SE Pacific. *Marine Pollution Bulletin*, 82(1–2), 66–75. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.019>
- Rizzarelli P. & Carroccio S. (2014). Modern mass spectrometry in the characterization and degradation of biodegradable polymers. *Analytica Chimica Acta*, 808, 18–43. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.11.001>
- Roy P. K., Surekha P., Rajagopa C. & Choudhary V. (2007). Thermal degradation studies of LDPE containing cobalt stearate as pro-oxidant. *Express Polymer Letters*, 1(4), 208–216.

<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.32>

- Roy P. K., Titus S., Surekha P., Tulsi E., Deshmukh C. & Rajagopal C. (2008). Degradation of abiotically aged LDPE films containing pro-oxidant by bacterial consortium. *Polymer Degradation and Stability*, 93(10), 1917–1922.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.016>
- Santo M., Weitsman R. & Sivan A. (2013). The role of the copper-binding enzyme - laccase - in the biodegradation of polyethylene by the actinomycete *Rhodococcus ruber*. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 84, 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.03.001>
- Schnürer J. & Rosswall T. (1982). Fluorescein Diacetate Hydrolysis as a Measure of Total Microbial Activity in Soil and Litter. *Applied and Environmental Microbiology*, 43(6), 1256–1261.
- Shah, A. A., Hasan F., Hameed A. & Ahmed S. (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26(3), 246–265.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.12.005>
- Singh B. & Sharma N. (2008). Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 93(3), 561–584. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008>
- Sivan A., Szanto M. & Pavlov, V. (2006). Biofilm development of the polyethylene-degrading bacterium *Rhodococcus ruber*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 72(2), 346–352.
<https://doi.org/10.1007/s00253-005-0259-4>
- Stefatos A., Charalampakis M., Papatheodorou G. & Ferentinos G. (1999). Marine debris on the seafloor of the Mediterranean Sea: Examples from two enclosed gulfs in western Greece. *Marine Pollution Bulletin*, 38(5), 389–393. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(98\)00141-6](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(98)00141-6)
- Sudhakar M., Doble M., Murthy P. S. & Venkatesan R. (2008). Marine microbe-mediated biodegradation of low- and high-density polyethylenes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 61(3), 203–213. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.07.011>
- Thompson R. C., Olson 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(5672), 838.
<https://doi.org/10.1126/science.1094559>
- Veethahavya K. S., Rajath B. S., Noobia S. & Kumar B. M. (2016). Biodegradation of Low Density Polyethylene in Aqueous Media. *Procedia Environmental Sciences*, 35, 709–713.
<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.072>
- Vijayakumar S. & Saravanan V. (2015). Biosurfactants-types, sources and applications. *Research Journal of Microbiology*, 10(5), 181–192. <https://doi.org/10.3923/jm.2015.181.192>
- Vimala P. P. & Mathew L. (2016). Biodegradation of Polyethylene Using *Bacillus Subtilis*. *Procedia Technology*, 24, 232–239. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.031>
- WECF. (2004). Dangerous Health Effects of Home Burning of Plastics and Waste.
- Witt U., Einig T., Yamamoto M., Kleeberg I., Deckwer W. D. & Müller R. J. (2001). Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: Evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere*, 44(2), 289–299.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00162-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00162-4)
- WWF Ελλάς. (2018). Η Περιβαλλοντική Νομοθεσία Στην Ελλάδα. *Ετήσια Έκθεση 2018*.
- Yamada-Onodera K., Mukumoto H., Katsuyama Y., Saiganji A. & Tani Y. (2002). Degradation of polyethylene by a fungus, *Penicillium simplicissimum* YK. *Polymer Degradation and Stability*,

72, 323-327.

Yousif E., Haddad R., El-Hiti G. A. & Yusop R. M. (2017). Spectroscopic and photochemical stability of polystyrene films in the presence of metal complexes. *Journal of Taibah University for Science*, 11(6), 997–1007. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2017.03.002>

Zettler E. R., Mincer T. J. & Amaral-Zettler L. A. (2013). Life in the “plastisphere”: Microbial communities on plastic marine debris. *Environmental Science and Technology*, 47(13), 7137–7146. <https://doi.org/10.1021/es401288x>

Zhao J., Guo Z., Ma X., Liang G. & Wang J. (2004). Novel surface modification of high-density polyethylene films by using enzymatic catalysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(6), 3673–3678. <https://doi.org/10.1002/app.13619>

Αντωνιάδης Γ. Κ. (2006). *Μελέτη κρυστάλλωσης και Αποσύνθεσης των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών*. Μεταπτυχιακή Διατριβή.

Αχιλιάς Δ. Σ. (2015). *Η Επιστήμη των Πολυμερών μέσα από Λυμένες Ασκήσεις*.

EK 440/2008/EK. Κανονισμός (ΕΚ) αριθ.440/2008 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 30ής Μαΐου 2008 για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH).

Κατσουγιαννόπουλος Α. Β. (2010). *Μελέτη της δεκτικότητας σε λοίμωξη διάφορου τύπου πλεγμάτων μετά από επιμόλυνση με το μικροβιακό στέλεχος Pseudomonas aeruginosa*. Διδακτορική Διατριβή.

Ντούγιας Σ. (2012). *Περιβαλλοντική μικροβιολογία*.

Παληκύρας Α. Μ. (2007). *Μοντελοποίηση Μηχανισμών Παραγωγής Βιοαερίου από Χώρους Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων (XYTA)*. Μεταπτυχιακή Διατριβή.

Διαδίκτυο

<http://www.epi-global.com/en/products.php>

<http://www.epi-global.com/en/about-tdpa.php>

<https://www.polymersolutions.com>

<http://wwwcourses.sens.buffalo.edu>

<http://gr.sfchinapipe.com/info/what-is-the-difference-between-the-blow-moldin-28435234.html>

<http://businessbarbados.com/trending/green-business/the-dangers-of-polystyrene>

<http://www.courses.lumenlearning.com/boundless-microbiology/chapter/anaerobic-respiration>

<https://www.european-bioplastics.org/?id=158>

http://www.uni-muenster.de/Biologie.IMMB.Steinbuechel/en/Forschung/PTE_abstract.html