



Πολυτεχνείο Κρήτης

Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΡΟΝΙΚΗΣ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΗΝ ΕΞΟΔΟ ΤΗΣ ΕΕΛ ΧΑΝΙΩΝ (ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ ΧΑΝΙΩΝ)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ

ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ

ΓΑΒΑΛΑΚΗ ΓΕΩΡΓΙΟΥ



ΧΑΝΙΑ, ΑΠΡΙΛΙΟΣ, 2022



Πολυτεχνείο Κρήτης

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΡΟΝΙΚΗΣ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΗΝ ΕΞΟΔΟ ΤΗΣ ΕΕΛ ΧΑΝΙΩΝ (ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ ΧΑΝΙΩΝ)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ

ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ

ΓΑΒΑΛΑΚΗ ΓΕΩΡΓΙΟΥ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΓΚΟΤΣΗΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ

ΣΥΡΑΝΙΔΟΥ ΕΥΔΟΚΙΑ

ΧΑΝΙΑ, ΑΠΡΙΛΙΟΣ, 2022

"Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης".

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα πλαστικά προϊόντα αποτέλεσαν ένα πολύ σημαντικό πυλώνα της κοινωνίας μας, καθώς συνέβαλαν στα μέγιστα στην εξέλιξη της. Η λανθασμένη χρήση τους ωστόσο, τα έχει μετατρέψει σε μία τεράστια οικολογική απειλή, καθώς έχουν εισχωρήσει στα οικοσυστήματα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η υψηλή τους συγκέντρωση στο περιβάλλον να εγείρει σοβαρά ερωτήματα σχετικά με τις επιπτώσεις που δύναται να επιφέρουν, λόγω της τοξικότητάς τους και της δυνατότητας τους να προσροφούν βαρέα μέταλλα και οργανικούς ρύπους στην επιφάνειά τους, και να αποτελούν υπόστρωμα για την ανάπτυξη παθογόνων μικροοργανισμών.

Τα μικροπλαστικά (MPs) σωματίδια παράγονται είτε από την φθορά μεγαλύτερων πλαστικών, είτε αποτελούν συστατικά ορισμένων προϊόντων και έχουν μέγεθος που κυμαίνεται από 1 μm έως 5 mm. Η μορφή τους διαφοροποιείται (θραύσματα, ίνες) και διαχωρίζονται ανάλογα με την πηγή προέλευσης τους (πρωτογενή, δευτερογενή). Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (WWTPs) είναι μια σημαντική πηγή MPs για το περιβάλλον, καθώς είναι συλλέκτες αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων υψηλής συγκέντρωσης MPs.

Η παρούσα διπλωματική εργασία, αποσκοπεί στην ανίχνευση των MPs στα αστικά λύματα των Χανίων και στην μελέτη της χρονικής διακύμανσης (χειμώνας – καλοκαίρι) της συγκέντρωσης των MPs στην έξοδο της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ). Η χρονική διακύμανση επιλέχθηκε με γνώμονα να διαπιστωθεί εάν η υψηλή επισκεψιμότητα που δέχεται η πόλη των Χανίων την εαρινή περίοδο, καθώς και η μεταβολή των καιρικών συνθηκών, δύνανται να επηρεάσουν την τιμή της συγκέντρωσης των MPs στα λύματα.

Για την υλοποίηση της μελέτης, πραγματοποιήθηκαν δεκαοκτώ δειγματοληψίες σε διάστημα έξι μηνών και συνολικά συγκεντρώθηκαν 830 λίτρα δείγματος. Η χειμερινή περίοδος περιελάμβανε τους μήνες Ιανουάριο, Φεβρουάριο και Μάρτιο, ενώ η εαρινή τους Ιούλιο, Αύγουστο και Σεπτέμβριο. Η χρονική περίοδος που πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες του Μαρτίου, Ιουλίου, Αυγούστου και Σεπτεμβρίου είχε ξεσπάσει η παγκόσμια υγειονομική κρίση της πανδημίας του Covid-19. Επιπλέον, λόγω των περιορισμών που επιβλήθηκαν ο αριθμός των επισκεπτών την καλοκαιρινή περίοδο κυμάνθηκε σε χαμηλότερα πλαίσια σε σχέση με τα προηγούμενα έτη. Ως MPs, ορίστηκαν τα θραύσματα και οι ίνες με μέγεθος από 20 μm έως 500 μm που ταυτοποιήθηκαν με την μέθοδο της στερεομικροσκοπικής ανάλυσης εικόνας. Τα MPs διαχωρίστηκαν σε τέσσερις ομάδες ανάλογα το μέγεθος τους (20-80 μm , 80-200 μm , 200-500 μm , >500 μm) και με βάση τα δεδομένα που συλλέχθηκαν, υπολογίστηκαν:

1. Η μέση ημερήσια συγκέντρωση των MPs (θραύσματα, ίνες) στα λύματα.
2. Η τιμή της συγκέντρωσης των MPs (θραύσματα, ίνες) την χειμερινή και την εαρινή περίοδο.
3. Η τιμή της συγκέντρωσης των MPs (θραύσματα, ίνες) για κάθε μήνα.
4. Η ημερήσια παροχή MPs (θραύσματα, ίνες) στην θαλάσσια περιοχή των Χανίων με βάση την τιμή της συγκέντρωσης και της ημερήσιας παροχής επεξεργασμένων λυμάτων που αποβάλει η εγκατάσταση.

Η μέση ημερήσια συγκέντρωση MPs στα λύματα υπολογίστηκε σε $11,5 \pm 7,99$ (MPs/L) ενώ η μέση ημερήσια παροχή MPs που διοχετεύονται στην θάλασσα εκτιμήθηκε σε 221×10^6 (MPs/Day). Τα αποτελέσματα στις τιμές των συγκεντρώσεων για τις δύο περιόδους, έδειξαν ότι η συγκέντρωση των MPs στα λύματα αυξήθηκε σε μεγάλο βαθμό την περίοδο του καλοκαιριού $16,27 \pm 5,6$ (MPs/L) σε σχέση με την αντίστοιχο αριθμό της χειμερινής περιόδου $6,4 \pm 1,4$ (MPs/L). Η μηνιαία καμπύλη της συγκέντρωσης

παρουσίασε μία συνεχόμενη αύξηση στην τιμή της, φτάνοντας στον μέγιστο αριθμό τον μήνα Σεπτέμβριο.

Τα MPs αποτελούνταν κατά 85% από θραύσματα και 15% από συνθετικές ίνες. Η μεταβολή της συγκέντρωσης των θραυσμάτων ανάμεσα στις δύο περιόδους, έδειξε μια πολύ μεγάλη αύξηση της ημερήσιας συγκέντρωσης την εαρινή περίοδο $15,3 \pm 8,8$ (Fragment/L), σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή της χειμερινής περιόδου, $4,7 \pm 1,05$ (Fragment/L). Στις ίνες ωστόσο, η αύξηση που καταγράφηκε την εαρινή περίοδο κυμαίνεται σε μικρότερα πλαίσια, με την συγκέντρωση το καλοκαίρι να υπολογίζεται σε $1,94 \pm 0,96$ (Fiber/L) και τον χειμώνα σε $1,7 \pm 1,1$ (Fiber/L) ημερησίως.

ABSTRACT

Plastic products have been a very important pillar of our society, as they have greatly contributed to its development. Their misuse, however, has turned them into a huge ecological threat, as they have invaded ecosystems. As a results, their high concentration in the environment raises serious questions about the effects they may have, due to their toxicity and ability to absorb heavy metals and organic pollutants to their surface, and by constituting a substrate for the development of pathogenic microorganisms.

Microplastic particles (Mps) are produced either by the wear of larger plastics or they are components of certain products and have a size ranging from 1 μm to 5 mm. Their form is differentiated (fragments, fibers) and are separated depending on their source of origin (primary, secondary). Wastewater treatment plants (WWTPs) are an important source of Mps for the environment, as they are collectors of urban and industrial waste with a high concentration of Mps.

The present dissertation aims at the detection of Mps in the urban wastewater of the city of Chania and the study of time variation(winter-summer) of the concentration of MPs the exit of the wastewater treatment plant (WWTP). The time variation was chosen in order to determine whether the high tourist traffic received by the city of Chania during springtime, as well as the change of weather conditions can affect the price of the concentration of Mps in the sewage.

For the implementation of the study, eighteen samples were taken over a period of six months and a total of 830 liters a sample was collected. The winter season included January, February, and March while the spring season included July, August and September. During March July, August and September, that the sampling took place, the global health crisis of covid-19 pandemic had broken. Moreover, due to the restrictions imposed, the number of visitors during the summer period fluctuated in smaller numbers compared to previous years. Fragments and fibers ranging from 20 μm to 500 μm were defined as Mps and identified by the method of stereomicroscopic image analysis. The Mps were separated into four groups according to their size (20 – 80 μm , 80-200 μm , 200-500 μm , >500 μm) and based on the data collected, the following were calculated:

1. The average daily concentration of Mps (fragments, fibers) in wastewater.
2. The price of the concentration of Mps (fragments, fibers) in winter and spring.
3. The price of the concentration of Mps (fragments, fibers) for every month.
4. The daily supply of Mps (fragments, fibers) in the area of Chania based on the price of the concentration and the daily supply of the treated wastewater which was rejected at the facility.

The average daily concentration of Mps in the wastewater was calculated at 11.5 ± 7.99 (MPs/L) while the average daily flow of MPs wasted in the sea was calculated at 221×10^6 (MPs/Day). The results of the process of concentration of the two periods, showed that the concentration of MPs in the wastewater increased considerably during the summer period 16.27 ± 5.6 (MPs/L) in comparison to the respective price of the winter season 6.4 ± 1.4 (MPs/L). The monthly concentration curve showed a constant increase in its price, reaching the maximum price in September.

The MPs consisted of 85% fragments and 15% synthetic fibers. The change of concentration of fragments between the two periods showed a great increase of the daily concentration in the Spring period 15.3 ± 8.8 (Fragment/L), in the relation to the respective price of the Winter period 4.7 ± 1.05 (Fragment/L). However, the increase which was recorded in fibers, in the spring season range in smaller margins, with

the concentration in summer being calculated at 1.94 ± 0.96 (Fiber/L) and in winter at 1.7 ± 1.1 (Fiber/L) on a daily basis.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η υλοποίηση της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε με την συμβολή του Επίκουρου καθηγητή της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, κύριου Νικόλαου Καλογεράκη, με την ευκαιρία που μου παρείχε στην ανάθεση ενός τόσο σημαντικού θέματος. Θα επιθυμούσα, να εκφράσω τις ευχαριστίες μου για την άριστη συνεργασία και βοήθεια που μου πρόσφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Η υλοποίηση των διεργασιών στον εργαστηριακό χώρο του Πολυτεχνείου Κρήτης, πραγματοποιήθηκε στα μέγιστα με την καθημερινή βοήθεια που μου πρόσφερε, η μεταδιδακτορική ερευνήτρια Ευδοκία Συρανίδου. Καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων, μου παρείχε χρήσιμες συμβουλές στα ερωτήματα που της έθετα καθημερινά, καθώς και σημαντικές παρατηρήσεις που συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τις υποψήφιες διδάκτορες Καρκανοραχάκη Αικατερίνη και Πετρούλα Σερίδου για την βοήθεια που μου πρόσφεραν στην εξοικείωση του εργαστηριακού εξοπλισμού και τους κανόνες ασφαλείας.

Τέλος, οφείλω να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου για την στήριξη και την δυνατότητα που μου έδωσαν να φοιτήσω όλα αυτά τα χρόνια.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ABSTRACT.....	6
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	8
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	11
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	12
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	13
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	15
1.1.ΟΡΙΣΜΟΣ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ.....	15
1.2.ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ.....	16
1.3.ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ.....	17
1.3.1.ΠΡΟΙΟΝΤΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΦΡΟΝΤΙΔΑΣ ΚΑΙ ΥΓΙΕΙΝΗΣ.....	17
1.3.2.ΑΜΜΟΒΟΛΗ.....	18
1.3.3.ΑΠΩΛΕΙΑ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ.....	19
1.4.ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ.....	20
1.4.1.ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΑΠΟ ΟΙΚΙΑΚΑ ΠΛΥΝΤΗΡΙΑ.....	20
1.4.2.ΦΘΟΡΑ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ ΤΩΝ ΕΛΑΣΤΙΚΩΝ ΟΧΗΜΑΤΩΝ.....	20
1.4.3.ΒΑΦΕΣ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ.....	21
1.4.4.ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ.....	21
1.5.ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ.....	22
1.5.1.ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ.....	23
1.5.2.ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ.....	23
1.5.3.ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ.....	24
ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	26
2.1.ΣΥΛΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	26
2.2.ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	27
2.2.1. ΦΙΛΤΡΑΡΙΣΜΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΟΣΚΙΝΩΝ.....	27
2.2.2.ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ FENTON ΚΑΙ ΧΩΝΕΥΣΗ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ H_2O_2 30% ΚΑΙ FENTON.....	28
2.2.3.ΔΙΗΘΗΣΗ.....	28
2.2.4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΗΚΗ NILE RED ΣΤΑ ΦΙΛΤΡΑ.....	29

2.2.5.ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ COD ΚΑΙ TN.	29
2.3.ΟΠΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ...	30
2.3.1.ΟΠΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ ΜΕ ΣΤΕΡΕΟΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ.	30
2.3.2.ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ IMAGEJ.	32
2.4.ΔΕΔΟΜΕΝΑ.	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	34
3.1.ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΕΕΛ ΧΑΝΙΩΝ.....	34
3.1.1.ΘΡΑΥΣΜΑΤΑ.....	35
3.1.2. ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΙΝΕΣ.....	43
3.1.3. ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ.	51
3.2.ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΣ ΕΕΛ ΤΟΥ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΥ.	59
3.3.ΚΛΙΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΧΑΝΙΩΝ.....	62
3.4.ΤΟΥΡΙΣΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	63
3.5. ΕΛΕΓΧΟΣ COD ΚΑΙ TN ΣΤΑ ΛΥΜΑΤΑ.	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.	67
4.1.ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	67
4.2. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	73
ΒΙΒΛΟΓΡΑΦΙΑ.....	75
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	82

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.

Πίνακας 1 : Μέγεθος και τύπος πολυμερούς των πλαστικών μικροσφαιριδίων σε προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής.....	18
Πίνακας 2: Μέγεθος μικροπλαστικών προϊόντων από την φθορά ελαστικών.....	21
Πίνακας 3: Μέση ημερήσια παροχή λυμάτων στην ΕΕΛ Χανίων.....	34
Πίνακας 4: Πίνακας αποτελεσμάτων.....	34
Πίνακας 5: Πίνακας αποτελεσμάτων συγκέντρωσης για τα θραύσματα.....	35
Πίνακας 6: Εκτίμηση ημερήσιας παροχής θραυσμάτων στον κόλπο των Χανίων.....	38
Πίνακας 7: Αναλυτική παρουσίαση συγκέντρωσης θραυσμάτων κάθε μήνα.....	39
Πίνακας 8: Πίνακας αποτελεσμάτων συγκέντρωσης για τις ίνες.....	43
Πίνακας 9: Εκτίμηση ημερήσιας παροχής ινών στον κόλπο Χανίων.....	46
Πίνακας 10: Αναλυτική παρουσίαση συγκέντρωσης ινών κάθε μήνα.....	47
Πίνακας 11: Πίνακας αποτελεσμάτων συγκέντρωσης για τα μικροπλαστικά.....	51
Πίνακας 12: Εκτίμηση ημερήσιας παροχής μικροπλαστικών στον κόλπο Χανίων.....	54
Πίνακας 13: Αναλυτική παρουσίαση συγκέντρωσης μικροπλαστικών κάθε μήνα.....	55
Πίνακας 14: Συγκέντρωση MPs στην εκροή βιολογικών καθαρισμών του εξωτερικού.....	59
Πίνακας 15: Συγκέντρωση MPs στην εκροή βιολογικών καθαρισμών του εξωτερικού.....	60
Πίνακας 16: Πίνακας μετρήσεων συγκέντρωσης απαιτούμενου οξυγόνου στην έξοδο της ΕΕΛ Χανίων.....	65
Πίνακας 17: Πίνακας μετρήσεων συγκέντρωσης ολικού αζώτου στην έξοδο της ΕΕΛ Χανίων.....	66
Πίνακας 18: Ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των λυμάτων εισόδου, στα οποία δε συμπεριλαμβάνονται τα βοηθολύματα και οι εισροές, καθώς και των λυμάτων εξόδου και επαναχρησιμοποίησης.....	66
Πίνακας 19: Πίνακες δειγματοληψίας βιολογικού καθαρισμού Χανίων.....	82
Πίνακας 20: Πίνακες διακύμανσης.....	83

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.

Διάγραμμα 1: Διαγράμματα συγκέντρωσης θραυσμάτων ανά λίτρο τις δύο περιόδους.	38
Διάγραμμα 2: Ημερήσια μέση παροχή θραυσμάτων.....	39
Διάγραμμα 3: Καμπύλη συγκέντρωσης θραυσμάτων.....	40
Διάγραμμα 4: Μηνιαία συγκέντρωση θραυσμάτων εκφρασμένη σε ποσοστά	40
Διάγραμμα 5: Διαγράμματα μηνιαίας συγκέντρωσης θραυσμάτων ανά λίτρο.	42
Διάγραμμα 6: Διαγράμματα μηνιαίας συγκέντρωσης ινών ανά λίτρο.	46
Διάγραμμα 7: Ποσοστιαία ημερήσια παροχή ινών στον κόλπο Χανίων.....	47
Διάγραμμα 8: Καμπύλη συγκέντρωσης ινών.	48
Διάγραμμα 9: Μηνιαία συγκέντρωση ινών εκφρασμένη σε ποσοστά.	48
Διάγραμμα 10: Διαγράμματα μηνιαίας συγκέντρωσης ινών ανά λίτρο.	50
Διάγραμμα 11: Διαγράμματα συγκέντρωσης μικροπλαστικών ανά λίτρο στις δύο περιόδους.....	54
Διάγραμμα 12: Ποσοστιαία ημερήσια παροχή μικροπλαστικών στον κόλπο Χανίων.	55
Διάγραμμα 13: Καμπύλη συγκέντρωσης μικροπλαστικών	56
Διάγραμμα 14: Μηνιαία συγκέντρωση μικροπλαστικών εκφρασμένη σε ποσοστά	56
Διάγραμμα 15: Διαγράμματα συγκέντρωσης μικροπλαστικών ανά λίτρο.	58
Διάγραμμα 16: Κλιματικά δεδομένα της πόλης των Χανίων.	62
Διάγραμμα 17: Εποχικότητα αφίξεων αλλοδαπών σε κύρια ξενοδοχειακά καταλύματα 2008-2014	63
Διάγραμμα 18: Εποχικότητα αυξήσεων τουριστών στα σύνορα 2008-2014.....	63
Διάγραμμα 19: Μέσες μηνιαίες πληρότητες στα ξενοδοχεία της χώρας	64
Διάγραμμα 20: Διανυκτερεύσεις ημιδαπών και αλλοδαπών σε ξενοδοχειακά καταλύματα ανά μήνα 2013-2014	64

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.

Εικόνα 1 Πηγές προέλευσης πρωτογενών και δευτερογενών μικροπλαστικών στα λύματα	17
Εικόνα 2 : Διάγραμμα ροής πρωτογενών μικροπλαστικών	19
Εικόνα 3 : Διακρίνεται η δεξαμενή χλωρίωσης και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε	27
Εικόνα 4 : Σχηματική απεικόνιση των διαδικασιών που έλαβαν χώρα κατά την διαδικασία τις προ επεξεργασίας.	29
Εικόνα 5: Διακρίνονται το μικροσκόπιο και το στερεοσκόπιο LEICA που χρησιμοποιήθηκαν.....	30
Εικόνα 6: Ίνες και θραύσματα που καταγράφηκαν σε στερεομικροσκόπιο από τα δείγματα του καλοκαιριού. Ο αριθμός που αναγράφεται αντιστοιχεί στο κόσκινο που συγκρατήθηκε το δείγμα.	31
Εικόνα 7 : Ίνες και θραύσματα που καταγράφηκαν σε στερεομικροσκόπιο από τα δείγματα του χειμώνα. Ο αριθμός που αναγράφεται αντιστοιχεί στο κόσκινο που συγκρατήθηκε το δείγμα.	31
Εικόνα 8: Το λογισμικό ImageJ με τις εντολές που εκτελέστηκαν.....	32
Εικόνα 9: Παρουσίαση της διαδικασίας με την οποία καταγράφηκαν και διαχωρίστηκαν τα δεδομένα που συλλέχθηκαν από το πρόγραμμα επεξεργασίας ImageJ.	33

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πλαστικά προϊόντα έγιναν ένα από τα βασικά θεμέλια της κοινωνίας μας, καθώς βοήθησαν τα μέγιστα στην αυξανόμενη ζήτηση των βιομηχανοποιημένων προϊόντων, αυξάνοντας την παραγωγή τους σε ευρεία κλίμακα από το 1950 μέχρι σήμερα (*Hale et al., 2020*). Το χαμηλό κόστος παραγωγής και επεξεργασίας σε συνδυασμό με την ανθεκτικότητά τους, το μικρό τους βάρος, την διάρκεια τους στον χρόνο και την πλαστικότητα της δομής τους, συντέλεσαν ώστε τα πλαστικά προϊόντα να κατακλίσουν την καθημερινότητα των ανθρώπων. Ενδεικτικό, είναι το γεγονός, ότι η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών σύμφωνα με την καταγραφή του 2018 ανέρχεται στα 359 εκατομμύρια τόνους.

Ωστόσο, η αλόγιστη και λανθασμένη χρήση τους οδήγησε στην ρύπανση του περιβάλλοντος με μεγάλες ποσότητες πλαστικών απορριμμάτων. Το παγκόσμιο ενδιαφέρον για το πρόβλημα της θαλάσσιας ρύπανσης αυξήθηκε με τη συνειδητοποίηση του Great Pacific Garbage Patch, μιας μάζας πλωτού πλαστικού στη μέση του Ειρηνικού Ωκεανού το οποίο το 2015, σύμφωνα με τους *Lebreton et al. (2018)*, είχε έκταση 1,6 εκατομμύρια km², περίπου τρεις φορές το μέγεθος της Γαλλίας. Κατά μέσο όρο παγκοσμίως, υπολογίζεται ότι η ποσότητα πλαστικών που καταλήγει στους ωκεανούς και τα ποτάμια ανέρχεται σε 13 εκατομμύρια τόνους ετησίως (*Foerster, 2017*). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να έχει εντοπιστεί ρύπανση από πλαστικά στα:

- Επιφανειακά ύδατα (*Law et al., 2010; Collignon et al., 2012; Goldstein et al., 2012; Ivar do Sul et al., 2013; Sutton et al., 2016*).
- Ιζήματα ωκεανών (*Browne et al., 2011; Peng et al., 2017*).
- Ιζήματα θαλασσών (*Van Cauwenberghe et al., 2013; Woodall et al., 2014; Isobe et al., 2017*).

Επιπλέον, σύμφωνα με την εκτίμηση του *Jambeck (2015)*, το έτος 2025 η ποσότητα πλαστικών στους ωκεανούς παγκοσμίως θα ξεπερνάει τους 250 εκατομμύρια τόνους.

Το κυριότερο πρόβλημα με τα περισσότερα πλαστικά, εντοπίζεται στο γεγονός ότι δεν είναι εύκολα βιοαποδομήσιμα ή δεν έχουν σχεδιαστεί ώστε να είναι βιοαποδομήσιμα στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η πλήρης αποικοδόμηση των πλαστικών προϋποθέτει την πλήρη διάσπαση και αποσύνθεση τους σε νερό, διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και άλλα μη συνθετικά μόρια. Οι *Hopewell et al. (2009)* έδειξαν πώς ακόμα κι αν τα περισσότερα πλαστικά αντικείμενα κατακερματίζονται σε μικρότερα θραύσματα υπό την επίδραση του καιρού, το πολυμερές ενδέχεται να μην αποδομηθεί πλήρως σε φυσικές χημικές ενώσεις ή χημικά στοιχεία υπό θαλάσσιες συνθήκες. Για το λόγο αυτό, τα τελευταία χρόνια, η προσοχή στράφηκε στα μικροπλαστικά (MP), τα νανο-πλαστικά (NP) και στους πιθανούς κινδύνους για το περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου που ενδέχεται να έχουν. Ο όρος μικροπλαστικά, περιγράφει τα σωματίδια με μέγεθος από 5 mm έως 1 μm, ενώ τα νανο-πλαστικά είναι τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο του 1 μm (*Andrady, 2017; Hale et al., 2020*) και αναφέρθηκαν πρώτη φορά από τον *Thompson et al. (2004)*.

Σημαντική δίοδος ωστόσο, μικροπλαστικών στο θαλάσσιο περιβάλλον, αποτελούν και οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ), καθώς δέχονται καθημερινά μεγάλες ποσότητες αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, με αποτέλεσμα να λειτουργούν ως συλλέκτες και συνάμα ως πηγές. Αυτό συμβαίνει διότι, οι ΕΕΛ επικεντρώνονται κυρίως στην απομάκρυνση μεγάλων αντικειμένων και στη μείωση της συγκέντρωσης των οργανικών ουσιών, των ολικών αιωρούμενων στερεών, του αζώτου και του φωσφόρου από τα λύματα, με αποτέλεσμα να μην συγκρατήσουν το σύνολο των μικρών πλαστικών σωματιδίων που φθάνουν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.

1.1.ΟΡΙΣΜΟΣ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ.

Σύμφωνα με το *GESAMP (2016)*, ως μικροπλαστικά ορίζονται όλα τα πλαστικά σωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 5 mm, ενώ ως νανοπλαστικά σύμφωνα με τον *Lusher et al. (2017)* ορίζονται τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο του 1 μm. Η ανίχνευση και η αναγνώριση τους στο φυσικό περιβάλλον παρουσιάζει μία πολυδιάστατη διαδικασία η οποία δεν έχει ακόμη ολοκληρωθεί, καθώς η πολυπλοκότητα που παρουσιάζουν θα μπορούσε να παρομοιαστεί με αυτή της φυσικής οργανικής ύλης (*Hoellein et al., 2019*). Ο διαχωρισμός των πλαστικών (και των μικροπλαστικών) πραγματοποιείται με βάση την χημική τους σύνθεση και τα φυσικά τους χαρακτηριστικά, όπως είναι το μέγεθος, η υφή και το σχήμα. Συνήθως συναντώνται με την μορφή θραυσμάτων, ινών, κόκκων ή μεμβρανών και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τα πρωτογενή και τα δευτερογενή, ανάλογα με την προέλευσή τους.

- **Πρωτογενή** μικροπλαστικά είναι εκείνα, που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στις βιομηχανίες παραγωγής πλαστικών ειδών και ως συστατικό σε προϊόντα ατομικής φροντίδας, υγιεινής και σε καλλυντικά.
- Στα **δευτερογενή** μικροπλαστικά ανήκουν, οι συνθετικές ίνες που προέρχονται από την φθορά των ρούχων κατά την διαδικασία της πλύσης στα οικιακά πλυντήρια, η φθορά και ο κατακερματισμός πλαστικών προϊόντων, καθώς και τα προϊόντα φθοράς των ελαστικών των αυτοκινήτων και των πλαστικών χρωμάτων που χρησιμοποιούνται ως σήμανση στα οδικά δίκτυα.

Πρόσφατα, οι *Frias and Nash (2019)* καθόρισαν τα μικροπλαστικά ως οποιοδήποτε συνθετικό στερεό με κανονικό ή ακανόνιστο σχήμα, με μέγεθος που κυμαίνεται από 1 μm έως 5 mm, είτε πρωτογενούς είτε δευτερογενούς προέλευσης.

Πρόκειται, για συνθετικά οργανικά πολυμερή που δημιουργούνται από την ένωση μονομερών με ομοιοπολικούς δεσμούς, παρασκευάζοντας ουσίες με ίδια σύσταση με τα μονομερή, αλλά με πολλαπλάσιο μοριακό βάρος (Mr). Για να γίνει καλύτερα κατανοητό, ως πολυμερή, ορίζονται, τα οργανικά μόρια που συντίθενται από συνεχόμενες ενώσεις ή αλυσίδες με βάση τον άνθρακα, ενώ τα μονομερή, είναι μόρια τα οποία συνδυάζονται και την διαδικασία του πολυμερισμού για τον σχηματισμό των πολυμερών. Τα πλαστικά που παράγονται, διαχωρίζονται σε θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα και συναντιούνται συνήθως στην μορφή:

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

1.2.ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ.

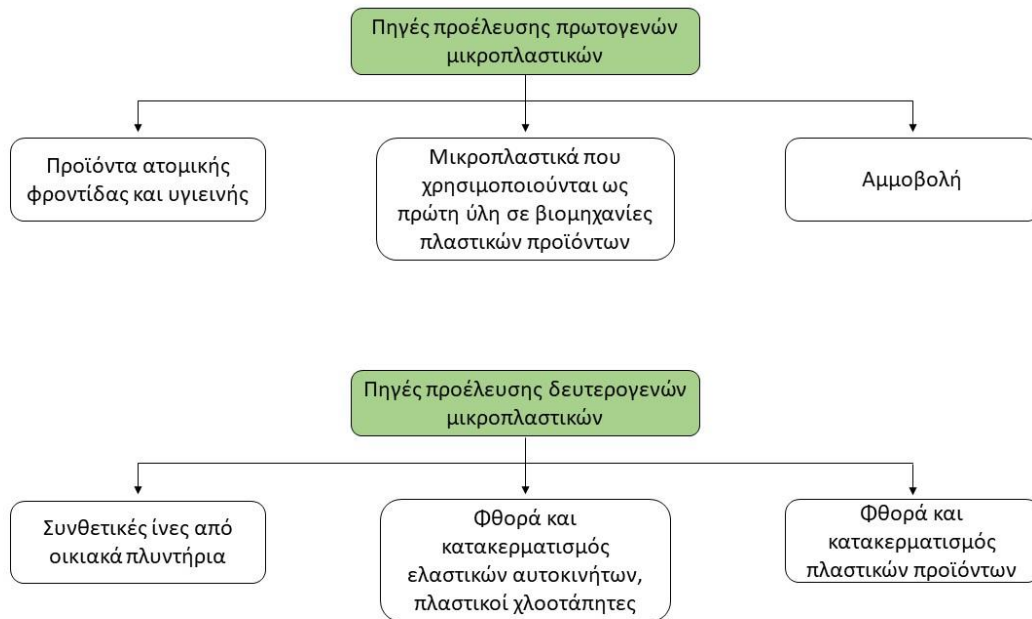
Η αυξημένη παραγωγή και κατανάλωση πλαστικών προϊόντων τις τελευταίες δεκαετίες, είχε ως αποτέλεσμα να παρατηρηθεί υψηλή συγκέντρωση μικροπλαστικών στα λύματα, με συνέπεια οι μονάδες επεξεργασίας να λειτουργούν ως συλλέκτες μικροπλαστικών. Η προέλευση τους στις μονάδες επεξεργασίας ποικίλει ανάλογα με το αποχετευτικό σύστημα που εξυπηρετούν (*Ziajahromi et al., 2016; Dyachenko et al., 2017*). Ο διαχωρισμός τους διαμορφώνεται ανάλογα από το είδος των λυμάτων που διοχετεύεται στις ΕΕΛ. Τα παντοροϊκά συστήματα διοχετεύουν τις ΕΕΛ με αστικά και ομβριακά ύδατα, ενώ όταν εφαρμόζονται διαφορικά αποχετευτικά συστήματα οι ΕΕΛ είναι αποδέκτες αποκλειστικά και μόνο αστικών λυμάτων. Οι κατηγορίες των μικροπλαστικών που υπάρχουν στα λύματα είναι τα πρωτογενή και τα δευτερογενή.

Ως πρωτογενή μικροπλαστικά, χαρακτηρίζονται:

1. Τα πλαστικά σφαιρίδια (5mm) και οι σκόνες (<0.5 mm) που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη σε βιομηχανίες παραγωγής πλαστικών προϊόντων (*Hays and Cormons, 1974; Bourne and Imber, 1982; Harper and Fowler, 1987; Shiber, 1987; Blight and Burger, 1997*).
2. Μικρά πλαστικά σωματίδια (0.25 mm) που εμπεριέχονται σε προϊόντα ατομικής φροντίδας, όπως καλλυντικά, αφρόλουτρα και φάρμακα (*Chang, 2015; Eriksen et al., 2013; Browne et al., 2007; Gouveia et al., 2018; Magni et al., 2019*).
3. Βιομηχανικά λειαντικά που χρησιμοποιούνται κατά την διαδικασία της αμμοβολής.

Ως δευτερογενή μικροπλαστικά χαρακτηρίζονται:

1. Οι μικροίνες που αποκολλώνται από τα συνθετικά υφάσματα κατά την διαδικασία της πλύσης και καταλήγουν στις ΕΕΛ μέσω των αστικών λυμάτων (*Thompson et al. 2004, Browne et al. 2007*).
2. Τα μικροπλαστικά που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα και καταλήγουν στις ΕΕΛ μέσω των βροχοπτώσεων (*Kole et al., 2017*).
3. Τα προϊόντα από την φθορά των ελαστικών αυτοκινήτων καθώς και υπολείμματα χρωμάτων που χρησιμοποιούνται για την οδική σήμανση των δρόμων.
4. Μικροπλαστικά σωματίδια που προέρχονται από τον κατακερματισμό ή την φθορά άλλων πλαστικών προϊόντων όπως είναι οι συσκευασίες, τα μπουκάλια και οι πλαστικές συσκευές (*Sun et al., 2019*).



Εικόνα 1 Πηγές προέλευσης πρωτογενών και δευτερογενών μικροπλαστικών στα λύματα

(πηγή: ΝΑΝΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ Σπουδαστής : Μαρία Κωστάκη Επιβλέπων καθηγητής : Συμεών Μαλαμής Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ. (2020))

1.3.ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ.

1.3.1.ΠΡΟΙΟΝΤΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΦΡΟΝΤΙΔΑΣ ΚΑΙ ΥΓΙΕΙΝΗΣ.

Η χρήση των μικροπλαστικών έχει παρατηρηθεί σε ένα ευρύ φάσμα καλλυντικών προϊόντων και προϊόντων ατομικής φροντίδας και υγιεινής, όπως προϊόντα απολέπισης, αφρόλουτρα, σαμπουάν, προϊόντα μακιγιάζ, βερνίκια νυχιών, κρέμες ξυρίσματος, βρεφικά προϊόντα, βαφές μαλλιών, εντομοαπωθητικά, οδοντόκρεμες, αντηλιακά, υγρά καθαρισμού φακών επαφής (Gregory, 1996; Conkle et al., 2018; Lei et al., 2017; Lassen et al., 2015; Hintersteiner et al., 2015; Leslie, 2014) τα οποία οδηγούνται μέσω των αποχετεύσεων στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Στα καλλυντικά και στα προϊόντα απολέπισης τα πλαστικά μικροσφαιρίδια συνήθως κατασκευάζονται από πολυαιθυλένιο (PE) και ποικίλουν ανάλογα το μέγεθος τους (Fendall and Sewell, 2009). Το μέγεθος τους εξαρτάται από την λειτουργία τους και κυμαίνεται συνήθως από 0.1 έως 0.2 mm (Chang, 2015; Fendall and Sewell, 2009). Σε καλλυντικά προϊόντα έχουν ανιχνευθεί κόκκοι πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου (< 5 mm), καθώς και σφαιρίδια πολυστυρενίου (< 2 mm) (Cole et al., 2011). Επιπλέον, η χρήση των μικροπλαστικών είναι διαδεδομένη και στην παροχή φαρμάκων σε κάποιες ιατρικές εφαρμογές (Browne et al., 2007). Τα μικροσφαιρίδια στη φαρμακοβιομηχανία χρησιμοποιούνται ως φορείς χημικών ενώσεων και δραστικών ουσιών, που μπορούν να προστεθούν σε μικροπόρους στην επιφάνεια των σφαιριδίων. Αυτή η τεχνολογία παρέχει τη δυνατότητα ελέγχου της απελευθέρωσης δραστικών ουσιών ή παράτασης της διάρκειας ζωής των αποδομήσιμων δραστικών συστατικών (UNEP, 2015).

Πίνακας 1 : Μέγεθος και τύπος πολυμερούς των πλαστικών μικροσφαιριδίων σε προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής (Lassen et al., 2015)

Είδος προϊόντος	Μέγεθος μικροσφαιριδίων	Τύπος Πολυμερούς
Οδοντόκρεμα	2 - 600 μm	PE (πολυαιθυλένιο)
Προϊόν απολέπισης προσώπου	100 -200 μm	PE (πολυαιθυλένιο)
Προϊόν καθαρισμού προσώπου	4 - 1240 μm (τα περισσότερα <100 μm)	PE (πολυαιθυλένιο)
Προϊόν απολέπισης	40 - 800 μm	PE (πολυαιθυλένιο)
Σαπούνι χεριών	100 - 1000 μm	PE (πολυαιθυλένιο)
Αφρός ξυρίσματος	5 -15 μm	PTFE (πολυτετραφθοροαιθυλένιο)
Προϊόν απολέπισης σώματος	> 200 μm	PE (πολυαιθυλένιο)
Αφρόλουτρο	> 300 μm (μπλε επιμήκη) >100 μm (λευκά σφαιρικά)	PE (πολυαιθυλένιο)

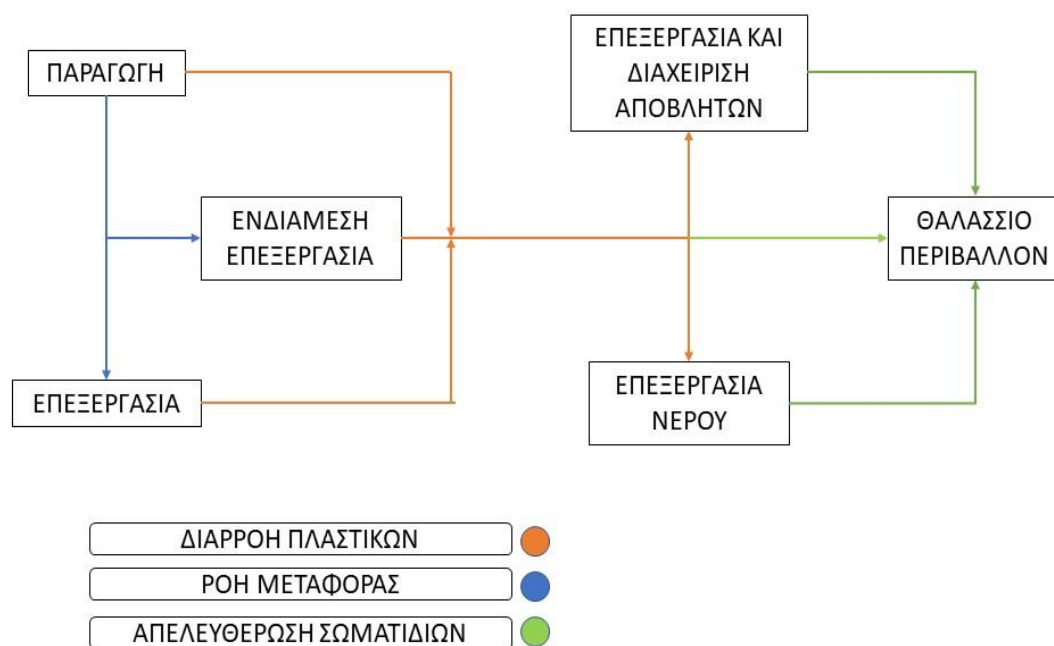
(πηγή: ΝΑΝΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ Σπουδαστής : Μαρία Κωστάκη Επιβλέπων καθηγητής : Συμεών Μαλαμής Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

1.3.2.ΑΜΜΟΒΟΛΗ.

Άλλη μία χρήση των πρωτογενή μικροπλαστικών, είναι ο καθαρισμός επιφανειών μέσω της διαδικασίας της αμμοβολής. Τα μικροπλαστικά χρησιμοποιούνται ως λειαντικά, τα οποία εκτοξεύονται στην επιφάνεια υπό υψηλή πίεση, με σκοπό τον καθαρισμό ή την τροποποίηση της (Verschoor et al., 2014). Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αφαίρεση χρωμάτων από τα αεροσκάφη και τα εξαρτήματά τους, για την λείανση πλαστικών και ελαφρών μεταλλικών επιφανειών, για την συντήρηση αυτοκινήτων (π.χ. καθαρισμός των ζαντών), για τον καθαρισμό δεξαμενών που χρησιμοποιούνται στην υπεράκτια βιομηχανία και στη ναυτιλία, καθώς και για τον καθαρισμό των πλοίων και των πτερυγίων των στροβίλων στις μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Τα πλαστικά μέσα λείανσης έχουν, επίσης, χρησιμοποιηθεί σε εγκαταστάσεις υγιεινής κτιρίων και για την αφαίρεση γκράφιτι. Η σύνθεση τους ποικίλει, με τα πιο σύνηθες να είναι η μελαμίνη, το ακρυλικό, ο πολυεστέρας, το πολυαμίδιο, το πολυανθρακικό και πολυουρεθάνη. Το μέγεθος τους κυμαίνονται από 0.012 mm έως 2.03 mm και μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν από 10 έως 50 φορές. Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων μπορούν να καταλήξουν είτε μέσω του αποχετευτικού δικτύου, είτε των όμβριων υδάτων.

1.3.3.ΑΠΩΛΕΙΑ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ.

Τα πρωτογενή μικροπλαστικά, χρησιμοποιούνται από τις βιομηχανικές μονάδες, ως πρώτη ύλη για την παραγωγή πλαστικών προϊόντων. Πρόκειται, για πλαστικά σφαιρίδια διαμέτρου από 2 mm έως 5 mm τα οποία υφίστανται επεξεργασία και αποτελούν την αρχική μορφή των πολυμερών. Απώλειες, πλαστικών σφαιριδίων πρωτογενούς παραγωγής παρατηρούνται συνήθως κατά την διαδικασία μεταφοράς, φόρτωσης – εκφόρτωσης, αποθήκευσης ή ανακύκλωσης (Essel *et al* , 2015). Επιπλέον, απώλειες παρατηρούνται και κατά την διαδικασία παραγωγής με την απελευθέρωση πλαστικών σφαιριδίων άμεσα ή έμμεσα. Συγκεκριμένα, κατά τις διαδικασίες φόρτωσης και εκφόρτωσης πρώτης ύλης, η οποία λαμβάνει χώρα σε βιομηχανικές μονάδες, ευρισκόμενες κατά βάση σε κανάλια ή λιμάνια, προκαλείται άμεση απελευθέρωση σφαιριδίων, τα οποία με τη σειρά τους καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον.



Εικόνα 2. Διάγραμμα ροής πρωτογενών μικροπλαστικών

Εικόνα 2 : Διάγραμμα ροής πρωτογενών μικροπλαστικών

(πηγή: ΝΑΝΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ Σπουδαστής : Μαρία Κωστάκη Επιβλέπων καθηγητής : Συμεών Μαλαμής Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ. (2020))

1.4.ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ

1.4.1.ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΑΠΟ ΟΙΚΙΑΚΑ ΠΛΥΝΤΗΡΙΑ.

Η ύπαρξη ινών στους υδάτινους αποδέκτες, οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην απελευθέρωση τους από τα συνθετικά υφάσματα, κατά την διαδικασία της πλύσης (*Galafassi et al., 2019*). Έχει παρατηρηθεί, ότι τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και ρούχα αποτελούν την κύρια πηγή μικροπλαστικών (*De Falco et al., 2019*). Η ποσότητα των συνθετικών ινών που απελευθερώνονται ποικίλλει και σχετίζεται με το υλικό (*Napper and Thompson, 2016*), τον τύπο του πλυντηρίου, την παλαιότητα των ρούχων (*Hartline et al., 2016*), το μήκος των ινών που συνθέτουν το νήμα, την ύφανση και τον τύπο του απορρυπαντικού (*De Falco et al., 2018*). Επιπλέον, η χρήση απορρυπαντικού και μαλακτικού δεν επηρεάζει σημαντικά την ποσότητα των απελευθερωμένων ινών, σε αντίθεση με την χρήση στεγνωτηρίου όπου παρατηρείτε σχεδόν τετραπλάσια απελευθέρωση ινών από το πλυντήριο (*Pirc et al., 2016*).

1.4.2.ΦΘΟΡΑ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ ΤΩΝ ΕΛΑΣΤΙΚΩΝ ΟΧΗΜΑΤΩΝ.

Μία επιπλέον πηγή μικρο/νανοπλαστικών στο περιβάλλον, αποτελούν τα ελαστικά των αυτοκινήτων, μέσω των μικροπλαστικών θραυσμάτων που απελευθερώνουν από την φθορά που υφίστανται κατά την διάρκεια της χρήσης τους. Σύμφωνα, με έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην Νορβηγία, την Γερμανία και τις κάτω χώρες, η ρύπανση του θαλάσσιου περιβάλλοντος με μικροπλαστικά από την φθορά των ελαστικών, οφείλεται στην ύπαρξη πλαστικών σωματιδίων (κυρίως <80 μm) με μορφή σκόνης (*UNEP, 2016*). Τα ελαστικά αυτοκινήτων, λόγω της πολύ μεγάλης τους ποσότητας παρουσιάζουν υψηλότερα ποσοστά ρύπανσης (40%), σε σχέση με αντίστοιχα ελαστικά, όπως π.χ. ελαστικά αεροπλάνων (2%), τεχνητοί χλοοτάπητες (12 - 50%), φθορά φρένων (8%) και οδικά σήματα (5%) (*Kole et al., 2017*). Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι τα ελαστικά παλιότερα κατασκευάζονταν μόνο από φυσικό καουτσούκ, εν αντιθέσει με σήμερα, όπου αποτελούνται από σύνθετα πολυμερή διαφόρων τύπων συνθετικών ενώσεων και φυσικών ελαστικών, με διάφορα προστιθέμενα χημικά ανάλογα με τις ανάγκες της εφαρμογής (*Wagner et al., 2018*). Οι παράμετροι που επηρεάζουν την φθορά των ελαστικών είναι:

1. Τα φυσικά χαρακτηριστικά των ελαστικών, όπως είναι η ακτίνα και το πλάτος τους, το βάθος αυλακώσεων, η κατασκευή τους, η πίεση, η θερμοκρασία, η περιοχή επαφής, η χημική τους σύνθεση.
2. Τα φυσικά χαρακτηριστικά των οχημάτων, όπως το βάρος τους, η κατανομή φορτίου που φέρουν, η θέση κινητήριων τροχών, η ισχύς του κινητήρα, τα ηλεκτρονικά συστήματα πέδησης, ο τύπος ανάρτησης, καθώς και η κατάσταση συντήρησης τους.
3. Τα φυσικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας των δρόμων, όπως είναι το υλικό (άσφαλτος ή σκυρόδεμα), η υφή, το πορώδες, η κατάσταση στην οποία βρίσκονται, καθώς και η υγρασία.
4. Ο τρόπος χρήσης του οχήματος, ο οποίος αναφέρεται στην ταχύτητα που αναπτύσσει, το μήκος πέδησης και οι στροφές.
5. Οι καιρικές συνθήκες που επικρατούν, όπως είναι η θερμοκρασία, η υγρασία, η βροχή, το χιόνι (*Verschoor et al., 2016*).

Το μέγεθος των προϊόντων φθοράς των ελαστικών ποικίλει και επηρεάζεται από τις παραμέτρους που προαναφέραμε. Οι περισσότερες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σε προσομοιωτές ασφαλτοστρωμένου δρόμου και τα δείγματα συλλέχθηκαν από την επιφάνεια επαφής του οδοστρώματος και του ελαστικού.

Πίνακας 2: Μέγεθος μικροπλαστικών προϊόντων από την φθορά ελαστικών

Μελέτες	Μέγεθος προϊόντων φθοράς ελαστικών αυτοκινήτων
<i>Kreider et al. (2010)</i>	4 - 350 μm
<i>Aatmeeyata et al. (2009)</i>	0.3 - 1 μm
<i>Dahl et al. (2006)</i>	15 - 50 μm

Το σύνολο των μελετών δείχνει ότι η φθορά των ελαστικών είναι αξιόλογη πηγή μικροπλαστικών στο περιβάλλον και τα μικροπλαστικά αυτά απαντώνται σε μέγεθος από 10 nm έως 100 μm .

1.4.3.ΒΑΦΕΣ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ.

Οι βαφές και οι επιστρώσεις αποτελούν πηγές μικροπλαστικών για τα λύματα και για το περιβάλλον, διότι χρησιμοποιούν νανοπλαστικά ως συστατικά, καθώς και επειδή περιέχουν πολυμερή σωματίδια ποικίλων μεγεθών (*Kaegi et al., 2008*). Χρησιμοποιούνται ευρέως σε κτίρια, στην οδική σήμανση, σε πλοία κ.ά.. Η σύστασή τους εμπεριέχει συνδετικά υλικά, πληρωτικά και άλλες πρόσθετες ουσίες, που προσδίδουν στο προϊόν όψη και χαρακτηριστικά συμπαγούς πλαστικού υλικού, εφόσον στεγνώσει και σκληρύνει.

1.4.4.ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ.

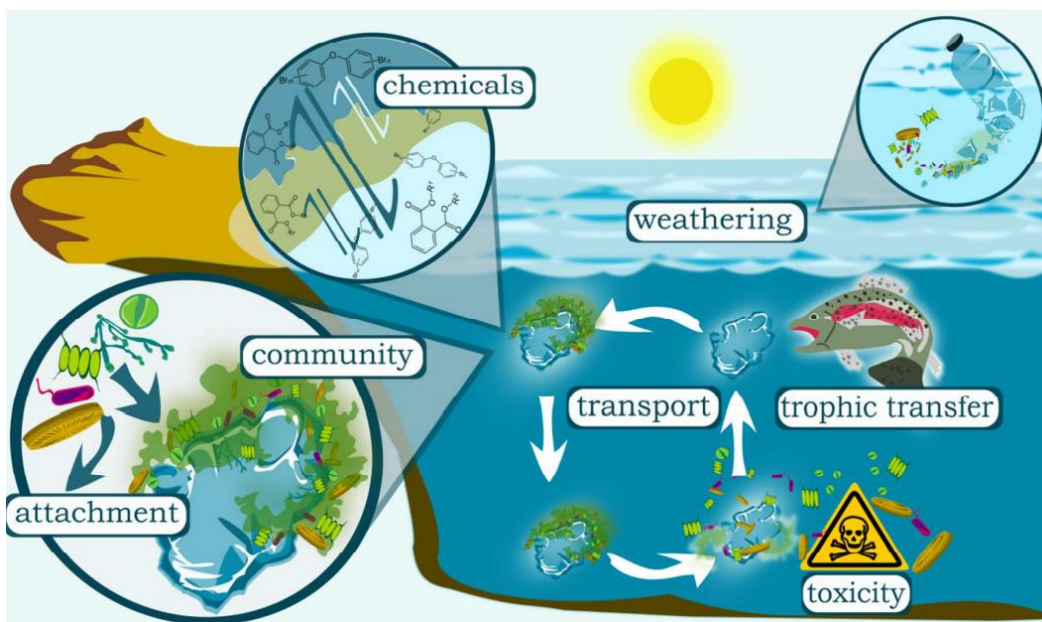
Ο ανθρώπινος οργανισμός θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως πηγή μικροπλαστικών στα λύματα μέσω της διαδικασίας της πέψης, καθώς πολλά από τα προϊόντα που χρησιμοποιεί περιέχουν μικροπλαστικά ως συστατικά (οδοντόκρεμες, φαρμακευτικά προϊόντα, σακουλάκια τσαγιού). Επιπλέον, αρκετές τροφές που καταναλώνει, μολύνονται με μικροπλαστικά που υπάρχουν στο περιβάλλον όπως είναι τα όστρακα και τα ψάρια ή και κατά την διάρκεια της βιομηχανικής τους παραγωγής όπως είναι τα αλκοολούχα ποτά και η μπύρα. Τρόφιμα, όπως όστρακα (*Li et al., 2016a*), ψάρια (*Neves et al., 2015*), μαγειρικό αλάτι (*Karami et al., 2017a*), ζάχαρη (*Liebezeit and Liebezeit, 2013*) και εμφιαλωμένο νερό (*Oßmann et al., 2018*) περιέχουν πληθώρα μικροπλαστικών. Επίσης, η ατμόσφαιρα των πόλεων μπορεί να επιμολύνει τον ανθρώπινο οργανισμό, λόγω της περιεκτικότητας της σε μεγάλες ποσότητες μικροπλαστικών, που προέρχονται από τη φθορά των ελαστικών και των φρένων των αυτοκινήτων, των χλοοταπήτων, των εξωτερικών βαφών και επικαλύψεων και άλλων πηγών, όπως αναφέρεται παραπάνω.

1.5.ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ.

Τα πλαστικά προϊόντα αποτελούν ένα πολύ σοβαρό οικολογικό ζήτημα τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω της υψηλής τους συγκέντρωσης, τόσο στα υδάτινα όσο και στα χερσαία οικοσυστήματα. Το κυριότερο πρόβλημα που συναντάται με τα πλαστικά σωματίδια που καταλήγουν στα υγρά απόβλητα και στα επιφανειακά ύδατα, είναι η μη βιοαποδόμησή τους. Ως βιοαποδομήσιμα θεωρούνται τα πλαστικά που αποδομούνται από τη δράση μικροοργανισμών όπως είναι τα βακτήρια, οι μύκητες και τα φύκια που βρίσκονται στη φύση. Πρόκειται, για πολυμερή υλικά με εξαιρετική απόδοση, που έχουν την δυνατότητα να αποσυντίθενται πλήρως από τους μικροοργανισμούς αφού αρχικά απορριφθούν και τελικά ανοργανοποιηθούν. Αντιθέτως, ο ρυθμός διάσπασης των συνθετικών πολυμερών είναι εξαιρετικά χαμηλός (εξαρτάται από το είδος του πλαστικού και τις συνθήκες περιβάλλοντος και κυμαίνεται από μερικές δεκαετίες έως κάποιους αιώνες), με αποτέλεσμα τη συσσώρευση μικροπλαστικών στο υδάτινο περιβάλλον σε βάθος χρόνου.

Ενδεικτικό είναι το γεγονός, ότι η ποσότητα των πλαστικών που εκτιμάται στους ωκεανούς παγκοσμίως ανέρχεται στους 10 εκατομμύρια τόνους (Jambeck et al., 2015; Geyer et al., 2017; Lebreton et al., 2017), καθώς και ότι η ετήσια παραγωγή μικροπλαστικών ξεπερνάει τους 240 τόνους με συνέπεια να απορροφούνται και να ενσωματώνονται στα σώματα και τους ιστούς των θαλάσσιων οργανισμών (Morris, 2015; Grossman, 2015). Σημαντικό ρόλο σε αυτό το γεγονός διαδραματίζουν τα επιφανειακά θαλάσσια ρεύματα, καθώς και οι στρόβιλοι που δημιουργούνται (Eriksen et al., 2014; van Sebille et al., 2015). Οι επιπτώσεις και οι κίνδυνοι που ελλοχεύουν από τα μικροπλαστικά, διαχωρίζονται ανάλογα με την:

1. Βιοσυσσώρευση
2. Βιοδιαθεσιμότητα
3. Πυκνότητα



(πηγή: (Rummel, Christoph D., 2017))

1.5.1.ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ.

Βιοσυσσώρευση ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο αυξάνεται στους ιστούς των οργανισμών η συγκέντρωση μη μεταβολιζόμενων χημικών ουσιών, κατά τη μετάβαση σε υψηλότερα τροφικά επίπεδα.

Το ανωτέρω φαινόμενο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση του ρύπου, από τον χρόνο έκθεσης, καθώς και από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων, ήτοι το μέγεθος και το σχήμα αυτών. (*Barceló et al., 2006*). Τέτοια μικροπλαστικά, έχουν εντοπιστεί στο στομάχι (*Hall et al., 2015; Romeo et al., 2015; Taylor et al., 2016*) και στην αναπνευστική οδό ποικίλων οργανισμών. (*Watts et al., 2014*). Στον ανθρώπινο οργανισμό, καταλήγουν μέσω της κατανάλωσης θαλασσινών αλλά και ζώων που ανήκουν στην χερσαία τροφική αλυσίδα (*Bretas Alvim et al., 2020*). Συνεπώς, από τα χαμηλότερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας έως και τον άνθρωπο, τα μικροπλαστικά επηρεάζουν την ομαλή λειτουργία των οργανισμών.

Ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που αντιμετωπίζει ο πλανήτης, είναι η συσσώρευση πλαστικών θραυσμάτων εν γένει στο υδάτινο περιβάλλον. Τα ευρισκόμενα στην υδάτινη διασπώμενη μικροπλαστικά και η κίνηση αυτών εντός της, δύνανται να επηρεάσουν τις κατακόρυφες ροές της οργανικής ύλης και των ανόργανων ενώσεων του οικοσυστήματος. Η κύρια συνέπεια της ύπαρξης και κίνησης των μικροπλαστικών είναι η επιβράδυνση της ανταλλαγής αερίων και η επιγενόμενη έλλειψη του απαιτούμενου ποσοστού οξυγόνου σε όλη την υδάτινη στήλη, δεδομένου ότι τα ανωτέρω παγιδεύονται τόσο στην επιφάνεια όσο και στον πυθμένα του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Ιδιαίτερα, οργανισμοί που διαβιούν στον πυθμένα επηρεάζονται σε μέγιστο βαθμό από την ύπαρξη μικροπλαστικών, καθώς αυτά εμποδίζουν την ανανέωση του οξυγόνου και τη διαφυγή του διοξειδίου του άνθρακα, που οι οργανισμοί απελευθερώνουν κατά την αναπνοή. Ως εκ τούτου, στον πυθμένα συναντάται υψηλή συγκέντρωση τοξικών αερίων η οποία σε συνδυασμό με την έλλειψη οξυγόνου διαταράσσει την φυσιολογική λειτουργία του υδάτινου περιβάλλοντος, προκαλώντας υποξία ή ανοξία στους οργανισμούς (*Gorycka, 2009*).

1.5.2.ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ.

Με τον όρο βιοδιαθεσιμότητα προσδιορίζουμε το ποσοστό απορρόφησης μιας προσλαμβανόμενης ουσίας από έναν οργανισμό. Οι επιπτώσεις των μικροπλαστικών σχετίζονται με την βιοδιαθεσιμότητα μέσω του ποσοστού απορρόφησης τους από τους μικροοργανισμούς. Οι δύο βασικοί παράμετροι που εξετάζονται είναι:

- Τα φυσικά χαρακτηριστικά των μικροπλαστικών, όπως είναι το μέγεθος των σωματιδίων.
- Η πυκνότητα του πολυμερούς.

Τα **φυσικά χαρακτηριστικά**, των μικροπλαστικών αυξάνουν τις πιθανότητες κατάποσης τους από οργανισμούς χαμηλότερων διατροφικών επιπέδων (όπως είναι τα ζωοπλαγκτόν και ασπόνδυλα), λόγω του μικρού τους μεγέθους και της χρωματικής τους ομοιότητας με μικρότερα σωματίδια. Αντίστοιχα, έχει παρατηρηθεί ότι και οι οργανισμοί που ανήκουν σε υψηλότερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας, μπορεί να καταναλώσουν παθητικά μικροπλαστικά κατά τη διάρκεια της ζωής τους, καθώς το κλάσμα μεγέθους των μικροπλαστικών είναι παρόμοιο με εκείνο των ιζημάτων.

Η βιοδιαθεσιμότητα επιπλέον, καθορίζεται από την **πυκνότητα** των πλαστικών σωματιδίων, επηρεάζοντας το είδος των πλαστικών που προσλαμβάνεται από τους οργανισμούς. Τα μικροπλαστικά

χαμηλής πυκνότητας, όπως είναι το πολυαιθυλένιο με ειδικό βάρος από 0.91 έως 0.94, τείνουν να επιπλέουν στην επιφάνεια των υδάτων με αποτέλεσμα να επηρεάζουν στην τροφική αλυσίδα των οργανισμών που επιβιώνουν σε αυτά τα βάθη. Ωστόσο, η βιοσυσσώρευση έχει παρατηρηθεί ότι επηρεάζει αυτή την ιδιότητα των μικροπλαστικών, σχηματίζοντας ένα βιοφίλμ στην επιφάνεια των πολυμερών οδηγώντας στην βύθιση τους, όπως συμβαίνει και με τα πλαστικά υψηλής πυκνότητας (PVC) (*Lagarde et al., 2016; (Rummel, Christoph D., 2017)*). Το βιοφίλμ που παρατηρούνται σε βυθισμένες επιφάνειες είναι αποτέλεσμα της επιλεκτικής προσκόλλησης των μικροοργανισμών. Οι μετεωρολογικές διεργασίες μπορεί να ευνοήσουν την ανάπτυξη του βιοφίλμ λόγω των αυξημένων επιφανειών που είναι διαθέσιμες για καθίζηση, οι οποίες με τη σειρά τους μπορούν να προστατεύσουν τα πλαστικά υπολείμματα από την υπεριώδη ακτινοβολία. Ωστόσο, το βιοφίλμ έχει τη δυνατότητα βιοαποδόμησης του πολυμερούς. Επιπλέον, η κάθετη μεταφορά και πρόσληψη, καθώς και η απελευθέρωση χημικών ενώσεων που σχετίζονται με το πλαστικό επηρεάζονται από το σχηματισμό βιοφίλμ στα πλαστικά θραύσματα.

1.5.3.ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ.

Με τον όρο τοξικότητα προσδιορίζουμε την ιδιότητα ορισμένων φυσικών ή συνθετικών ουσιών να έχουν τοξική δράση σε οργανισμούς μετά από πρόσληψή τους. Ο βαθμός τοξικότητας είναι ανάλογος της συγκέντρωσης της τοξικής ουσίας, τη συνύπαρξη με άλλες ουσίες που επηρεάζουν τη δράση της, τα χαρακτηριστικά και τη φυσιολογία του.

Τα πλαστικά προϊόντα και κατ' επέκταση τα μικροπλαστικά, παρουσιάζουν υψηλή τοξικότητα λόγω της σύνθεσής τους. Η τοξικότητα οφείλεται κυρίως, στη φυσική βλάβη και έκπλυση των χημικών ουσιών που περιέχουν, καθώς και στην ικανότητά τους να προσροφούν ρύπους και να αποικίζονται από παθογόνους μικροοργανισμούς (*Barceló and Picó, 2019*). Κατά την διαδικασία παραγωγής τους, συμπληρώνονται αντιμικροβιακές και αντιοξειδωτικές ουσίες, καθώς και καταλύτες, καθιστώντας τα άκρως καρκινογόνα για τους οργανισμούς. Επιπλέον, δύναται να προσροφούν και να συσσωρεύουν υδροφοβικούς ρύπους, όπως ανθεκτικούς οργανικούς ρύπους (POPs) (πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες ή οργανοχλωριωμένες ενώσεις), με αποτέλεσμα να προκαλούν σοβαρές επιπτώσεις στους οργανισμούς που τα προσλαμβάνουν (*Rodrigues et al., 2019; Gorycka, 2009*). Στον ανθρώπινο οργανισμό, μπορούν να εισέλθουν είτε μέσω της κατάποσης ή της εισπνοής, είτε μέσω της δερματικής επαφής, με συνέπεια να απορροφώνται από τους ιστούς (*Lusher et al., 2017*).

Οι επιπτώσεις που μπορεί να επιφέρουν στην ανθρώπινη υγεία είναι:

1. Φλεγμονώδεις αλλοιώσεις
2. Υπογονιμότητα- θηλυκοποίηση στους άντρες
3. Αποβολές στις γυναίκες
4. Νευροεκφυλιστικές νόσους
5. Αυτοάνοσα νοσήματα
6. Καρκίνος

Οι φλεγμονώδεις αλλοιώσεις παρουσιάζονται σε περιπτώσεις υψηλής συγκέντρωσης ή ευαισθησίας του οργανισμού και προκαλούνται λόγω της δυνατότητας της επιφάνειας των μικροπλαστικών να αλληλοεπιδρά με τους ιστούς του οργανισμού.

Η υπογονιμότητα και η θηλυκοποίηση των αντρών, καθώς και ο κίνδυνος αποβολής στις γυναίκες, μπορεί να προκληθεί από την απελευθέρωση φθαλικών ενώσεων που περιέχονται στα μικροπλαστικά (*Καραπαναγιώτη, 2019*). Επιπλέον, οι ανθεκτικοί οργανικοί ρύποι που προσκολλώνται στην επιφάνεια των μικροπλαστικών και καταλήγουν μέσω της κατάποσης στο πεπτικό σύστημα των ανθρώπων, τείνουν να αυξήσουν τον κίνδυνο παρουσίασης καρκίνου, ενδοκρινικής δυσλειτουργίας και διαταραχής του ανοσοποιητικού συστήματος (*Bretas Alvim et al., 2020*).

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας, είναι η μελέτη της χρονικής διακύμανσης της συγκέντρωσης των μικροπλαστικών και η κατανόηση των φυσικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων στα επεξεργασμένα λύματα της ΕΕΛ Χανίων. Η επιλογή της χρονικής διακύμανσης έγινε με γνώμονα τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των MPs την χειμερινή και εαρινή περίοδο για να διαπιστωθεί αν η υψηλή επισκεψιμότητα που δέχεται η πόλη τον Χανίων το καλοκαίρι, καθώς και η αλλαγή των καιρικών συνθηκών θα μπορούσαν να την επηρεάσει. Τα MPs κατηγοριοποιήθηκαν τέσσερις ομάδες ανάλογα με το μέγεθος με σκοπό να υπολογιστεί η συγκέντρωση τους και να εκτιμηθεί η ημερήσια παροχή τους, ώστε να κατανοήσουμε αρχικά το μέγεθος των MPs που δεν περισυλλέγετε από τα προηγούμενα στάδια επεξεργασίας και να κατανοήσουμε τις κύριες πηγές προέλευσης των μικροπλαστικών και των επιπτώσεων τους στο περιβάλλον.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων αποτελεί απαραίτητη μονάδα στην αντιμετώπιση των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, για την αποφυγή της ρύπανσης και της μόλυνσης του αποδέκτη. Τα κύρια συστατικά όπου εντοπίζονται και διαχωρίζονται είναι:

- η άμμος
- τα μικρού μεγέθους στερεά
- τα οργανικά συστατικά όπως οι υδατάνθρακες και οι πρωτεΐνες

Επιπλέον απομακρύνονται οι παθογόνοι μικροοργανισμοί, που αποτελούν απειλή για τη δημόσια υγεία καθώς και θρεπτικά στοιχεία, όπως ο φώσφορος και το άζωτο που τείνουν να επηρεάζουν τις ισορροπίες του φυσικού περιβάλλοντος.

Αξίζει ωστόσο να σημειωθεί ότι σύμφωνα με έρευνες τα πλαστικά προϊόντα αποτελούν αντιστοίχως τεράστια οικολογική απειλή καθώς βρίσκονται σε αφθονία στην καθημερινότητα των ανθρώπων και συνεπώς στα απόβλητα. Βασικό αποτέλεσμα είναι οι ΕΕΛ να λειτουργούν ως συλλέκτες μικροπλαστικών αλλά συνάμα και ως πηγές τους για το περιβάλλον. Σημαντική λοιπόν κρίνεται η ανίχνευση και η καταγραφή τους στις ΕΕΛ.

Για την επιτυχή διαδικασία απαιτούνται τρία στάδια :

- ✓ η συλλογή των δειγμάτων
- ✓ η προ επεξεργασία
- ✓ η οπτική ανάλυση – καταγραφή των μικροπλαστικών.

2.1.ΣΥΛΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Η ΕΕΛ Χανίων συνολικής δυναμικότητας εκατό εβδομήντα χιλιάδων (170,000) ισοδύναμων κατοίκων αποτέλεσε το σημείο μελέτης. Η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στη δεξαμενή χλωρίωσης της εγκατάστασης που αποτελεί την έξοδο του βιολογικού με φυσικό αποδέκτη την θαλάσσια περιοχή στον κόλπο Χανίων.

Οι δειγματοληψίες διενεργήθηκαν κατά την διάρκεια της χειμερινής και εαρινής περιόδου ενός χρονολογικά έτους (έτος:2020).Πιο συγκεκριμένα η χειμερινή περίοδος περιλάμβανε τους μήνες Ιανουάριο, Φεβρουάριο και Μάρτιο ενώ η εαρινή τον Ιούλιο, Αύγουστο και Σεπτέμβριο. Συνολικά για κάθε μήνα πραγματοποιήθηκαν τρεις δειγματοληψίες κυρίως τις πρώτες πρωινές ώρες. Εξαίρεση αποτέλεσε ο μήνας Φεβρουάριος για τον οποίο στην τρίτη κατά σειρά δειγματοληψία πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες τόσο τις πρωινές όσο και τις μεσημεριανές – απογευματινές ώρες για την καταγραφή της διακύμανσης καθόλου τη διάρκεια της ημέρας.

Για την συλλογή των δειγμάτων απαιτούνται δέκα (10) σιδερένια δοχεία χωρητικότητας πέντε λίτρων (5 L) έκαστο με απώτερο σκοπό την αποφυγή επιμόλυνσης του δείγματος από την χρήση αντίστοιχων πλαστικών δοχείων. Σημαντικό στάδιο είναι η απολύμανση τους πριν και μετά την χρήση τους με αποιονισμένο νερό, διότι ενδέχεται να προκληθούν επιμολύνσεις στα δείγματα από τον εξοπλισμό και τις συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και από τα ρούχα των εργαζομένων (Duis and Coors, 2016;

Mintenig et al., 2017; Talvitie et al., 2017). Η άντληση τους δείγματος από την δεξαμενή επιτεύχθηκε με την χρήση ενός αυτοσχέδιου κονταριού και ενός γυάλινου χωνιού όπως διακρίνεται στις παρακάτω εικόνες.



Εικόνα 3 : Διακρίνεται η δεξαμενή χλωρίωσης και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε

2.2.ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Η προ επεξεργασία διεξήχθη στον εργαστηριακό χώρο του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης.

Περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- ✓ Φιλτράρισμα απόβλητου σε κόσκινα
- ✓ Αποθήκευση δείγματος σε ογκομετρικές φιάλες
- ✓ Παρασκευή Fenton
- ✓ Χώνευση με προσθήκη H_2O_2 30% (w/v) και Fenton
- ✓ Διήθηση και εναπόθεση των φίλτρων σε τρυβλία
- ✓ Ξήρανση των φίλτρων
- ✓ Παρασκευή Nile Red
- ✓ Προσθήκη Nile Red στα φίλτρα
- ✓ Υπολογισμός COD και ολικού αζώτου TN

2.2.1. ΦΙΛΤΡΑΡΙΣΜΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΟΣΚΙΝΩΝ.

Το υγρό απόβλητο συνολικού όγκου πενήντα λίτρων (50 L) φιλτράρεται σε τέσσερα κόσκινα στον ειδικά διαμορφωμένο επαγωγό του εργαστηρίου για να ελαχιστοποιηθεί η επιμόλυνση του δείγματος από εξωτερικούς παράγοντες. Τα κόσκινα είναι τοποθετημένα παράλληλα με το πρώτο να έχει διάμετρο πόρων 1 mm , το δεύτερο 500 μm , το τρίτο 250 μm και το τέταρτο 53 μm εξασφαλίζοντας με την μέθοδο αυτή την συγκράτηση ενός μεγάλου εύρους μικροπλαστικών.

Μετά το πέρας της διαδικασίας από την επιφάνεια των κόσκινων το δείγμα που έχει συγκρατηθεί μεταφέρεται με μεγάλη προσοχή σε ογκομετρικές φιάλες με την χρήση υδροβολέα απιονισμένου νερού, λαβίδας και γυάλινου χωνιού. Τα τοιχώματα των κόσκινων και του γυάλινου χωνιού περιλούζονται με επιπλέον απιονισμένο νερό για την αποφυγή απώλειας δείγματος που έχει συγκρατηθεί κατά τη διαδικασία τις μεταγγισης.

2.2.2.ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ FENTON ΚΑΙ ΧΩΝΕΥΣΗ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ H_2O_2 30% ΚΑΙ FENTON.

Εν συνεχεία, απαραίτητη είναι η απομάκρυνση τις οργανικής ύλης που ενδέχεται να περιέχεται στα δείγματα για την χημική ταυτοποίηση των μικροπλαστικών. Μια μέθοδος που χρησιμοποιείται συνήθως για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης σε τέτοιου είδους δείγματα είναι η υγρή υπεροξείδωση. Οι χημικές ουσίες όπως είναι τα αντιδραστήρια H_2O_2 (30 %) και Fenton χρησιμοποιούνται συνήθως για την οξείδωση τις οργανικής ύλης (*Erni-Cassola et al., 2017; Karami et al., 2016; Masura et al., 2015*). Η πλειονότητα των μικροπλαστικών παραμένει αμετάβλητη κατά τη διάρκεια των διεργασιών υπεροξείδωσης εκτός από μία μικρή αλλαγή μεγέθους των σωματιδίων πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου. Τα φάσματα των μικροπλαστικών παραμένουν αμετάβλητα μετά την έκθεση των δειγμάτων σε H_2O_2 (30 %) για επτά ημέρες. Ωστόσο η μέθοδος αυτή ενδέχεται να μην είναι αποτελεσματική για δείγματα μεγάλου όγκου (< 1L) ή υψηλού οργανικού κλάσματος. Αντίθετα τα αντιδραστήρια με Fenton έχουν την δυνατότητα να διασπάσουν τις οργανικές ενώσεις σε σύντομο χρονικό διάστημα χωρίς να επηρεάσουν τα μικροπλαστικά (*Tagg et al., 2017*).

Μετά από εργαστηριακές δοκιμές η διαδικασία τις χώνευσης πραγματοποιείται με την προσθήκη υπεροξειδίου υδρογόνου H_2O_2 και Fenton σε αναλογία ένα προς ένα με τον συνολικό όγκο του δείγματος στην φιάλη για 24 ώρες.

Για την Παρασκευή μισού λίτρου Fenton απαιτούνταν 499 ml απιονισμένου νερού, 1 ml θειικού οξέος και 7 gr θειικού σιδήρου. Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για την παραπάνω διαδικασία είναι: α) ένας ογκομετρικός κύλινδρος, β) ένα αριθμημένο σιφώνιο με πουάρ καθώς και γ) ο αναλυτικός ζυγός KERN ABJ με ανάλυση τεσσάρων δεκαδικών.

Η προσθήκη του υπεροξειδίου υδρογόνου συγκέντρωσης 30% (H_2O_2) και του Fenton στις φιάλες πραγματοποιείται με τη χρήση ογκομετρικού κυλίνδρου και αριθμημένου σιφώνιου με πουάρ.

2.2.3.ΔΙΗΘΗΣΗ.

Ο διαχωρισμός της στερεής φάσης από την υγρή γίνεται με την χρήση συσκευής διήθησης υπό κενό. Η διαδικασία τις διήθησης εφαρμόζει ελαττωμένη πίεση με την χρήση αντλίας κενού και στο πείραμα χρησιμοποιούνται χωνιά Buchner σε συνδυασμό με φιάλη διήθησης και λαστιχένιους σωλήνες. Το μίγμα τοποθετείται σταδιακά στον ηθμό, ο οποίος συγκρατεί το ίζημα, ενώ το διήθημα που τον διαπερνά οδηγείται σε ειδικά δοχεία περισυλλογής. Ο ηθμός και οι ογκομετρικές φιάλες ξεπλένονται με απιονισμένο νερό για την περισυλλογή του δείγματος που προσκολλά στα τοιχώματα. Τα φίλτρα τοποθετούνται με προσοχή σε πλαστικά τρυβλία με την χρήση λαβίδας στα οποία αναγράφονται ο αριθμός του κόσκινου και η ημερομηνία περισυλλογής. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με την ξήρανση, δηλαδή την απομάκρυνση τις υγρασίας από τα φίλτρα. Η ξήρανση πραγματοποιείται σε ειδικά διαμορφωμένο φούρνο με ρυθμιζόμενη θερμοκρασία ($29^{\circ}C$) για 24 ώρες.

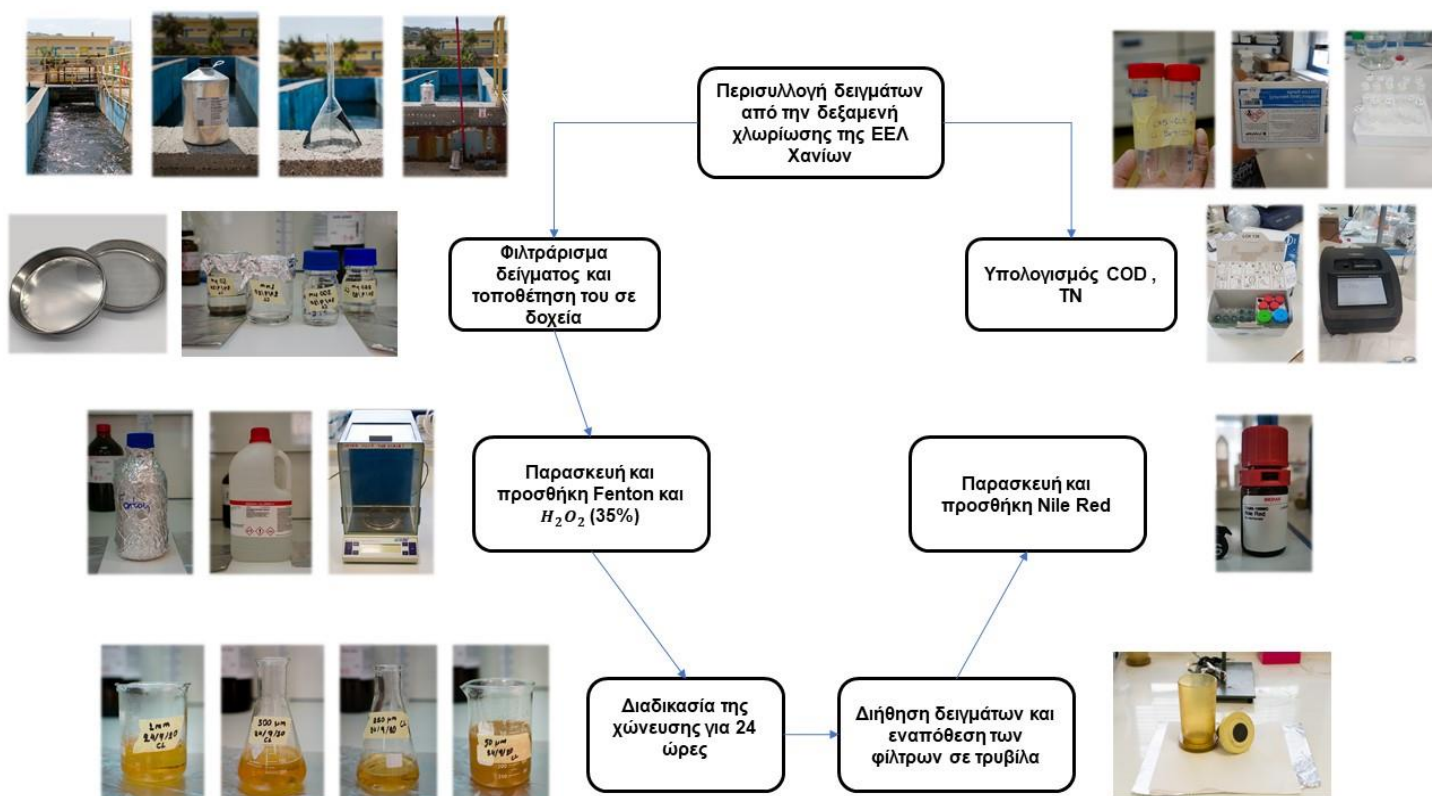
2.2.4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΗΚΗ NILE RED ΣΤΑ ΦΙΛΤΡΑ.

Η προ επεξεργασία επιπλέον περιλάμβανε την παρασκευή και την συμπλήρωση 1 ml Nile red σε κάθε φίλτρο. Η χρωστική «κόκκινο του Νείλου» προσκολλάται σε υδρόφοβες ενώσεις και χρησιμοποιείται για την ανίχνευση των μικροπλαστικών σε μικροσκόπια φθορισμού.

Για την παρασκευή 200 ml Nile red τελικής συγκέντρωσης 5 mg/ml χρειάζονται 198 ml acetone και 2 ml Nile red αρχικής συγκέντρωσης 500 mg/ml. Τα δείγματα τοποθετούνται ξανά στον φούρνο για 24 ώρες και κατά την διάρκεια της διαδικασίας σημαντική κρίνεται η απουσία φωτός για την καλύτερη διατήρηση των ιδιοτήτων φθορισμού. Απαραίτητη είναι και η χρήση αλουμινόχαρτου, το οποίο λειτουργεί ως βάση κάτω από τα φίλτρα για να μην έρχονται σε επαφή με την πλαστική επιφάνεια των τρυβλίων. Η υψηλή συγκέντρωση acetone στην βαφή αλλοιώνει την πλαστική επιφάνεια με συνέπεια την καταστροφή των φίλτρων και την επιμόλυνση τις με μικροπλαστικά.

2.2.5. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ COD ΚΑΙ TN.

Τέλος, για κάθε δείγμα η προ επεξεργασία περιελάμβανε τον υπολογισμό του απαιτούμενου οξυγόνου για την χημική οξείδωση τις οργανικής ύλης σε CO_2 και H_2O . Η οξείδωση αφορά το σύνολο των οργανικών ενώσεων που μπορούν να οξειδωθούν με ισχυρό οξειδωτικό μέσο και μετριέται η βιοδιασπάσιμη και η μη-βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη. Χρησιμοποιείται το κιτ δοκιμής COD τις εταιρίας LaMotte που περιέχει εικοσιπέντε (25) προ μετρημένα αντιδραστήρια σε σωλήνες δεκαέξι χιλιοστών (16 mm). Αντίστοιχα για τον υπολογισμό του ολικού αζώτου (TN) χρησιμοποιείται το κιτ LATON-Total



Εικόνα 4 : Σχηματική απεικόνιση των διαδικασιών που έλαβαν χώρα κατά την διαδικασία τις προ επεξεργασίας.

2.3.ΟΠΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

Η ανάλυση των μικροπλαστικών κατηγοριοποιείται ανάλογα με τα φυσικά και τα χημικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν.

Με τον όρο φυσικά χαρακτηριστικά αναφερόμαστε κυρίως στον προσδιορισμό του μεγέθους των μικροπλαστικών καθώς και στην αξιολόγηση άλλων φυσικών παραμέτρων όπως το σχήμα και το χρώμα. Αντίθετα, ο χημικός χαρακτηρισμός εφαρμόζεται για την διερεύνηση της σύνθεσης των μικροπλαστικών. Το στερεομικροσκόπιο αποτελεί το βασικό εργαλείο για την καταγραφή των φυσικών χαρακτηριστικών, διότι έχει την δυνατότητα να παρέχει άμεσα πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος, την μορφολογία και τον αριθμό των μικροπλαστικών που περιέχονται στο φίλτρο που εξετάζεται. Ωστόσο, η οπτική αναγνώριση ελλοχεύει κινδύνους σε λάθη καθώς το στερεομικροσκόπιο διαθέτει χαμηλό συντελεστή μεγέθυνσης και τα αποτελέσματα εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον χειριστή. Αξίζει να σημειωθεί ότι έχει παρατηρηθεί ο λόγος σφάλματος έως και 70% (*Hidalgoruz et al., 2012*).

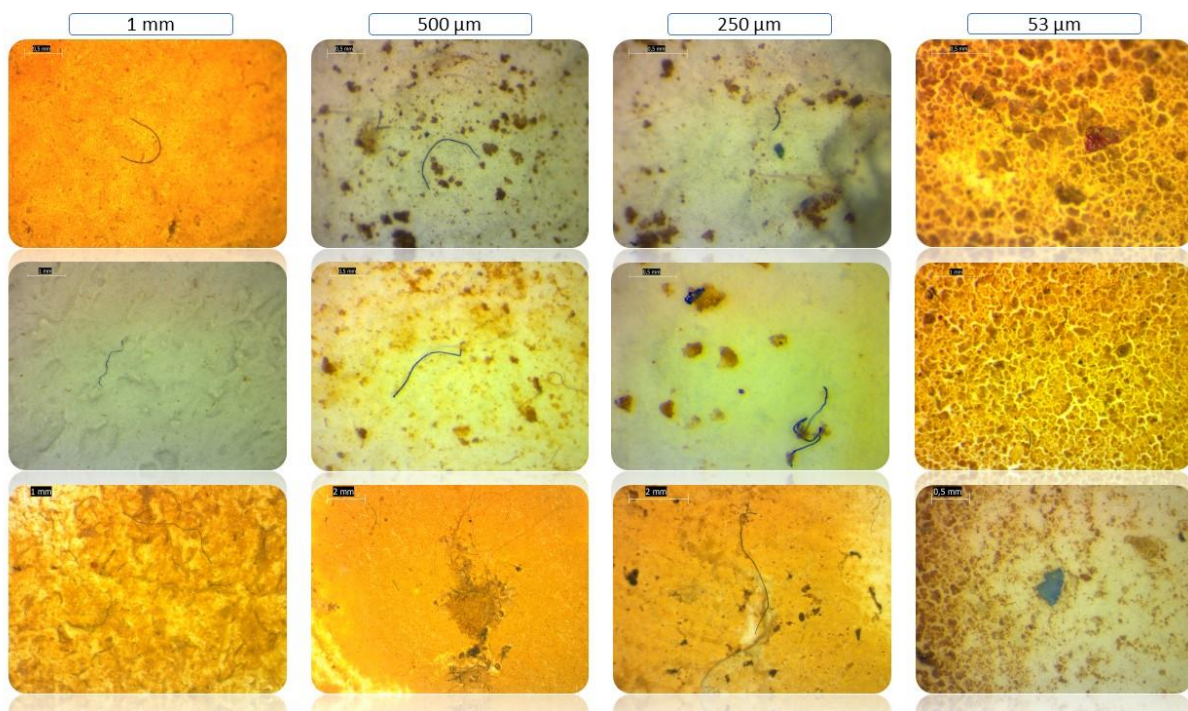
2.3.1.ΟΠΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ ΜΕ ΣΤΕΡΕΟΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ.

Στην πρώτη φάση τα φίλτρα τοποθετούνται σε μικροσκόπιο που διαθέτει λάμπες φθορισμού στον εργαστηριακό χώρο του πολυτεχνείου Κρήτης. Οι λάμπες φθορισμού σε συνδυασμό με το Nile red που περιέχουν τα φίλτρα διευκολύνουν την αναγνώριση των μικροπλαστικών καθώς φωσφορίζουν και ξεχωρίζουν από τα πέτρινα θραύσματα στο ίζημα που καθιζάνει από την διαδικασία τις χώνευσης.

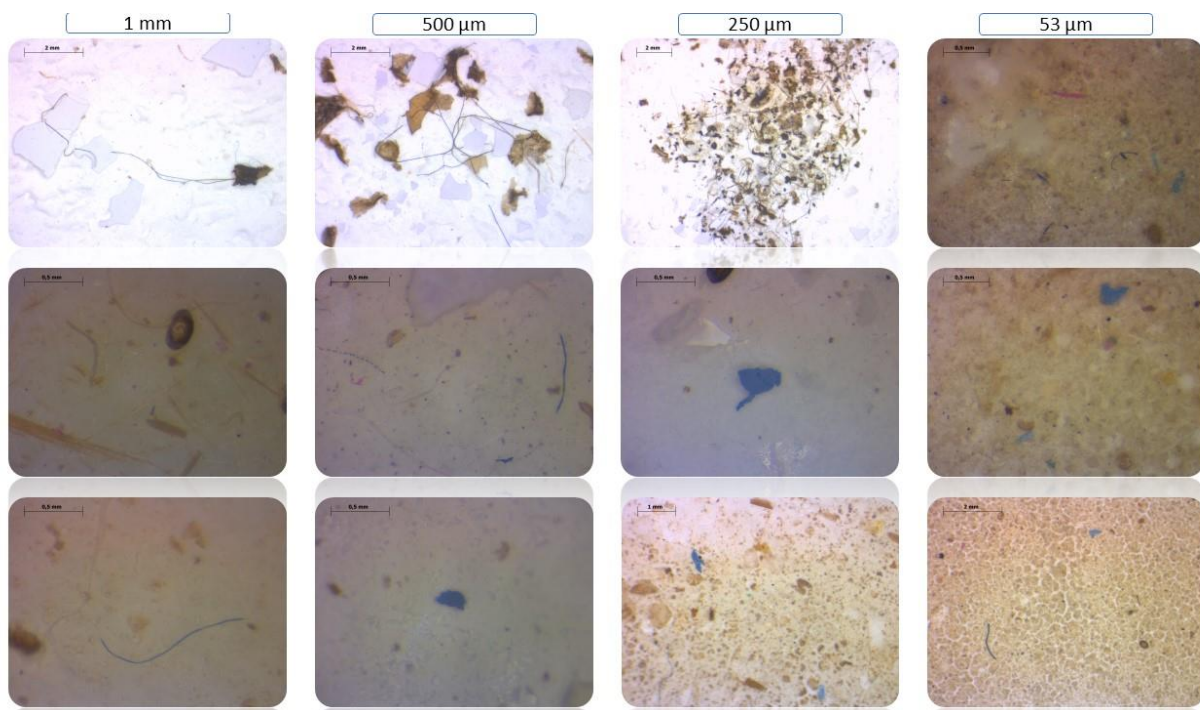
Η δεύτερη φάση ολοκληρώθηκε στον χώρο του Μεσογειακού Αγρονομικού Ινστιτούτου Χανίων σε στερεοσκόπιο LEICA MZ7.5 με κάμερα LEICA MC 190 HD. Οι φωτογραφίες αποθηκεύονται σε αρχείο TIF για να διαθέτουν τη μεγαλύτερη δυνατή πληροφορία και η κλίμακα προστίθεται απευθείας με το λογισμικό LAS EZ.



Εικόνα 5: Διακρίνονται το μικροσκόπιο και το στερεοσκόπιο LEICA που χρησιμοποιήθηκαν.



Εικόνα 7 : Ίνες και θραύσματα που καταγράφηκαν σε στερεομικροσκόπιο από τα δείγματα του χειμώνα. Ο αριθμός που αναγράφεται αντιστοιχεί στο κόσκινο που συγκρατήθηκε το δείγμα.

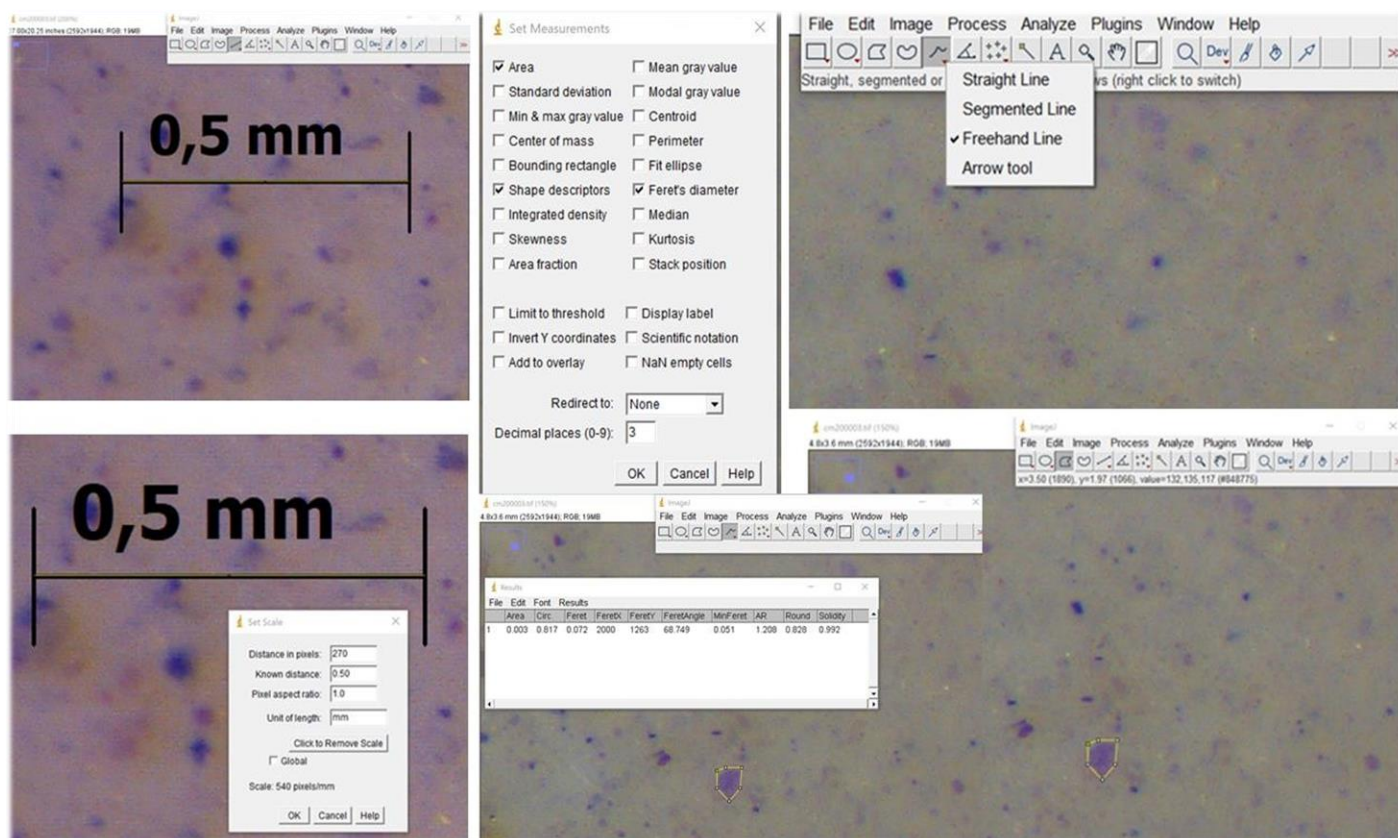


Εικόνα 6: Ίνες και θραύσματα που καταγράφηκαν σε στερεομικροσκόπιο από τα δείγματα του καλοκαιριού. Ο αριθμός που αναγράφεται αντιστοιχεί στο κόσκινο που συγκρατήθηκε το δείγμα.

2.3.2.ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ IMAGEJ.

Η ποσοτικοποίηση και η καταγραφή των χαρακτηριστικών των μικροπλαστικών υλοποιείται με το πρόγραμμα επεξεργασίας εικόνων Imagej.

Το συγκεκριμένο λογισμικό παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού του μεγέθους των μικροπλαστικών. Αρχικά, εισάγεται η κλίμακα που διαθέτουν οι εικόνες από το λογισμικό LAS EZ στο πρόγραμμα imagej. Έπειτα, επιλέγεται η εντολή "Straight" και σχεδιάζεται μια ευθεία γραμμή πάνω στην γραμμή με την κλίμακα που διαθέτουν οι φωτογραφίες. Εν συνεχεία στην καρτέλα "Analyze" με την εντολή "Set Scale" στα κελιά "Known distance" και "Unit of length" συμπληρώνεται ο αριθμός και οι μονάδες μέτρησης μήκους που διαθέτει η κλίμακα κάθε φωτογραφίας. Επιπλέον από την ίδια καρτέλα με την εντολή "Set Measurements" επιλέγονται τα αποτελέσματα που θα εμφανίζονται, "Feret's diameter". Η διάμετρος Feret ορίζει την μέγιστη απόσταση μεταξύ δύο σημείων κατά μήκος του ορίου επιλογής. Έχοντας εκπληρώσει όλα τα παραπάνω βήματα το επόμενο στάδιο είναι ο υπολογισμός των διαστάσεων για τις ίνες και τα θραύσματα που διακρίνονται στις εικόνες. Ο υπολογισμός των διαστάσεων στις ίνες υλοποιείτε με την εντολή "Freehand" με τον κέρσορα να ακολουθεί προσεκτικά το μήκος τους. Αντίστοιχα για τα θραύσματα επιλέγεται η εντολή "Polygon" και ακολουθεί περιμετρικά το σχήμα τους. Η εικόνα που ακολουθεί απεικονίζει τα παραπάνω βήματα.



Εικόνα 8: Το λογισμικό Imagej με τις εντολές που εκτελέστηκαν

2.4.ΔΕΔΟΜΕΝΑ.

Τα δεδομένα που συλλέχθηκαν κατά την διαδικασία της καταγραφής των μικροπλαστικών από το λογισμικό ImageJ καταχωρήθηκαν σε προγραμματιστικό περιβάλλον Excel. Συνολικά, συμπληρώθηκαν δεκαοχτώ αρχεία όσες και οι μέρες που πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες. Κάθε αρχείο αποτελούνταν από πέντε προγραμματιστικά φύλλα στα οποία αναγράφονταν η διάμετρος των πόρων στα κόσκινα όπου προέρχονταν τα δείγματα. Οι στήλες, περιείχαν πληροφορίες σχετικά με το είδος του μικροπλαστικού (ίνα ή θραύσμα) και του μεγέθους του, το οποίο αναφέρονταν στην τιμή “ Feret’s diameter ” την οποία προαναφέραμε παραπάνω, καθώς επίσης και τα συνολικά αθροίσματα των επιμέρους αυτών εγγραφών σε ξεχωριστό φύλλο. Απαραίτητο βήμα ήταν και ο διαχωρισμός των μικροπλαστικών σε τάξεις μεγέθους όπως διακρίνεται στην εικόνα 9.

Εικόνα 9: Παρουσίαση της διαδικασίας με την οποία καταγράφηκαν και διαχωρίστηκαν τα δεδομένα που συλλέχθηκαν από το πρόγραμμα επεξεργασίας ImageJ.

Ως ελάχιστη τιμή επιλέχθηκαν τα 20μm, διότι παρά την υψηλή ανάλυση των εικόνων που μας παρείχε το λογισμικό ImageJ δεν ήταν πάντα δυνατό να αναγνωρίσουμε και να μετρήσουμε τα μικρότερα μικροπλαστικά. Η περεταίρω μεγέθυνση των εικόνων θα έθετε σε κίνδυνο τον ορισμό των σχημάτων στα μικροπλαστικά και κατά συνέπεια τα αποτελέσματα. Επιπλέον, τα σωματίδια που είναι μικρότερα από 30μm δεν δύναται να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την πολυμερική τους ιδιότητα στην αναγνώριση τους με την χρήση του μFTIR. Τέλος, υπολογίστηκε η μέση τιμή συγκέντρωσης μικροπλαστικών ανά λίτρο και η διακύμανση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΕΕΛ ΧΑΝΙΩΝ

Τα στατιστικά δεδομένα που παρουσιάζονται στοχεύουν στη μελέτη της χρονικής διακύμανσης των μικροπλαστικών στην έξοδο τις ΕΕΛ Χανίων.

Συνολικά ελέγχθηκαν οχτακόσια τριάντα λίτρα (830 L) δείγματος σε χρονική διάρκεια έξι μηνών με σκοπό την εύρεση σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο των πέντε χιλιοστών. Οι δύο βασικές κατηγορίες σωματιδίων που ανιχνεύθηκαν ήταν πλαστικά θραύσματα και συνθετικές ίνες. Η επιλογή της χρονικής διάρκειας έγινε με γνώμονα τον έλεγχο των σωματιδίων στις δύο βασικές περιόδους (χειμώνα-καλοκαίρι). Η χειμερινή περίοδος αναφέρατε στο διάστημα από Ιανουάριο έως Μάρτιο, ενώ η εαρινή από Ιούλιο έως Σεπτέμβριο. Βασική προϋπόθεση για την επιλογή των μηνών αποτέλεσε η πολύ μεγάλη αύξηση στον αριθμό των επισκεπτών στην πόλη των Χανίων κατά την διάρκεια της τουριστικής σεζόν. Ενδεικτικό είναι το γεγονός ότι το 2016 αποτέλεσε χρονιά ρεκόρ για τα τουριστικά δεδομένα της πόλης καθώς οι αφίξεις των επισκεπτών ξεπέρασαν το ένα εκατομμύριο σε μία πόλη εκατό σαράντα χιλιάδων (140,000) μόνιμων κατοίκων. Η πολύ μεγάλη διακύμανση ανάμεσα στις πιέσεις που δέχεται η ΕΕΛ Χανίων αποτυπώνεται στον πίνακα 1.

Πίνακας 3: Μέση ημερήσια παροχή λυμάτων στην ΕΕΛ Χανίων

ΕΕΛ ΧΑΝΙΩΝ	Κάτοικοι	Παροχή (m3/day)
Χειμώνας	140000	21700
Καλοκαίρι	168000	26040

Έχοντας, διαπιστώσει την ύπαρξη MPs στα λύματα η μελέτη επικεντρώθηκε σε τι βαθμό θα μπορούσε να επηρεάσει η αύξηση των λυμάτων τα αποτελέσματα. Σύμφωνα με τον πίνακα 2 διαπιστώνεται ότι η αύξηση των λυμάτων επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό τον συνολικό αριθμό MPs που ανιχνεύθηκε κατά την εαρινή περίοδο.

Πίνακας 4: Πίνακας αποτελεσμάτων

Total	Χειμώνας		Καλοκαίρι		Σύνολο	
	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER
Σύνολο μικροπλαστικών που ανιχνεύθηκαν για κάθε κατηγορία	1797	665	6879	873	8676	1538
Συνολικό άθροισμα μικροπλαστικών	2462		7752		10214	

Είναι φανερό ότι το συνολικό άθροισμα των MPs που ανιχνεύθηκαν την εαρινή περίοδο είναι τρεις φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο τις χειμερινής. Πολύ μεγάλη αύξηση κυρίως παρατηρείται στα θραύσματα, καθώς το 79% του συνολικού δείγματος προέρχεται από το καλοκαίρι. Για την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων η ανάλυση θα επικεντρωθεί στην σύγκριση των δύο χρονικά περιόδων. Για κάθε περίοδο η βασική παράμετρος σύγκρισης είναι το είδος των MPs, η συγκέντρωση τους ανά ένα λίτρο δείγματος και οι διαστάσεις τους.

3.1.1.ΘΡΑΥΣΜΑΤΑ.

Κατά την διαδικασία της οπτικής ανάλυσης των φίλτρων με το πρόγραμμα επεξεργασίας ImageJ ως θραύσματα θεωρήθηκαν τα σωματίδια με ακανόνιστο γεωμετρικό σχήμα και διαστάσεις μικρότερες των 5 mm.

Θεωρώντας ως μέγιστη τιμή τα 5 mm και ως ελάχιστη τα 20 μm διαχωρίσαμε τα θραύσματα σε τέσσερις ομάδες ανάλογα το εύρος του μεγέθους τους:

- ✓ 20 – 80 μm
- ✓ 80 – 200 μm
- ✓ 200 – 500 μm
- ✓ > 500 μm

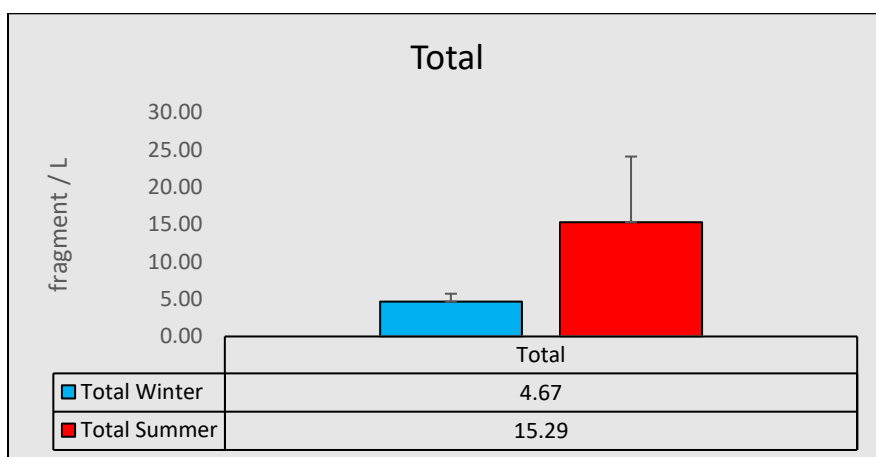
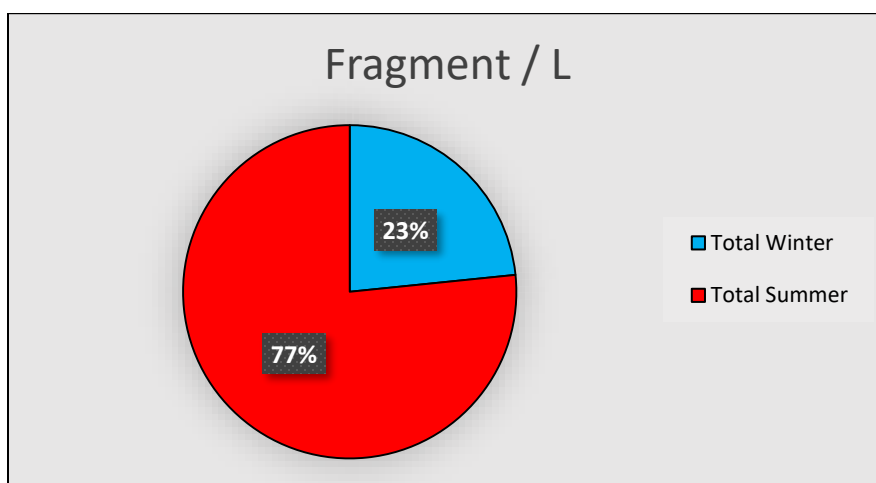
Ο διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε για να μελετήσουμε την συγκέντρωση των θραυσμάτων στα λύματα ανάλογα με το μέγεθος τους σε κάθε χρονική στιγμή και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3. Με βάση τα αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό θραυσμάτων και για τις δύο περιόδους κυμαίνεται ανάμεσα από 20 έως 80 μm, με το συνολικό ποσοστό της συγκέντρωσης σε αυτό το διάστημα να είναι έως και 800% υψηλότερο από το αμέσως επόμενο που είναι από 80 έως 200 μm. Επιπλέον, στο ίδιο διάστημα παρατηρείται και η υψηλότερη διαφορά στην τιμή της συγκέντρωσης ανάμεσα στις δύο περιόδους, αξίζοντας τις δέκα μονάδες. Στα διαστήματα από 80 έως και 500 μm παρατηρείται μια πολύ μικρή αύξηση στην τιμή της συγκέντρωσης. Η πολύ μεγάλη διαφορά στην τιμή της συγκέντρωσης στο διάστημα από 20 έως 80 μm διαμορφώνει και την τελική διαφορά ανάμεσα στις δύο περιόδους τριπλασιάζοντας την συνολική συγκέντρωση των θραυσμάτων στα δεκαπέντε θραύσματα ανά ένα λίτρο δείγματος.

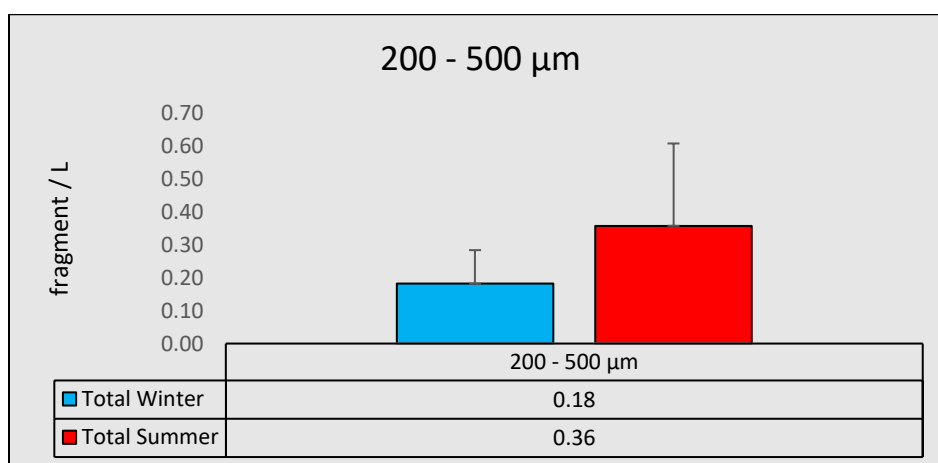
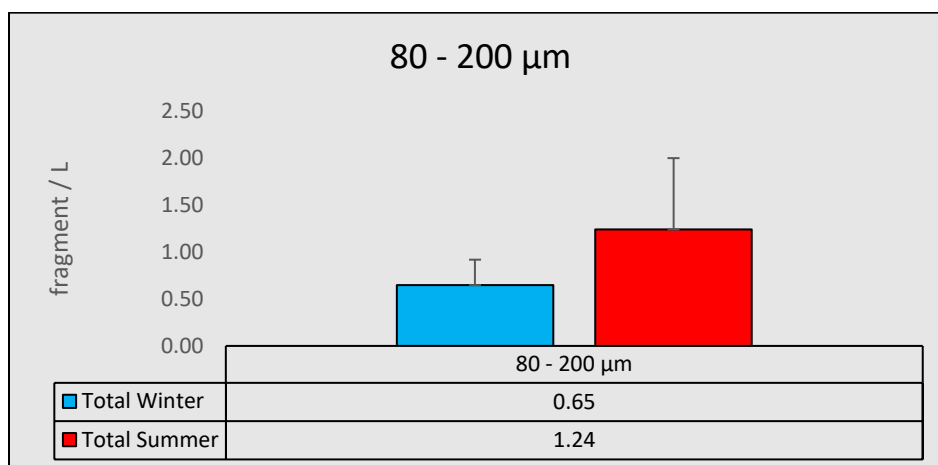
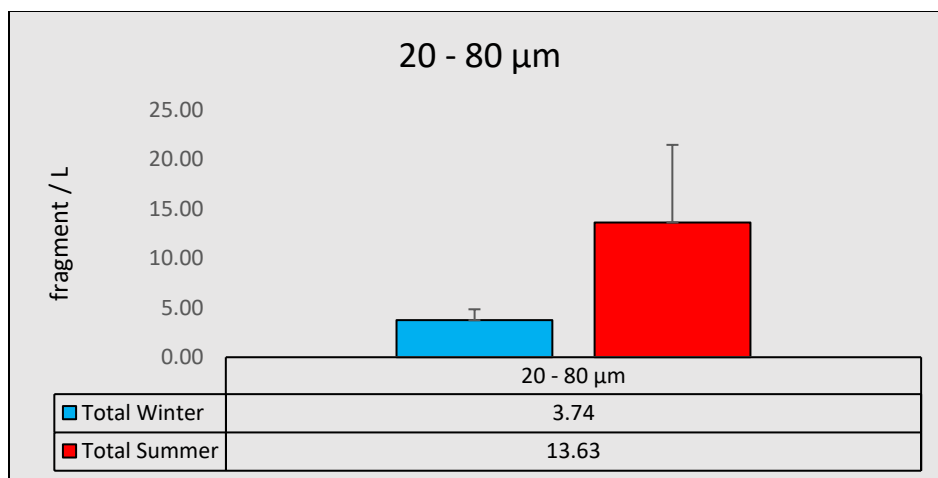
Πίνακας 5: Πίνακας αποτελεσμάτων συγκέντρωσης για τα θραύσματα

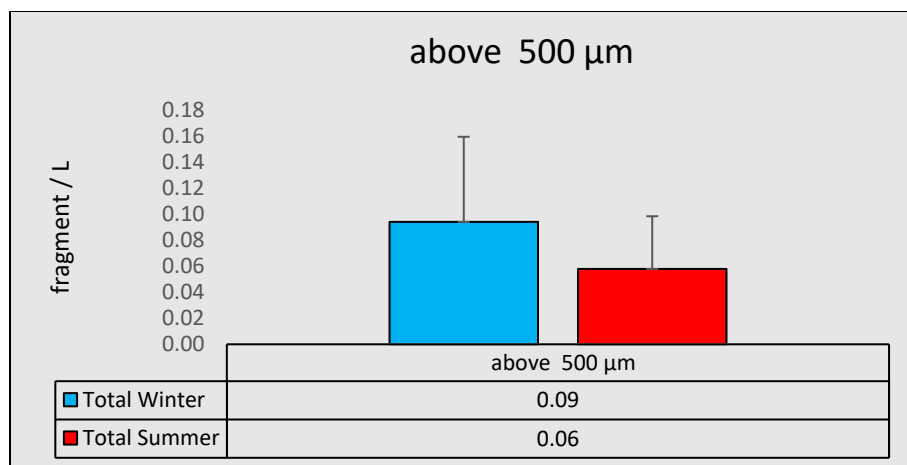
Χειμώνας					
FRAGMENT	Total	20 – 80 μm	80 – 200 μm	200 – 500 μm	above 500 μm
Συγκέντρωση θραυσμάτων ανά λίτρο	4.665	3.741	0.648	0.182	0.094
Καλοκαίρι					
FRAGMENT	Total	20 – 80 μm	80 – 200 μm	200 – 500 μm	above 500 μm
Συγκέντρωση θραυσμάτων ανά λίτρο	15.287	13.629	1.242	0.358	0.058
Σύνολο					
FRAGMENT	Total	20 – 80 μm	80 – 200 μm	200 – 500 μm	above 500 μm
Συγκέντρωση θραυσμάτων ανά λίτρο	9.696	8.425	0.929	0.265	0.077

Παρουσίαση διαγραμμάτων συγκέντρωσης θραυσμάτων ανά λίτρο.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η συγκέντρωση των θραυσμάτων ανά λίτρο για την χειμερινή και εαρινή περίοδο. Τα δύο πρώτα διαγράμματα αναφέρονται στην συνολική συγκέντρωση θραυσμάτων αρχικά σε ποσοστιαία μορφή και τελικά σε μορφή ιστογράμματος έχοντας υπολογίσει και προσθέσει την μπάρα σφάλματος. Εν συνεχεία ακολουθούν τα διαγράμματα συγκέντρωσης για κάθε ομάδα ξεχωριστά σε μορφή ιστογράμματος έχοντας συμπεριληφθεί σε όλα η μπάρα σφάλματος. Η διαφορά ανάμεσα στις συγκεντρώσεις για τις δύο περιόδους είναι καλύτερα κατανοητή στο διάγραμμα 1, όπου καταγράφηκε ότι το 23% του δείγματος προέχεται από την χειμερινή περίοδο και το 77% από την εαρινή. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι στα θραύσματα με μέγεθος από 20 έως και 500 μm η τιμή της συγκέντρωσης παρουσίασε αύξηση την εαρινή περίοδο, ενώ αντίθετα για τα θραύσματα με μέγεθος μεγαλύτερο των 500 μm , ήταν υψηλότερη κατά την διάρκεια του χειμώνα.







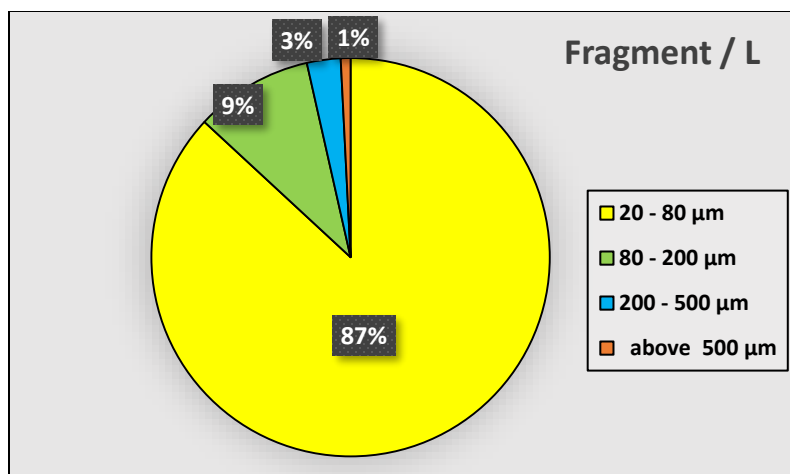
Διάγραμμα 1: Διαγράμματα συγκέντρωσης θραυσμάτων ανά λίτρο τις δύο περιόδους.

Ημερήσια παροχή θραυσμάτων στον κόλπο των Χανίων.

Σύμφωνα με τα επίσημα στοιχεία της Δ.Ε.Υ.Α. Χανίων, η μέση παροχή επεξεργασμένων λυμάτων που διοχετεύονται στην θάλασσα ανέρχεται στις δεκαεννιά χιλιάδες εκατόν εβδομήντα οκτώ κυβικά ανά ημέρα ($19178 \text{ m}^3/\text{day}$). Γνωρίζοντας την συγκέντρωση των θραυσμάτων ανά ένα λίτρο δείγματος είμαστε σε θέση να εκτιμήσουμε την μέση ημερήσια παροχή θραυσμάτων που καταλήγουν στην θάλασσα. Σύμφωνα με τον πίνακα 6, ο συνολικός αριθμός θραυσμάτων που εντοπίζεται την εαρινή περίοδο είναι κατά τρεις φορές υψηλότερος σε σχέση με τον αντίστοιχο αριθμό της χειμερινής περιόδου. Συνολικά, εκτιμάται ότι η μέση τιμή θραυσμάτων που απελευθερώνεται ημερησίως από την εγκατάσταση, πλησιάζει τα 186×10^6 θραύσματα/ημέρα εκ των οποίων το μέγεθος των 161×10^6 θραύσματα/ημέρα κυμαίνεται μεταξύ 20 έως 80 μm . Στο διάγραμμα 1 παρουσιάζονται τα ποσοστά μέσης ημερήσιας παροχής θραυσμάτων ανάλογα το μέγεθος τους.

Πίνακας 6: Εκτίμηση ημερήσιας παροχής θραυσμάτων στον κόλπο των Χανίων.

Χειμώνας					
FRAGMENT / DAY	Total	20 - 80 μm	80 - 200 μm	200 - 500 μm	above 500 μm
Ημερήσια παροχή θραυσμάτων	89×10^6	72×10^6	12×10^6	3×10^6	2×10^6
Καλοκαίρι					
FRAGMENT / DAY	Total	20 - 80 μm	80 - 200 μm	200 - 500 μm	above 500 μm
Ημερήσια παροχή θραυσμάτων	293×10^6	261×10^6	24×10^6	7×10^6	16×10^6
Σύνολο					
FRAGMENT / DAY	Total	20 - 80 μm	80 - 200 μm	200 - 500 μm	above 500 μm
Ημερήσια παροχή θραυσμάτων	186×10^6	162×10^6	18×10^6	5×10^6	1×10^6



Διάγραμμα 2: Ημερήσια μέση παροχή θραυσμάτων

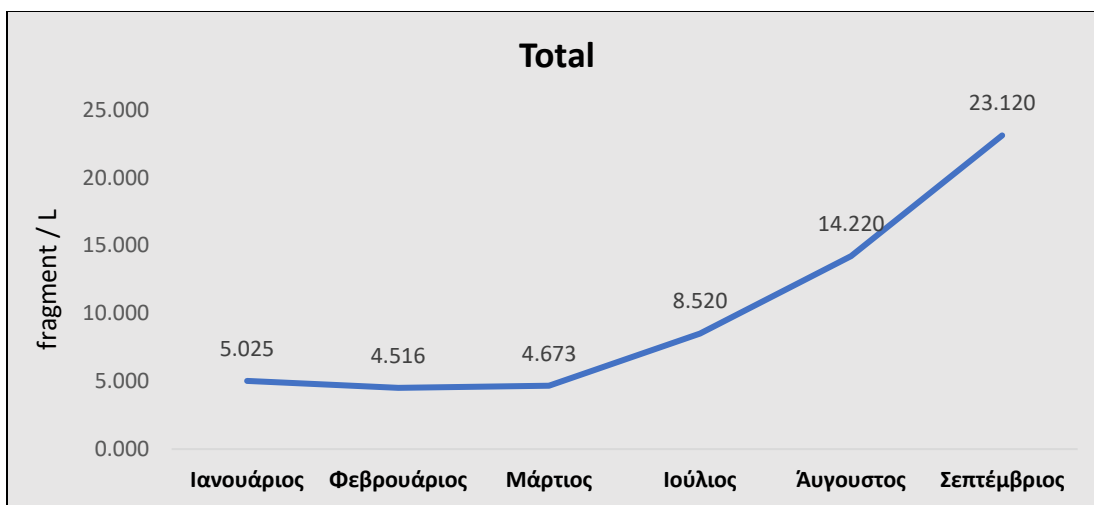
Μηνιαία συγκέντρωση θραυσμάτων.

Στην προηγούμενη ενότητα εξετάστηκαν οι συνολικές συγκεντρώσεις θραυσμάτων για την χειμερινή και εαρινή περίοδο. Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των μηνιαίων συγκεντρώσεων σε θραύσματα στην δεξαμενή χλωρίωσης.

Σύμφωνα με την πίνακα 7 για την χειμερινή περίοδο που αποτελείται από τους μήνες Ιανουάριο, Φεβρουάριο και Μάρτιο παρατηρείται μια σταθερή τιμή συγκέντρωσης θραυσμάτων με πολύ οριακές διαφορές. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση θραυσμάτων και για τους τρεις μήνες παρουσιάζεται στα μεγέθη από 20 έως 80 μm. Αντίθετα τους μήνες Ιούλιο, Αύγουστο και Σεπτέμβριο η τιμή της συγκέντρωσης αυξάνεται συνεχώς φτάνοντας στην μέγιστη τιμή της, τον μήνα Σεπτέμβριο με κατά μέσο όρο 23 θραύσματα / L. Η καμπύλη της συγκέντρωσης που περιγράφει την οριακή μείωση από τον μήνα Ιανουάριο μέχρι τον μήνα Μάρτιο, καθώς και την απότομη αύξηση από Ιούλιο έως Σεπτέμβριο παρουσιάζεται στο διάγραμμα 2.

Πίνακας 7: Αναλυτική παρουσίαση συγκέντρωσης θραυσμάτων κάθε μήνα.

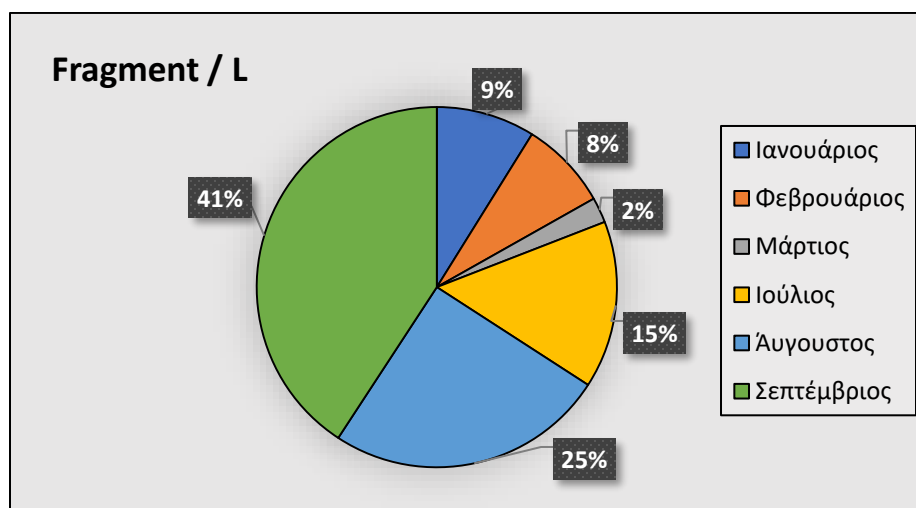
FRAGMENT	Συγκέντρωση θραυσμάτων ανά λίτρο				
	Total	20 – 80 μm	80 – 200 μm	200 – 500 μm	above 500 μm
Ιανουάριος	5.025	4.400	0.450	0.125	0.050
Φεβρουάριος	4.516	3.362	0.840	0.194	0.120
Μάρτιος	4.673	3.933	0.460	0.200	0.080
Ιούλιος	8.520	7.667	0.693	0.120	0.040
Αύγουστος	14.220	12.667	1.040	0.453	0.060
Σεπτέμβριος	23.120	20.553	1.993	0.500	0.073



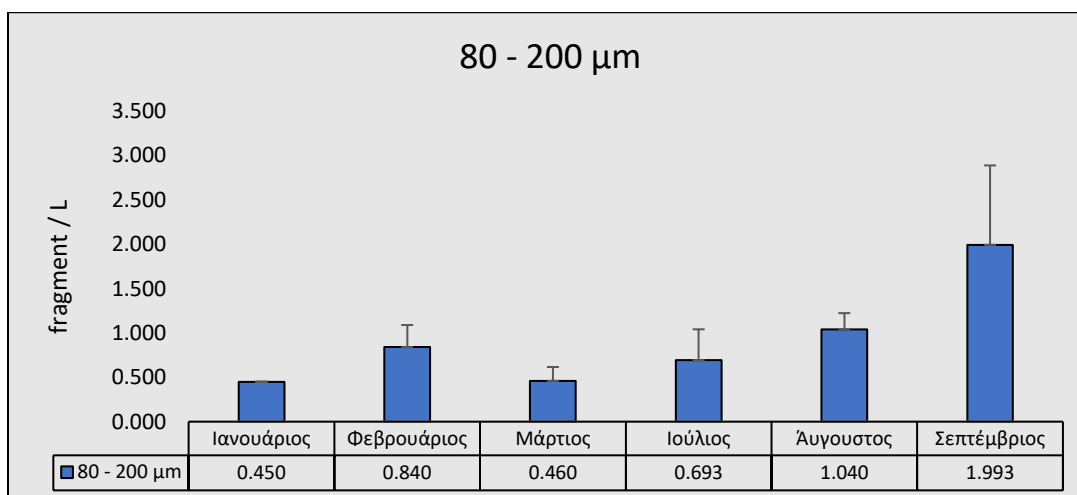
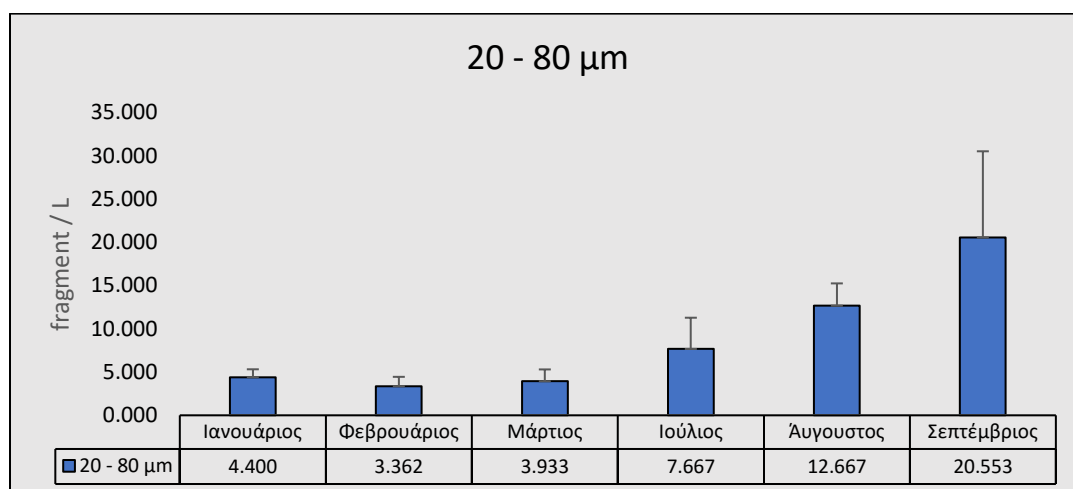
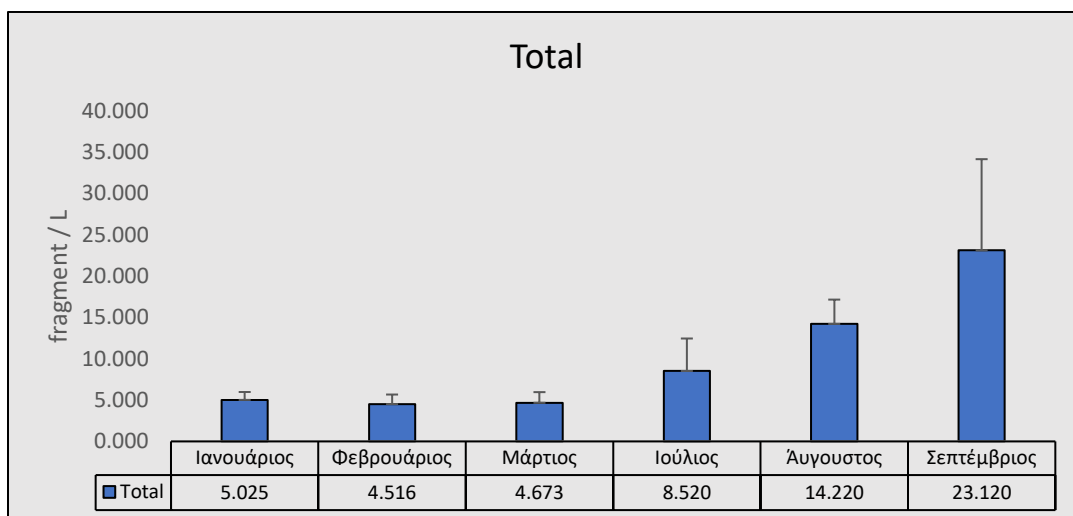
Διάγραμμα 3: Καμπύλη συγκέντρωσης θραυσμάτων

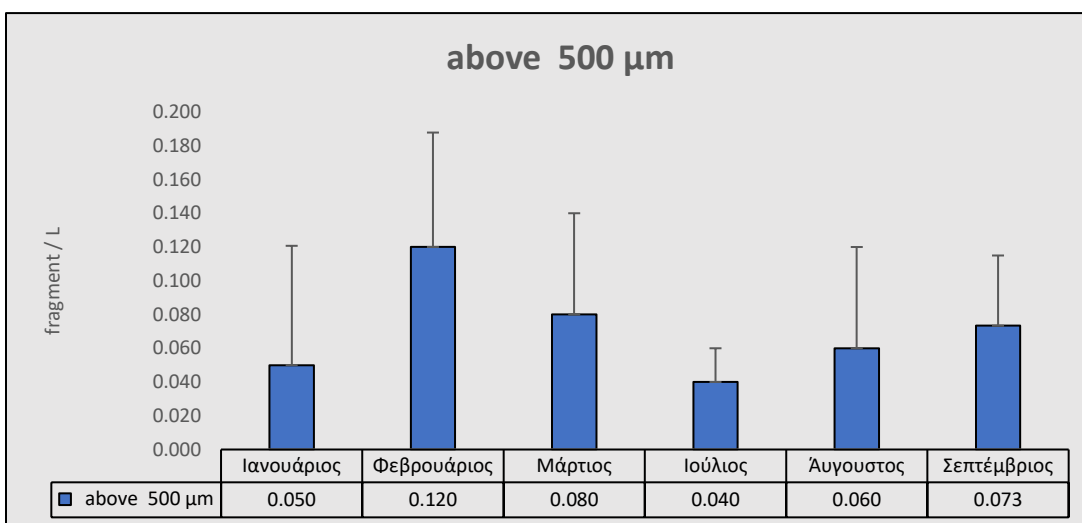
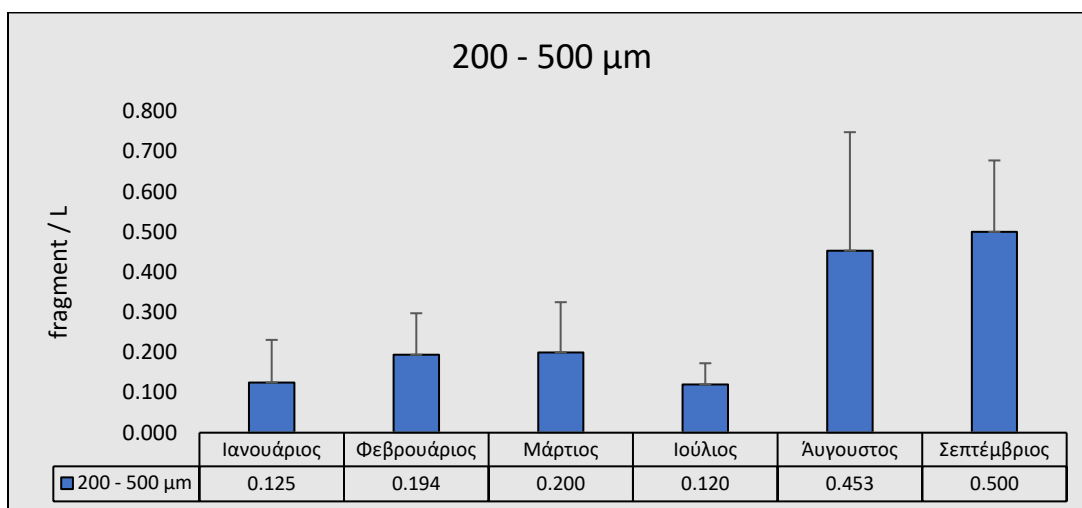
Παρουσίαση διαγραμμάτων μηνιαίας συγκέντρωσης θραυσμάτων ανά λίτρο.

Έχοντας πληροφορίες και για το μέγεθος των θραυσμάτων ανά μήνα παρατηρούμε ότι το σύνολο των θραυσμάτων εντοπίστηκε στο διάστημα από 20 έως 80 μm . Επιπλέον, το διάγραμμα των 20-80 μm ακολουθεί την ίδια καμπύλη με την συνολική συγκέντρωση. Ο μήνας με την χαμηλότερη τιμή συγκέντρωσης σε αυτό το διάστημα είναι ο Φεβρουάριος και με την μέγιστη ο Σεπτέμβριος. Στα διαστήματα 80-200 μm και 200-500 μm οι υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης παραμένουν τους θερινούς μήνες Αύγουστο και Σεπτέμβριο, ωστόσο παρουσιάζονται σημαντικές αυξομειώσεις τους υπόλοιπους μήνες. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι στο διάστημα που τα θραύσματα ξεπερνάνε τα 500 μm , οι μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης δεν παρουσιάζονται τους μήνες από Ιούλιο έως Σεπτέμβριο όπως συνέβαινε προηγουμένως, αλλά στο διάστημα από Ιανουάριο έως Μάρτιο.



Διάγραμμα 4: Μηνιαία συγκέντρωση θραυσμάτων εκφρασμένη σε ποσοστά





Διάγραμμα 5: Διαγράμματα μηνιαίας συγκέντρωσης θραυσμάτων ανά λίτρο.

3.1.2. ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΙΝΕΣ.

Κατά την διαδικασία της οπτικής ανάλυσης των φίλτρων με το πρόγραμμα επεξεργασίας ImageJ οι συνθετικές ίνες επιλέχθηκαν με τα εξής κριτήρια (*Dris et al., 2015; Hidalgo et al., 2012*):

- ✓ Ομοιόμορφο πάχος σε όλο το μήκος τους.
- ✓ Ακανόνιστη διάταξη στο χώρο.
- ✓ Μη ορατή κάποια κυτταρική ή οργανική δομή.

Ο διαχωρισμός των ινών σε ομάδες πραγματοποιήθηκε με τον ίδιο τρόπο, θεωρώντας ως μέγιστη τιμή τα 5 mm και ως ελάχιστη τα 20 μm :

1. 20 – 80 μm
2. 80 – 200 μm
3. 200 – 500 μm
4. > 500 μm

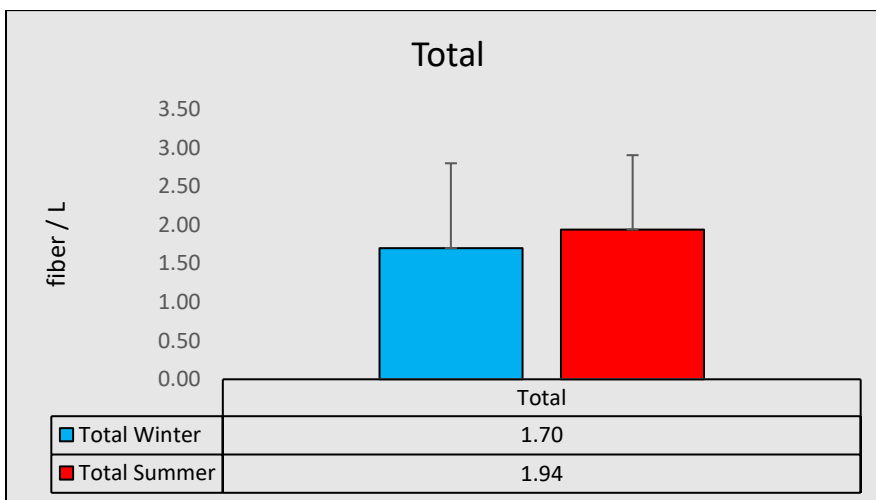
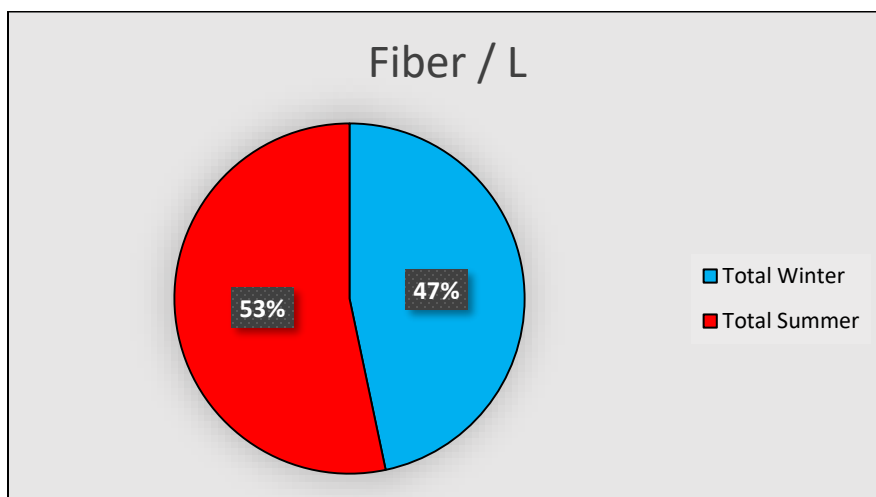
Όπως και στα θραύσματα έτσι και στις ίνες, ο σκοπός του διαχωρισμού τους σε ομάδες ήταν για να συγκρίνουμε την συγκέντρωση τους στις δύο περιόδους, ανάλογα το μέγεθος τους. Η μεγάλη αύξηση των λυμάτων την εαρινή περίοδο διαπιστώσαμε στα θραύσματα ότι επηρέασε σημαντικά την συνολική συγκέντρωση. Στις ίνες ωστόσο η διαφορά των δύο περιόδων είναι σε πολύ μικρά πλαίσια όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε στον πίνακα 8. Σε αντίθεση με τα θραύσματα η μεγαλύτερη συγκέντρωση ινών και για τις δύο περιόδους παρατηρήθηκε στο διάστημα > 500 μm . Συνολικά εκτιμήθηκε ότι η συγκέντρωση κυμαίνεται στις 1.8 ίνες σε ένα λίτρο δείγματος.

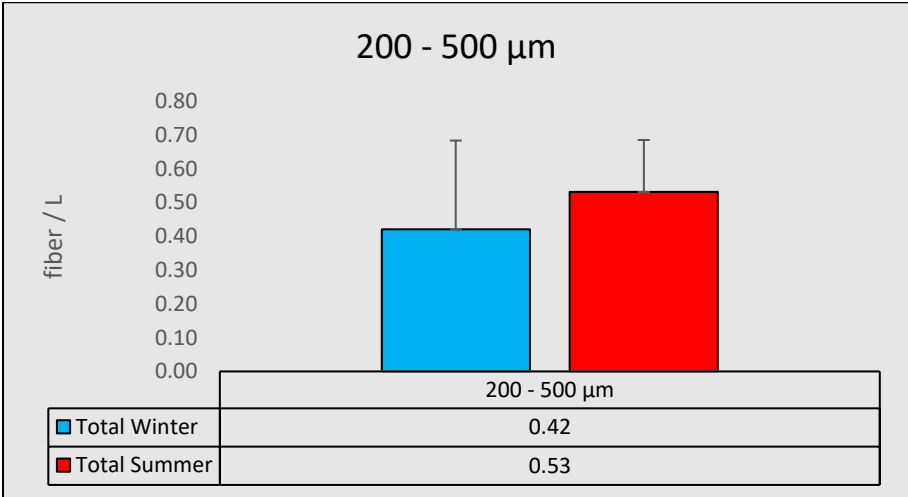
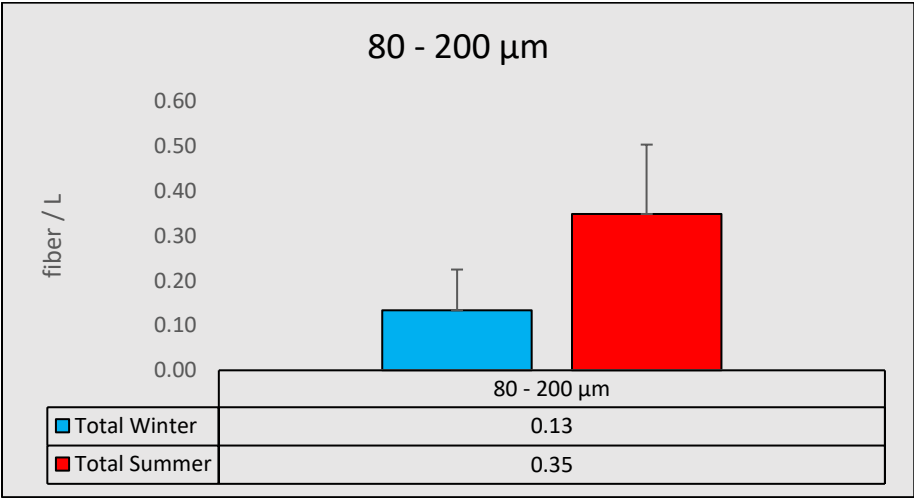
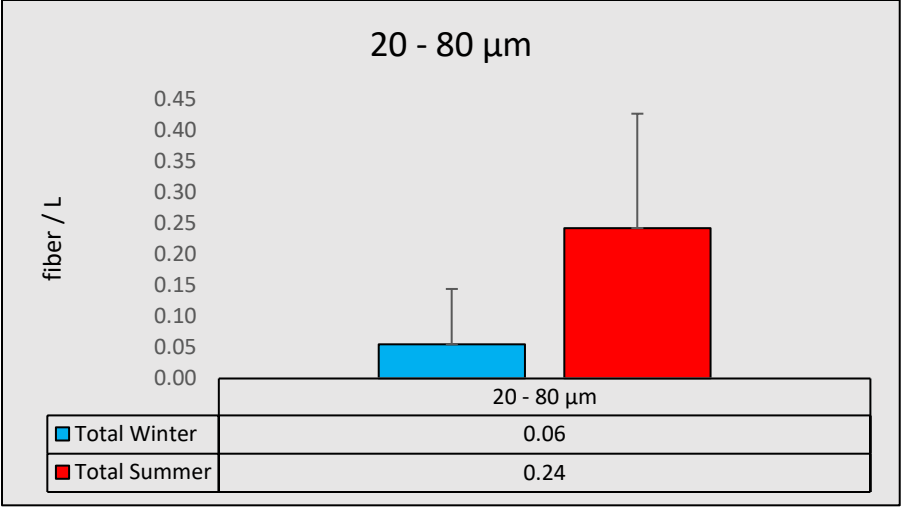
Πίνακας 8: Πίνακας αποτελεσμάτων συγκέντρωσης για τις ίνες.

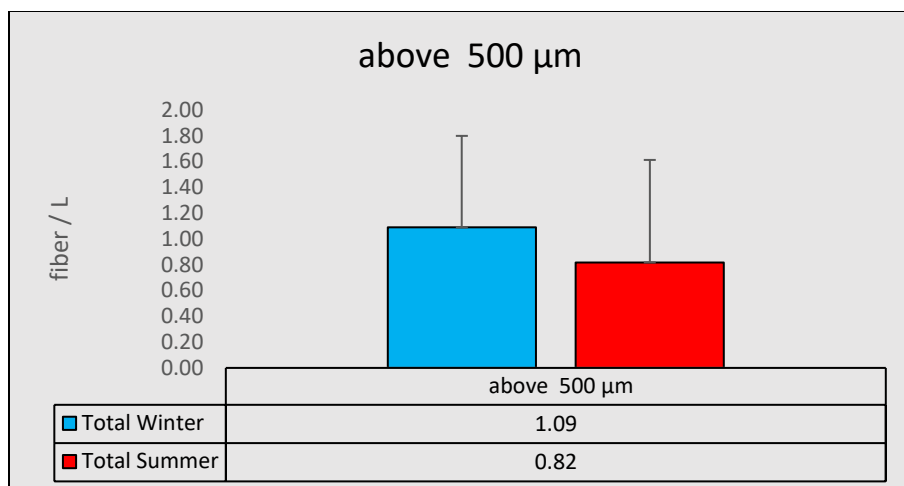
Χειμώνας					
FIBER	Total	20 – 80 μm	80 – 200 μm	200 – 500 μm	above 500 μm
Συγκέντρωση ινών ανα λίτρο	1.699	0.055	0.134	0.421	1.089
Καλοκαίρι					
FIBER	Total	20 – 80 μm	80 – 200 μm	200 – 500 μm	above 500 μm
Συγκέντρωση ινών ανα λίτρο	1.940	0.242	0.349	0.531	0.818
Σύνολο					
FIBER	Total	20 – 80 μm	80 – 200 μm	200 – 500 μm	above 500 μm
Συγκέντρωση ινών ανα λίτρο	1.813	0.144	0.236	0.473	0.961

Παρουσίαση διαγραμμάτων συγκέντρωσης.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η συγκέντρωση ινών ανά λίτρο για την χειμερινή και εαρινή περίοδο. Τα δύο πρώτα διαγράμματα αναφέρονται στην συνολική συγκέντρωση ινών, αρχικά σε ποσοστιαία μορφή και τελικά σε μορφή ιστογράμματος έχοντας υπολογίσει και προσθέσει την μπάρα σφάλματος. Εν συνεχεία ακολουθούν τα διαγράμματα συγκέντρωσης για κάθε ομάδα ξεχωριστά σε μορφή ιστογράμματος έχοντας συμπεριληφθεί σε όλα η μπάρα σφάλματος. Σε αντίθεση με τα θραύσματα οι διαφορές ανάμεσα στις δύο περιόδους για τις ίνες κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα. Το ποσοστό των ινών που προέρχονται από την χειμερινή περίοδο ανέρχεται στο 47% ενώ αντίστοιχα το 53% από την καλοκαιρινή. Η μεγαλύτερη διαφορά καταγράφηκε στο διάστημα από 20 έως 80 μm , με την τιμή της συγκέντρωσης να παρουσιάζει αύξηση κατά την διάρκεια του καλοκαιριού. Όπως και στα θραύσματα έτσι και στις ίνες στο διάστημα από 20 έως και 500 μm η τιμή της συγκέντρωσης παρουσίασε μια οριακή αύξηση την εαρινή περίοδο, ενώ στο διάστημα όπου το μέγεθος των ινών ξεπερνούσαν τα 500 μm η υψηλότερη τιμή καταγράφηκε κατά την διάρκεια του χειμώνα.







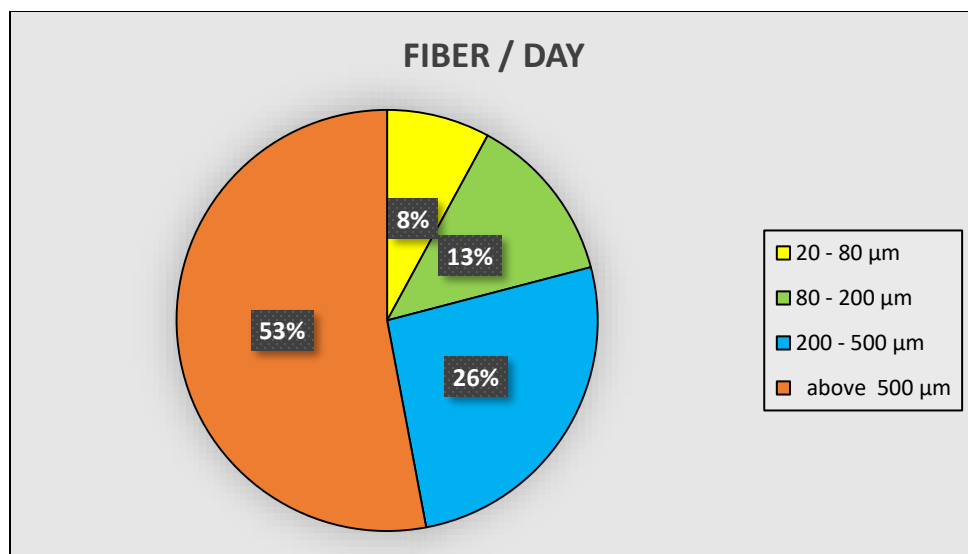
Διάγραμμα 6: Διαγράμματα μηνιαίας συγκέντρωσης ινών ανά λίτρο.

Ημερήσια παροχή ινών στον κόλπο Χανίων.

Σύμφωνα με τα επίσημα στοιχεία της Δ.Ε.Υ.Α. Χανίων, η μέση παροχή επεξεργασμένων λυμάτων που διοχετεύονται στην θάλασσα ανέρχεται στις δεκαεννιά χιλιάδες εκατόν εβδομήντα οκτώ κυβικά ανά ημέρα ($19.178 \text{ m}^3/\text{day}$). Γνωρίζοντας την συγκέντρωση των ινών ανά ένα λίτρο δείγματος είμαστε σε θέση να εκτιμήσουμε την μέση ημερήσια παροχή ινών που καταλήγει στην θάλασσα. Σύμφωνα με τον πίνακα 9, η συνολική ημερήσια παροχή ινών τον χειμώνα ανέρχεται στα 33×10^6 ίνες / ημέρα ενώ το καλοκαίρι στα 37×10^6 ίνες / ημέρα. Παρατηρείται μια αύξηση της τάξεως των 5 εκατομμυρίων ινών ανάμεσα στις δύο περιόδους. Η μέση ημερήσια παροχή ινών στον φυσικό αποδέκτη υπολογίστηκε στις 35×10^6 ίνες / ημέρα, εκ των οποίων το μεγαλύτερο ποσοστό έχει μέγεθος μεγαλύτερο των 500 μm .

Πίνακας 9: Εκτίμηση ημερήσιας παροχής ινών στον κόλπο Χανίων.

Χειμώνας					
FIBER / DAY	Total	20 - 80 μm	80 - 200 μm	200 - 500 μm	above 500 μm
Ημερήσια παροχή ινών	33×10^6	$1,1 \times 10^6$	1×10^6	8×10^6	21×10^6
Καλοκαίρι					
FIBER / DAY	Total	20 - 80 μm	80 - 200 μm	200 - 500 μm	above 500 μm
Ημερήσια παροχή ινών	37×10^6	5×10^6	7×10^6	10×10^6	16×10^6
Σύνολο					
FIBER / DAY	Total	20 - 80 μm	80 - 200 μm	200 - 500 μm	above 500 μm
Ημερήσια παροχή ινών	35×10^6	3×10^6	4×10^6	9×10^6	18×10^6



Διάγραμμα 7: Ποσοστιαία ημερήσια παροχή ινών στον κόλπο Χανίων

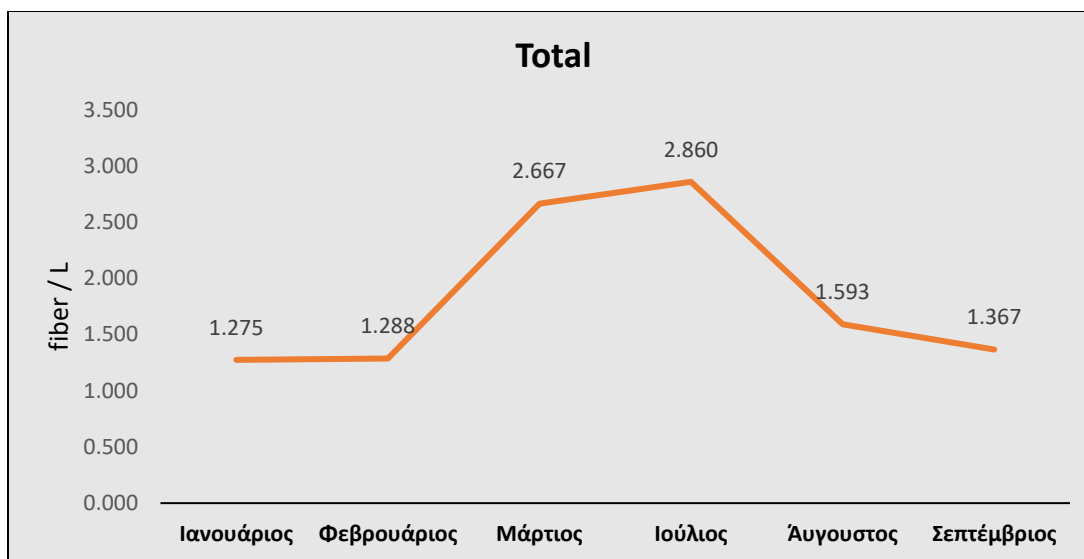
Μηνιαία συγκέντρωση ινών.

Στην προηγούμενη ενότητα εξετάστηκαν οι συνολικές συγκεντρώσεις ινών που υπολογίστηκαν για την χειμερινή και εαρινή περίοδο, όπου παρατηρήθηκε μια οριακή αύξηση την περίοδο του καλοκαιριού. Στην παρούσα ενότητα ο στόχος μας είναι να εξετάσουμε ξεχωριστά τα αποτελέσματα των μηνιαίων συγκεντρώσεων στις ίνες στα λύματα.

Κατά την διάρκεια της χειμερινής περιόδου πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες για τους μήνες από Ιανουάριο έως Μάρτιο και για την εαρινή από Ιούλιο έως Σεπτέμβριο. Ο διαχωρισμός των ινών σε ομάδες ανάλογα το μέγεθος τους υλοποιήθηκε ακριβώς με τον ίδιο τρόπο όπως και στις προηγούμενες ενότητες. Στον πίνακα 8 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα για κάθε μήνα. Παρατηρώντας την καμπύλη συγκέντρωσης στο διάγραμμα 4, είμαστε σε θέση να διακρίνουμε μια μορφή καμπάνας με του μήνες Μάρτιο και Ιούλιο να παρουσιάζουν μια απότομη αύξηση στις συγκεντρώσεις. Οι διαφορές στις συγκεντρώσεις για τους μήνες Ιανουάριο, Φεβρουάριο, Αύγουστο και Σεπτέμβριο είναι πάρα πολύ οριακές.

Πίνακας 10: Αναλυτική παρουσίαση συγκέντρωσης ινών κάθε μήνα.

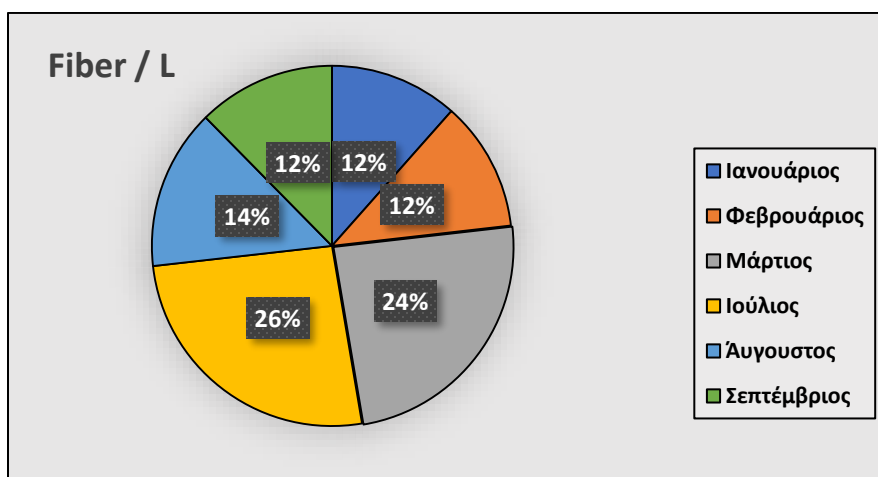
FIBER	Συγκέντρωση ινών ανά λίτρο				
	Total	20 – 80 μm	80 – 200 μm	200 – 500 μm	above 500 μm
Ιανουάριος	1.275	0.075	0.200	0.275	0.725
Φεβρουάριος	1.288	0.008	0.092	0.352	0.836
Μάρτιος	2.667	0.120	0.160	0.633	1.753
Ιούλιος	2.860	0.327	0.387	0.567	1.580
Αύγουστος	1.593	0.287	0.413	0.487	0.407
Σεπτέμβριος	1.367	0.113	0.247	0.540	0.467



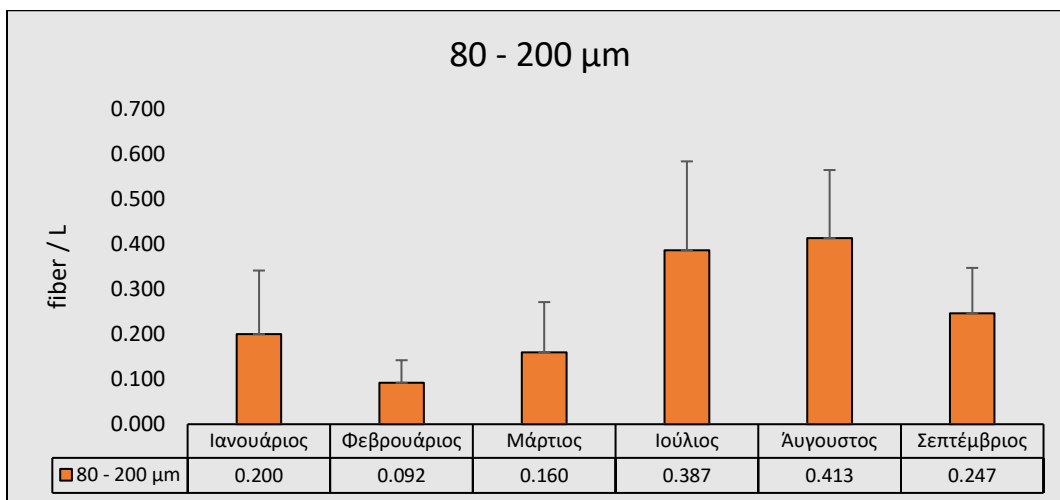
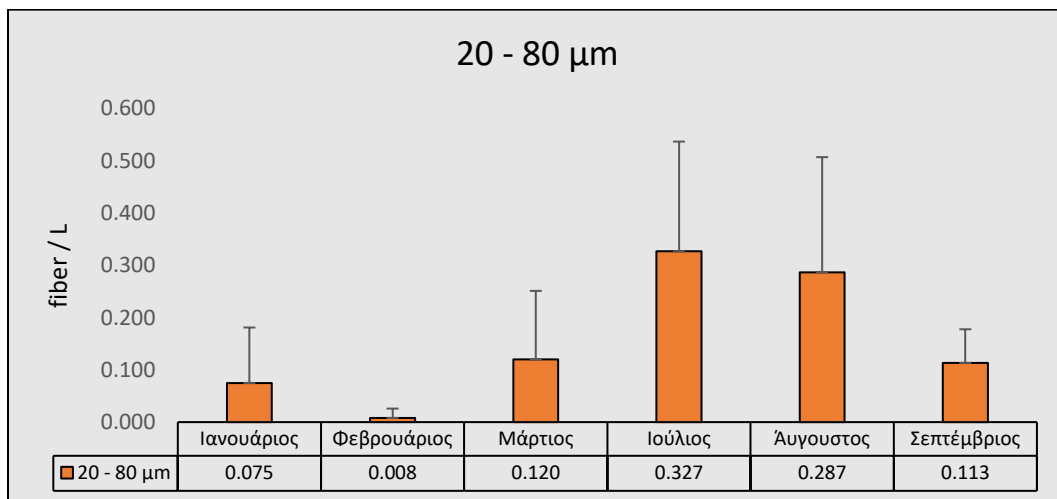
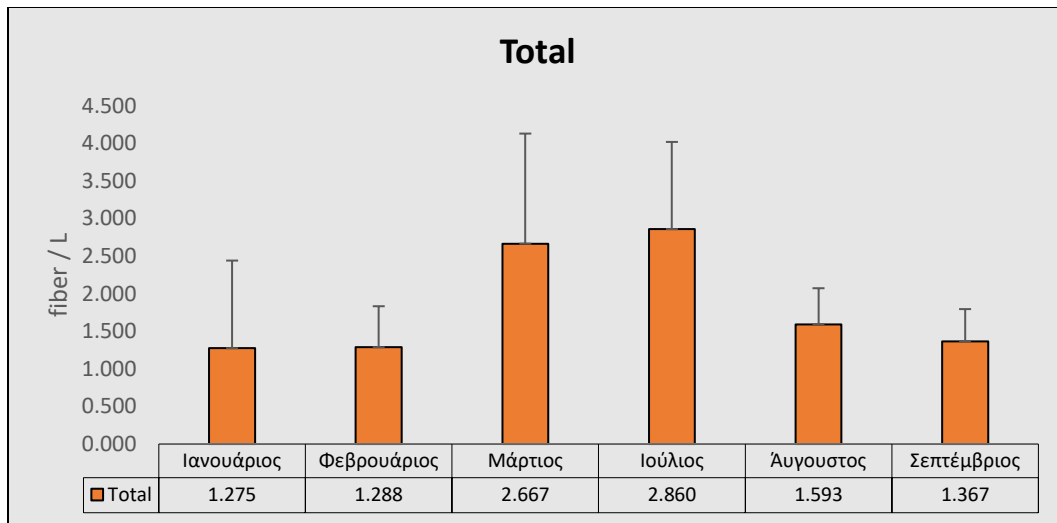
Διάγραμμα 8: Καμπύλη συγκέντρωσης ινών.

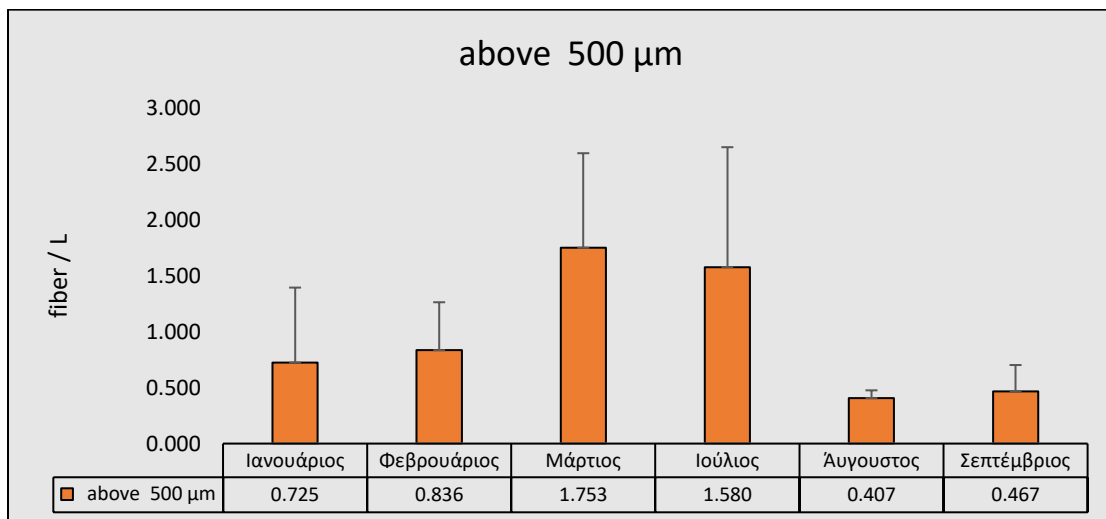
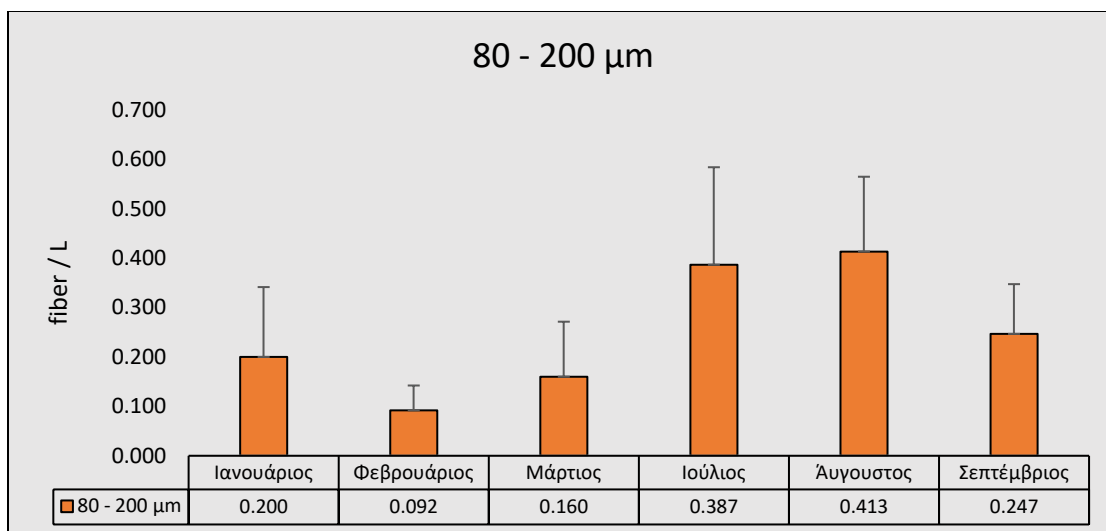
Παρουσίαση διαγραμμάτων μηνιαίας συγκέντρωσης ινών ανά λίτρο.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν, τα δύο πρώτα μας παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την συνολική συγκέντρωση των ινών και τα υπόλοιπα τέσσερα για κάθε ομάδα ξεχωριστά. Στο διάγραμμα 2 εμφανίζεται ακριβώς η ίδια καμπύλη που σχολιάσαμε νωρίτερα σε μορφή ιστογράμματος έχοντας προσθέσει και την μπάρα σφάλματος. Ωστόσο παρατηρώντας τα διαγράμματα ανάλογα το μέγεθος θα διαπιστώσει ότι στις ίνες με μέγεθος από 20 έως 80 μm οι υψηλότερες τιμές δεν είναι στους μήνες Μάρτιο και Ιούλιο όπως στην συνολική συγκέντρωση, αλλά στους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο. Ακριβώς το ίδιο συμβαίνει και για το διάστημα από 80 έως 200 μm . Οι σημαντικές διαφορές που διαμορφώνουν και την συνολική καμπύλη είναι στο διάστημα ($> 500 \mu\text{m}$) με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να παρουσιάζονται στους μήνες Μάρτιο και Ιούλιο.



Διάγραμμα 9: Μηνιαία συγκέντρωση ινών εκφρασμένη σε ποσοστά.





Διάγραμμα 10: Διαγράμματα μηνιαίας συγκέντρωσης ινών ανά λίτρο.

3.1.3. ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ.

Ως μικροπλαστικά ορίζεται το σύνολο των σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο των 5 χιλιοστών που εντοπίστηκαν στα δείγματα κατά την διάρκεια της οπτικής ανάλυσης των φίλτρων. Τα σωματίδια που καταγράφηκαν και αναλύθηκαν είναι τα:

- ✓ θραύσματα
- ✓ συνθετικές ίνες

Όπως στις προηγούμενες ενότητες έτσι και στα MPs τα διαχωρίσαμε σε τέσσερες ομάδες ανάλογα το μέγεθος τους και υπολογίσαμε την συγκέντρωσή τους ανά ένα λίτρο λύματος.

Στον πίνακα 11 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα.

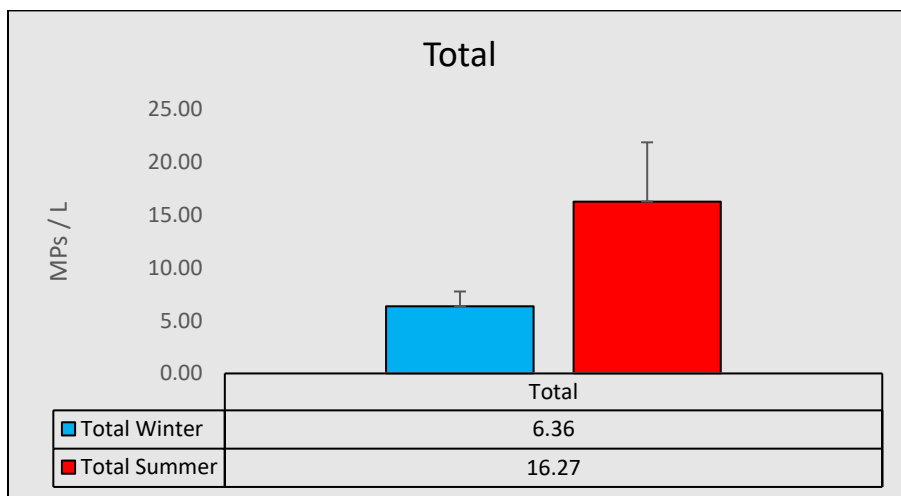
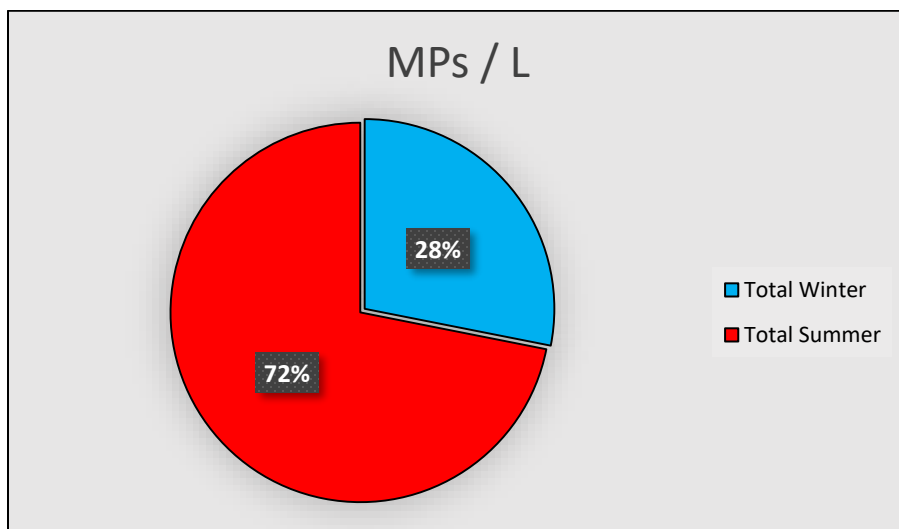
Πίνακας 11: Πίνακας αποτελεσμάτων συγκέντρωσης για τα μικροπλαστικά.

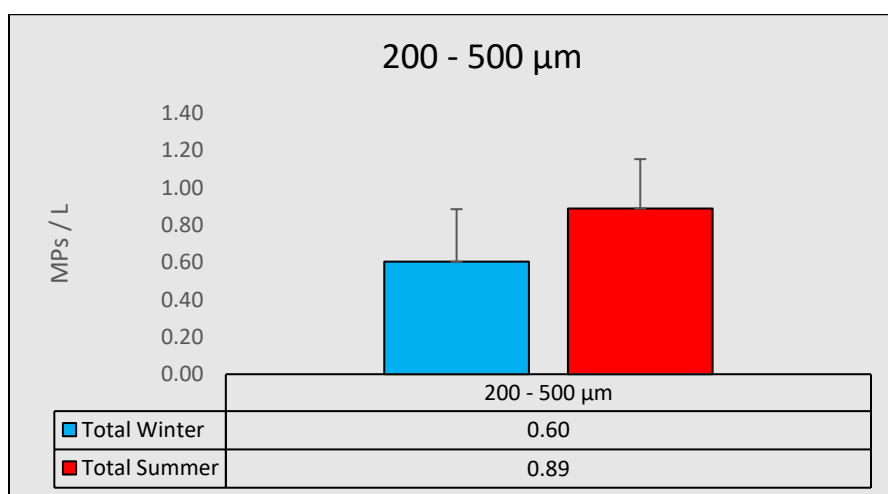
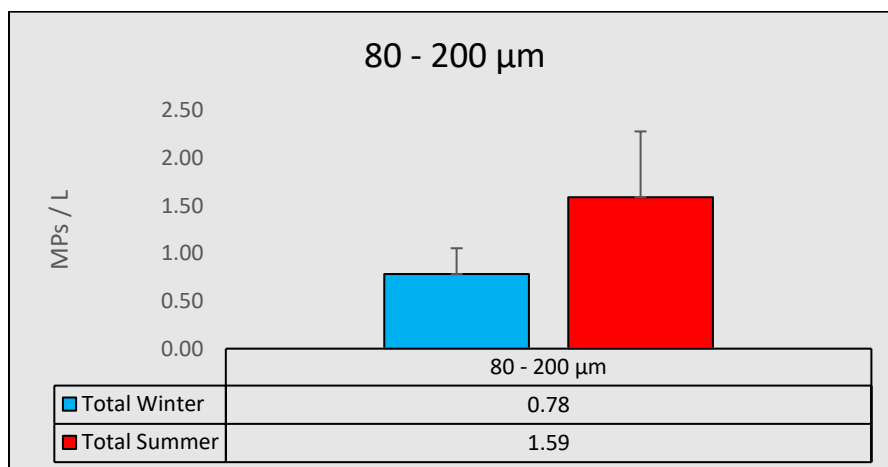
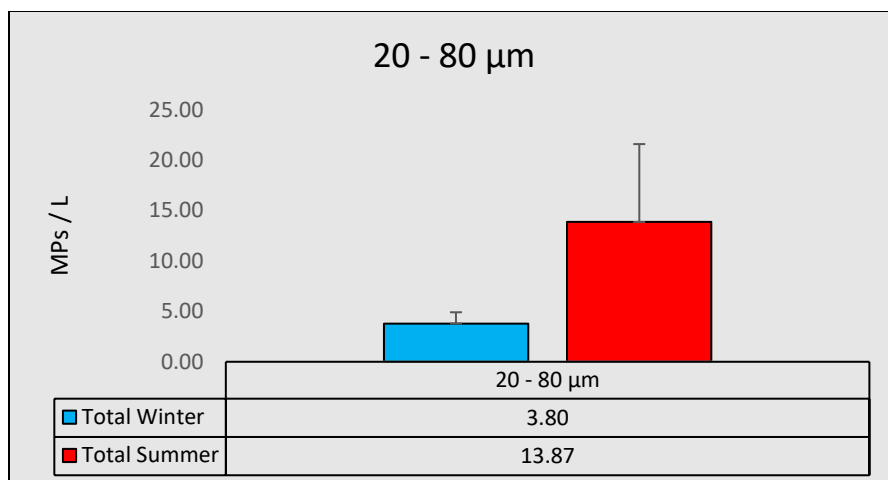
Χειμώνας					
MPs	Total	20 - 80 μm	80 - 200 μm	200 - 500 μm	above 500 μm
Συγκέντρωση μικροπλαστικών ανά λίτρο	6.364	3.796	0.782	0.603	1.183
Καλοκαίρι					
MPs	Total	20 - 80 μm	80 - 200 μm	200 - 500 μm	above 500 μm
Συγκέντρωση μικροπλαστικών ανά λίτρο	16.27	13.871	1.591	0.889	0.876
Σύνολο					
MPs	Total	20 - 80 μm	80 - 200 μm	200 - 500 μm	above 500 μm
Συγκέντρωση μικροπλαστικών ανά λίτρο	11.509	8.568	1.165	0.738	1.037

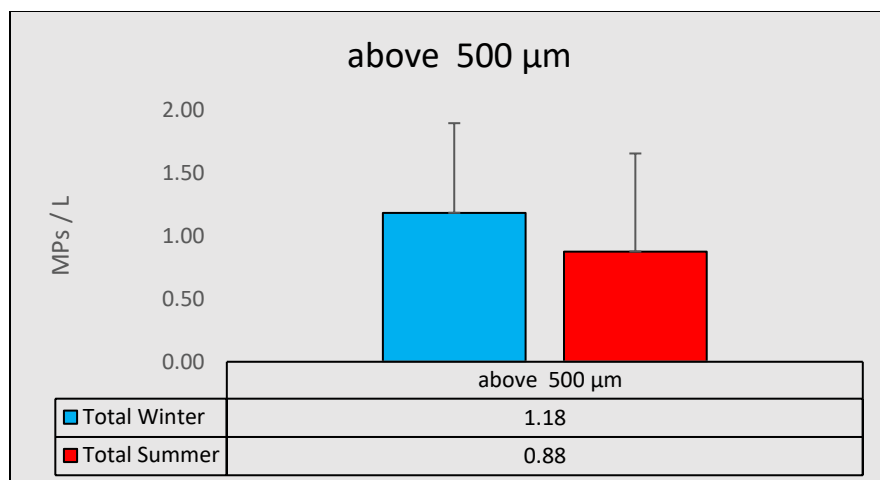
Εφόσον ως MPs ορίζεται το άθροισμα των θραυσμάτων και ινών για τα οποία διαπιστώσαμε μια σημαντική αύξηση της συγκέντρωσής τους την εαρινή περίοδο σε σχέση με την χειμερινή, είναι προφανές ότι τα αποτελέσματα για τα MPs θα καταλήγουν στο ίδιο συμπέρασμα. Συγκεκριμένα, για την χειμερινή περίοδο η συγκέντρωση των MPs ανέρχεται στα 6.364 MPs/L, ενώ αντίστοιχα την εαρινή στα 17.227 MPs/L. Επιπλέον, η μεγαλύτερη συγκέντρωση καταγράφηκε και στις δύο περιόδους στα σωματίδια με μέγεθος από 20 έως 80 μm . Αξίζει ωστόσο να παρατηρηθεί ότι την χειμερινή περίοδο η αμέσως επόμενη κατηγορία με την υψηλότερη συγκέντρωση καταγράφηκε στα σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο των 500 μm , ενώ την εαρινή περίοδο στο διάστημα από 80 έως 200 μm . Τέλος, η μέση συγκέντρωση MPs ανά λίτρο κυμαίνεται στα 11.509 εκ των οποίων τα 8.568 προέρχονται από το διάστημα 20 έως 80 μm .

Παρουσίαση διαγραμμάτων συγκέντρωσης.

Το συνολικό ποσοστό των MPs που ανιχνεύτηκαν την χειμερινή περίοδο ανέρχεται στο 28% και την εαρινή 72% ,σύμφωνα με το διάγραμμα 1. Το μεγαλύτερο σύνολο των MPs καθώς και οι υψηλότερες διαφορές ανάμεσα στις δύο περιόδους ανιχνεύτηκαν στο διάστημα από 20 έως 80 μm . Στο μοναδικό διάστημα που ανιχνεύτηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις τον χειμώνα σε σχέση με το καλοκαίρι είναι στα MPs με μέγεθος μεγαλύτερο των 500 μm . Συνολικά, και στα θραύσματα και στις ίνες παρατηρήθηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τον χειμώνα στα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 500 μm , ενώ ακριβώς το αντίθετο συνέβη για τα σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο των 500 μm .







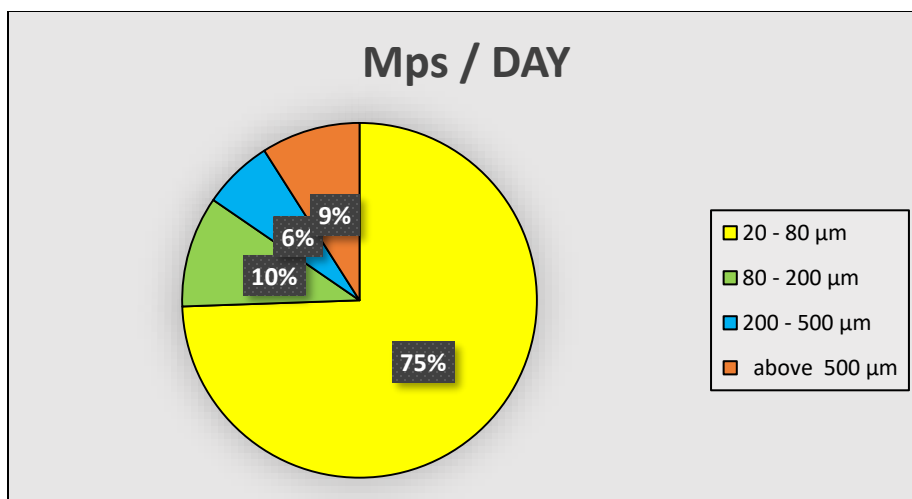
Διάγραμμα 11: Διαγράμματα συγκέντρωσης μικροπλαστικών ανά λίτρο στις δύο περιόδους

Ημερήσια παροχή μικροπλαστικών στον κόλπο Χανίων.

Σύμφωνα με τα επίσημα στοιχεία της Δ.Ε.Υ.Α. Χανίων, η μέση παροχή επεξεργασμένων λυμάτων που διοχετεύονται στην θάλασσα ανέρχεται στις δεκαεννιά χιλιάδες εκατόν εβδομήντα οκτώ κυβικά ανά ημέρα ($19.178 \text{ m}^3/\text{day}$). Γνωρίζοντας την συγκέντρωση των μικροπλαστικών ανά ένα λίτρο δείγματος είμαστε σε θέση να εκτιμήσουμε την μέση ημερήσια παροχή μικροπλαστικών που καταλήγουν στην θάλασσα. Στον πίνακα 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα με την μέση ημερήσια παροχή MPs να ανέρχεται στα 220×10^6 MPs/day. Κατά την χειμερινή περίοδο εκτιμήθηκε η ημερήσια παροχή στα 122×10^6 MPs/day, ενώ την εαρινή περίοδο στα 312×10^6 MPs/day.

Πίνακας 12: Εκτίμηση ημερήσιας παροχής μικροπλαστικών στον κόλπο Χανίων

Χειμώνας					
MPs / DAY	Total	20 - 80 μm	80 - 200 μm	200 - 500 μm	above 500 μm
Ημερήσια παροχή μικροπλαστικών	122×10^6	73×10^6	15×10^6	11×10^6	23×10^6
Καλοκαίρι					
MPs / DAY	Total	20 - 80 μm	80 - 200 μm	200 - 500 μm	above 500 μm
Ημερήσια παροχή μικροπλαστικών	312×10^6	266×10^6	30×10^6	17×10^6	17×10^6
Σύνολο					
MPs / DAY	Total	20 - 80 μm	80 - 200 μm	200 - 500 μm	above 500 μm
Ημερήσια παροχή μικροπλαστικών	221×10^6	164×10^6	22×10^6	14×10^6	20×10^6



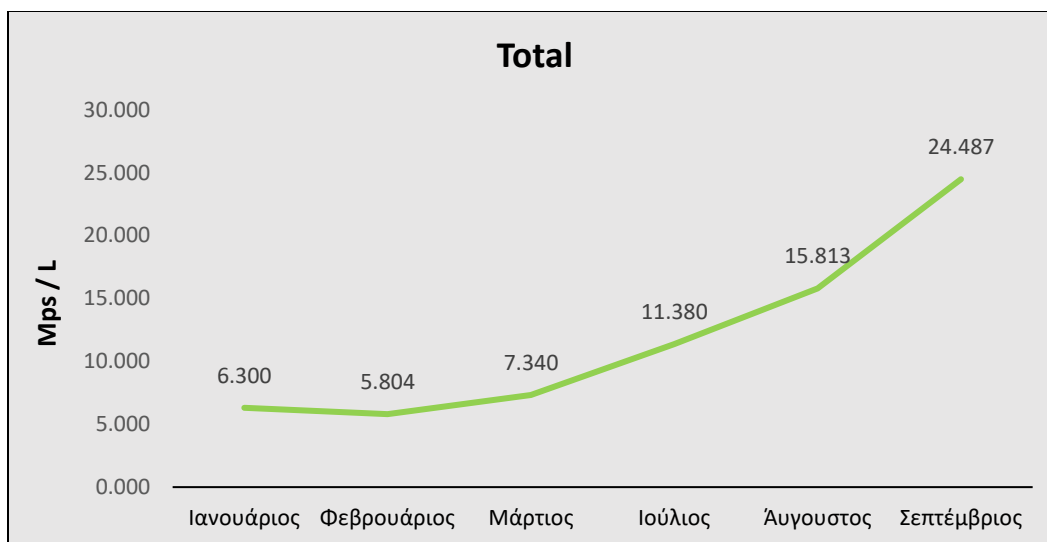
Διάγραμμα 12: Ποσοστιαία ημερήσια παροχή μικροπλαστικών στον κόλπο Χανίων.

Μηνιαία συγκέντρωση μικροπλαστικών.

Έχοντας μελετήσει την μηνιαία διακύμανση των θραυσμάτων και των ινών, παρατηρούμε ότι η χρονική διακύμανση των μικροπλαστικών ακολουθεί ακριβώς την ίδια καμπύλη με τα θραύσματα. Ήταν κάτι το οποίο το περιμέναμε διότι ως μικροπλαστικά ορίζεται το άθροισμα των δύο σωματιδίων με συνέπεια το τελικό αποτέλεσμα να είναι συναρτήσει των θραυσμάτων λόγω της υψηλής τους συγκέντρωσης στα λύματα σε σχέση με τις συνθετικές ίνες. Παρατηρούμε λοιπόν, μία σημαντική αύξηση στην τιμή της συγκέντρωσης κατά την διάρκεια των μηνών, φτάνοντας στην μέγιστη τιμή της τον μήνα Σεπτέμβριο.

Πίνακας 13: Αναλυτική παρουσίαση συγκέντρωσης μικροπλαστικών κάθε μήνα

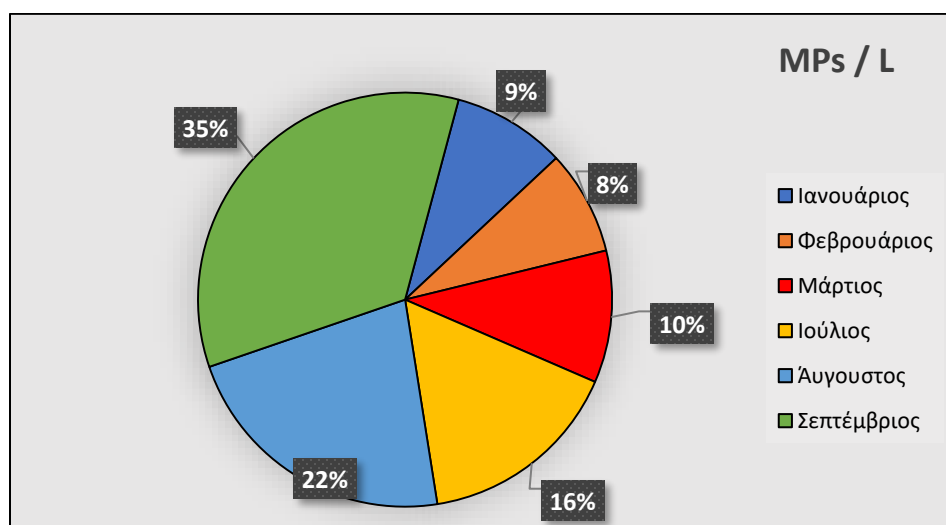
MPs	Συγκέντρωση μικροπλαστικών ανά λίτρο				
	Total	20 - 80 μm	80 - 200 μm	200 - 500 μm	above 500 μm
Ιανουάριος	6.300	4.475	0.650	0.400	0.775
Φεβρουάριος	5.804	3.370	0.932	0.546	0.956
Μάρτιος	7.340	4.053	0.620	0.833	1.833
Ιούλιος	11.380	7.993	1.080	0.687	1.620
Αύγουστος	15.813	12.953	1.453	0.940	0.467
Σεπτέμβριος	24.487	20.667	2.240	1.040	0.540



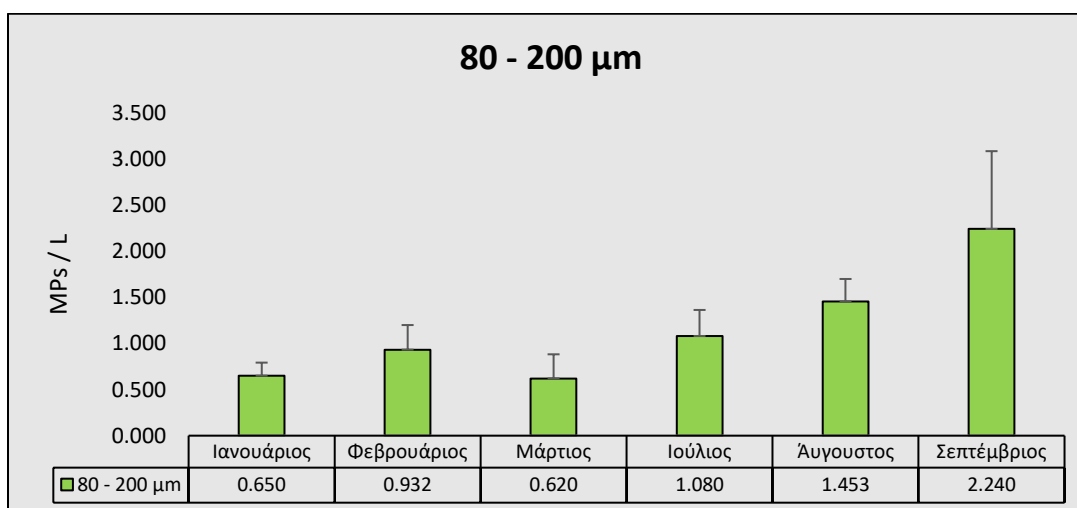
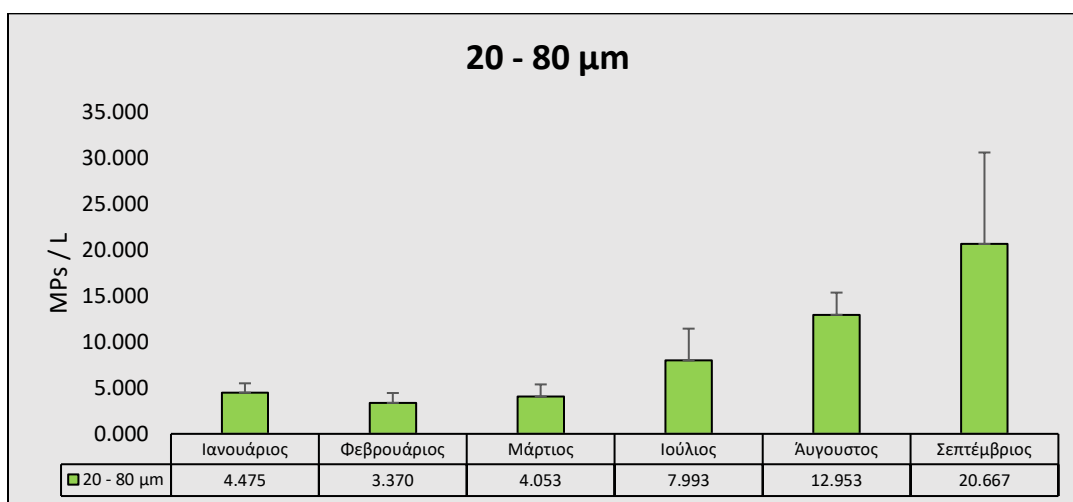
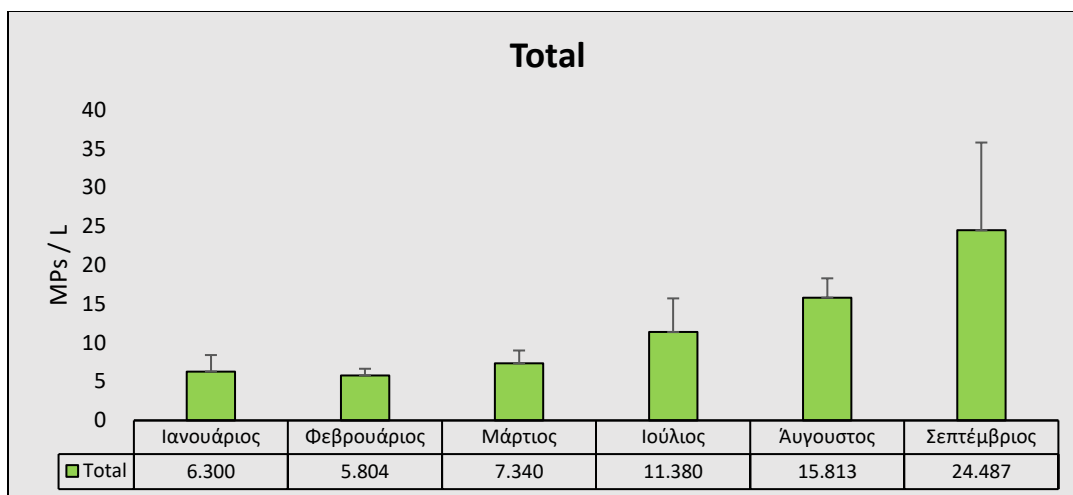
Διάγραμμα 13: Καμπύλη συγκέντρωσης μικροπλαστικών

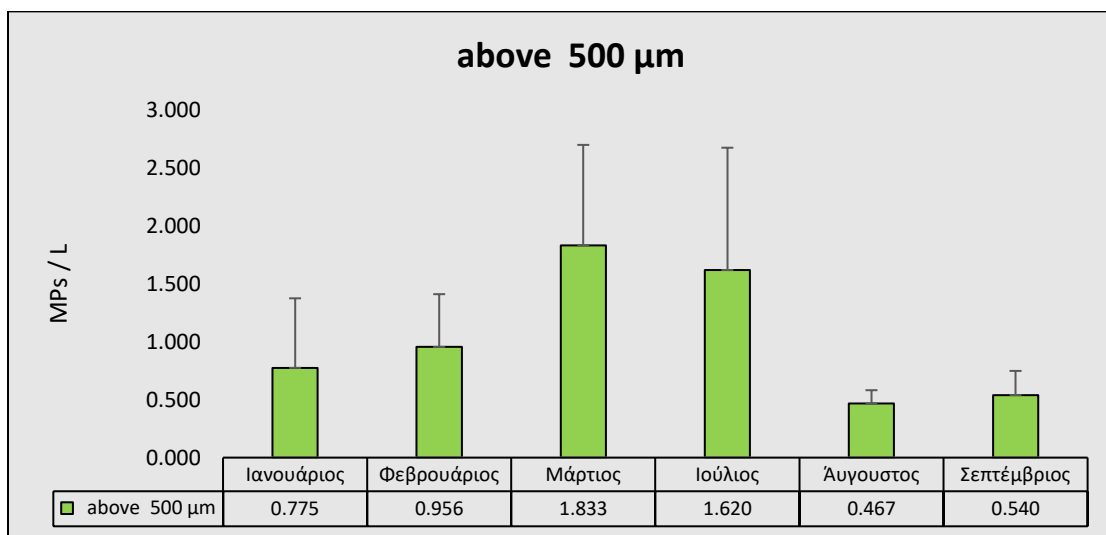
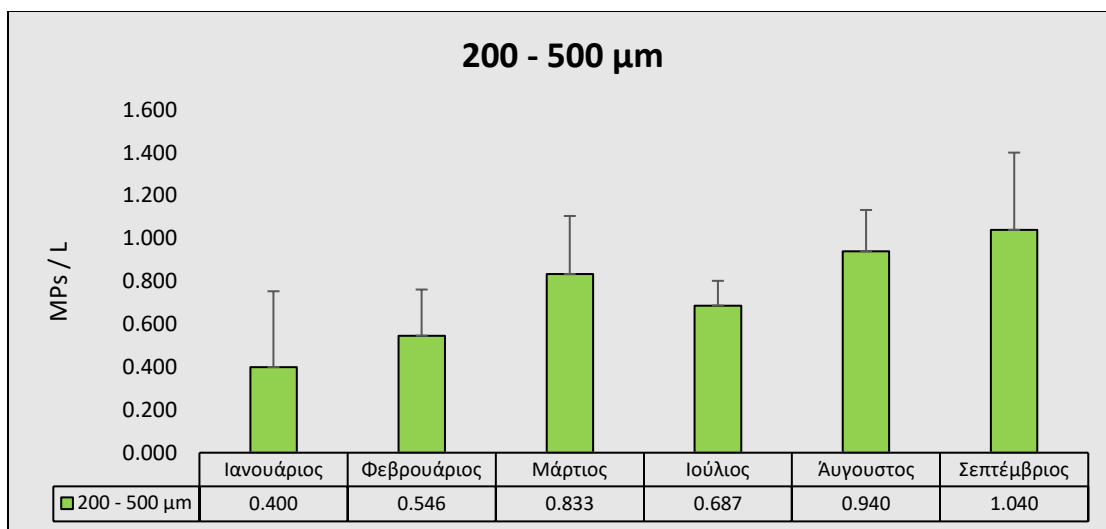
Παρουσίαση διαγραμμάτων μηνιαίας συγκέντρωσης μικροπλαστικών ανά λίτρο.

Τα διαγράμματα που ακολουθούν, μας παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την μηνιαία διακύμανση της συγκέντρωσης των μικροπλαστικών, ανάλογα με την τάξη μεγέθους τους. Οι μήνες με το υψηλότερο ποσοστό συγκέντρωσης είναι ο Αύγουστος και ο Σεπτέμβριος, με ποσοστό 35% και 22% αντίστοιχα. Τα μικροπλαστικά με μέγεθος από 20 έως 500 μm παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης την εαρινή περίοδο, ενώ εκείνα με μέγεθος μεγαλύτερο των 500 μm τον χειμώνα.



Διάγραμμα 14: Μηνιαία συγκέντρωση μικροπλαστικών εκφρασμένη σε ποσοστά





Διάγραμμα 15: Διαγράμματα συγκέντρωσης μικροπλαστικών ανά λίτρο.

3.2. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΣ ΕΕΛ ΤΟΥ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΥ.

Πίνακας 14: Συγκέντρωση MPs στην εκροή βιολογικών καθαρισμών του εξωτερικού

	Location	Treatment processes	WWTP number	Population equivalent	Efflux (m ³ /y)	Sampling method	Detection method	Finest mesh	Influent (P/L)	Effluent (P/L)	Discharge (P/day)	Removal (%)	Ref.
1	Australia	Primary	1	1.2×10^6	1.12×10^8	Pump	Visual/FTIR	25 μm		1.5	4.60×10^8		(1)
2	Sweden	Primary, Secondary	1	1.2×10^4	1.88×10^6	Container/Pump	Visual/FTIR	300 μm	15.1	0.00825	4.25×10^4	99.9	(2)
3	France	Primary, Secondary (Biofilter)	1	8.0×10^5	8.76×10^7	Autosampler	Visual	100 μm	293	35	8.40×10^9	88.1	(3)
4	United States	Primary, Secondary	12	3.5×10^3 -5.6×10^7	8.58×10^5 -1.40×10^8	Pump	Visual	125 μm		0.004 -0.195	5.28×10^4 -1.49×10^7		(4) ^a
5	United States	Primary, Secondary	1		5.51×10^8	Pump	Visual/FTIR	100 μm	1	8.8×10^{-4}	9.30×10^5	99.9	(5)
6	Scotland	Primary, Secondary	1	6.5×10^5	9.52×10^7	Container	Visual	65 μm	15.7	0.25	6.52×10^7	98.4	(6)
7	Netherlands	Primary, Secondary	7	1.3×10^4	3.37×10^6 -2.63×10^8	Container	Visual	0.7 μm	68–910	55–81	7.48×10^8 -4.32×10^{10}	11–94	(7)
8	United States	Primary, Secondary	1	6.8×10^5	7.89×10^7	Container	Visual/FTIR	125 μm		0.023	4.97×10^6		(8)
9	Germany	Primary, Secondary	8	7.0×10^3 -4.6×10^4	1.90×10^5 -1.40×10^6	Pump	FTIR	10 μm		0.08–7.52	4.19×10^4 -1.24×10^7		(9)
10	Australia	Primary, Secondary	1	6.7×10^4	6.21×10^6	Pump	Visual/FTIR	25 μm		0.4	8.16×10^6		(1)
11	United States	Primary, Secondary	1	2.4×10^6	9.13×10^8	Container	Visual	20 μm	133	5.9	1.48×10^{10}	95.6	(10) ^b
12	Damark	Primary, Secondary	9			Autosampler, Container	FTIR	10 μm	2223 -10044	29–447			(11)
13	Finland	Primary, Secondary	1		3.65×10^6	Container	Visual/FTIR/Raman	250 μm	57.6	1	1.00×10^7	98.3	(12) ^a
14	Germany	Primary, Secondary	1		1.13×10^4	Container	Visual	40 μm		80.4	2.47×10^6		(13)
15	Netherlands	Primary/MBR	1		2.03×10^6	Container	Visual	0.7 μm	68	51	2.83×10^8	25.0	(7)
16	United States	Primary/AnMBR	1	pilot		Container	Visual	20 μm	91	0.5		99.4	(10) ^b
17	Finland	Primary/MBR	1	pilot	1.10×10^3	Container	Visual/FTIR/Raman	250 μm	57.6	0.4		99.3	(12)
18	United states	Primary, Secondary, Tertiary (GF,BAF)	5	1.2×10^4 -2.5×10^5	4.75×10^6 -7.77×10^7	Pump	Visual	125 μm		0.009 -0.127	1.01×10^5 -9.63×10^6		(4) ^a
19	United states	Primary, Secondary, Tertiary (Gravity Filter)	3		1.30×10^7 -3.13×10^7	Surface filtration	Visual/FTIR	40 μm/125 μm		0	0.208×10^2		(5)
20	Germany	Primary, Secondary, Tertiary (Post-Filtration, microplasticsD)	4	1.1×10^4 -2.1×10^5	1.30×10^7	Pump	FTIR	10 μm		0.01–0.38	2.79×10^5 -2.62×10^6		(13)
21	Australia	Primary, Secondary, Tertiary, RO	2	1.5×10^4	4.75×10^6 -1.75×10^7	Pump	Visual/FTIR	25 μm		0.21–0.28	3.60×10^6 -1.00×10^7		(1)
22	United states	Primary, Secondary, Tertiary (GF)	1	9.9×10^3	6.23×10^5	Container	Visual	20 μm	91	2.6	4.43×10^6	97.2	(10)
23	Finland	Primary, Secondary, Tertiary (BAF)	1	8.0×10^5	9.86×10^7	Pump	Visual	20 μm	610	13.5	3.65×10^9	97.8	(14) ^c
24	Finland	Primary, Secondary, Tertiary (BAF, DF,MBR,DAF,RSF)	6	Pilot- 8.0×10^5	8.03×10^2 -8.82×10^7	Pump	Visual/FTIR	20 μm		0.02–0.3	1.26×10^6 -6.59×10^7		(15)
25	Damark	Primary, Secondary, Tertiary (RSF)	1			Autosampler /container	FTIR	10 μm	8149	19			(11)

Treatment processes: Secondary treatment: conventional activated sludge process expected for where specified; MBR: membrane bioreactor; AnMBR: anaerobic membrane bioreactor; GF: granular filter; BAF: biological aerated filter; microplasticsD: maturation pond; RO: reverse osmosis. DF: discfilters; DAF: dissolved air flotation; RSF: rapid sand filter.

Detection Method: Visual: Visual observation; FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy; Raman: Raman spectroscopy; P/L: particle/L; P/day: particle/Day.

(πηγή: Sun et al., 2019)

(1) Ziajahromi et al. (2017); (2) Magnusson and Noren (2014); (3) Dris et al. (2015); (4) Mason et al. (2016); (5) Carr et al. (2016); (6) Murphy et al. (2016); (7) Leslie et al. (2017); (8) Dyachenko et al. (2017); (9) Mintenig et al. (2017); (10) Michielssen et al. (2016); (11) Simon et al. (2018); (12) Lares et al. (2018); (13) Dubaish and Liebezeit (2013); (14) Talvitie et al. (2016); (15) Talvitie et al. (2017).

Πίνακας 15: Συγκέντρωση MPs στην εκροή βιολογικών καθαρισμών του εξωτερικού

Ref ^a	Location	Treatment Type	Plant size (p.e.)	Sites	Sample Volume (L)	Stages Sampled	Biosolid Samples	Analytical Method	Size Range (μm)	Effluent Concentration (count L ⁻¹)	Removal (%)
1	Australia	Tertiary		2	0.75	Effluent	None	FTIR	<1000	1	
2	Sweden	Secondary	1.4 × 10 ⁴	1	2–1000	Influent, final effluent	Sewage sludge	Visual sorting; FTIR	>300	8 × 10 ⁻³	99.9
3	France	Secondary		1	0.05	Influent, primary, final effluent		Visual sorting	100–5000	14–50	83–95
4	USA	Secondary & Tertiary		7	189,000–232,000	Influent, primary, secondary, final effluent	Sewage sludge, activated sludge	Visual sorting; FTIR	45–400	8 × 10 ⁻⁴	~99.9
5	USA	Secondary & Tertiary	3.5 × 10 ³ –5.6 × 10 ⁷	17	500–21,000	Final effluent	None	Visual sorting	>125	5 × 10 ⁻²	
6	USA	Secondary & Tertiary		3	1–38	Influent, pre-treatment, primary, secondary, final effluent	None	Visual sorting	20–4750	1.4–2.6	95.6–99.4
7	Scotland	Secondary	6.5 × 10 ⁵	1	30–50	Influent after screens, pre-treatment, primary, final effluent	Grit and grease, sludge cake from centrifuge	Visual sorting; FTIR	>65	2.5 × 10 ⁻¹	98.41
8	USA	Secondary & Tertiary		8	2-hr composite	Final effluent	None	Visual sorting	125–355	4.7 × 10 ⁻² – 1.9 x ⁻¹	
9	USA	Secondary	6.8 × 10 ⁵	1	2–24 h composite	Final effluent	None	Visual sorting; Raman; FTIR	125–5000	0.3–2.4	
10	Netherlands	Secondary & Tertiary		7	2	Influent, final effluent	Sewage sludge	Visual sorting; FTIR	10–5000	9–91	
11	Germany	Secondary & Tertiary	7.0 × 10 ³ –2.1 × 10 ⁵	12	390–1000	Final effluent	Sewage sludge	Visual sorting; FTIR	20–5000	1 × 10 ⁻³ – 9	~97
12	Finland	Tertiary	5 × 10 ⁴ –8 × 10 ⁵	4	0.4–1000	Influent, final effluent	None	Visual sorting; FTIR	20–>300	5 × 10 ⁻³ – 3 × 10 ⁻¹	40–99.9
13	Finland	Tertiary	8 × 10 ⁵	1	0.1–1000	Influent, pre-treatment, secondary, final effluent, Final effluent	Excess sludge, dry sludge	Visual sorting; FTIR	20–>300	7 × 10 ⁻¹ – 3.5	>99
14	Australia	Primary, Secondary & Tertiary	1.5 × 10 ⁵ –1.2 × 10 ⁶	3	3–200	Final effluent	None	Staining and visual sorting; FTIR	25–500	2.8 × 10 ⁻¹ – 1.54	90
15	Canada	Secondary	1.3 × 10 ⁶	1	1–30	Influent, primary, final effluent	Sewage sludge, activated sludge	Visual sorting; FTIR	1–65	5 × 10 ⁻¹	99
16	Finland	Secondary		1	4–30	Influent after screens, primary, final effluent	Activated sludge, digested sludge, membrane bioreactor sludge	Visual sorting; FTIR, Raman	0.25–5000	4 × 10 ⁻¹ – 1	98.3
17	Denmark	Secondary & Tertiary		10	1–81.5	Influent after screens, final effluent	None	FTIR-FPA	10–500	54	99.3
18	USA	Secondary	180,000–53000	3	3.6–30	Influent; final effluent	None	Visual sorting; FTIR		1–30	74.8–98.1
19	Italy	Tertiary	1.2 × 10 ⁶	1	30	Influent, after settler, outlet	None	Visual sorting; FTIR	63–5000	4 × 10 ⁻¹	84

(πηγή: Blair, Waldron, Gauchotte-Lindsay, 2019)

1, Browne et al., (2011); 2, Magnusson and Noren, 2014; 3, Dris et al., (2015); 4, Carr et al., (2016); 5, Mason et al., (2016); 6, Michielssen et al., (2016); 7, Murphy et al., (2016); 8, Sutton et al., (2016); 9, Dyachenko et al., (2017); 10, Leslie et al., (2017); 11, Mintenig et al. 2017; 12, Talvitie et al., (2017a); 13, Talvitie et al., (2017b); 14, Ziajahromi et al., (2017); 15, Gies et al., (2018); 16, Lares et al., (2018); 17, Simon et al., (2018); 18, Conley et al., (2019); 19, Magni et al., (2019)

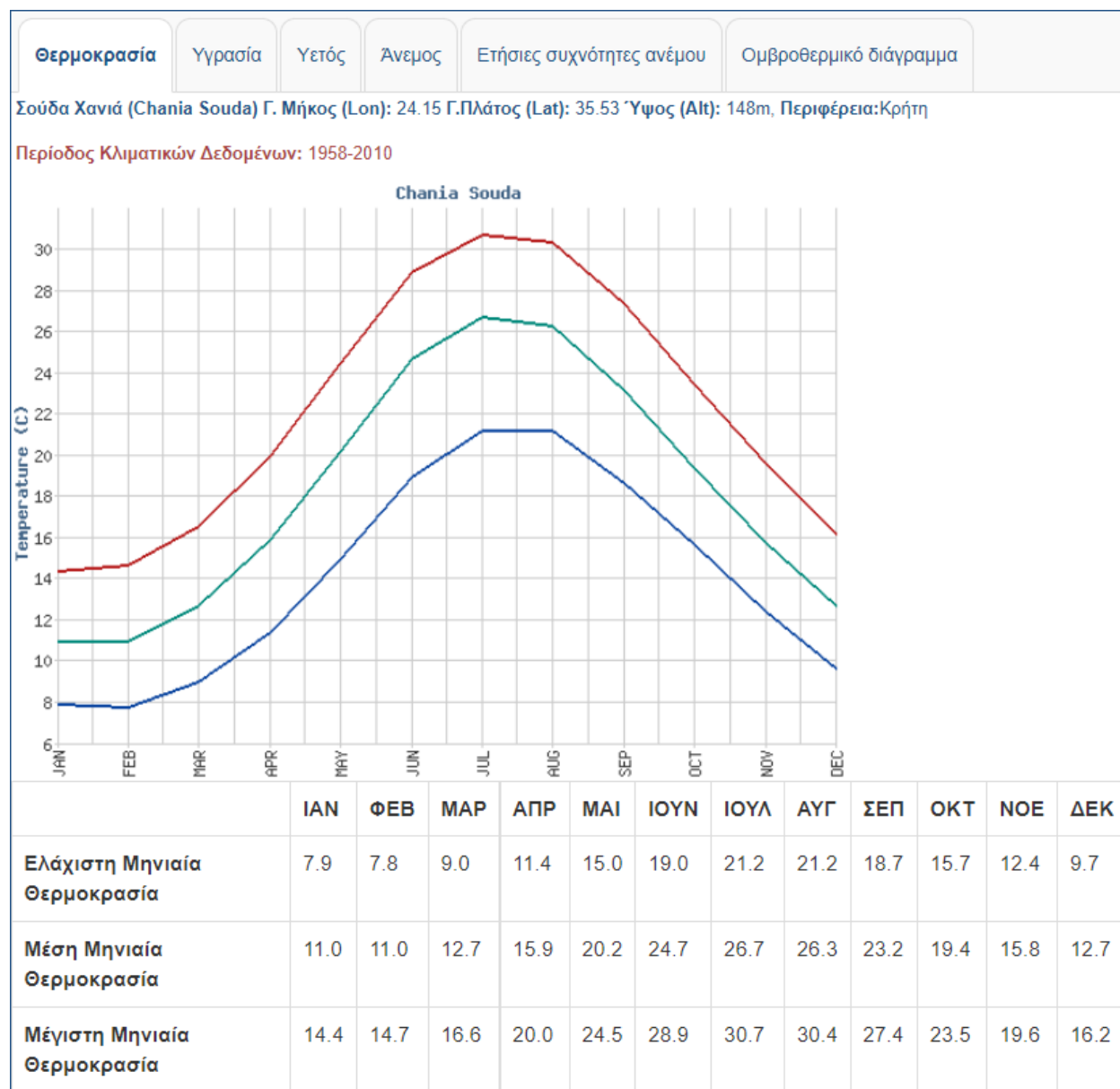
Σύμφωνα με τους πίνακες 14 και 15, παρατηρούμε ότι η τιμή της συγκέντρωσης των μικροπλαστικών που εντοπίστηκαν από αντίστοιχες έρευνες του εξωτερικού, ποικίλει και παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση MPs που εντοπίσαμε στην εκροή του βιολογικού καθαρισμού Χανίων, ανέρχεται σε 11,5 MPs/L, όταν σε αντίστοιχη έρευνα στην Ολλανδία είναι 81 MPs/L και στην Ιταλία 0,4 MPs/L. Οι διαφορές αυτές οφείλονται:

- Στους ισοδύναμους κατοίκους που εξυπηρετεί μια μονάδα επεξεργασίας (*Sun et al., 2019; Mason et al. (2016))*.
- Το μέγεθος της λεκάνης απορροής (*Sun et al., 2019*).
- Στο είδος του λυμάτων που δέχεται η εγκατάσταση (αστικά ή βιομηχανικά απόβλητα).
- Στα στάδια επεξεργασίας που εφαρμόζει η εκάστοτε εγκατάσταση (Πρωτοβάθμια 68% αφαίρεση MPs, Δευτεροβάθμια 92% αφαίρεση MPs, Τριτοβάθμια επεξεργασία 96% αφαίρεση MPs) (*Blair, Reina M., 2019*).
- Στις μεθόδους δειγματοληψίας και ανάλυσης που εφαρμόστηκαν στις έρευνες, ώστε να υπάρχει εναρμόνιση (*Sun et al., 2019*).
- Στην χρονική περίοδο που πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες.

Συνεπώς, η σύγκριση των συγκεντρώσεων θα πρέπει να πληροί όσο το δυνατόν περισσότερες από τις προϋποθέσεις που αναφέραμε. Πιο συγκεκριμένα θα συγκρίνουμε τις συγκεντρώσεις από τις εγκαταστάσεις που εφαρμόζουν δευτεροβάθμια επεξεργασία λυμάτων και υπολογίστηκαν με την μέθοδο της οπτικής ανάλυσης. Η στερεομικροσκοπική (Visual) και η φασματοσκοπική (μFTIR) ανάλυση είναι οι δύο μέθοδοι που εφαρμόζονται ευρέως για την έρευνα των μικροπλαστικών σωματιδίων. Πρόκειται για δύο συμπληρωματικές μεθόδους, όπου η πρώτη αποσκοπεί στην ποσοτικοποίηση των MPS και η δεύτερη στην ταυτοποίηση του πολυμερούς, παρέχοντας με αυτό τον τρόπο μια ολοκληρωμένη εικόνα σχετικά με τα μικροπλαστικά. Επιπλέον, μέσω της φασματοσκοπικής ανάλυσης μπορεί να μειωθεί η πιθανότητα υπερεκτίμησης ή υποεκτίμησης MPs από την μέθοδο της οπτικής ανάλυσης των φίλτρων. Επιπροσθέτως, πολύ σημαντικό ρόλο έχει και το κατώτατο όριο μεγέθους που θεωρήθηκε για την ανίχνευση των μικροπλαστικών. Στην παρούσα εργασία, ως κατώτατο όριο μεγέθους θεωρήθηκαν τα 20 μm , άρα υπολογίστηκαν περισσότερα MPs σε σχέση με την αντίστοιχη έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων στην Γαλλία όπου το κατώτατο όριο ήταν 100 μm .

Με βάση όλα τα παραπάνω παρατηρούμε ότι η τιμή της συγκέντρωσης MPs που υπολογίσαμε κυμαίνεται σε φυσιολογικά πλαίσια σε σχέση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του πίνακα 14 αριθμών 1,6,7,11,14,22,23.

3.3.ΚΛΙΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΧΑΝΙΩΝ.

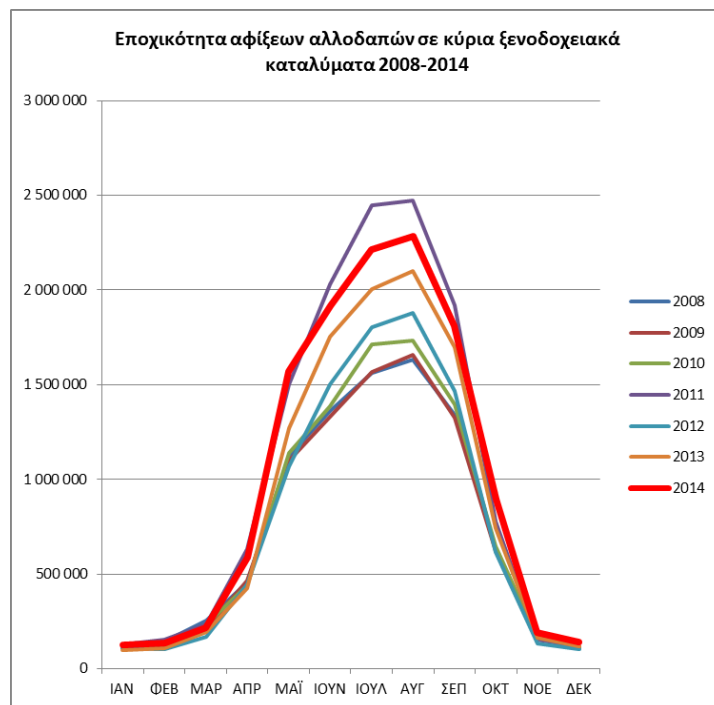


Διάγραμμα 16: Κλιματικά δεδομένα της πόλης των Χανίων.

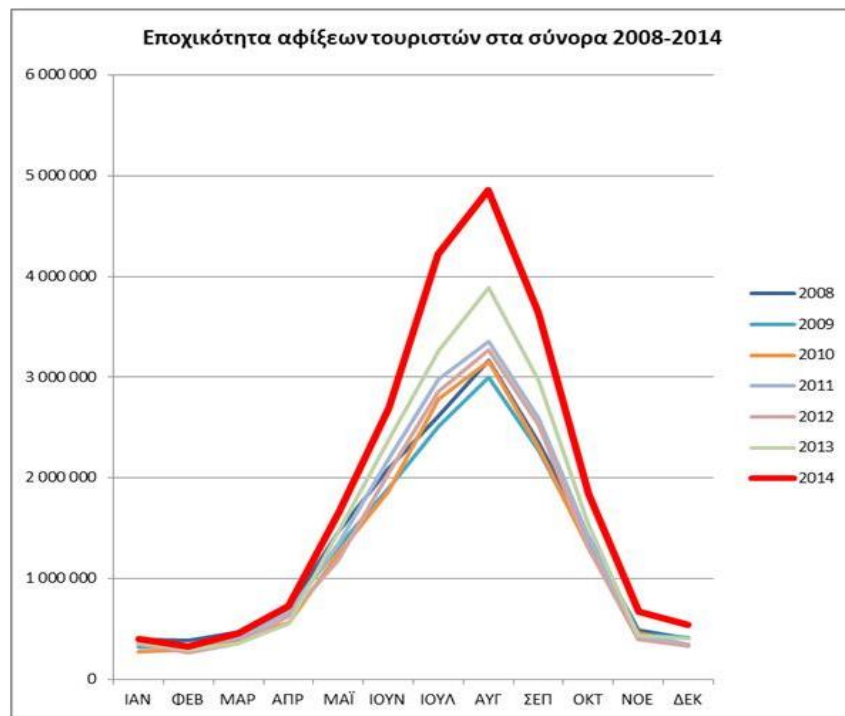
(πηγή: Εθνική Μετεωρολογική υπηρεσία)

Η μηνιαία διακύμανση της θερμοκρασίας στην πόλη των Χανίων, θα μας βοηθήσει να κατανοήσουμε την φθορά που υφίστανται τα πλαστικά λόγω των καιρικών συνθηκών. Η υψηλή υπεριώδης ακτινοβολία καταστρέφει τις πλαστικές επιφάνειες επιταχύνοντας την φθορά και τον κατακερματισμό τους σε μικρότερα μεγέθη.

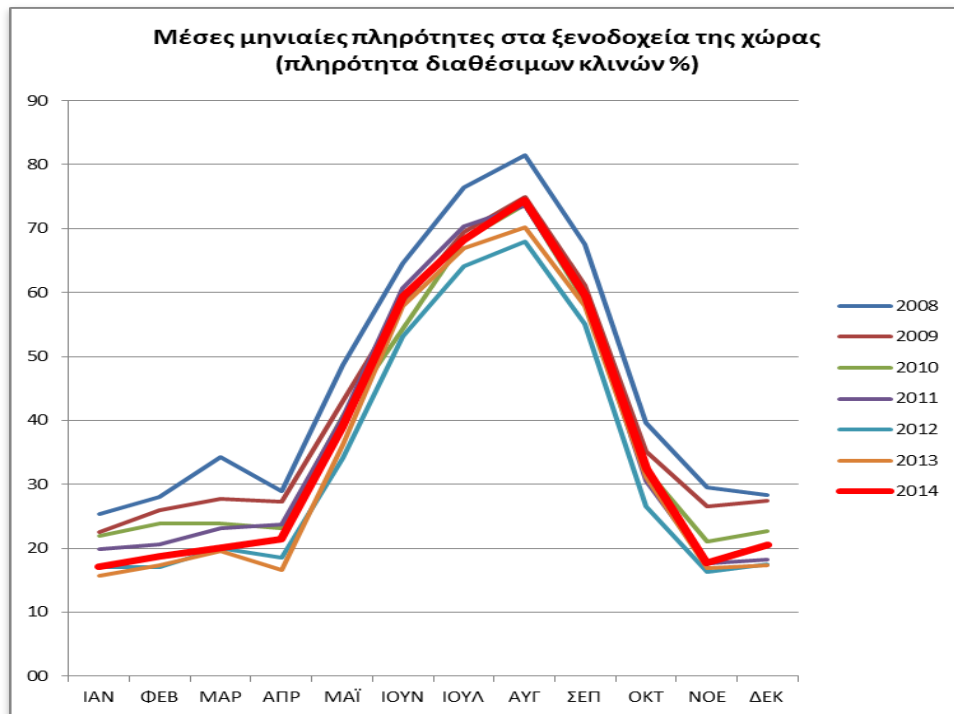
3.4.ΤΟΥΡΙΣΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ



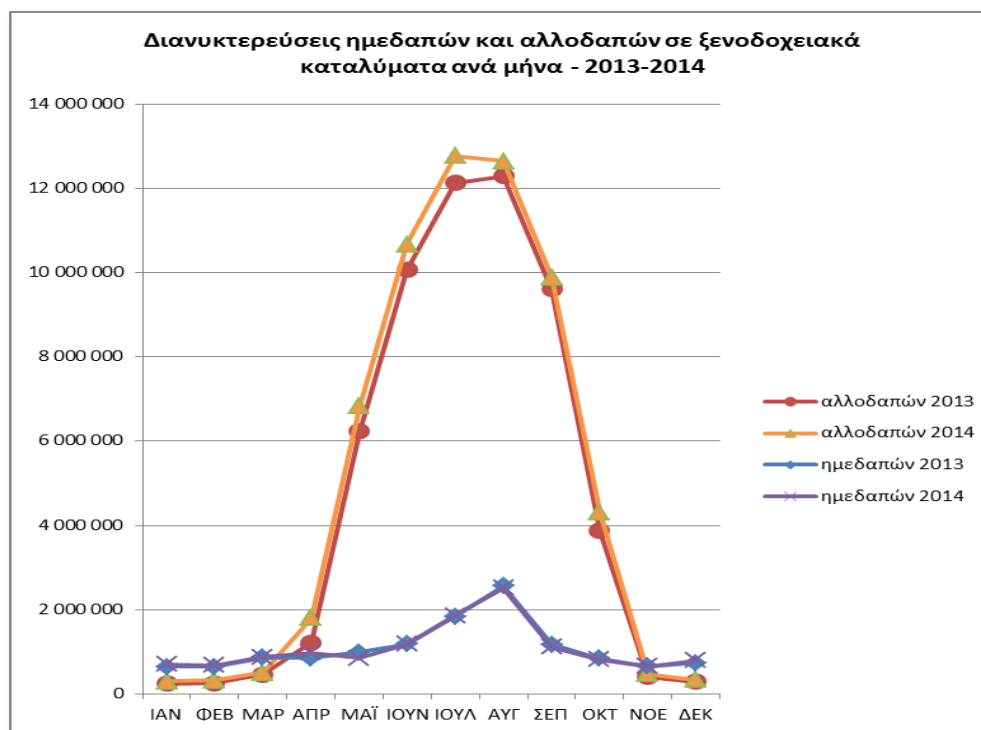
Διάγραμμα 17: Εποχικότητα αφίξεων αλλοδαπών σε κύρια ξενοδοχειακά καταλύματα 2008-2014



Διάγραμμα 18: Εποχικότητα αυξήσεων τουριστών στα σύνορα 2008-2014



Διάγραμμα 19: Μέσες μηνιαίες πληρότητες στα ξενοδοχεία της χώρας



Διάγραμμα 20: Διανυκτερεύσεις ημεδαπών και αλλοδαπών σε ξενοδοχειακά καταλύματα ανά μήνα 2013-2014

(Πηγή στοιχείων: ΕΛΣΤΑΤ)

3.5. ΕΛΕΓΧΟΣ COD ΚΑΙ ΤΝ ΣΤΑ ΛΥΜΑΤΑ.

Τα ανώτατα επιτρεπτά όρια φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των εκροών των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων καθορίζονται από την Οδηγία 91/271/ΕΟΚ η οποία ενσωματώθηκε στο Ελληνικό δίκαιο με την Κ.Υ.Α. 5673/400/1997. Στην Κ.Υ.Α. 5673/400/1997 καθορίζονται ανώτατα επιτρεπτά όρια βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD5), χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) και επιπλέον για ευαίσθητες περιοχές, ολικού αζώτου και φωσφόρου. Ο ελάχιστος ετήσιος αριθμός δειγμάτων καθορίζεται ανάλογα με το μέγεθος του σταθμού επεξεργασίας και συλλέγεται σε τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια του έτους. Επίσης, καθορίζεται η ελάχιστη αναγκαία τεχνική υποδομή σε δίκτυα αποχέτευσης και εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων που θα πρέπει να διαθέτουν οι πόλεις και οι οικισμοί, ανάλογα με τον ισοδύναμο πληθυσμό και τον αποδέκτη των επεξεργασμένων λυμάτων. Η συγκεκριμένη ΚΥΑ τροποποιήθηκε από την Κ.Υ.Α. 19661/1982/1999 και την Κ.Υ.Α. 48392/939/2002, με τις οποίες προσδιορίζονται συγκεκριμένες ευαίσθητες περιοχές, κατ' εφαρμογή του άρθρου 5 και σύμφωνα με τα κριτήρια που προβλέπονται στο Παράρτημα II της Κ.Υ.Α. 5672/400/1997.

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων του απαιτούμενου οξυγόνου (COD), παρουσιάζονται στον πίνακα 14. Όλα τα αποτελέσματα είναι εντός των νομοθετικών πλαισίων (<125), επιβεβαιώνοντας την πολύ καλή λειτουργία της ΕΕΛ Χανίων.

Αντίστοιχα, τα αποτελέσματα του ολικού αζώτου παρουσιάζονται στον πίνακα 15. Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα του COD που ήταν όλα εντός ορίων, για το ολικό άζωτο παρατηρούμε μετρήσεις υψηλότερες των νομοθετικών πλαισίων. Συγκεκριμένα, τα νομοθετικά πλαίσια ορίζουν ως μέγιστη τιμή για την συγκέντρωση αζώτου στην έξοδο τα 15 mg/L. Στην πρώτη δειγματοληψία του Φεβρουαρίου η συγκέντρωση του αζώτου υπερβαίνει τα 15 mg/L. Επιπλέον, προβληματικός μήνας θα μπορούσε να χαρακτηριστεί όλος ο Μάρτιος, καθώς όπως παρατηρούμε οι τιμές της συγκέντρωσης είναι πολύ υψηλές υπερβαίνοντας τα επιτρεπτά όρια.

≡

Πίνακας 16: Πίνακας μετρήσεων συγκέντρωσης απαιτούμενου οξυγόνου στην έξοδο της ΕΕΛ Χανίων.

Υπολογισμός COD mg/L						
	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος
A	-	61	18	30	-	43
B	-	16	14	46	12	35
Γ	-	29	14	-	-	37
Τυφλό						
420 (Απιονισμένο νερό)						

Πίνακας 17: Πίνακας μετρήσεων συγκέντρωσης ολικού αζώτου στην έξοδο της ΕΕΛ Χανίων

Υπολογισμός Ολικού Αζώτου TN mg/L						
	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος
A	-	15.6	15.4	7.88	-	8.07
B	-	11.8	14.5	8	5.71	6.92
Γ	-	10.8	19.8	11.1	7.06	5

Πίνακας 18: Ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των λυμάτων εισόδου, στα οποία δε συμπεριλαμβάνονται τα βοθρολύματα και οι εισροές, καθώς και των λυμάτων εξόδου και επαναχρησιμοποίησης

Πηγές: Metcalf & Eddy, 2006. Μηχανική Υγρών Αποβλήτων, Επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση (1ος και 2ος τόμος), 4η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.)

Παράμετρος	Έξοδος	Είσοδος (χωρίς βοθρολύματα και εισροές)	Επαναχρησιμοποίηση	
	Συγκέντρωση (mg/L)	Συγκέντρωση (mg/L)	Τυπική τιμή (mg/L)	Συγκέντρωση (mg/L)
BOD ₅	<25	110-400	230	<10
COD	<125	200-800	400	<90
TS		390-1230	750	
TSS	<35	120-400	300	<10
TDS	<450	270-860	500	
Καθιζάνοντα στερεά		5-20	15	
TOC		80-260	160	
Ολικό άζωτο	<15	20-85	50	
Οργανικό άζωτο	1	8-25	15	
Αμμωνία	<7	12-50	35	
Νιτρώδη και Νιτρικά	1	0-2	1	
Ολικός φώσφορος	<2	4-8	6	
Χλωριόντα	<100	30-90	60	
Θειικά		20-50	30	
Λίπη-Έλαια		50-100	90	
Αλκαλικότητα (σαν CaCO ₃)		50-200	100	
Ολικά κολοβακτηρίδια		10 ⁶ -10 ¹⁰ CFU/100ml	10 ⁷ -10 ⁹ CFU/100ml	
Κοπρανώδη κολοβακτηρίδια	<100 CFU/100ml	10 ³ -10 ⁸ CFU /100ml	10 ⁴ -10 ⁶ CFU/100ml	<5 CFU/100ml

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.

4.1.ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Μελέτες οι οποίες έχουν προηγηθεί, αναφέρουν την ύπαρξη μικροπλαστικών σωματιδίων στα αστικά λύματα και κατ' επέκταση στις μονάδες επεξεργασίας (Blair, Reina M., 2019) (Xuemin Lv, Qian Dong, Zhiqiang Zuo, Yanchen Liu, Xia Huang, Wei-Min Wu, 2019). Στην παρούσα εργασία, περισυλλέξαμε συνολικά 830 λίτρα επεξεργασμένου λύματος σε διάστημα έξι μηνών, στο οποίο εντοπίσαμε συνολικά 10214 μικροπλαστικά διαφόρου τύπου, επιβεβαιώνοντας τις αρχικές εκτιμήσεις. Ως μικροπλαστικά, σύμφωνα με τον Thompson et al. (2004) που ήταν και ο πρώτος που διατύπωσε αυτόν τον όρο, θεωρήθηκαν όλα τα πλαστικά σωματίδια με μέγεθος που κυμαίνονταν από 5 mm έως 20 μm. Τα μικροπλαστικά, κατηγοριοποιούνται σε πρωτογενή και δευτερογενή ανάλογα με την πηγή προέλευσης τους και συναντιούνται κυρίως με την μορφή κόκκων, θραυσμάτων, ινών και σφαιριδίων. Το δίκτυο αποχέτευσης που εξυπηρετεί η ΕΕΛ Χανίων περιλαμβάνει αστικά λύματα συνεπώς εντοπίστηκαν πρωτογενή μικροπλαστικά που προέρχονται από προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής καθώς, και δευτερογενή μικροπλαστικά που προέρχονται από τον καταμερισμό και την φθορά πλαστικών προϊόντων, ελαστικών και συνθετικών υφασμάτων. Καταγράφηκαν με μορφή θραυσμάτων και ινών όπως μπορούμε να διακρίνουμε στις εικόνες 6 και 7. Συνολικά, στα 10214 MPs που καταγράφηκαν, το 85% ήταν θραύσματα και το 15% ίνες. Σε αντίστοιχες μελέτες του εξωτερικού έχει παρατηρηθεί παρόμοια ή μη, αναλογία μεταξύ θραυσμάτων και ινών, (67% ίνες – 15% θραύσματα (Blair, Reina M., 2019)), (65% θραύσματα – 21% ίνες (Xuemin Lv, Qian Dong, Zhiqiang Zuo, Yanchen Liu, Xia Huang, Wei-Min Wu, 2019)), (21% θραύσματα – 41% ίνες (Magni, Stefano, 2019)).

Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται:

- Στους ισοδύναμους κατοίκους που εξυπηρετεί μια μονάδα επεξεργασίας (Sun et al., 2019; Mason et al. (2016)).
- Το μέγεθος της λεκάνης απορροής (Sun et al., 2019).
- Στο είδος του λυμάτων που δέχεται η εγκατάσταση (αστικά και βιομηχανικά απόβλητα).
- Στα στάδια επεξεργασίας που εφαρμόζει η εκάστοτε εγκατάσταση (Πρωτοβάθμια 68% αφαίρεση MPs, Δευτεροβάθμια 92% αφαίρεση MPs, Τριτοβάθμια επεξεργασία 96% αφαίρεση MPs) (Blair, Reina M., 2019).
- Στις μεθόδους δειγματοληψίας και ανάλυσης που εφαρμόστηκαν στις έρευνες, ώστε να υπάρχει εναρμόνιση (Sun et al., 2019).
- Στην χρονική περίοδο που πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες.

Η μελέτη της χρονικής διακύμανσης πραγματοποιήθηκε συνολικά στα μικροπλαστικά, καθώς και στα σωματίδια ξεχωριστά (θραύσματα, ίνες).

Θραύσματα

Η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης, ανάμεσα στις δύο χρονικά περιόδους που εξετάσαμε (χειμώνας, καλοκαίρι) στα θραύσματα, παρουσίασε τις υψηλότερες διαφορές. Το ποσοστό συγκέντρωσης θραυσμάτων που υπολογίστηκε στα αστικά λύματα κατά την διάρκεια του χειμώνα ανέρχεται στο (23%), ενώ το αντίστοιχο ποσοστό το καλοκαίρι είναι (77%). Παρατηρείται, μια πολύ μεγάλη αύξηση θραυσμάτων την εαρινή περίοδο, με την μέση τιμή συγκέντρωσης τον χειμώνα να υπολογίζεται σε 4,67 θραύσματα/L και το καλοκαίρι σε 15,29 θραύσματα/L. Αυτή η αύξηση πιθανότατα οφείλεται στις μεγαλύτερες πιέσεις που δέχεται η εγκατάσταση καθημερινά κατά την διάρκεια της τουριστικής περιόδου. Συνολικά, εκτιμάται ότι η επιπλέον αύξηση λυμάτων που δέχεται καθημερινά η εγκατάσταση στις περιόδους αιχμής ξεπερνάει τα 5000 m³ και οι ισοδύναμοι κάτοικοι που εξυπηρετεί είναι κατά 28.000 περισσότεροι. Αποτέλεσμα αυτής της πληθυσμιακής αύξησης, είναι η παρουσία περισσότερων κατοίκων στην πόλη των Χανίων, κάτι που επηρεάζει τις πρωτογενής και δευτερογενής πηγές προέλευσης μικροπλαστικών. Συγκεκριμένα, η αύξηση πρωτογενών μικροπλαστικών σχετίζεται με τα προϊόντα ατομικής φροντίδας και υγιεινής, όπως είναι τα αφρόλουτρα, οι οδοντόκρεμες, τα αντηλιακά, τα προϊόντα μακιγιάζ, τα βερνίκια νυχιών, οι κρέμες ξυρίσματος, τα βρεφικά προϊόντα, οι βαφές μαλλιών, τα εντομοαπωθητικά κτλ (Gregory, 1996; Conkle et al., 2018; Lei et al., 2017; Lassen et al., 2015; Hintersteiner et al., 2015; Leslie, 2014). Η μεγαλύτερη κατανάλωση αυτών των προϊόντων σε καθημερινή βάση θα μπορούσε να επηρεάσει το σύνολο των μικροπλαστικών που καταλήγουν στην εγκατάσταση μέσω των αποχετεύσεων. Αντιθέτως, η αύξηση των δευτερογενή μικροπλαστικών, σχετίζεται με την φθορά και τον κατακερματισμό πλαστικών προϊόντων (Sun et al., 2019) και των ελαστικών των αυτοκινήτων. Ιδιαίτερα, κατά την διάρκεια της τουριστικής περιόδου, παρατηρείται αύξηση στην κατανάλωση προϊόντων που χρησιμοποιούν πλαστικές συσκευασίες, καθώς και στην χρησιμοποίηση πλαστικών μια χρήσης. Επιπλέον, οι αλλαγές στις καιρικές συνθήκες, δύναται να επιταχύνουν την φθορά των ελαστικών αυτοκινήτων και σε συνδυασμό με την αυξημένη παρουσία τους λόγω των επισκεπτών να συντελέσουν θετικά στην αύξηση της συγκέντρωσης μικροπλαστικών στα λύματα.

Για την καλύτερη κατανόηση των θραυσμάτων που εντοπίστηκαν στα λύματα, καθώς και των επιπτώσεων τους στο θαλάσσιο περιβάλλον λόγω των φυσικών τους χαρακτηριστικών, τα διαχωρίσαμε σε 4 τάξεις μεγέθους. Η πρώτη ομάδα αφορά όλα τα θραύσματα με μέγεθος από 20 έως 80 μm, η δεύτερη από 80 έως 200 μm, η τρίτη από 200 έως 500 μm και η τέταρτη όλα αυτά που είχαν μέγεθος μεγαλύτερο των 500 μm. Για όλες τις ομάδες, υπολογίστηκε η μέση συγκέντρωση και η διακύμανση.

Τα περισσότερα θραύσματα και στις δύο περιόδους εντοπίστηκαν με μέγεθος από 20 έως 200 μm. Τα αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με αναφορές από άλλες χώρες, όπου σωματίδια MP σε WWTPs ήταν κυρίως στην περιοχή των 100 έως 200 μm (Carr et al., 2016; Kalcikova et al., 2017; Ziajahromi et al., 2017). Πιο συγκεκριμένα για τον επιμερισμό 20 έως 80 μm παρουσιάστηκε οριακά τετραπλασιασμός στη συγκέντρωση, της οποίας η διαφορά ανάμεσα στις δύο περιόδους το καλοκαίρι εκτοξεύεται στα $13,63 \pm 7,84$ θραύσματα/λίτρο έναντι των $3,74 \pm 1,11$ θραύσματα/λίτρο τον χειμώνα (πίνακας 5). Στο επιμερισμό 80 έως 200 μm η συγκέντρωση ($1,24 \pm 0,76\mu\text{m}$) φαίνεται διπλάσια το καλοκαίρι συγκριτικά με αυτή του χειμώνα ($0,65 \pm 0,27\mu\text{m}$).

Πρωτογενής πηγή μικροπλαστικών

Το μέγεθος των πλαστικών μικροσφαιριδίων που περιλαμβάνονται στα προϊόντα ατομικής φροντίδας ποικίλει και μπορεί να συμβάλει θετικά στην αύξηση της συγκέντρωσης των θραυσμάτων σε αυτό το διάστημα. Συγκεκριμένα, τα προϊόντα απολέπισης προσώπου και σώματος, οι αφροί ξυρίσματος καθώς και τα αφρόλουτρα, περιέχουν μικροπλαστικά σφαιρίδια με μέγεθος που κυμαίνεται από 5 έως 300 μm . Αντίστοιχα, οι οδοντόκρεμες και τα σαπούνια χεριών που χρησιμοποιούνται σε καθημερινή βάση περιέχουν μικροπλαστικά με μέγεθος που κυμαίνεται από 2 έως 1000 μm (*Lassen et al., 2015*), (πίνακας 1). Η μεγαλύτερη κατανάλωση των συγκεκριμένων προϊόντων θα μπορούσε να συμβάλει και να δικαιολογήσει την αύξηση της συγκέντρωσης για τους θερινούς μήνες.

Η αύξηση της συγκέντρωσης των μικροπλαστικών στις δευτερογενείς πηγές προέλευσης θα μπορούσε να οφείλεται:

1. Στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν το καλοκαίρι, οι οποίες δύναται να επιταχύνουν περεταίρω την φθορά και τον κατακερματισμό των πλαστικών θραυσμάτων, με αποτέλεσμα να παρατηρείτε αυτή η διαφορά ανάμεσα στις δύο περιόδους. Όπως αναθεωρήθηκε από τους *Sun et al., 2019*, η πολυστερίνη (PS = 27%), το πολυαιθυλένιο (PE = 24%), το πολυαμίδιο (PA = 12%), το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) και το πολυπροπυλένιο (PP) (11% το καθένα) ήταν τα πιο ανιχνεύσιμα πολυμερή στα WWTP.
2. Στην μεγαλύτερη φθορά που υφίστανται τα ελαστικά των αυτοκινήτων, λόγω των καιρικών συνθηκών που επικρατούν, των φυσικών χαρακτηριστικών των οδοστρωμάτων που μεταβάλλονται ανάλογα την εποχή, καθώς και της κατάστασης στην οποία βρίσκονται τα οχήματα και τα ελαστικά. Το μέγεθος των προϊόντων φθοράς ποικίλει και κυμαίνεται από 15 έως 350 μm (*Dahl et al. (2006), Kreider et al. (2010)*).
3. Στις μεγαλύτερες πιέσεις που δέχεται η εγκατάσταση, με αποτέλεσμα η αύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων σε συνδυασμό με τις μεγαλύτερες ταχύτητες ροής να συμβάλουν στην περαιτέρω φθορά και κατακερματισμό των υπαρχόντων μικροπλαστικών στα λύματα.

Στα διαστήματα, με μέγεθος που κυμαίνονταν από 80 έως και 500 μm , η τιμή της συγκέντρωσης παρουσιάζει μια αύξηση την εαρινή περίοδο, με την υψηλότερη τιμή να καταγράφεται στο διάστημα από 80 έως 200 μm ($1,24 \pm 0,76$ θραύσματα/λίτρο). Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι για τα θραύσματα με μέγεθος μεγαλύτερο των 500 μm , δεν παρατηρείτε αύξηση την εαρινή περίοδο αλλά την χειμερινή. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται:

1. Στις καιρικές συνθήκες που επικρατούν των χειμώνα οι οποίες δεν επιταχύνουν την φθορά και τον κατακερματισμό μεγαλύτερων πλαστικών θραυσμάτων με αποτέλεσμα να εντοπίζονται περισσότερα σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο των 5 mm.
2. Στις διαδικασίες καθαρισμού επιφανειών με την μέθοδο της αμμοβολής που πραγματοποιούνται στους σκελετούς των σκαφών και των κτηρίων κατά την χρονική περίοδο του χειμώνα. Το μέγεθος των μικροπλαστικών προϊόντων λείανσης κυμαίνεται από 0.012 έως 2.03 mm και καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων μέσω του αποχετευτικού δικτύου (*Miles et al., 2009; Galafassi et al., 2019*).

Μηνιαία συγκέντρωση.

Ο μήνας με την υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης θραυσμάτων ήταν ο Σεπτέμβριος ($23,12 \pm 11,03$ θραύσματα/λίτρο) και αντίστοιχα ο μήνας με την χαμηλότερη ήταν ο Φεβρουάριος ($4,516 \pm 1,157$ θραύσματα/λίτρο), (πίνακας 7). Έχοντας αναλύσει τις πιθανές αιτίες αύξησης της συγκέντρωσης θραυσμάτων στα λύματα ανάμεσα στις δύο περιόδους, μπορούμε να διακρίνουμε την χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης από το διάγραμμα 2. Χρονικά, για τους τρεις πρώτους μήνες που αναφέρονται στην χειμερινή περίοδο οι συγκεντρώσεις παρουσιάζουν ελάχιστες μεταβολές, οι οποίες αποδεικνύουν το γεγονός ότι οι πηγές προέλευσης μικροπλαστικών κατά την χειμερινή περίοδο δεν επηρεάζονται σημαντικά από εξωτερικούς παράγοντες. Αντίθετα, για την χρονική περίοδο του καλοκαιριού, παρατηρείτε μια εκθετική αύξηση στην τιμή της συγκέντρωσης φτάνοντας στην μέγιστη τιμή στο τέλος της τουριστικής σεζόν, τον μήνα Σεπτέμβριο. Σύμφωνα με τα παραπάνω η υψηλότερη τιμή της συγκέντρωσης δεν υπολογίστηκε στην περίοδο αιχμής του καλοκαιριού, που αποτελεί ο μήνας Αύγουστος, αλλά στο τέλος του επόμενου μήνα, διότι τα αποτελέσματα της φθοράς και του κατακερματισμού των μικροπλαστικών απαιτούνε χρόνο και δεν είναι άμεσα εμφανή.

Ημερήσια παροχή θραυσμάτων.

Τέλος, εκτιμήθηκε και ένας ενδεικτικός αριθμός σε σχέση με την ημερήσια παροχή θραυσμάτων για τις δύο περιόδους αλλά και συνολικά του έτους. Για την χειμερινή περίοδο η μέση ημερήσια παροχή θραυσμάτων στην θαλάσσια περιοχή των Χανίων, ανέρχεται στα 89×10^6 (θραύσματα/ημέρα), εκ των οποίων το 80% του συνολικού δείγματος προέρχεται από την ομάδα 20 – 80 μm , το 14% από την ομάδα 80 -200 μm , 4% από την ομάδα 200 – 500 μm και το 2% από τα θραύσματα με μέγεθος μεγαλύτερο των 500 μm (πίνακας 6). Αντίστοιχα, η μέση ημερήσια παροχή το καλοκαίρι είναι 293×10^6 (θραύσματα/ημέρα), εκ των οποίων το 89% του δείγματος είναι από το διάστημα 20 – 80 μm , το 8% από το διάστημα 80 – 200 μm , το 2% από το διάστημα 200 – 500 μm και μόλις 1% από τα θραύσματα με μέγεθος μεγαλύτερο των 500 μm . Η συνολική μέση ημερήσια παροχή θραυσμάτων υπολογίστηκε σε 185×10^6 (θραύσματα/ημέρα), εκ των οποίων το 87% του δείγματος αναφέρεται στα θραύσματα με μέγεθος από 20 έως 80 μm , το 9% από τα θραύσματα με μέγεθος από 80 έως 200 μm , το 3% από τα θραύσματα με μέγεθος από 200 έως 500 μm και μόλις 1% για τα θραύσματα με μέγεθος μεγαλύτερο των 500 μm .

Συνθετικές ίνες.

Η παρουσία πολλών ινών στο λύματα θα μπορούσε να οφείλεται στην απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων ινών από απορρίψεις οικιακών πλυντηρίων ρούχων (*Browne et al., 2011; Napper και Thompson, 2016; Pirc et al., 2016*). Επίσης, η υψηλή συγκέντρωση ινών θα μπορούσε να αποδοθεί και στη δυσκολία να διαφοροποιηθούν οι συνθετικές από τις φυσικές ίνες. Σύμφωνα με τους (*Talvitie et al., 2016*) οι φυσικές ίνες που προέρχονται από βαμβάκι και λινό, δύναται να αντιπροσωπεύουν το 50% του δείγματος.

Η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης ανάμεσα στις δύο περιόδους για τις συνθετικές ίνες παρουσίασε τις μικρότερες διαφορές. Συγκεκριμένα, το 53% του συνολικού δείγματος που εντοπίστηκε προέρχεται από την θερινή περίοδο και το 47% από την χειμερινή. Η μέση συγκέντρωση τον χειμώνα υπολογίστηκε σε $1,7 \pm 1,1$ (ίνες/λίτρο) και το καλοκαίρι σε $1,94 \pm 0,96$ (ίνες/λίτρο). Συνεπώς, παρατηρείται μια πολύ μικρή αύξηση της συγκέντρωσης κατά την διάρκεια της τουριστικής περιόδου, διαπιστώνοντας ότι η αύξηση των λυμάτων καθώς και των ισοδύναμων κατοίκων που εξυπηρετεί ο βιολογικός Χανίων δεν τείνουν να επηρεάσουν σε σημαντικό βαθμό την τιμή της συγκέντρωσης που καταλήγει στο φυσικό περιβάλλον. Το μεγαλύτερο ποσοστό ινών εντοπίστηκε στο διάστημα με μέγεθος μεγαλύτερο των 500 μm και το μικρότερο στο διάστημα από 20 έως 80 μm , το οποίο έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που διαπιστώσαμε για τα θραύσματα. Συνολικά, παρατηρείται αύξηση στην τιμή της συγκέντρωσης στις ίνες με μέγεθος που κυμαίνεται από 20 έως και 500 μm το καλοκαίρι, ενώ στο διάστημα με μέγεθος μεγαλύτερο των 500 μm όπως και στα θραύσματα η τιμή της συγκέντρωσης είναι υψηλότερη το διάστημα του χειμώνα.

Όπως, έχουμε προαναφέρει, οι συνθετικές ίνες προέρχονται από τις δευτερογενής πηγές προέλευσης και οφείλονται κυρίως στην φθορά που υφίστανται τα υφάσματα κατά την διαδικασία της πλύσης και του στεγνώματος (*Browne et al. 2011, Galafassi et al., 2019*). Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απελευθέρωση των ινών και θα μπορούσαν να δικαιολογήσουν τα συμπεράσματα μας είναι:

1. Η θερμοκρασία
2. Ο χρόνος πλύσης
3. Η ποιότητα του υφάσματος
4. Ο τύπος του απορρυπαντικού
5. Η παλαιότητα των ρούχων
6. Το πλυντήριο – στεγνωτήριο

Οι καιρικές συνθήκες που επικρατούν την θερινή περίοδο επιταχύνουν την φθορά των υφασμάτων και σε συνδυασμό με τον αυξημένο αριθμό πλύσεων λόγω των επισκεπτών και της ζέστης, τείνουν να επηρεάσουν την τιμή της συγκέντρωσης. Επιπλέον, η χρήση στεγνωτηρίων επιταχύνει την φθορά των ρούχων και απελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες ινών.

Μηνιαία συγκέντρωση.

Το πιο ενδιαφέρον συμπέρασμα στην χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης στις ίνες μπορεί να διαπιστωθεί στην μηνιαία καμπύλη συγκέντρωσης (διάγραμμα 4). Το 2020 που πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες, συνέπεσαν με την παγκόσμια υγειονομική κρίση της πανδημίας του κορονοϊού. Σε αντίθεση με την μηνιαία καμπύλη συγκέντρωσης θραυσμάτων όπου παρουσίασε μια συνεχόμενη αυξανόμενη τάση κατά την διάρκεια των μηνών, η μηνιαία καμπύλη συγκέντρωση ινών έχει την μορφή καμπάνας. Η τιμή της συγκέντρωσης τους μήνες Ιανουάριο και Φεβρουάριο, καθώς και Αύγουστο, Σεπτέμβριο παρουσίασε μια μικρή αύξηση, αντίθετα τους μήνες Μάρτιο και Ιούλιο η τιμή της συγκέντρωσης διπλασιάστηκε, φτάνοντας στην μέγιστη τιμή των $2,86 \pm 1,16$ ινών/λίτρο. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα θα μπορούσαμε να λάβουμε χρήσιμες πληροφορίες και για την επίδραση της πανδημίας στα λύματα. Τους μήνες Μάρτιο και Ιούλιο όπου η τιμή της συγκέντρωσης είχε τις μέγιστες τιμές της, πραγματοποιήθηκε η πρώτη ολική καραντίνα στην χώρα. Εκείνη την περίοδο επιβλήθηκε ολική στάση εργασίας και σε ατομικό επίπεδο αυξήθηκε η καθημερινή ανάγκη σε ατομική φροντίδα και καθαριότητα. Τα αποτελέσματα της πανδημίας στα λύματα σε συνδυασμό με το γεγονός ότι εκείνη την χρονική περίοδο τα περισσότερα νοικοκυριά πλένουν τα χαλιά και τις κουβέρτες, ώστε να αποθηκευτούν, καθώς οι χαμηλές θερμοκρασίες υποδέχονται τις υψηλές, δύναται να επηρεάσουν την τιμή της συγκέντρωσης.

Ημερήσια παροχή ινών

Ο εκτιμώμενος αριθμός ινών που καταλήγουν ημερησίως στον κόλπο των Χανίων, ανέρχεται στις 34×10^6 (ίνες/ημέρα), εκ των οποίων τα 8% έχει μέγεθος από 20 έως 80 μm , το 13% από 80 έως 200 μm , το 26% από 200 έως 500 μm και το 53% από ίνες με μέγεθος μεγαλύτερο από 500 μm . Η ημερήσια παροχή για την περίοδο του χειμώνα, εκτιμάται στα 33×10^6 (ίνες/ημέρα), εκ των οποίων τα 3% έχει μέγεθος από 20 έως 80 μm , το 8% από 80 έως 200 μm , το 25% από 200 έως 500 μm και το 64% από ίνες με μέγεθος μεγαλύτερο από 500 μm . Αντίστοιχα, η ημερήσια καλοκαιρινή παροχή ινών ανέρχεται στα 37×10^6 (ίνες/ημέρα), εκ των οποίων το 13% έχει μέγεθος από 20 έως 80 μm , το 18% από 80 έως 200 μm , το 27% από 200 έως 500 μm και το 42% από ίνες με μέγεθος μεγαλύτερο από 500 μm .

4.2. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων αποτελούν μια σημαντική πηγή μικροπλαστικών σωματιδίων για το περιβάλλον. Ο μεγάλος όγκος αποβλήτων που διαχειρίζονται καθημερινά, περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις μικροπλαστικών οι οποίες δεν μειώνονται εξ ολοκλήρου κατά το πέρασμα τους από τα στάδια επεξεργασίας με αποτέλεσμα να οδηγούνται στο περιβάλλον.

Στην παρούσα έρευνα, η συγκέντρωση των MPs που υπολογίστηκε στα επεξεργασμένα λύματα της ΕΕΛ Χανίων, ανέρχεται σε $11,5 \pm 7,9$ MPs/L, ενώ η ημερήσια παροχή MPs στην θαλάσσια περιοχή εκτιμάται στα 221×10^6 MPs/ημέρα. Σε παρόμοια αποτελέσματα έχουν καταλήξει και αντίστοιχες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί σε ΕΕΛ από όλον τον κόσμο. Οι μελέτες που χρησιμοποίησαν τις ίδιες μεθόδους ανάλυσης σε ΕΕΛ στις Ηνωμένες Πολιτείες υπολόγισαν την συγκέντρωση των MPs στα επεξεργασμένα λύματα σε 5,9 MPs/L (*Simon et al. (2018)*), στην Φιλανδία σε 13,5 MPs/L, ενώ στην Γερμανία σε 80,4 MPs/L (*Talvitie et al. (2016)*). Η εκτιμώμενη ημερήσια παροχή μικροπλαστικών ωστόσο, προκαλεί μεγάλη ανησυχία για τις επιπτώσεις που επιφέρουν στο υδάτινο περιβάλλον με αποτέλεσμα να κρίνεται απαραίτητο οι μελλοντικές μελέτες να διερευνήσουν βαθύτερα την κατανομή, την απομάκρυνση και την απελευθέρωση των MPs από τις ΕΕΛ (*Magni, Stefano, 2019*).

Το συνολικό δείγμα των MPs που καταγράφηκαν με την μέθοδο της οπτικής ανάλυσης είναι 10214 και αποτελούνταν από θραύσματα και ίνες. Τα θραύσματα αποτελούσαν τον μεγαλύτερο όγκο του δείγματος σε ποσοστό 85%, ενώ οι ίνες υπολογίστηκαν σε 15%. Σε αντίστοιχες αναφορές το αποτέλεσμα ήταν παρόμοιο και σε κάποιες άλλες όχι, (67% ίνες – 15% θραύσματα (*Blair, Reina M., 2019*)), (65% θραύσματα – 21% ίνες (*Xuemin Lv, Qian Dong, Zhiqiang Zuo, Yanchen Liu, Xia Huang, Wei-Min Wu, 2019*)), (21% θραύσματα – 41% ίνες (*Magni, Stefano, 2019*)). Οι διακυμάνσεις των αποτελεσμάτων, εξαρτώνται κυρίως από:

- Τα στάδια επεξεργασίας που εφαρμόζει η εγκατάσταση.
- Το είδος των λυμάτων που επεξεργάζεται.
- Τον αριθμό των ισοδύναμων κατοίκων που εξυπηρετεί.
- Την χρονική περίοδο που πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες, καθώς και των μεθόδων ανάλυσης που εφαρμόστηκαν.

Η ανάλυση για την μελέτη της χρονικής διακύμανσης, έδειξε ότι η συγκέντρωση των MPs αυξήθηκε σε πολύ μεγάλο ποσοστό την θερινή περίοδο σε σχέση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της χειμερινής περιόδου. Το 72% των MPs που εντοπίστηκαν περισυλλέχθηκε κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και μόλις το 28% τον χειμώνα. Η αύξηση του αριθμού των ισοδύναμων κατοίκων που εξυπηρετεί η εγκατάσταση το καλοκαίρι έναντι του χειμώνα, σε συνδυασμό με την αλλαγή των καιρικών συνθηκών, αποδείχτηκε ότι επηρεάζει άμεσα την συγκέντρωση MPs στα απόβλητα. Πιο συγκεκριμένα, η ημερήσια συγκέντρωση MPs τον χειμώνα κυμαίνονταν στα $6,36 \pm 1,39$ MPs/L, ενώ το καλοκαίρι στα $16,27 \pm 5,6$ MPs/L.

Παρόμοια αποτελέσματα παρουσίασαν και τα θραύσματα. Το 23% του συνολικού δείγματος των θραυσμάτων εντοπίστηκε τον χειμώνα και το 77% το καλοκαίρι. Η συγκέντρωση των θραυσμάτων από $4,67 \pm 1,05$ θραύσματα/L τον χειμώνα εκτοξεύτηκε στα $15,29 \pm 8,8$ θραύσματα/L το καλοκαίρι.

Στις ίνες ωστόσο, η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης δεν παρουσίασε μεγάλες διαφορές, καθώς το 47% του δείγματος προέρχεται από την χειμερινή περίοδο και 53% από την εαρινή. Η συγκέντρωση

των ινών από 1,7 ίνες/L που υπολογίστηκε τον χειμώνα αυξήθηκε σε 1,94 ίνες/L, συμπεραίνοντας ότι η πληθυσμιακή αύξηση και οι καιρικές συνθήκες δεν επηρέασαν σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό απελευθέρωσης ινών στα απόβλητα.

Η μηνιαία καμπύλη της συγκέντρωσης των MPs παρουσίασε μια συνεχόμενη αύξηση στο πέρασμα του χρόνου η οποία οφείλεται στην πληθυσμιακή αύξηση και στην μεταβολή των καιρικών συνθηκών, λόγω ότι επηρεάζουν τις πηγές προέλευσης των MPs. Η μηνιαία καμπύλη των MPs ακολούθησε ουσιαστικά την καμπύλη των θραυσμάτων αφού αποτελούσαν το 85% του δείγματος. Στις ίνες ωστόσο διαπιστώσαμε ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίστηκαν τους μήνες που εφαρμόστηκε η πρώτη ολική απαγόρευση κυκλοφορίας στην χώρα και με την άρση των περιοριστικών μέτρων τα επίπεδα συγκέντρωσης επανήλθαν στα όρια των προηγούμενων μηνών.

Τέλος, πολύ σημαντικά συμπεράσματα αντλήσαμε και για το μέγεθος που κυμαίνονται τα MPs στα λύματα. Συγκεκριμένα, τα θραύσματα που αποτελούσαν το μεγαλύτερο ποσοστό του δείγματος, παρουσίασαν τα μεγαλύτερα ποσοστά συγκέντρωσης στα μεγέθη από 20 έως 200 μm . Το 87% της συνολικής συγκέντρωσης των θραυσμάτων υπολογίστηκε στο μέγεθος από 20 έως 80 μm και το 9% από 80 έως 200 μm . Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα μας με αντίστοιχες μελέτες, παρατηρούμε ότι έχουμε καταλήξει σε παρόμοια συμπεράσματα. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τους (*Mintenig et al., 2017; Simon et al., 2018; Ziajahromi et al., 2017*) στα λύματα, κατά μέσο όρο, πάνω από το 90% των μικροπλαστικών ήταν μικρότερα από 500 μm , ενώ σε ορισμένα τα δείγματα, περίπου το 60% των μικροπλαστικών ήταν μικρότερα από 100 μm . Αυτό το αποτέλεσμα είναι σύμφωνο και με την παρατήρηση ότι στον Ατλαντικό Ωκεανό το 64% όλων των ανιχνευμένων μικροπλαστικών σωματιδίων έχει μέγεθος κάτω των 40 μm , εκ των οποίων περισσότερα από τα μισά είχαν μέγεθος κάτω των 20 μm (*Enders et al., 2015*). Αντίστοιχα, το υψηλότερο ποσοστό συγκέντρωσης ινών διαπιστώθηκε με μέγεθος μεγαλύτερο των 500 μm .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Barceló, D. and Picó, Y., 2019. Microplastics in the global aquatic environment: Analysis, effects, remediation and policy solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), p.103421.
2. Barceló, D., Aboul-Kassim, T., Bahnemann, D., Beek, B., Bosland, M., Boule, P., Dörr, H., Einax, J., Fabian, P., Fiedler, H., Gribble, G., Gruden, D., Grune, T., Hargrave, B., Hites, R., Hocking, M., Hocking, D., Hrubec, J., Hutzinger, O., Knepper, T., Konstantinou, I., Kosarev, A., Kostianoj, A., Kouimtzis, T., Kruk, I., Metzler, M., Neilson, A., Nikolaou, A., Paasivirta, J., Petrovic, M., Pluschke, P., Robertson, P., Rimkus, G., Salot, A., Samara, C., Simoneit, B., Singh, O., Staples, C., Stohl, A., Volkman, J., Wangersky, P., Williamson, K. and Hansen, P., 2006., *The Handbook Of Environmental Chemistry*.
3. Blair, R. M., Waldron, S., & Gauchotte-Lindsay, C. (2019). Average daily flow of microplastics through a tertiary wastewater treatment plant over a ten-month period. *Water Research*, 163, 114909. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114909>
4. Blight, L.K., and Burger, A.E., 1997. Occurrence of plastic particles in seabirds from the eastern North Pacific. *Marine Pollution Bulletin*, 34, 323–325.
5. Bourne, W.R.P., and Imber, M.J., 1982. Plastic pellets collected by a prion on Gough Island, Central South-Atlantic ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 13, 20–21.
6. Bretas Alvim, C., Mendoza-Roca, J. and Bes-Piá, A., 2020. Wastewater treatment plant as microplastics release source – Quantification and identification techniques. *Journal of Environmental Management*, 255, p.109739.
7. Browne, M.A., Galloway, T.S., and Thompson, R.C., 2007. Microplastic—An emerging contaminant of potential concern. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 3, 559–566.
8. Carr, S.A., Liu, J., Tesoro, A.G., 2016. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Res.* 91, 174-182
9. Chang, M., 2015. Reducing microplastics from facial exfoliating cleansers in wastewater through treatment versus consumer product decisions. *Marine Pollution Bulletin*, 101(1), pp.330-333.
10. Cole M., Lindeque P., Halsband C., Galloway T., 2011. “Microplastics as contaminants in the marine environment: A review”. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 2588–2597.
11. Collignon, A., Hecq, J. H., Galgani, F., Voisin, P., Collard, F., Goffart, A., 2012. Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 861–864.
12. Conkle, J.L., Del Valle, C.D.B., Turner, J.W., 2018. We underestimating microplastic contamination in aquatic environments? *Environ. Manag.*, 61, 1–8.
13. Conley, K., Clum, A., Deepe, J., Lane, H., Beckingham, B., 2019. Wastewater treatment plants as a source of microplastics to an urban estuary: removal efficiencies and loading per capita over one year. *Water Res.* X 3, 100030.
14. Dahl, A., Gharibi, A., Swietlicki, E., Gudmundsson, A., Bohgard, M., Ljungman, A., Blomqvist, G. and Gustafsson, M., 2006. Traffic-generated emissions of ultrafine particles from pavement–tire interface. *Atmospheric Environment*, 40(7), pp.1314-1323.
15. De Falco, F., Di Pace, E., Cocca, M. and Avella, M., 2019. The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution. *Scientific Reports*, 9(1).

16. De Falco, F., Gullo, M.P., Gentile, G., Di Pace, E., Cocca, M., Gelabert, L., Brouta-Agnésa, M., Rovira, A., Escudero, R., Villalba, R., et al., 2018. Evaluation of microplastic release caused by textile washing processes of synthetic fabrics. *Environ. Pollut.*, 236, 916–925.
17. Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Saad, M., Renault, N., Tassin, B., 2015. Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. *Environ. Chem.* 12 (5).
18. Dubaish, F., Liebezeit, G., 2013. Suspended microplastics and black carbon particles in the jade system, southern north sea. *Water Air Soil Pollut.* 224 (2), 1352.
19. Duis, K., Coors, A., 2016. Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. *Environ. Sci. Eur.* 28 (1), 2
20. Dyachenko, A., Mitchell, J., Arsem, N., 2017. Extraction and identification of microplastic particles from secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent. *Anal. Met.*, 9, 1412-1418.
21. Eriksen, M., Lebreton, L., Carson, H.S., Thiel, M., Moore, C.J., Borerro, J.C., Galgani, F., Ryan, P.G and Reisser, J., 2014. Plastic pollution in the world's oceans: More than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea. *PLOS ONE*, 9, e111913.
22. Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., et al., 2013. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Marine Pollution Bulletin*, 77, 177–182.
23. Erni-Cassola, G., Gibson, M.I., Thompson, R.C., Christie-Oleza, J.A., 2017. Lost, but found with Nile red: a novel method for detecting and quantifying small microplastics (1 mm to 20 mm) in environmental samples. *Environ. Sci. Technol.* 51 (23), 13641-13648.
24. Essel, R., Engel, L., Carus, M., Ahrens, R.H., 2015. Sources of Microplastics Relevant to Marine Protection in Germany. Texte 64/2015. German Federal Environment Agency, Umweltbundesamt.
25. Fendall, L. and Sewell, M., 2009. Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. *Marine Pollution Bulletin*, 58(8), pp.1225-1228
26. Flavio Di Fede. (2019). Politecnico di Torino. 157.
27. Foerster, K.H., 2017. In: Idweaver (Ed.), *Plastics - the Facts 2017*, Plastics Europe Association of Plastic Manufacturers.
28. Frias, J.P.G.L., Nash, R., 2019. Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Mar. Pollut. Bull.* 138, 145–147. [CrossRef]
29. Galafassi, S., Nizzetto, L. and Volta, P., 2019. Plastic sources: A survey across scientific and grey literature for their inventory and relative contribution to microplastics pollution in natural environments, with an emphasis on surface water. *Science of The Total Environment*, 693, p.133499.
30. GESAMP (2016). Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: Part Two of a Global Assessment; Kershaw, P.J., Rochmann, C.M., Eds.; IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UITEMS/UNEP/UNDP, Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection; Rep. Stud. GESAMP: London, UK; Volume 93, 220p.
31. Geyer, R., Jambeck, J. and Law, K., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), p.e1700782.
32. Gies, E.A., LeNoble, J.L., Noel, M., Etemadifar, A., Bishay, F., Hall, E.R., Ross, P.S., 2018. Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. *Mar. Pollut. Bull.* 133, 553-561.

33. Goldstein, M., Rosenberg, M., and Cheng, L., 2012. Increased oceanic microplastic debris enhances oviposition in an endemic pelagic insect. *Biology Letters*, 11.
34. Gorycka, M., 2009. "Environmental risks of microplastics". Faculteit der Aard- en Levenswetenschappen, Vrije Universiteit. Netherlands.
35. Gouveia, R., Antunes, J., Sobral, P., Amaral, L., 2018. Microplastics from wastewater treatment plants- preliminary data. In: *Proceedings of the International Conference on Microplastic Pollution in the Mediterranean Sea*, pp. 53-57.
36. Gregory, M.R., 1996. Plastic 'scrubbers' in hand-cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified. *Mar. Pollut. Bull.*, 32, 867–871.
37. Grossman, E., 2015. How Plastics from your Clothes Can End Up in your Fish. 15 Jan. 2015.
38. Hale, R.C., Seeley, M.E., La Guardia, M.J., Mai, L., and Zeng, E.Y., 2020. A Global Perspective on Microplastics. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 125, e2018JC014719.
39. Hall, N., et al., 2015. Microplastic ingestion by scleractinian corals. *Mar. Biol.*, 162, 725–732.
40. Harper, P.C., and Fowler, J.A., 1987. Plastic pellets in New Zealand storm-killed prions (*Pachyptila* spp.), 1958–1998. *Notornis*, 34, 65–70.
41. Hartline, N.L., Bruce, N.J., Karba, S.N., Ruff, E.O., Sonar, S.U., Holden, P.A., 2016. Microfiber masses recovered from conventional machine washing of new or aged garments. *Environ. Sci. Technol.*, 50 (21), 11532–11538.
42. Hays, H., and Cormons, G., 1974. Plastic particles found in tern pellets, on coastal beaches and at factory sites. *Marine Pollution Bulletin*, 5, 44–46.
43. Hidalgo, V., Gutow, L., Thompson, R.C., Thiel, M., 2012. Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. *Environ. Sci. Technol.* 46 (6), 3060-3075
44. Hintersteiner, I., Himmelsbach, M., Buchberger, W.W., 2015. Characterization and quantitation of polyolefin microplastics in personal-care products using high- temperature gel-permeation chromatography. *Anal. Bioanal.*, 407 (4), 1253–1259.
45. Hoellein, T. J., Shogren, A. J., Tank, J. L., Risteca, P., Kelly, J. J., 2019. Microplastic deposition velocity in streams follows patterns for naturally occurring allochthonous particles. *Scientific Reports*, 9(1), 3740.
46. Hopewell, J., Dvorak, R., Kosior, E., 2009. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 364(1526), 2115-2126.
47. Isobe, A., Uchiyama-Matsumoto, K., Uchida, K. and Tokai, T., 2017. Microplastics in the Southern Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 114(1), pp.623-626.
48. Ivar do Sul, J.A., Costa, M.F., Barletta, M., and Cysneiros, F.J.A., 2013. Pelagic microplastics around an archipelago of the equatorial Atlantic. *Marine Pollution Bulletin*, 75, 305–309.
49. Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T.R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., Law, K.L., 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347 (6223), 768-771.
50. Kaegi, R., Ulrich, A., Sinnet, B., Vonbank, R., Wichser, A., Zuleeg, S., Simmler, H., Brunner, S., Vonmont, H., Burkhardt, M., Boller, M., 2008. Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ. Pollut.*, 156, 233–239.
51. Kalcikova, G., Alic, B., Skalar, T., Bundschuh, M., Gotvajn, A.Z., 2017. Wastewater treatment plant effluents as source of cosmetic polyethylene microbeads to freshwater. *Chemosphere* 188, 25-31.

52. Karami, A., Golieskardi, A., Cheng, K.C., Romano, N., Yu, B.H., Salamatinia, B., 2016. A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish. *Sci. Total Environ.* 578, 485-494.
53. Karami, A., Golieskardi, A., Choo, C.K., Larat, V., Galloway, T.S., Salamatinia, B., 2017a. The presence of microplastics in commercial salts from different countries. *Sci. Rep.*, 7, 46173.
54. Kole, P., Löhr, A., Van Belleghem, F. and Ragas, A., 2017. Wear and Tear of Tyres: A Stealthy Source of Microplastics in the Environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(10), p.1265.
55. Kole, P., Löhr, A., Van Belleghem, F. and Ragas, A., 2017. Wear and Tear of Tyres: A Stealthy Source of Microplastics in the Environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(10), p.1265.
56. Kreider, M., Panko, J., McAtee, B., Sweet, L. and Finley, B., 2010. Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies. *Science of The Total Environment*, 408(3), pp.652-659.
57. Lagarde, F., Olivier, O., Zanella, M., Daniel, P., Hiard, S. and Caruso, A., 2016. Microplastic interactions with freshwater microalgae: Hetero-aggregation and changes in plastic density appear strongly dependent on polymer type. *Environmental Pollution*, 215, pp.331-339.
58. Lares, M., Ncibi, M.C., Sillanpää, M., Sillanpää, M., 2018. Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Res.* 133, 236-246.
59. Lassen, C., Foss Hansen, S., Magnusson, K., Norén, F., Bloch Hartmann, N.I., Rehne Jensen, P., Gissel Nielsen, T., Brinch, A., 2015. Microplastics—occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark. Environmental project No. 1793. Copenhagen: Environment Protection Agency, Ministry of Environment and Food of Denmark
60. Law, K.L., Morét-Ferguson, S., Maximenko, N.A., Proskurowski, G., Peacock, E.E., Hafner, J., et al., 2010. Plastic accumulation in the North Atlantic subtropical gyre. *Science*, 329, 1185– 1188.
61. Lebreton, L., Slat, B., Ferrari, F. et al., 2018. Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. *Sci Rep* 8, 4666.
62. Lebreton, L., van der Zwet, J., Damsteeg, J.W., Slat, B., Andrady, A. and Reisser, J., 2017. River plastic emissions to the world's oceans. *Nat. Commun.*, 8, 15611.
63. Lei, K., Qiao, F., Liu, Q., Wei, Z., Qi, H., Cui, S., Yue, X., Deng, Y. and An, L., 2017. Microplastics releasing from personal care and cosmetic products in China. *Marine Pollution Bulletin*, 123(1-2), pp.122-126.
64. Leslie, H.A., 2014. Review Of Microplastics In Cosmetics: Scientific Background On A Potential Source Of Plastic Particulate Marine Litter To Support Decision-Making. Amsterdam: Institute for Environmental Studies.
65. Leslie, H.A., Brandsma, S.H., van Velzen, M.J., Vethaak, A.D., 2017. Microplastics en route: field measurements in the Dutch river delta and Amsterdam canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. *Environ. Int.* 101, 133.
66. Li, J., Qu, X., Su, L., Zhang, W., Yang, D., Kolandhasamy, P., Li, D., Shi, H., 2016a. Microplastics in mussels along the coastal waters of China. *Environ. Pollut.*, 214, 177–184.
67. Liebezeit, G. and Liebezeit, E., 2013. Non-pollen particulates in honey and sugar. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30(12), pp.2136-2140.

68. Lusher, A., Hollman, P. and Mendoza-Hill, J., 2017. Microplastics In Fisheries And Aquaculture: Status Of Knowledge On Their Occurrence And Implications For Aquatic Organisms And Food Safety. Rome: FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS.
69. Lusher, A.L., Hollman, P.C.H., Mendoza-Hill, J.J., 2017b. Microplastics in Fisheries and Aquaculture - Status of Knowledge on Their Occurrence and Implications for Aquatic Organisms and Food Safety. FAO, Fisheries and Aquaculture Technical paper 978-92-5-109882-0
70. Lv, X., Dong, Q., Zuo, Z., Liu, Y., Huang, X., & Wu, W. M. (2019). Microplastics in a municipal wastewater treatment plant: Fate, dynamic distribution, removal efficiencies, and control strategies. *Journal of Cleaner Production*, 225, 579–586. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.321>
71. Magni, S., Binelli, A., Pittura, L., Avio, C. G., Della Torre, C., Parenti, C. C., Gorbi, S., & Regoli, F. (2019). The fate of microplastics in an Italian Wastewater Treatment Plant. *Science of the Total Environment*, 652, 602–610.
72. Magni, S., Binelli, A., Pittura, L., Avio, C.G., Della Torre, C., Parenti, C.C., Gorbi, S., Regoli, F., 2019. The fate of microplastics in an Italian wastewater treatment plant. *Sci. Total Environ.*, 652, 602-610.
73. Magni, S., Binelli, A., Pittura, L., Avio, C.G., della Torre, C., Parenti, C.C., Gorbi, S., Regoli, F., 2019. The fate of microplastics in an Italian wastewater treatment plant. *Sci. Total Environ.* 652, 602-610.
74. Magnusson, K., Noren, F., 2014. Screening of Microplastic Particles in and Down- Stream a Wastewater Treatment Plant. Report C55. Swedish Environmental Research Institute, Stockholm.
75. Mason, S.A., Garneau, D., Sutton, R., Chu, Y., Ehmann, K., Barnes, J., Fink, P., Papazissimos, D., Rogers, D.L., 2016. Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent. *Environ. Pollut.* 218, 1045-1054.
76. Masura, J., Baker, J., Foster, G., Arthur, C., 2015. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. In: NOAA Tech. Memo. NOS-OR&R- 48.
77. McCormick, A., Hoellein, T.J., Mason, S.A., Schluep, J., Kelly, J.J., 2014. Microplastic is an abundant and distinct microbial habitat in an urban river. *Environ. Sci. Technol.* 48 (20), 11863-11871.
78. Metcalf & Eddy, 2006. Μηχανική Υγρών Αποβλήτων, Επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση (1ος και 2ος τόμος), 4η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
79. Michielssen, M.R., Michielssen, E.R., Ni, J., Duhaime, M.B., 2016. Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2, 1064-1073.
80. Mintenig, S.M., Int-Veen, I., Løder, M.G., Primpke, S., Gerdts, G., 2017. Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Res.* 108, 365-372.
81. Mintenig, S.M., Int-Veen, I., Loder, M.G., Primpke, S., Gerdts, G., 2017. Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Res.* 108, 365-372.
82. Morris, Chapman, 2015. Marine Litter, Green Facts: Facts on Health and the Environment. pp. 2001– 2015.
83. Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., Quinn, B., 2016. Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 50, 5800-5808

84. Napper, I.E., Thompson, R.C., 2016. Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: effects of fabric type and washing conditions. *Mar. Pollut. Bull.*, 112 (1–2), 39–45.
85. Neves, D., Sobral, P., Ferreira, J.L., Pereira, T., 2015. Ingestion of microplastics by commercial fish off the Portuguese coast. *Mar. Pollut. Bull.*, 101 (1), 119–126.
86. Nuelle, M.-T., Dekiff, J.H., Remy, D., Fries, E., 2014. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environ. Pollut.* 184, 161-169.
87. Peng, G., Zhu, B., Yang, D., Su, L., Shi, H. and Li, D., 2017. Microplastics in sediments of the Changjiang Estuary, China. *Environmental Pollution*, 225, pp.283-290.
88. Pirc, U., Vidmar, M., Mozer, A., Kržan, A., 2016. Emissions of microplastic fibers from microfiber fleece during domestic washing. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23, 22206.
89. Rodrigues, J., Duarte, A., Santos-Echeandía, J. and Rocha-Santos, T., 2019. Significance of interactions between microplastics and POPs in the marine environment: A critical overview. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 111, pp.252-260.
90. Romeo, T., et al., 2015. First evidence of presence of plastic debris in stomach of large pelagic fish in the Mediterranean Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, 95, 358–361.
91. Rummel, C., Jahnke, A., Gorokhova, E., Kühnel, D. and Schmitt-Jansen, M., 2017. Impacts of Biofilm Formation on the Fate and Potential Effects of Microplastic in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology Letters*, 4(7), pp.258-267.
92. Shiber, J.G., 1987. Plastic pellets and tar on spain mediterranean beaches. *Marine Pollution Bulletin*, 18, 84–86.
93. Simon, M., van Alst, N., Vollertsen, J., 2018. Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)- based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. *Water Res.* 142, 1-9
94. Sun, J., Dai, X., Wang, Q., van Loosdrecht, M.C.M., Ni, B.J., 2019. Microplastics in wastewater treatment plants: detection, occurrence and removal. *Water Res.*, 152, 21–37.
95. Sutton, R., Mason, S.A., Stanek, S.K., Willis-Norton, E., Wren, I.F., Box, C., 2016. Microplastic contamination in the san Francisco bay, California, USA. *Mar.Pollut. Bull.* 109, 230-235.
96. Tagg, A.S., Harrison, J.P., Junam, Y., Sapp, M., Bradley, E.L., Sinclair, C.J., Ojeda, J.J., 2017. Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater. *Chem. Commun.* 53 (2), 372-375.
97. Tagg, A.S., Sapp, M., Harrison, J.P., Ojeda, J.J., 2015. Identification and quantification of microplastics in wastewater using focal plane array-based reflectance micro- FT-IR imaging. *Anal. Chem.* 87 (12), 6032-6040.
98. Talvitie, J., Mikola, A., Koistinen, A., Setälä, O., 2017. Solutions to microplastic pollution - removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Res.* 123, 401
99. Talvitie, J., Mikola, A., Koistinen, A., Setälä, O., 2017a. Solutions to microplastic pollution e removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Res.* 123, 401-407.
100. Talvitie, J., Mikola, A., Setälä, O., Heinonen, M., Koistinen, A., 2017b. How well is microliter purified from wastewater e a detailed study on the stepwise removal of microliter in a tertiary level wastewater treatment plant. *Water Res.* 109, 164-172

101. Taylor, M., et al., 2016. Plastic microfiber ingestion by deep-sea organisms. *Sci. Rep.*, 6, 33997.
102. Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., McGonigle, D. and Russell, A.E., 2004. Lost at sea: Where is all the plastic? *Science*, 304, 838
103. UNEP (United Nations Environment Programme), 2015. Plastic in Cosmetics. 38 pages. Available
104. UNEP, 2016. Marine plastic debris and microplastics – Global lessons and research to inspire action and guide policy change. United Nations Environment Programme, Nairobi.
105. Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., and Janssen, C.R., 2013. Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 182, 495–499.
106. van Sebille, E., Wilcox, C., Lebreton, L., Maximenko, N., Hardesty, B.D., van Franeker, J.A., Eriksen, M., Siegel, D., Galgani, F. and Law, K.L., 2015. A global inventory of small floating plastic debris. *Environ. Res. Lett.*, 10, 124006.
107. Verschoor, A., De Poorter, L., Dröge, R., Kuenen, J., De Valk, E., 2016. Emission of Microplastics and Potential Mitigation Measures. Abrasive Cleaning Agents, Paints and Tyre Wear; National Institute for Public Health and the Environment: Bilthoven, The Netherlands.
108. Verschoor, A., de Poorter, L., Roex, E. and Bellert, B., 2014. Quick Scan And Prioritization Of Microplastic: Sources And Emissions. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM).
109. Wagner, S., Hüffer, T., Klöckner, P., Wehrhahn, M., Hofmann, T., Reemtsma, T., 2018. Tire wear particles in the aquatic environment - a review on generation, analysis, occurrence, fate and effects. *Water Res.*, 139, 83–100.
110. Watts, A.J., et al., 2014. Uptake and retention of microplastics by the shore crab *Carcinus maenas*. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 8823–8830.
111. Woodall, L.C., Sanchez-Vidal, A., Canals, M., Paterson, G.L.J., Coppock, R., Sleight, V., et al., 2014. The deep sea is a major sink for microplastic debris. *Royal Society Open Science*, 1, 140317.
112. Wu, P., Huang, J., Zheng, Y., Yang, Y., Zhang, Y., He, F., Chen, H., Quan, G., Yan, J., Li, T. and Gao, B., 2019. Environmental occurrences, fate, and impacts of microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 184, p.109612.
113. Ziajahromi, S., Neale, P.A., Leusch, F.D., 2016. Wastewater treatment plant effluent as a source of microplastics: review of the fate, chemical interactions and potential risks to aquatic organisms. *Water anal. Technol.*, 74, 2253-2269.
114. Ziajahromi, S., Neale, P.A., Rintoul, L., Leusch, F.D., 2017. Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: development of a new approach to sample wastewater-based microplastics. *Water Res.* 112, 93-99
115. Καραπαναγιώτη, Χ., 2019. Μικροπλαστικά στο Νερό και στα Απόβλητα. Εσπερίδα: Τα Μικροπλαστικά στο Νερό, στα Απόβλητα και στο Περιβάλλον, Αθήνα.
116. ΝΑΝΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ Σπουδαστής : Μαρία Κωστάκη Επιβλέπων καθηγητής : Συμεών Μαλαμής Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ. (2020).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 19: Πίνακες δειγματοληψίας βιολογικού καθαρισμού Χανίων

Δειγματοληψία Φεβρουαρίου από τον βιολογικό σταθμό Χανίων

Ημερομηνία		25/2/2020	
Ώρα		9:00 AM	
Όγκος δείγματος (m3)		0.05	
Διαδικασία χώνευσης με την προσθήκη υπεροξειδίου υδρογόνου και Fenton			
Διάμετρος κόσκινων	Αριθμός δοχείων	Όγκος δείγματος στο δοχείο (ml)	Ποσότητα : H2O230% - Fenton (ml) (1:1)
1 mm	1	20	20 + 20
500 μm	1	20	20 + 20
250 μm	1	25	24 + 24
53 μm	2	25	24 + 24

Ημερομηνία		26/2/2020	
Ώρα		9:00 AM	
Όγκος δείγματος (m3)		0.05	
Διαδικασία χώνευσης με την προσθήκη υπεροξειδίου υδρογόνου και Fenton			
Διάμετρος κόσκινων	Αριθμός δοχείων	Όγκος δείγματος στο δοχείο (ml)	Ποσότητα : H2O230% - Fenton (ml) (1:1)
1 mm	1	20	20 + 20
500 μm	1	20	20 + 20
250 μm	1	15	10 + 10
53 μm	2	15	10 + 10

Ημερομηνία		28/2/2020	
Ώρα		9:00 AM	
Όγκος δείγματος (m3)		0.05	
Διαδικασία χώνευσης με την προσθήκη υπεροξειδίου υδρογόνου και Fenton			
Διάμετρος κόσκινων	Αριθμός δοχείων	Όγκος δείγματος στο δοχείο (ml)	Ποσότητα : H2O230% - Fenton (ml) (1:1)
1 mm	1	25	25 + 25
500 μm	1	15	10 + 10
250 μm	1	20	20 + 20
53 μm	2	20	20 + 20

Ημερομηνία		28/2/2020	
Ώρα		12:00 PM	
Όγκος δείγματος (m3)		0.02	
Διαδικασία χώνευσης με την προσθήκη υπεροξειδίου υδρογόνου και Fenton			
Διάμετρος κόσκινων	Αριθμός δοχείων	Όγκος δείγματος στο δοχείο (ml)	Ποσότητα : H2O230% - Fenton (ml) (1:1)
1 mm	1	20	20 + 20
500 μm	1	20	20 + 20
250 μm	1	25	24 + 24
53 μm	2	15	10 + 10

Ημερομηνία		28/2/2020	
Ώρα		14:00:00 PM	
Όγκος δείγματος (m3)		0.02	
Διαδικασία χώνευσης με την προσθήκη υπεροξειδίου υδρογόνου και Fenton			
Διάμετρος κόσκινων	Αριθμός δοχείων	Όγκος δείγματος στο δοχείο (ml)	Ποσότητα : H2O230% - Fenton (ml) (1:1)
1 mm	1	30	30 + 30
500 μm	1	20	20 + 20
250 μm	1	20	20 + 20
53 μm	2	15	10 + 10

Πίνακας 20: Πίνακες διακύμανσης

Διακύμανση												
Total	Total		under 20 µm		20 - 80 µm		80 - 200 µm		200 - 500 µm		above 500 µm	
	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER
Συγκέντρωση μικροπλαστικών για κάθε κατηγορία ανα λίτρο	8.03	1.01	8.51	0.06	7.32	0.17	0.62	0.16	0.20	0.22	0.06	0.74
Συνολική συγκέντρωση μικροπλαστικών ανα λίτρο	7.99		8.53		7.34		0.65		0.30		0.74	

Διακύμανση												
Total Winter	Total		under 20 µm		20 - 80 µm		80 - 200 µm		200 - 500 µm		above 500 µm	
	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER
Συγκέντρωση μικροπλαστικών για κάθε κατηγορία ανα λίτρο	1.05	1.10	1.14	0.02	1.11	0.09	0.27	0.09	0.10	0.26	0.07	0.71
Συνολική συγκέντρωση μικροπλαστικών ανα λίτρο	1.39		1.14		1.12		0.27		0.28		0.71	

Διακύμανση												
Total Summer	Total		under 20 µm		20 - 80 µm		80 - 200 µm		200 - 500 µm		above 500 µm	
	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER
Συγκέντρωση μικροπλαστικών για κάθε κατηγορία ανα λίτρο	8.78	0.96	8.02	0.07	7.84	0.18	0.76	0.15	0.25	0.15	0.04	0.79
Συνολική συγκέντρωση μικροπλαστικών ανα λίτρο	5.60		8.01		7.73		0.69		0.26		0.78	

	Total		under 20 µm		20 - 80 µm		80 - 200 µm		200 - 500 µm		above 500 µm	
	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER	FRAGMENT	FIBER
Ιανουάριος	0.955	1.167	1.273	0.000	0.919	0.106	0.000	0.141	0.106	0.247	0.071	0.672
Φεβρουάριος	1.157	0.546	0.572	0.022	1.085	0.018	0.249	0.050	0.103	0.134	0.068	0.430
Μάρτιος	1.291	1.465	0.752	0.000	1.370	0.131	0.156	0.111	0.125	0.378	0.060	0.847
Ιούλιος	3.935	1.161	1.913	0.023	3.614	0.210	0.348	0.197	0.053	0.142	0.020	1.074
Άυγουστος	2.941	0.480	8.866	0.083	2.582	0.220	0.183	0.151	0.295	0.190	0.060	0.070
Σεπτέμβριος	11.035	0.429	8.402	0.000	9.965	0.064	0.895	0.101	0.178	0.183	0.042	0.237

Mps	Διακύμανση						
	Total	under 20 µm	20 - 80 µm	80 - 200 µm	200 - 500 µm	above 500 µm	
Ιανουάριος	2.121	1.273	1.025	0.141	0.354	0.601	
Φεβρουάριος	0.854	0.563	1.077	0.267	0.216	0.456	
Μάρτιος	1.670	0.752	1.326	0.262	0.272	0.868	
Ιούλιος	4.340	1.890	3.455	0.282	0.115	1.057	
Άυγουστος	2.492	8.783	2.419	0.244	0.193	0.115	
Σεπτέμβριος	11.310	8.402	9.958	0.843	0.361	0.209	