



Διπλωματική Εργασία του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «ΠΜΣ Τοξικολογίας»

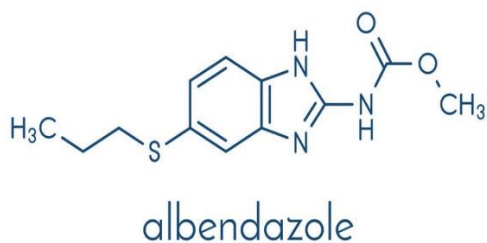


Αποστόλου Κλεάνθη

Λάρισα, 2026

Τίτλος Διπλωματικής Εργασίας

«Διερεύνηση της προσρόφησης του ανθελμινθικού φαρμάκου **albendazole (ABZ)** σε γεωργικά εδάφη, παρουσία μικροπλαστικών»



“Adsorption of **Albendazole (ABZ)** in the presence of different types of **microplastics** in different **agricultural soils**”

Υπεύθυνος Καθηγητής: Καρούζας Δημήτριος
Εργαστήριο Βιοτεχνολογίας Φυτών και Περιβάλλοντος

Τριμελής Επιτροπή

1. **Καρπούζας Δημήτριος (επιβλέπων):** Καθηγητής, Πρόεδρος Τμήματος Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας και Βιοτεχνολογίας του Τμήματος Βιοχημείας & Βιοτεχνολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, **Διευθυντής Προγράμματος Π.Μ.Σ. Τοξικολογίας**

Ιδρυματικό email: dkarpouzas.uth.gr

2. **Βασιλειάδης Σωτήριος:** Επίκουρος Καθηγητής Μοριακής Μικροβιακής Οικολογίας Γονιδιωματικής του Τμήματος Βιοχημείας & Βιοτεχνολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Ιδρυματικό email: sovasileiadis.uth.gr

3. **Παπαδοπούλου Καλλιόπη:** Καθηγήτρια Βιοτεχνολογίας Φυτών του Τμήματος Βιοχημείας & Βιοτεχνολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, Αναπληρώτρια Πρόεδρος Τμήματος.

Ιδρυματικό email: kalpapad.uth.gr

Πίνακας περιεχομένων

Τριμελής Επιτροπή	3
Περιεχόμενα.....	4
Ευχαριστίες.....	6
Σκοπός.....	7
Περίληψη.....	8
Abstract.....	9

Εισαγωγή

1. Πλαστικά και περιβαλλοντική ρύπανση.....	10
2. Μικροπλαστικά	11
2.1 Γενικά	11
2.2 Μικροπλαστικά και Υδάτινα Οικοσυστήματα.....	12
2.3 Μικροπλαστικά στα γεωργικά εδάφη.....	13
2.3.1 Φιλμ Εδαφοκάλυψης ως πηγή μικροπλαστικών.....	14
3. Οργανικοί ρύποι στα γεωργικά εδάφη.....	16
3.1 Κτηνιατρικά φαρμακευτικά προϊόντα και ανθελμινθικά.....	16
3.2 Albendazole.....	17
3.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες και ενεργές μορφές.....	17
3.2.2 Είσοδος και περιβαλλοντική τύχη στο έδαφος.....	18
3.2.3 Προσρόφηση στο έδαφος.....	18
4. Προσρόφηση οργανικών ρύπων από μικροπλαστικά στο έδαφος	19
4.1 Μηχανισμοί προσρόφησης οργανικών ρύπων στα μικροπλαστικά	19
4.2 Φυσικοχημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση	20
4.3 Προσρόφηση αντιβιοτικών και ανθελμινθικών κτηνιατρικών φαρμάκων.....	21
5. Συνύπαρξη πολλαπλών ρύπων στα γεωργικά εδάφη και περιβαλλοντικές επιπτώσεις.....	22

Υλικά/Μέθοδοι

1. Επιλογή Γεωργικών Εδαφών.....	23
2. Προσδιορισμός Υγρασίας Εδαφών.....	24
3. Μικροπλαστικά (MPs).....	25
4. Διαλύτες, χημικά & προετοιμασία διαλυμάτων εργασίας.....	26

5. Μέθοδος Ανάλυσης Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HPLC).....	27
6. Πειραματική διαδικασία προσρόφησης.....	27
6.1 Προκαταρκτικός έλεγχος αναλυτικής εγκυρότητας και απωλειών....	27
6.2 Πειραματικός Σχεδιασμός.....	29
6.3 Έλεγχος pH κατά την επώαση.....	31
7. Επεξεργασία Αποτελεσμάτων- Ισόθερμες Καμπύλες προσρόφησης.....	32

Αποτελέσματα

1. Παράμετροι Προσρόφησης Freundlich.....	33
2. Ισόθερμες Καμπύλες προσρόφησης.....	34
2.1 Προσρόφηση ABZ μεταξύ εδαφών απουσία μικροπλαστικών.....	35
2.2 Προσρόφηση ABZ στα διάφορα εδάφη παρουσία και απουσία μικροπλαστικών LDPE (1% w/w).....	36
2.3 Προσρόφηση ABZ στα διάφορα εδάφη παρουσία και απουσία μικροπλαστικών PBAT (1% w/w).....	37
2.4 Σύγκριση προσρόφησης στα διάφορα εδάφη παρουσία των μικροπλαστικών LDPE και PBAT.....	38
3. Ανάλυση συσχέτισης ανάμεσα σε συντελεστή προσρόφησης KF και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των εδαφών.....	39

Συμπεράσματα/Συζήτηση.....	40
----------------------------	----

Βιβλιογραφία.....	44
-------------------	----

✓ Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω για αυτό το όμορφο ταξίδι γεμάτο νέες γνώσεις και εμπειρίες όλα τα μέλη του εργαστηρίου της Βιοτεχνολογίας Φυτών και Περιβάλλοντος του Τμήματος μου, Βιοχημείας και Βιοτεχνολογίας, για το πανέμορφο κλίμα και τις συνεχείς καθοδηγήσεις. Φυσικά πολλά ευχαριστώ στον υπεύθυνο καθηγητή μου, Καρπούζα Δημήτριο, για την ευκαιρία που μου πρόσφερε καθώς και για το ιδιαίτερα ενδιαφέρον θέμα που μου εμπιστεύτηκε για να ασχοληθώ.

Επιπλέον, ένα τεράστιο ευχαριστώ στον Στάθη και στην Ελένη που ήταν πάντα δίπλα μου και μου επέτρεψαν με συνεχείς καθοδηγήσεις και συμβουλές να γίνω καλύτερη και να ασχοληθώ ενδελεχώς με την θεματολογία που με ενδιέφερε. Χωρίς αυτούς η εμπειρία της διπλωματικής δεν θα ήταν σίγουρα τόσο γεμάτη, δημιουργική και εποικοδομητική!

Και, τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς και τους δικούς μου ανθρώπους όπου χωρίς αυτούς δεν θα είχα καταφέρει να ολοκληρώσω όλα αυτά που ονειρευόμουν. Η δύναμή και η υποστήριξή τους τα άλλαξε όλα!

✓ Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της προσρόφησης του albendazole, παρουσία διαφορετικών τύπων μικροπλαστικών, ενός συνθετικού (LDPE) και ενός βιοδιασπώμενου (PBAT), σε πέντε γεωργικά εδάφη, με διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Πιο συγκεκριμένα, ελέγχθηκαν οι ακόλουθες υποθέσεις: (i) διαφορετικά εδάφη παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά ως προς την προσρόφηση οργανικών φαρμακευτικών ενώσεων, (ii) η προσθήκη διαφορετικών τύπων μικροπλαστικών οδηγεί σε διαφοροποιημένες αλληλεπιδράσεις με τους οργανικούς ρύπους και (iii) η προσρόφηση παρουσία μικροπλαστικών εξαρτάται από την συγκέντρωσή τους στο έδαφος.

✓ Περίληψη

Παγκοσμίως, η ρύπανση από τα πλαστικά είναι ένα από τα κυριότερα ανθρωπογενή περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω της ασύστολης χρήσης τους. Η παραγωγή πλαστικών προϊόντων έχει αυξηθεί εκθετικά με κύριο πρόβλημα την εμμονή τους ακόμα και με το πέρας της χρήσης τους, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι δεν έχουν αναπτυχθεί πολλές αποτελεσματικές μέθοδοι διαχείρισης των πλαστικών υπολειμμάτων.

Τα υπολείμματα πλαστικών που καταλήγουν στο έδαφος μπορεί να οδηγήσουν στην παραγωγή μικροπλαστικών που σε πολλές περιπτώσεις διατηρούν τις ρυπογόνες ιδιότητες του αρχικού υλικού. Επιπλέον, βιοσυσσωρεύονται, αφού δεν αποικοδομούνται εύκολα, αλλάζοντας το εδαφικό μικροπεριβάλλον. Τέλος, σε πολλές περιπτώσεις, τα μικροπλαστικά έχει αποδειχθεί ότι αποτελούν φορείς τοξικών και έμμονων οργανικών ρύπων (POPs), μέσω διεργασιών προσρόφησης στις επιφάνειές τους.

Στην κατηγορία των οργανικών ρύπων που καταλήγουν στα γεωργικά εδάφη εντάσσονται και τα κτηνιατρικά φαρμακευτικά προϊόντα, τα οποία εισάγονται στο περιβάλλον κυρίως μέσω ζωικών περιττωμάτων και της εφαρμογής κοπριάς. Μεταξύ αυτών, το albendazole (ABZ) αποτελεί ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο ανθελμινθικό φάρμακο για την αντιμετώπιση λοιμώξεων από έλμινθες. Εξαιτίας της έντονης χρήσης του και της περιορισμένης βιοαποδόμησής του, το ABZ, τόσο ως μητρική ένωση όσο και με τη μορφή των μεταβολιτών του, ανιχνεύεται συχνά σε γεωργικές εκτάσεις.

Προκειμένου να διερευνηθεί κατά πόσο η παρουσία μικροπλαστικών που χρησιμοποιούνται σε φιλμ εδαφοκάλυψης (όπως το LDPE και το PBAT) επηρεάζει τη συμπεριφορά προσρόφησης της μητρικής ουσίας του ABZ σε διαφορετικούς τύπους γεωργικών εδαφών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης σε επιλεγμένα γεωργικά εδάφη.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση του ανθελμινθικού διαφοροποιήθηκε τόσο μεταξύ των διαφορετικών γεωργικών εδαφών όσο και μεταξύ των τύπων μικροπλαστικών. Η παρουσία μικροπλαστικών οδήγησε σε αύξηση της τάσης προσρόφησης, όπως υποδεικνύεται από την αύξηση του συντελεστή Freundlich (K_f), γεγονός που ενδέχεται να αυξάνει την υπολειμματικότητα του φαρμάκου στο έδαφος.

✓ Abstract

Globally, plastic pollution is one of the major anthropogenic environmental problems resulting from their indiscriminate use. The production of plastic products has increased exponentially, with the main issues being their longevity and durability even after the end of their use, combined with the fact that not many effective management pathways for plastic waste have been developed.

Plastic fragments that end up in soil can lead to the formation of microplastics (MPs), which in many cases retain the polluting properties of the original material. Moreover, they bioaccumulate since they do not readily degrade, becoming part of the habitat and altering the soil microenvironment.

Finally, microplastics have been shown in many cases to act as carriers of toxic and persistent organic pollutants (POPs) through adsorption processes of organic chemical compounds onto their surfaces, thereby increasing their polluting potential.

Veterinary pharmaceuticals also belong to the category of organic pollutants introduced into agricultural soils, primarily through animal excreta and manure application. Among them, albendazole (ABZ) is a widely used anthelmintic drug for the treatment of helminth infections. Due to its extensive use and limited biodegradability, ABZ, both as the parent compound and in the form of its metabolites, is frequently detected in agricultural environments.

To investigate whether the presence of microplastics used in soil mulching films (such as LDPE and PBAT) affects the adsorption behavior of the parent compound of ABZ in different types of agricultural soils, adsorption experiments were conducted using selected agricultural soils. The results showed that the adsorption of the anthelmintic varied among different agricultural soils as well as among different types of microplastics. The presence of microplastics led to increased adsorption, as indicated by an increase in the Freundlich adsorption coefficient (K_F), which results in prolongation of its environmental presence and possibly higher impact on terrestrial ecosystems.

Εισαγωγή

1. Πλαστικά και περιβαλλοντική ρύπανση

Το **πλαστικό** είναι ένα οργανικό συνθετικό πολυμερές υλικό που χρησιμοποιείται παγκοσμίως. Σταδιακά έχει αντικαταστήσει σε διάφορους τομείς τα παραδοσιακά υλικά (ξύλο, μέταλλο, γυαλί κτλ.) λόγω χαμηλού κόστους, υψηλής αντοχής και ανθεκτικότητας σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υλικά (Khan et al., 2019). Μέχρι στιγμής, η παγκόσμια παραγωγή πλαστικού είναι περίπου 400 εκατομμύρια τόνοι ετησίως (Tan Q., et al., 2025), επιβεβαιώνοντας την σημαντική παραγωγή και θέση των πλαστικών στις εφαρμογές και καθημερινές ανάγκες της ανθρωπότητας.

Με βάση τη ζήτηση πολυμερών στην Ευρώπη, τα έξι πιο κοινά χρησιμοποιούμενα συνθετικά πλαστικά είναι το πολυαιθυλένιο (PE), 29,8%, το πολυπροπυλένιο (PP), 19,3%, το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), 10,2%, η πολυουρεθάνη (PUR), 7,7%, το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), 7,4% και το πολυστυρένιο (PS), 6,6%. (Yang S., 2020). Πιο συγκεκριμένα, τα συνθετικά πλαστικά παράγονται από πετρέλαιο ή φυσικό αέριο μέσω χημικών διεργασιών (πολυμερισμός) και παραμένουν αναλλοίωτα στο περιβάλλον για δεκαετίες ή και αιώνες (Andrady A., 1994), συμβάλλοντας σοβαρά στη ρύπανση θαλάσσιων, χερσαίων και άλλων οικοσυστημάτων (De Gisi et al., 2022). Πιο συγκεκριμένα, η χημική δομή των συνθετικών πολυμερών με μακρές αλυσίδες C-C (Hopewell et al., 2009) και ισχυρούς δεσμούς (C-H, C-Cl, C-F) (O'dian G., 2004) τα καθιστά ανθεκτικά με αποτέλεσμα να κατακερματίζονται (Andrady A.L., 2011), να εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα και να προκαλούν έντονη ρυπογόνο δράση.

Από την άλλη, η αντικατάσταση των συνθετικών πλαστικών πολυμερών, οδήγησε στη δημιουργία των βιοδιασπώμενων πλαστικών, τα οποία είναι σχεδιασμένα με σκοπό να διασπώνται από οργανισμούς της μικροβιακής κοινότητας (όπως βακτήρια και μύκητες), σε ουσίες που κυριαρχούν στο φυσικό περιβάλλον, όπως νερό, διοξείδιο του άνθρακα και βιομάζα (Kelaniyagama et al., 2024) (υπό καθορισμένες συνθήκες) ώστε να αποφεύγεται η μαζική τους συσσώρευση στο κάθε οικοσύστημα (Withana et al., 2025). Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν το πολυγαλακτικό οξύ (PLA), τα πολυυδροξυαλκανοϊκά (PHA) και το αδιπικό-συν-τετραφθαλικό πολυβουτυλένιο (PBAT), όπου χρησιμοποιούνται αρκετά σε συσκευασίες μίας χρήσεως λόγω της μικρής αντοχής τους αλλά και εξαιτίας του μειωμένου περιβαλλοντικού τους αποτυπώματος (Hwang et al., 2025).

Επιπλέον, μία άλλη κατηγορία είναι τα λεγόμενα βιοπλαστικά (bio-based plastics), δηλαδή πλαστικά υλικά που αντί του πετρελαίου προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως το άμυλο (starch-based), το ζαχαροκάλαμο (Bio-PE), την κυτταρίνη και το λίπος (Bio-PET, Bio-PBS κ.α.) (Di Bartolo et al., 2021). Πολλά βιοδιασπώμενα πλαστικά προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (π.χ. PLA, PHA) και θεωρούνται και βιοπλαστικά, αποτελώντας την πιο «πράσινη» λύση για την αντιμετώπιση του προβλήματος (Nizamuddin et al., 2024).

Σε γενικό κανόνα τα πλαστικά που χρησιμοποιούνται μαζικά δεν ανακυκλώνονται εύκολα, καθώς είναι δύσκολο να συλλεχθούν και περίπλοκο να διαχωριστούν από τα υπόλοιπα απόβλητα. Αυτό το πρόβλημα έθεσε την ανησυχία στην επιστημονική κοινότητα να ερευνήσει τα αποτελέσματα της ύπαρξης πλαστικών στο περιβάλλον έπειτα από την χρήση τους (Bátori et al. 2018) και την πιθανότητα επηρεασμού της μικροβιακής κοινότητας πολλές φορές και σε συνδυασμό με άλλα ρυπογόνα στοιχεία (π.χ. φυτοφάρμακα, κτηνιατρικά φάρμακα κτλ). Επιπροσθέτως, παρατηρήθηκε ότι υπό την επίδραση φυσικών, χημικών και βιολογικών παραγόντων, τα πλαστικά υλικά υφίστανται κατακερματισμό, οδηγώντας στη δημιουργία μικροπλαστικών, τα οποία αποτελούν πλέον έναν από τους σημαντικότερους αναδυόμενους ρύπους του περιβάλλοντος (Horvat, et al. 201; Rochman et. al 2013).

2.Μικροπλαστικά

2.1 Γενικά

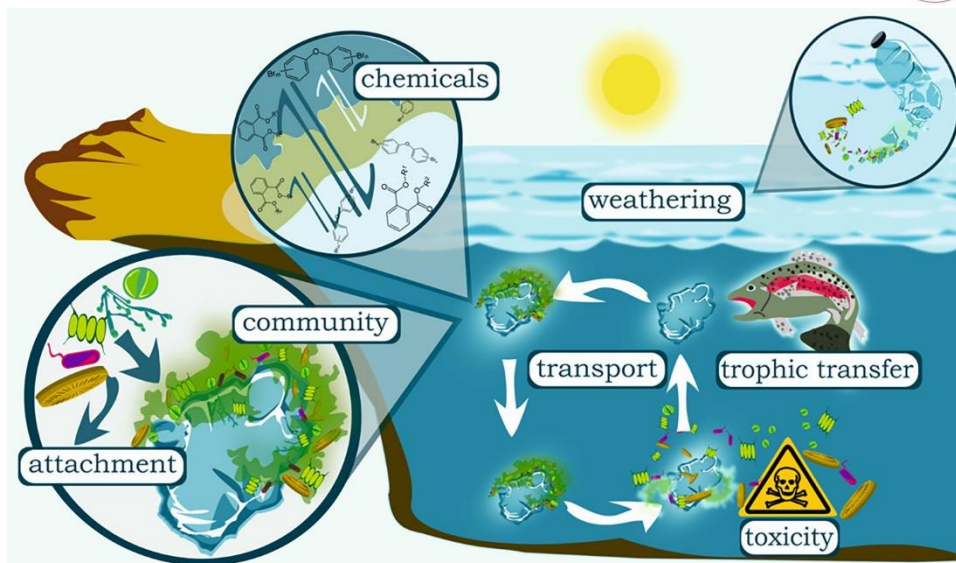
Ως **μικροπλαστικά (MPs)** χαρακτηρίζονται τα πλαστικά σωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 5 mm, τα οποία προκύπτουν είτε από τον κατακερματισμό μεγαλύτερων πλαστικών στο περιβάλλον μέσω φυσικοχημικών (π.χ. φωτοοξείδωση, υδρόλυση, μηχανική καταπόνηση) ή βιολογικών διεργασιών, είτε έχουν παραχθεί εξαρχής σε μικρό μέγεθος για την εξυπηρέτηση εμπορικών και βιομηχανικών σκοπών (π.χ. microbeads) (Horton et al., 2017; Bläsing & Amelung, 2018; Sintim, et. al, 2020). Λόγω του μεγέθους τους παρατηρούνται μεγάλες ποσότητες μικροπλαστικών σε όλα τα ενδιαιτήματα όπως στο έδαφος, στο νερό και στην ατμόσφαιρα (Mammo, et al., 2020). Επίσης, έχουν βρεθεί και στα πιο απομακρυσμένα μέρη της Γης, όπως στον πυθμένα της θάλασσας και στην Αρκτική. Συνεπώς, τα τελευταία χρόνια υπάρχει έντονη η ανάγκη της επιστημονικής κοινότητας για την εκτενή μελέτη των μικροπλαστικών, καθώς η ρύπανση μπορεί να οδηγήσει στην πιθανή είσοδό τους στην τροφική αλυσίδα

μέσω έντονης βιοσυσσώρευσης όπως επίσης και λόγω φαινομένων προσρόφησης χημικών ουσιών σε αυτά, αυξάνοντας δυνητικά την τοξικότητά τους (Rezania, et al., 2018). Τα μικροπλαστικά εκτός του ότι μπορούν να λειτουργούν ως φορείς τοξικών χημικών ρύπων, αποτελούν και εστία συγκέντρωσης παθογόνων μικροοργανισμών, όπου με τον σχηματισμό των βιοφιλμ διαμορφώνουν ένα νέο μικρο-ενδιαίτημα που ονομάζεται «πλαστικόσφαιρα» (Zettler et al., 2013; Koelmans, et al., 2019; Rillig et al., 2024). Ενώ η ρύπανση των υδάτινων οικοσυστημάτων με μικροπλαστικά αποτέλεσε το κύριο αντικείμενο των πρώιμων μελετών, τα τελευταία χρόνια το επιστημονικό ενδιαφέρον να μετατοπίζεται πλέον προς τα χερσαία οικοσυστήματα και ιδιαίτερα προς τα **γεωργικά εδάφη**, τα οποία αναγνωρίζονται ως οι σημαντικότεροι περιβαλλοντικοί αποδέκτες των πλαστικών και κατά συνέπεια των μικροπλαστικών (Kumar et al., 2020; Rillig et al., 2020; Wanner, 2021)

2.2 Μικροπλαστικά και Υδάτινα οικοσυστήματα

Τα μικροπλαστικά που ανιχνεύονται στο **θαλάσσιο περιβάλλον** προέρχονται συνήθως από συσκευασίες τροφίμων, όπως είναι πλαστικές, καλαμάκια και σακούλες (Kühn, et al., 2019). Οι πιο συνηθισμένοι τύποι των πολυμερών αυτών που προκαλούν ανησυχητικά αποτελέσματα για τα υδάτινα οικοσυστήματα είναι το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) και το πολυπροπυλένιο (PP) (Peñalver, et al., 2019).

Γενικότερα, στα υδάτινα οικοσυστήματα τα πλαστικά αποδομούνται λόγω περιβαλλοντικών συνθηκών, όπως η ηλιακή ακτινοβολία και η οξείδωση, καθώς και λόγω μηχανικής καταπόνησης, για παράδειγμα μέσω των θαλάσσιων κυμάτων (Nauendorf et al., 2016). Παράλληλα, η μικροβιακή δραστηριότητα συμβάλλει στην αποδόμηση των πολυμερών μέσω του σχηματισμού βιοφίλμ (Rummel et al., 2017). Οι κύριες διεργασίες αποδόμησης, μεταφοράς και βιολογικής αλληλεπίδρασης των μικροπλαστικών στο υδάτινο περιβάλλον παρουσιάζονται σχηματικά στην **Εικόνα 1** (Rummel et al., 2017).



Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση των βασικών διεργασιών που αφορούν τα πλαστικά και τα μικροπλαστικά στα υδάτινα οικοσυστήματα, συμπεριλαμβανομένων της αποικοδόμησης (weathering), της μεταφοράς, της προσρόφησης χημικών ουσιών, του σχηματισμού βιοφίλμ (plasticisphere), της τροφικής μεταφοράς και των πιθανών τοξικών επιπτώσεων.

Εξαιτίας της ραγδαίας αύξησης των πλαστικών και κατ' επέκταση των μικροπλαστικών, τα οποία μάλιστα μεταφέρονται με τεράστια ευκολία παντού λόγω των ρευμάτων και του αέρα, εντείνεται η ανησυχία για τις επιπτώσεις τους στη θαλάσσια ζωή, καθώς έχει παρατηρηθεί πως η κατάποση μικροπλαστικών σωματιδίων οδηγεί στην ασφυξία ή στον φραγμό εισόδων σίτισης, με πιθανές θανατηφόρες επιπτώσεις (Solomon et al., 2016).

2.3 Μικροπλαστικά στα γεωργικά εδάφη

Τα γεωργικά εδάφη αναγνωρίζονται πλέον μια από τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές δεξαμενές μικροπλαστικών. Εκτιμάται ότι μεγάλες ποσότητες μικροπλαστικών εισάγονται ετησίως (σε επίπεδα εκατοντάδων μεγατόνων) στις γεωργικές εκτάσεις, κυρίως μέσω της εφαρμογής ιλύος και οργανικών λιπασμάτων, εντείνοντας την ανάγκη διερεύνησης της παρουσίας και της συμπεριφοράς τους στο εδαφικό περιβάλλον (Geyer et al., 2017).

Η είσοδος των μικροπλαστικών στα γεωργικά εδάφη μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο σκόπιμα όσο και ακούσια. Στις σκόπιμες πηγές περιλαμβάνονται τα πλαστικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε συστήματα άρδευσης, θερμοκήπια και φιλμ εδαφοκάλυψης, ενώ ακούσιες εισροές προέρχονται από φορτία πλαστικών σε κομπόστ, κοπριά, λιπάσματα και φυτοπροστατευτικά προϊόντα (Guo et al., 2020; Kumar et al., 2020; Hofmann et al., 2023).

Πέραν της εισόδου τους, τα μικροπλαστικά στο έδαφος μπορούν να αλληλεπιδράσουν με οργανικούς ρύπους, λειτουργώντας ως φορείς μεταφοράς χημικών ουσιών μεταξύ διαφορετικών περιβαλλοντικών διαμερισμάτων, μέσω διεργασιών προσρόφησης και επαναδιάθεσης (Gouin et al., 2011). Μετά τον κατακερματισμό των πλαστικών σε μικρότερα μεγέθη, η αύξηση της ειδικής επιφάνειας ενισχύει την ικανότητά τους να προσροφούν έμμονους οργανικούς ρύπους (POPs), όπως τα PCBs και το DDT, αυξάνοντας δυνητικά τη βιοδιαθεσιμότητα και την τοξικότητά τους (Vieira et al., 2020; Rhodes et al., 2018).

Η μακροχρόνια παραμονή των μικροπλαστικών στο έδαφος και η δυσκολία απομάκρυνσής τους ενδέχεται να επηρεάσουν τη δομή, τη λειτουργία και το μικροβιακό δυναμικό των εδαφικών οικοσυστημάτων, αναδεικνύοντας τον ρόλο τους ως παράγοντες τροποποίησης του εδαφικού μικροπεριβάλλοντος (Bläsing & Amelung, 2018; Rillig et al., 2019).

2.3.1 Φιλμ εδαφοκάλυψης ως πηγή μικροπλαστικών

Τα **φιλμ εδαφοκάλυψης** (mulch films) αποτελούν μία από τις σημαντικότερες σκόπιμες πηγές εισόδου πλαστικών στα γεωργικά εδάφη. Χρησιμοποιούνται ευρέως για τη βελτίωση του εδαφικού μικροκλίματος, την αύξηση της αποδοτικότητας χρήσης του νερού και την ενίσχυση της ανάπτυξης των καλλιεργειών, ιδιαίτερα σε (ημι-)άνυδρες περιοχές (Ekebafte et al., 2012).

Τα συμβατικά φιλμ εδαφοκάλυψης κατασκευάζονται κυρίως από πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE), το οποίο χρησιμοποιείται επίσης σε συσκευασίες τροφίμων και γεωργικές μεμβράνες πολλαπλών χρήσεων (Ya et al., 2022). Έχει αναφερθεί ότι σημαντικό ποσοστό των πλαστικών που ανιχνεύονται σε αστικά στερεά απόβλητα ανήκει στην κατηγορία του LDPE, ενώ η παρουσία μικροπλαστικών πολυαιθυλενίου στο έδαφος σχετίζεται με την εφαρμογή οργανικών λιπασμάτων, την κομποστοποίηση και την άρδευση με νερά επιβαρυμένα με μικροπλαστικά (Weithmann et al., 2018).

Ως εναλλακτική λύση, χρησιμοποιούνται βιοδιασπώμενες μεμβράνες από πολυβουτυλένιο-αδιπικό-συν-τετραφθαλκικό πολυεστέρα (PBAT), ένας συνθετικός αλειφατικός-αρωματικός συμπολυεστέρας που προέρχεται από ορυκτά καύσιμα (Rodrigues B., et al., 2016). Αυτά τα φιλμ μπορούν να ενσωματωθούν στο έδαφος και να αποδομηθούν από μικροοργανισμούς ταχύτερα σε σύγκριση με τα συμβατικά φιλμ πολυαιθυλενίου (Griffin-LaHue et al., 2021). Ωστόσο, μελέτες πεδίου έχουν δείξει ότι η μακροχρόνια χρήση φιλμ PBAT μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη παρουσία μικροπλαστικών, ιδιαίτερα μικρών μεγεθών (<0,25 mm), συγκριτικά με τα LDPE, εγείροντας πρόσθετους προβληματισμούς σχετικά με τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις (Koskei et al., 2021).

Όσο αφορά τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους, από τη μία, το LDPE είναι έντονα υδρόφοβο με λίγες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνειά του με αποτέλεσμα να θεωρείται ομαλή και αδρανής με ταυτόχρονα μειωμένη ενέργεια επιφάνειας (Tang K.H.D, 2025) . Από την άλλη, το PBAT είναι πιο πολικό διότι περιέχει εστερικές ομάδες (-COO-) με πιο τραχιά δηλαδή ετερογενή επιφάνεια κυρίως έπειτα από μεγάλη έκθεση σε έντονες περιβαλλοντικές συνθήκες και βαθμό γήρανσης, με επιπλέον αυξημένη επιφανειακή ενέργεια (Sun et. al, 2023).

Τα παραπάνω στοιχεία συνδέονται άμεσα με την αποδόμηση στο έδαφος του κάθε τύπου μικροπλαστικού. Πιο συγκεκριμένα, όπως είναι γνωστό, το LDPE δεν είναι πρακτικά βιοαποδομήσιμο λόγω της πολύ αργής του μηχανικής θραύσης (παραμένει αναλλοίωτο στο έδαφος ακόμα και έπειτα από δεκαετίες), το μόνο που παρατηρείται είναι τοπική φωτοοξείδωση όπου προκαλεί μόνο «επιφανειακή γήρανση» λόγω της συμπαγούς δομής του (Jia et al., 2024). Στη περίπτωση του PBAT παρατηρείται έντονη βιοαποδόμηση από την μικροβιακή κοινότητα του εδάφους μέσω ενζυματικού αποπολυμερισμού με υδρόλυση των εστερικών δεσμών (Schörpfer et al., 2022). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, με τον καιρό, η τραχύτητα της επιφάνειας να αυξάνεται σημαντικά με ταυτόχρονη μείωση μοριακού βάρους. Αυτό προκαλεί το φαινόμενο αύξησης των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια (Wang Y. et al., 2025), οδηγώντας πιθανόν σε εντονότερη αλληλεπίδραση με το εδαφικό περιβάλλον, τους μικροοργανισμούς (Li C. et al., 2022) και άλλους εξωγενείς ρυπογόνους παράγοντες (π.χ. κτηνιατρικά φάρμακα, φυτοφάρμακα, αντιβιοτικά κτλ.)

Συνολικά, τα υπολείμματα φιλμ εδαφοκάλυψης μπορούν να επηρεάσουν τη δομή του εδάφους, να αναστείλουν τη βλάστηση των καλλιεργειών και να μειώσουν την πρόσληψη θρεπτικών συστατικών (Qi et al., 2018; Koskei et al., 2021). Η πλήρης απομάκρυνσή τους από τις γεωργικές εκτάσεις είναι συχνά δαπανηρή και χρονοβόρα, με αποτέλεσμα την παραμονή τους στο έδαφος και τον σταδιακό κατακερματισμό τους σε μικροπλαστικά λόγω περιβαλλοντικών διεργασιών, όπως η υπεριώδης ακτινοβολία, η οξείδωση και η μικροβιακή αποικοδόμηση (Sintim et al., 2020). Αυτό οδηγεί σε έντονους προβληματισμούς ρυπογόνου δράσης των μεμβρανών εδαφοκάλυψης σε εδαφικές εκτάσεις, επιβαρύνοντας την κατάσταση που επικρατεί.

3. Οργανικοί ρύποι στα γεωργικά εδάφη

Τα γεωργικά εδάφη αποτελούν αποδέκτες πληθώρας οργανικών και ανόργανων ρύπων, οι οποίοι εισέρχονται στο περιβάλλον είτε σκόπιμα, όπως τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, είτε ακούσια, μέσω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Οι ρύποι αυτοί περιλαμβάνουν μέταλλα, έμμονους οργανικούς ρύπους (POPs) και φαρμακευτικές ουσίες, οι οποίες μπορούν να συσσωρευθούν στο έδαφος και να αλληλεπιδράσουν με τα εδαφικά συστατικά, επηρεάζοντας τη διαθεσιμότητα και την τοξικότητά τους (Mohsen et al., 2019; Massos et al., 2017; Holmes et al., 2012).

3.1 Κτηνιατρικά φαρμακευτικά προϊόντα και ανθελμινθικά

Στην κατηγορία των οργανικών ρύπων εντάσσονται και τα κτηνιατρικά φαρμακευτικά προϊόντα, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως στην κτηνοτροφία για την πρόληψη και θεραπεία ασθενειών των ζώων. Τα φαρμακευτικά αυτά προϊόντα συγκαταλέγονται στους λεγόμενους «αναδυόμενους ρύπους», καθώς δεν περιλαμβάνονται συστηματικά σε προγράμματα περιβαλλοντικής παρακολούθησης, παρά τη διαρκή εισροή τους στο περιβάλλον (Horvat et al., 2011).

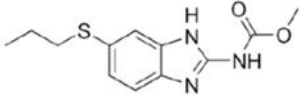
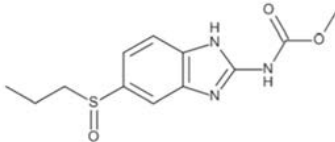
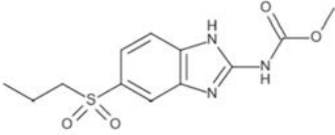
Ιδιαίτερη σημασία παρουσιάζουν τα ανθελμινθικά φάρμακα, τα οποία χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση λοιμώξεων από γαστρεντερικούς ελμινθες και παραμένουν το κύριο μέσο πρόληψης τόσο της υποκλινικής όσο και της κλινικής οστερταγίας (Prichard & Ranjan, 1993). Η επιλογή του κατάλληλου ανθελμινθικού αφορά εάν είναι τύπου I ή II ή τον στόχο της θεραπείας (νύμφες, προνύμφες, ανασταλμένες προνύμφες που προκύπτουν σε ενήλικες κτλ). Τα ανθελμινθικά πρέπει να χωρίζονται σε εκείνα που κανονικά ελέγχουν όλα τα στάδια των ελμίνθων, όπως η ομάδα της Αβερμεκτίνης (Ivermectin, Abamectin, Moxidectin) και ορισμένα από τα Βενζιμιδαζόλια (**Albendazole**, Oxfendazole, Fenbendazole) σε κατάλληλες δόσεις, και σε εκείνα που ελέγχουν μόνο ενήλικα ελμινθικά στάδια και αναπτυσσόμενες προνύμφες (Levamisole, Morantel, Coumaphos, Phenothiazine, Thiabendazole) (Prichard & Ranjan, 1993). Μετά τη χορήγησή τους, τα ανθελμινθικά φάρμακα μπορούν να αποβληθούν στο περιβάλλον είτε ως αμετάβλητη μητρική ένωση είτε ως μεταβολίτες, μέσω ζωικών περιττωμάτων και ούρων. Επιπλέον, η εφαρμογή κοπριάς σε γεωργικά εδάφη αποτελεί μία από τις σημαντικότερες οδούς εισαγωγής τους στο εδαφικό περιβάλλον (Boxall et al., 2004; Oppel et al., 2004).

3.2 Albendazole

3.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες και ενεργές μορφές

Το **Albendazole (ABZ)** είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο ανθελμινθικό φάρμακο της κατηγορίας των βενζιμιδαζολίων (Benzimidazoles). Η περιβαλλοντική του συμπεριφορά εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες και τον μεταβολισμό του στους ζωντανούς οργανισμούς. Το ABZ περιλαμβάνει λειτουργικές ομάδες, όπως ο δακτύλιος βενζιμιδαζόλης, αμιδικές και αλειφατικές αλκυλομάδες, οι οποίες του προσδίδουν τη δυνατότητα σχηματισμού πολλαπλών αλληλεπιδράσεων με φυσικά προσροφητικά υλικά και οργανικούς ρύπους (De Oliveira Neto et al., 2017).

Κατά τον μεταβολισμό του, το ABZ υφίσταται οξείδωση της σουλφιδικής ομάδας του, οδηγώντας στον σχηματισμό του κύριου ενεργού μεταβολίτη, σουλφοξειδίου του albendazole (ABZ-SO), γνωστού και ως ricobendazole. Ο μεταβολίτης αυτός θεωρείται περισσότερο δραστικός και τοξικός από τη μητρική ένωση. Περαιτέρω οξείδωση οδηγεί στον σχηματισμό της σουλφόνης του albendazole (ABZ-SO₂), η οποία είναι φαρμακολογικά ανενεργή (Halling-Sørensen et al., 1998). στην **Εικόνα 2** αναγράφονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ABZ και των μεταβολιτών του.

Compounds	Chemical structure	Molecular weight (g mol ⁻¹)	Water solubility (mg L ⁻¹)	Log K _{ow}	pKa
Albendazole		265.3	41.0 ^a	3.14 ^b	3.37, 9.93 ^c
Albendazole sulfoxide		281.3	62.0 ^d	1.24 ^c	3.45, 9.82 ^d
Albendazole sulfone		297.3	N/A ^e	N/A	N/A

Εικόνα 2 Φυσικοχημικά στοιχεία του ABZ και των κύριων μεταβολιτών του, όπου

a: PubChem [Internet]. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 2082, Albendazole; [cited 2022 Mar. 21]

b: Grabowski et al. (2010)

c: Takacs-Novak (1995)

3.2.2 Είσοδος και περιβαλλοντική τύχη στο έδαφος

Το **albendazole** και οι **μεταβολίτες** του μπορούν να καταλήξουν στο έδαφος είτε μέσω άμεσης εναπόθεσης περιττωμάτων κατά τη βόσκηση είτε μέσω της εφαρμογής κοπριάς σε γεωργικές εκτάσεις. Η συγκέντρωσή τους στο περιβάλλον καθορίζεται από παράγοντες όπως οι φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης, η αποδόμησή της, η κατανομή της σε ιζήματα και εδάφη, καθώς και οι περιβαλλοντικές και κλιματικές συνθήκες (Boxall et al., 2004; Lagos et al., 2022).

Παρότι τα διαθέσιμα δεδομένα σχετικά με τις συγκεντρώσεις ανθελμινθικών στο περιβάλλον είναι περιορισμένα, έχει αναφερθεί ότι το ABZ χαρακτηρίζεται από σχετικά αργούς ρυθμούς αποδόμησης, για την ακρίβεια κατά κύριο λόγο οι μεταβολίτες του ABZ-SO και ABZ-SO₂, γεγονός που ευνοεί την παραμονή του στο έδαφος και τη δυνητική του μεταφορά σε φυτικούς οργανισμούς και περαιτέρω στην τροφική αλυσίδα (Morley, 2008b; Mesa et al., 2020).

3.2.3 Προσρόφηση στο έδαφος

Η συμπεριφορά **προσρόφησης του ABZ** στο έδαφος επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά τόσο της ένωσης όσο και του εδαφικού περιβάλλοντος. Έχει αναφερθεί ότι η προσρόφηση του ABZ σχετίζεται θετικά με τον συνολικό οργανικό άνθρακα του εδάφους, ενώ η συγγένειά του για φυσικά εδαφικά κολλοειδή εμφανίζεται ισχυρότερη σε σύγκριση με πλαστικές επιφάνειες (Lagos et al., 2022; Tan et al., 2025). Επιπλέον, το ABZ μπορεί να απαντά σε κατιοντικές ή ανιοντικές μορφές, ανάλογα με το pH του περιβάλλοντος, γεγονός που αυξάνει τη δυνατότητα ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με το έδαφος και άλλα προσροφητικά υλικά (Mutavdzic Pavlovic et al., 2018). Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν το ABZ ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα ένωση για τη μελέτη της προσρόφησης και της περιβαλλοντικής του τύχης σε σύνθετα εδαφικά συστήματα.

Λαμβάνοντας υπόψη τη συνύπαρξη μικροπλαστικών και κτηνιατρικών φαρμακευτικών προϊόντων στα γεωργικά εδάφη, καθίσταται αναγκαία η διερεύνηση του ρόλου των μικροπλαστικών στη συμπεριφορά προσρόφησης του albendazole και στην περιβαλλοντική του τύχη.

4. Προσρόφηση οργανικών ρύπων από μικροπλαστικά στο έδαφος

Τα μικροπλαστικά δεν αποτελούν αδρανή σωματίδια στο περιβάλλον, αλλά μπορούν να αλληλεπιδρούν δυναμικά με οργανικούς και ανόργανους ρύπους μέσω διεργασιών προσρόφησης. Σύμφωνα με τους Fu et al. (2021), η προσρόφηση οργανικών ρύπων στα μικροπλαστικά καθορίζεται από έναν συνδυασμό φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των πολυμερών, ιδιοτήτων των ρύπων και περιβαλλοντικών παραμέτρων, γεγονός που καθιστά τα μικροπλαστικά δυνητικούς φορείς μεταφοράς ρύπων στο εδαφικό περιβάλλον.

Πλήθος μελετών έχει δείξει ότι διαφορετικοί τύποι τοξικών χημικών ουσιών, συμπεριλαμβανομένων μετάλλων και οργανικών ρύπων, μπορούν να προσροφηθούν σε επιφάνειες μικροπλαστικών. Ειδικότερα, έχει αναφερθεί η προσρόφηση μετάλλων, όπως χαλκός, αρσενικό, κάδμιο, μόλυβδος και χρώμιο, σε διάφορους τύπους πολυμερών, γεγονός που υποδηλώνει ότι τα μικροπλαστικά μπορούν να λειτουργήσουν ως συγκεντρωτές ανόργανων ρύπων στο περιβάλλον (Holmes et al., 2012; Massos et al., 2017; Mohsen et al., 2019). Παρότι η παρούσα εργασία επικεντρώνεται σε οργανικούς ρύπους, τα δεδομένα αυτά αναδεικνύουν τη γενικότερη ικανότητα των μικροπλαστικών να αλληλεπιδρούν με ποικίλες κατηγορίες ρύπων.

4.1 Μηχανισμοί προσρόφησης οργανικών ρύπων στα μικροπλαστικά

Ο κυρίαρχος μηχανισμός προσρόφησης λιπόφιλων οργανικών ενώσεων στα μικροπλαστικά είναι οι υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις, ιδιαίτερα για ρύπους με υψηλές τιμές $\log K_{ow}$. Έχει αναφερθεί ότι η σειρά αύξησης των τιμών $\log K_{ow}$ των οργανικών ενώσεων αντιστοιχεί στη σειρά αύξησης των συντελεστών προσρόφησης ($\log K_d$) σε πολυμερή όπως το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP) και το πολυστυρένιο (PS), υποδεικνύοντας ισχυρή συγγένεια των υδρόφοβων ρύπων για τις πλαστικές επιφάνειες (Yu et al., 2019).

Πέραν των υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων, σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, οι δεσμοί υδρογόνου, οι δεσμοί αλογόνων και οι αλληλεπιδράσεις π-π, ανάλογα με τη χημική φύση του ρύπου και την επιφανειακή χημεία του πολυμερούς (Guo et al., 2019; Fu et al., 2021). Οι μηχανισμοί αυτοί είναι ιδιαίτερα σημαντικοί για ιονιζόμενες οργανικές ενώσεις και φαρμακευτικά προϊόντα, των οποίων η μορφή στο περιβάλλον εξαρτάται από το pH.

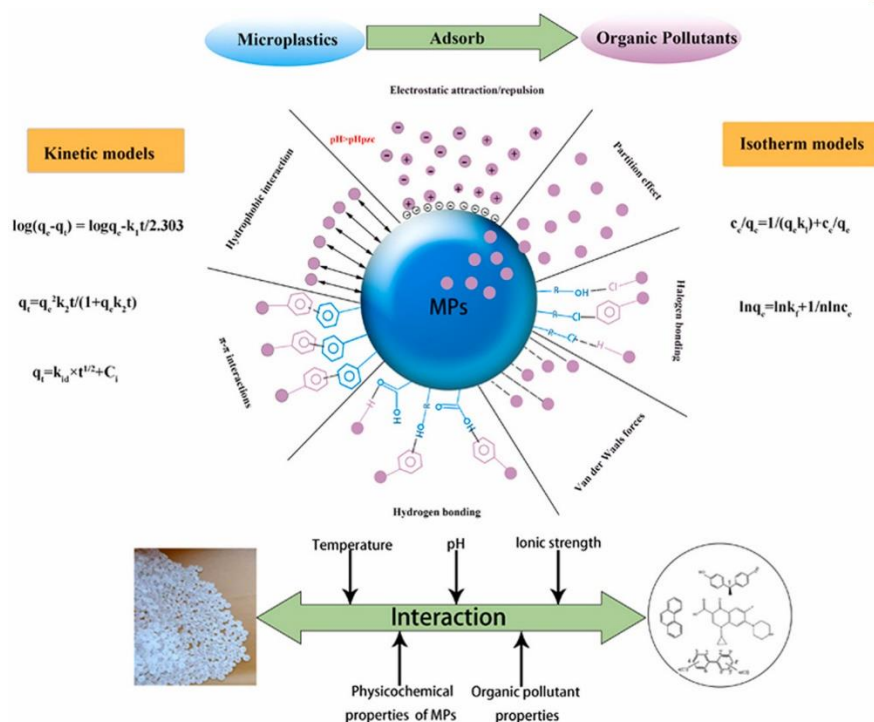
4.2 Φυσικοχημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση

Η ικανότητα προσρόφησης οργανικών ρύπων στα μικροπλαστικά επηρεάζεται από φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων, όπως το μέγεθος, η ειδική επιφάνεια, η κρυσταλλικότητα και η πολικότητα του πολυμερούς. Η μείωση του μεγέθους των πλαστικών σωματιδίων αυξάνει τη συνολική διαθέσιμη επιφάνεια, ενισχύοντας τη δυνατότητα προσρόφησης οργανικών ρύπων (Fu et al., 2021).

Σημαντικό ρόλο διαδραματίζει επίσης ο τύπος του πολυμερούς. Έχει αναφερθεί ότι πολυμερή με πολικές λειτουργικές ομάδες, όπως το πολυαμίδιο (PA), παρουσιάζουν υψηλότερη συγγένεια προσρόφησης για ορμόνες, φαρμακευτικά προϊόντα και βιοκτόνα σε σύγκριση με λιγότερο πολικά πολυμερή, όπως το πολυαιθυλένιο (PE), λόγω σχηματισμού δεσμών υδρογόνου μεταξύ πολυμερούς και ενώσεων-στόχων (Satoshi et al., 2011).

Η γήρανση των μικροπλαστικών, η οποία προκαλείται από περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως η υπεριώδης ακτινοβολία, η οξείδωση και οι μηχανικές καταπονήσεις, οδηγεί σε τροποποίηση της επιφανειακής τους χημείας. Η δημιουργία οξειδωμένων λειτουργικών ομάδων και ο σχηματισμός βιοφίλμ στις επιφάνειες των μικροπλαστικών μπορούν να αυξήσουν τη συγγένεια προσρόφησης οργανικών ρύπων σε σύγκριση με τα «παρθένα» πολυμερή (Rhodes et al., 2018; Vieira et al., 2020).

Παράλληλα, περιβαλλοντικοί παράγοντες, όπως το pH, η θερμοκρασία και η ιοντική ισχύς, επηρεάζουν σημαντικά τη συμπεριφορά προσρόφησης. Μεταβολές στο pH μπορούν να μεταβάλουν τον βαθμό ιονισμού των οργανικών ρύπων, επηρεάζοντας τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με τις επιφάνειες των μικροπλαστικών, ενώ η θερμοκρασία μπορεί να μεταβάλλει τη διαλυτότητα των ρύπων και τη συγγένεια προσρόφησής τους (Wang et al., 2019; Wang Y. et al., 2021). Οι βασικοί παράγοντες και μηχανισμοί που επηρεάζουν την προσρόφηση οργανικών ρύπων στα μικροπλαστικά παρουσιάζονται συνοπτικά στην **Εικόνα 3** (Fu et al., 2021).



Εικόνα 3: Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση οργανικών ρύπων στα μικροπλαστικά, καθώς και οι κυριότεροι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης (Fu, L et al., 2021)

4.3 Προσρόφηση αντιβιοτικών και ανθελμινθικών κτηνιατρικών φαρμάκων

Η διαθέσιμη βιβλιογραφία έχει επικεντρωθεί κυρίως στην προσρόφηση φυτοφαρμάκων και αντιβιοτικών στις υδρόφοβες επιφάνειες των μικροπλαστικών. Έχει παρατηρηθεί ότι ιονιζόμενες φαρμακευτικές ενώσεις, όπως οι oxytetracycline και ciprofloxacin, παρουσιάζουν διαφοροποιημένη συμπεριφορά προσρόφησης ανάλογα με τη μορφή ιονισμού τους και τον τύπο του πολυμερούς (Zhang et al., 2018; Atugoda et al., 2020).

Ωστόσο, τα δεδομένα που αφορούν την αλληλεπίδραση μικροπλαστικών με ανθελμινθικά φαρμακευτικά προϊόντα παραμένουν περιορισμένα. Δεδομένου ότι ενώσεις όπως το albendazole διαθέτουν λιπόφιλο χαρακτήρα και ιονιζόμενες λειτουργικές ομάδες, είναι εύλογο να υποτεθεί ότι η παρουσία μικροπλαστικών στο έδαφος μπορεί να επηρεάσει τη συμπεριφορά προσρόφησης τους και, κατ' επέκταση, την περιβαλλοντική τους τύχη.

5. Συνύπαρξη πολλαπλών ρύπων στα γεωργικά εδάφη και περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Στο φυσικό περιβάλλον, οι ρύποι σπάνια απαντώνται μεμονωμένα. Τα γεωργικά εδάφη εκτίθενται ταυτόχρονα σε φυτοφάρμακα, φαρμακευτικά προϊόντα και μικροπλαστικά, τα οποία συνυπάρχουν και αλληλεπιδρούν, δημιουργώντας σύνθετα συστήματα πολλαπλών ρύπων. Η συνύπαρξη αυτή μπορεί να οδηγήσει σε συνδυασμένη τοξικότητα και σε μεταβολή της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς των επιμέρους ενώσεων, σε σύγκριση με την παρουσία τους ως μεμονωμένων ρύπων (Martin et al., 2023).

Η παρουσία μικροπλαστικών στο έδαφος έχει αναφερθεί ότι επηρεάζει τη συμπεριφορά προσρόφησης οργανικών ρύπων, είτε μέσω ανταγωνισμού για θέσεις προσρόφησης στα εδαφικά κolloειδή είτε μέσω τροποποίησης του εδαφικού μικροπεριβάλλοντος. Το «κοκτέιλ» πολλαπλών χημικών ενώσεων παρουσιάζει διαφορετική δυναμική προσρόφησης σε σύγκριση με τις μεμονωμένες ουσίες, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει τη διαθεσιμότητα και τη μετακίνηση των ρύπων στο έδαφος (Silva et al., 2019).

Οι περισσότερες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στη συνύπαρξη μικροπλαστικών με φυτοφάρμακα ή αντιβιοτικά, δείχνοντας ότι οι λιπόφιλες ενώσεις παρουσιάζουν αυξημένη συγγένεια προσρόφησης στις υδρόφοβες επιφάνειες των μικροπλαστικών, ενώ ο τύπος του πολυμερούς και η γήρανσή του επηρεάζουν τη συμπεριφορά αυτή (Gong et al., 2019). Ωστόσο, τα διαθέσιμα δεδομένα για τη συμπεριφορά φυτοφαρμάκων και αντιβιοτικών στο έδαφος παρουσία μικροπλαστικών παραμένουν περιορισμένα (Wang et al., 2020; Hu et al., 2023), ενώ οι αλληλεπιδράσεις των μικροπλαστικών με ανθελμινθικά φαρμακευτικά προϊόντα έχουν μελετηθεί ελάχιστα (Lagos et al., 2021).

Πρόσφατες μελέτες συστημάτων τριπλής συνύπαρξης ρύπων έδειξαν ότι η παρουσία του albendazole μπορεί να μεταβάλει τη συγγένεια προσρόφησης άλλων οργανικών ενώσεων, πιθανώς λόγω ανταγωνισμού για διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης, ιδιαίτερα σε εδάφη με υψηλό ποσοστό άμμου (Tan et al., 2025). Τα ευρήματα αυτά υπογραμμίζουν ότι η περιβαλλοντική συμπεριφορά των ρύπων δεν μπορεί να ερμηνευθεί επαρκώς μέσω μελετών μεμονωμένων ενώσεων.

Συνεπώς, η διερεύνηση της προσρόφησης του albendazole σε γεωργικά εδάφη παρουσία μικροπλαστικών είναι κρίσιμη για την ολοκληρωμένη αξιολόγηση της περιβαλλοντικής του τύχης και του δυνητικού κινδύνου του στο εδαφικό περιβάλλον, στόχο που πραγματεύεται η παρούσα διπλωματική εργασία.

Υλικά/Μέθοδοι

1.Γεωργικά Εδάφη

Επιλέχθηκαν 5 γεωργικά εδάφη από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδος. Η επιλογή τους έγινε προκειμένου να υπάρχει ένα εύρος φυσικοχημικών χαρακτηριστικών όπως pH, οργανική ύλη (ΟΜ) και μηχανική σύσταση. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των εδαφών παρατίθενται στον **Πίνακα 1** και με βάση την περιοχή συλλογής προέκυψαν και τα ονόματα των εδαφών.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των 5 διαφορετικών εδαφών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα προσρόφησης.

Εδάφη	Τιμή pH	ΟΜ	Άμμος(%)	Αργίλος(%)	Ιλύς(%)	Μηχανική Σύσταση
Καρδίτσα	8,4	1,7	30	28	42	Αργιλώδες Αμμοπηλώδες
Χαλάστρα	7,9	1,4	36	18	46	Αμμοπηλώδες
Καλλιπεύκη	6,8	2,7	54	14	32	Αμμώδες Αμμοπηλώδες
Κρήτη	6,4	5,6	48	28	24	Αργιλώδες Αμμοπηλώδες
Αμπελιές	5,2	2,1	62	11	27	Αμμώδες Αμμοπηλώδες

2. Προσδιορισμός Υγρασίας Εδαφών

Πριν την έναρξη των πειραμάτων προσρόφησης, τα εδάφη υποβλήθηκαν σε φυσική ξήρανση σε αέρα και θερμοκρασία δωματίου, έως ότου να εξασφαλιστεί ομοιομορφία στις αρχικές συνθήκες των δειγμάτων, σύμφωνα με το πρωτόκολλο 106 του OECD: Adsorption–Desorption Using a Batch Equilibrium Method (OECD, 2000) (Εικόνα 4).



Εικόνα 4: Διαδικασία φυσικής ξήρανσης με αέρα των εδαφών που χρησιμοποιήθηκαν

Η πιθανή περιεχόμενη **υγρασία των εδαφών** προσδιορίστηκε με την απώλεια του βάρους κάθε δείγματος έπειτα από την ξήρανση σε φούρνο. Πιο συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν $5 \pm 0,1$ gr από κάθε έδαφος σε προζυγισμένο αλουμινένιο δοχείο. Για κάθε δείγμα εδάφους προετοιμάστηκαν 3 επαναλήψεις και καταγράφηκε το βάρος κάθε δείγματος. Σε προθερμασμένο φούρνο (LabLine), ακολούθησε η ξήρανση για 24 ώρες στους 100°C . Τέλος, έγινε επαναληπτικό ζύγισμα για κάθε δείγμα και προσδιορίστηκε η υγρασία με βάσει τον **παρακάτω τύπο**:

$$MC = [(W1 - W2) * 100\%] / (W2 - W_{cont})$$

MC: περιεχόμενη υγρασία του εδάφους (moisture content)

W1: το βάρος εδάφους και δοχείου πριν τη ξήρανση

W2: το βάρος εδάφους και δοχείου μετά τη ξήρανση

Wcont: το βάρος του αλουμινένιου δοχείου

3. Μικροπλαστικά (MPs)

Δυο διαφορετικοί τύποι πλαστικών χρησιμοποιήθηκαν: **(α)** πλαστικό με βάση το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (**LDPE**), **(β)** πλαστικό με βάση τον πολυβουτυλενο-αδιπικό-συν-τεραφθαλικό πολυεστέρα (**PBAT**). Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά φιλμ εδαφοκάλυψης, τα οποία δεν είχαν υποστεί διαδικασίες γήρανσης. Το πλαστικό με βάση το LDPE ήταν μαύρο φιλμ εδαφοκάλυψης πάχους 30 μm και παραχωρήθηκε για πειραματικούς σκοπούς από την εταιρεία Oerlemans Plastics (Ολλανδία). Το πλαστικό με βάση το PBAT ήταν βιοδιασπώμενο μαύρο φιλμ εδαφοκάλυψης πάχους 15 μm , εμπλουτισμένο σε PBAT και περιείχε επίσης πολυγαλακτικό οξύ (PLA) και άλλους πολυεστέρες (Oerlemans Plastics, Ολλανδία).

Τα πλαστικά φύλλα υποβλήθηκαν σε κρουαάλεση και κοσκίνιση, σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται από τους McColley et al. (2023). Τα πλαστικά θραύσματα που προέκυψαν αναλύθηκαν με τη χρήση του αναλυτή μεγέθους σωματιδίων Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd.). Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Mastersizer v3.81. Από την ανάλυση προέκυψαν τρία διακριτά κλάσματα μικροπλαστικών: σωματίδια μικρότερα των 250 μm , μεταξύ 250 μm και 400 μm και μεγαλύτερα των 400 μm . Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τα σωματίδια του ενδιάμεσου μεγέθους. Τα εν λόγω σωματίδια προστέθηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις μικροπλαστικών ανά έδαφος, **0,1 και 1% (w/w)**, όπως απεικονίζεται στην **Εικόνα 5**. Το χαμηλότερο επίπεδο συγκέντρωσης αντιπροσωπεύει τις συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται σήμερα στα γεωργικά εδάφη (Scheurer & Bigalke, 2018), ενώ το υψηλότερο επίπεδο συγκέντρωσης αντιπροσωπεύει τις προβλεπόμενες μελλοντικές συγκεντρώσεις πλαστικών στα γεωργικά εδάφη (Meizoso-Regueira et al., 2024).



Εικόνα 5 : Διαφορετικοί τύποι μικροπλαστικών (LDPE/PBAT) και συγκεντρώσεων (0,1 και 1 w/w) που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

4. Διαλύτες, χημικά & προετοιμασία διαλυμάτων εργασίας

Για την προετοιμασία των διαλυμάτων εργασίας αλλά και του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή πρότυπης εξωτερικής καμπύλης για προσδιορισμό των υπολειμμάτων του Albendazole σε σύστημα HPLC-UV, χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη ουσία Albendazole (98% καθαρότητα, Tokyo Chemical Industry® ,Zwijndrecht-Belgium). Τα διαλύματα εργασίας που χρησιμοποιήθηκαν τόσο στις προκαταρκτικές μελέτες όσο και στο κυρίως πείραμα, συγκεντρώσεων: 10.000mgL^{-1} , 5.000mgL^{-1} , 2.500mgL^{-1} , 1.000mgL^{-1} , 500mgL^{-1} και 100mgL^{-1} παρασκευάστηκαν με διάλυση κατάλληλης ποσότητας πρότυπης ουσίας σε δυμέθυλοσουλφίδιο (DMSO-HPLC Grade, Merck Sigma Aldrich®). Για τις εκχυλίσσεις και την χρωματογραφική ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν Ακετονιτρίλιο (ACN) , νερό και ορθο-φωσφορικό οξύ (H_3PO_4 0,1%), (HPLC grade, Merck Sigma Aldrich®).

5. Μέθοδος Ανάλυσης Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HPLC)

Για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων του albendazole στην υδατική φάση και στα τοιχώματα των σκευών τόσο στις προκαταρκτικές δοκιμές όσο και στο κύριο πείραμα, χρησιμοποιήθηκε σύστημα HPLC-UV της εταιρείας **UFLC SHIMADZU** με ανιχνευτή φωτοδιόδων και **στήλη Athena C18, 120A, (4,6 mm x 150mm, 5μm)**. Το ABZ όπως είναι γνωστό από προηγούμενες αναλύσεις ανιχνεύεται στα 205 nm (Lagos et al. 2022). Η ποσοτικοποίηση των υπολειμμάτων του ανθελμινθικού φαρμάκου έγινε μέσω εξωτερικής πρότυπης καμπύλης που προετοιμάστηκε μετά από την έγχυση προτύπων διαλυμάτων της ουσίας σε ακετονιτρίλιο με συγκεντρώσεις 10 mgL^{-1} , 5 mgL^{-1} , 2 mgL^{-1} , 1 mgL^{-1} , mgL^{-1} , $0,1 \text{ mgL}^{-1}$, $0,05 \text{ mgL}^{-1}$ και $0,01 \text{ mgL}^{-1}$ στο ίδιο σύστημα HPLC-UV. Τα διαλύματα προέκυψαν ως αποτέλεσμα διαδοχικών 1:10 αραιώσεων εκκινώντας από πρότυπο διάλυμα ABZ σε ακετονιτρίλιο, συγκέντρωσης 100 mgL^{-1} . Ο **ποσοτικός προσδιορισμός** πραγματοποιήθηκε μέσω του συμβατού με το συνδεδεμένο λογισμικό του συστήματος HPLC που χρησιμοποιήθηκε, το **Lab solutions®**. Η κινητή φάση που χρησιμοποιήθηκε αποτελούνταν από διάλυμα **ακετονιτριλίου/φωσφορικού οξέος (0,1%)** σε αναλογία 15%/85% v/v με ρυθμό ροής κινητής φάσης ήταν 1 mLmin^{-1} . Υπό αυτές τις χρωματογραφικές συνθήκες, ο χρόνος κατακράτησης για το ABZ ήταν στα 24 λεπτά.

6. Πειραματική διαδικασία προσρόφησης

Η προσρόφηση του ABZ στα εδάφη μελετήθηκε με τη batch equilibrium method, σύμφωνα με τις κατευθυντήριες οδηγίες του **OECD Guideline 106: Adsorption-Desorption Using a Batch Equilibrium Method** (OECD, 2000). Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε στάδια προκαταρκτικής επικύρωσης της αναλυτικής μεθόδου, τον κύριο πειραματικό σχεδιασμό προσρόφησης, καθώς και έλεγχο σταθερότητας του pH κατά την επώαση, όπως προβλέπεται από το πρωτόκολλο.

6.1 Προκαταρκτικός έλεγχος αναλυτικής εγκυρότητας και απωλειών

Πριν την πραγματοποίηση των πειραμάτων προσρόφησης, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικές δοκιμές με σκοπό τον έλεγχο πιθανών απωλειών του ABZ από τα σκεύη που χρησιμοποιούνται στο πρωτόκολλο, καθώς και την επιλογή κατάλληλου εύρους συγκεντρώσεων, ώστε να εξασφαλίζεται ικανοποιητική επανάκτηση του φαρμάκου. Οι δοκιμές αυτές πραγματοποιήθηκαν απουσία εδάφους, σύμφωνα με

τη λογική του OECD 106 πρωτοκόλλου, προκειμένου να αξιολογηθεί η συμπεριφορά του ABZ στο υδατικό σύστημα και στα χρησιμοποιούμενα υλικά.

Δοκιμάστηκαν διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης του ABZ (0,1–1,6 mg/L), τα οποία προέκυψαν από εμπλουτισμό (spiking) κατάλληλων όγκων από τα πυκνά πρότυπα διαλύματα σε υδατικό διάλυμα CaCl_2 (0,01 M). Σε όλες τις περιπτώσεις, η συγκέντρωση του DMSO στον τελικό όγκο του διαλύματος (20 mL) δεν υπερέβαινε το 0,1% (v/v). Τα δείγματα αναδεύθηκαν εντός γυάλινων ογκομετρικών φιαλών (150 mL) σε τροχιακό αναδευτήρα για 4 ώρες, χρόνος που έχει δειχθεί ότι επαρκεί για την επίτευξη ισορροπίας του ABZ χωρίς σχηματισμό ενεργών μεταβολιτών (Lagos et al., 2022).

Μετά το πέρας της επώασης, τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν εντός σωληναρίων τύπου Teflon (*Εικόνα 6*). Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση του ABZ από την υδατική φάση μέσω ανάμιξης με ακετονιτρίλιο σε αναλογία 1:1 και έντονης ανάδευσης σε vortex για 30 s (Lagos et al., 2022). Παράλληλα, με κατάλληλη ποσότητα ακετονιτρίλιου πραγματοποιήθηκε έκπλυση των τοιχωμάτων τόσο των ογκομετρικών φιαλών όσο και των σωληναρίων φυγοκέντρωσης, ακολουθούμενη από ανάδευση σε τροχιακό αναδευτήρα για 30 λεπτά.



Εικόνα 6: Χρήση συγκεκριμένων πλαστικών σκευών (σωληνάρια Teflon) για το βήμα της φυγοκέντρωσης των δειγμάτων εδάφους έπειτα από την 4ωρη επώαση

Τόσο τα εκχυλίσματα όσο και τα εκπλύματα αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό της επανάκτησης του ABZ, με ή χωρίς φιλτράρισμα μέσω φίλτρων PTFE (0.22μm dia.25mm). Η αξιολόγηση του ισοζυγίου μάζας (mass balance) πραγματοποιήθηκε μέσω της σύγκρισης της ανακτηθείσας ποσότητας ABZ στην υδατική φάση και της συνολικής ανακτώμενης μάζας, λαμβάνοντας υπόψη πιθανές απώλειες λόγω προσρόφησης στα σκεύη του πρωτοκόλλου, σύμφωνα με το OECD Guideline 106.

Με βάση τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών δοκιμών, και λαμβάνοντας υπόψη το κατώτατο όριο ανίχνευσης του συστήματος HPLC–UV που χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό του ABZ, επιλέχθηκε το εύρος συγκεντρώσεων που παρουσίαζε υψηλή και αναπαραγώγιμη επανάκτηση (>85%) σε επίπεδο συνολικής μάζας ($m_{\text{υδατικό}} + m_{\text{Teflon}} + m_{\text{φιάλης}}$) υπό συνθήκες ισορροπίας. Τα αντίστοιχα ποσοστά επανάκτησης παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 2.

6.2 Πειραματικός σχεδιασμός

Για τον κύριο πειραματικό σχεδιασμό, προετοιμάστηκαν οι εξής μεταχειρίσεις εδαφών: έδαφος χωρίς προσθήκη μικροπλαστικών (μάρτυρας), έδαφος με προσθήκη μικροπλαστικών τύπου LDPE σε δύο επίπεδα συγκέντρωσης και έδαφος με προσθήκη μικροπλαστικών τύπου PBAT, επίσης σε δύο επίπεδα συγκέντρωσης (% w/w).

Ο λόγος εδάφους προς υδατικό διάλυμα CaCl_2 (0,01 M) επιλέχθηκε ίσος με 1:10, ώστε να επιτυγχάνεται αποτελεσματικά προσρόφηση τουλάχιστον 50%, σύμφωνα με τις συστάσεις του OECD (2002), και βασίστηκε σε προηγούμενες σχετικές μελέτες (Lagos et al., 2022). Για τον λόγο αυτό, σε κάθε μεταχείριση ζυγίστηκαν 2 g εδάφους, τα οποία τοποθετήθηκαν σε γυάλινες ογκομετρικές φιάλες κατάλληλου όγκου (Εικόνα 7), σε τρεις βιολογικές επαναλήψεις.



Εικόνα 7: Διαμοιρασμός εδάφους σε φιάσκες με βάση τις διαχειρίσεις

Σε κάθε φιάλη προστέθηκε διάλυμα CaCl_2 (0,01 M) και κατάλληλη ποσότητα διαλύματος εργασίας ABZ, ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές τελικές συγκεντρώσεις, με το ποσοστό του DMSO να παραμένει κάτω από το 0,1% (v/v) του συνολικού όγκου (20 mL). Οι τελικές συγκεντρώσεις του ABZ που επιλέχθηκαν,

βάσει των αποτελεσμάτων των προκαταρκτικών δοκιμών (παράγραφος 6.1), ήταν 0,4, 0,6, 0,8 και 1,0 mgL⁻¹.

Στη συνέχεια, ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία όπως περιγράφεται στην παράγραφο 6.1 όσον αφορά την ανάδευση, τη φυγοκέντρωση και την εκχύλιση των δειγμάτων.

Σε όλες τις περιπτώσεις περιλήφθηκαν και δείγματα μάρτυρες (blank), τα οποία περιείχαν μόνο το υδατικό διάλυμα χωρίς έδαφος, σε ενδεικτικό επίπεδο συγκέντρωσης (0,8 mgL⁻¹), προκειμένου να αξιολογηθεί η σταθερότητα των ανθελμινθικών και η απουσία ενδεχόμενης προσρόφησής τους στις γυάλινες επιφάνειες. Τέλος, τα εκχυλίσματα φιλτραρίστηκαν με φίλτρα PTFE και ο ποσοτικός προσδιορισμός του ABZ πραγματοποιήθηκε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC). Όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών δοκιμών (Πίνακας 2), το στάδιο του φιλτραρίσματος είχε αμελητέα επίδραση στην απώλεια μάζας του ABZ.

Πίνακας 2: Ποσοστά επανάκτησης υδατικής φάσης και ολικής μάζας των συγκεντρώσεων του ABZ που τελικώς επιλέχθηκαν για τα πειράματα ισοροπίας παρτίδας.

Συγκέντρωση ABZ (mg/L)	% Total Mass Balance (Non-Filtered)	% Aquatic Mass (Non-Filtered)	% Total Mass Balance (PTFE Filtered)	% Aquatic Mass (PTFE Filtered)
0,4	98,10	89,18	98,10	88,06
0,6	97,15	70,91	97,15	70,36
0,8	93,21	76,96	93,80	77,55
1	86,75	69,87	86,75	68,73

6.3 Έλεγχος pH κατά την επώαση

Σύμφωνα με το OECD Guideline 106, ελέγχθηκε η σταθερότητα του pH κατά τη διάρκεια της επώασης, ώστε να επιβεβαιωθεί ότι οι μεταβολές των τιμών pH μεταξύ των μεταχειρίσεων δεν υπερέβαιναν τη μία μονάδα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην αρχή και στο τέλος της επώασης, απουσία ABZ, για όλες τις μεταχειρίσεις εδαφών και μικροπλαστικών.

Οι τιμές pH πριν και μετά την επώαση παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3**, επιβεβαιώνοντας ότι οι παρατηρούμενες μεταβολές βρίσκονταν εντός των αποδεκτών ορίων (± 0.5), όπως ορίζεται από το πρωτόκολλο.

Πίνακας 3: Τιμές pH των εδαφών με βάση τις διαφορετικές μεταχειρίσεις στην αρχή και στο πέρας της επώασης.

Εδάφη	Treatment	t=0h	t=4h
Καρδίτσα	Έδαφος	6,96	6,83
	Έδαφος+LDPE	7,19	6,95
	Έδαφος+PBAT	7,14	7,01
Καλλιπεύκη	Έδαφος	5,62	5,82
	Έδαφος+LDPE	5,96	5,83
	Έδαφος+PBAT	6,11	6,01
Κρήτη	Έδαφος	5,65	5,62
	Έδαφος+LDPE	5,51	5,84
	Έδαφος+PBAT	5,79	5,89
Χαλάστρα	Έδαφος	6,66	6,96
	Έδαφος+LDPE	7,11	7,28
	Έδαφος+PBAT	7,25	7,31
Αμπελιές	Έδαφος	4,05	4,07
	Έδαφος+LDPE	4,12	4,11
	Έδαφος+PBAT	4,19	4,17

7. Επεξεργασία αποτελεσμάτων- Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης

Η γραμμική μορφή της **εξίσωσης Freundlich** χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή των αποτελεσμάτων της προσρόφησης του υπό μελέτη φαρμάκου (albendazole-ABZ) στα δείγματα εδάφους :

$$\log^{\text{ads}} C_s(\text{eq}) = \log^{\text{ads}} K_F + \frac{1}{n} * \log^{\text{ads}} C_{\text{aq}}(\text{eq}) \quad \text{όπου:}$$

$^{\text{ads}} C_s(\text{eq})$: η συγκέντρωση του ABZ που προσροφήθηκε σε κατάσταση ισορροπίας ($\mu\text{g g}^{-1}$)

$^{\text{ads}} K_F$: ο συντελεστής προσρόφησης Freundlich

$^{\text{ads}} C_{\text{aq}}(\text{eq})$: η συγκέντρωση του προσροφούμενου ABZ στην υδατική φάση σε ισορροπία ($\mu\text{g g}^{-1}$)

$1/n$: ο εκθέτης της εξίσωσης Freundlich (OECD 2000), (Lagos et al. 2022)

Ο υπολογισμός των παραμέτρων προσρόφησης (K_F , K_{FOC} , n) και η προσαρμογή των ισόθερμων προσρόφησης Freundlich πραγματοποιήθηκαν στο πρόγραμμα RStudio v1.0.392 (Posit team, 2025) σε περιβάλλον της γλώσσας προγραμματισμού R v4.5.2 (R Core Team, 2026), με τη χρήση του πακέτου SorptionAnalysis v 0.1.0 (Chattopadhyay A., 2017).

Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε ανάλυση συσχέτισης (έλεγχος συσχέτισης Spearman) μεταξύ των τιμών K_F και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των εδαφών. Η ανάλυση συσχέτισης εκτελέστηκε επίσης στο RStudio με τη χρήση του πακέτου Hmisc v 5.2.3 (Harrell Jr., 2025).

Αποτελέσματα

Η πρωταρχική ανάλυση δεν έδειξε ουσιαστικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών επιπέδων συγκέντρωσης των μικροπλαστικών (MPs) ως προς τις μετρούμενες παραμέτρους. Για λόγους σαφήνειας, στα αποτελέσματα και στα σχήματα παρουσιάζονται μόνο τα δεδομένα που αντιστοιχούν στο υψηλότερο επίπεδο συγκέντρωσης μικροπλαστικών (**1% w/w**).

1. Παράμετροι Προσρόφησης Freundlich

Οι παράμετροι **προσρόφησης** του albendazole περιγράφηκαν ικανοποιητικά από το **μοντέλο Freundlich**. Συγκεκριμένα υπολογίστηκαν ο συντελεστής προσρόφησης Freundlich (K_F), ο κανονικοποιημένος ως προς τον οργανικό άνθρακα συντελεστής (K_{foc}) καθώς και ο εκθέτης n , ο οποίος περιγράφει τον βαθμό μη γραμμικότητας της προσρόφησης. Όλες οι παραπάνω παράμετροι αναγράφονται συνολικά στον **Πίνακα 4**.

Συνολικά, οι τιμές του συντελεστή προσρόφησης Freundlich (K_F) παρουσίασαν διαφοροποίηση μεταξύ των εδαφών και των πειραματικών συνθηκών, τόσο απουσία όσο και παρουσία μικροπλαστικών, όπως παρουσιάζεται συγκεντρωτικά στον **Πίνακα 4**. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η παρουσία μικροπλαστικών συνοδεύεται από αυξημένες τιμές K_F σε σύγκριση με την απουσία τους, με την παρουσία του βιοδιασπώμενου μικροπλαστικού PBAT να συνδέεται γενικά με υψηλότερες τιμές K_F σε σχέση με το LDPE. Εξαίρεση στη γενική αυτή τάση αποτελεί το έδαφος από τη Χαλάστρα.

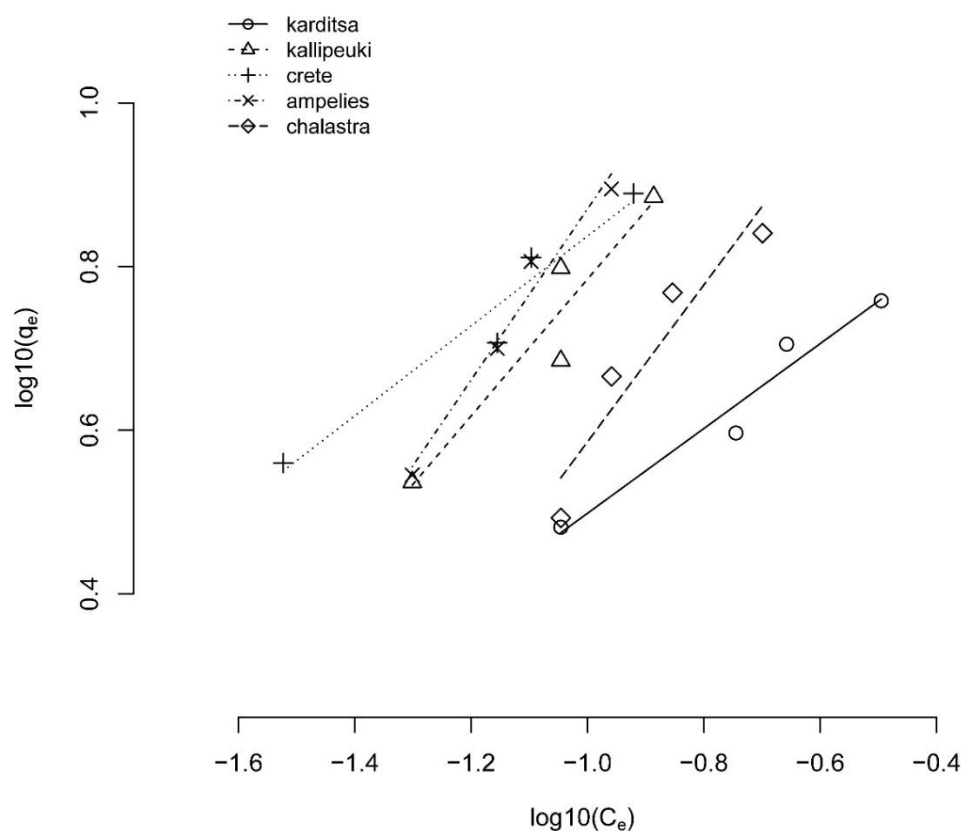
Πίνακας 4 Παράμετροι προσρόφησης Freundlich (K_F , K_{Foc} και n) για τα 5 διαφορετικά εδάφη, παρουσία και απουσία (No MPs) μικροπλαστικών (LDPE, PBAT)

Διαχείριση Εδαφών	«Καρδίτσα»			«Καλλιπεύκη»			«Κρήτη»			«Αμπελιές»			«Χαλάστρα»		
	$K_F(mLg^{-1})$	$K_{Foc}(mLg^{-1})$	n	$K_F(mLg^{-1})$	$K_{Foc}(mLg^{-1})$	n	$K_F(mLg^{-1})$	$K_{Foc}(mLg^{-1})$	n	$K_F(mLg^{-1})$	$K_{Foc}(mLg^{-1})$	n	$K_F(mLg^{-1})$	$K_{Foc}(mLg^{-1})$	n
No MPs	10,38	1153,3	1,92	41,65	2975	1,19	24,32	868,6	1,82	82,33	16466	0,95	35,01	8752,5	1,04
LDPE 1%w/w	10,34	1148,9	1,94	64,26	4590	1,12	37,34	1333,6	1,56	118,17	23634	0,87	24,2	6050	1,41
PBAT 1%w/w	14,46	1606,7	1,55	64,73	4623,6	1,11	47,52	1697,1	1,12	266,67	53334	0,70	18,82	4705	1,75

2. Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων προσρόφησης και τη ρεαλιστική περιγραφή της προσρόφησης του albendazole σε ανομοιογενή συστήματα, όπως τα εδάφη, πραγματοποιήθηκε διαγραμματική απεικόνιση των **ισόθερμων** για κάθε διαφορετική συγκέντρωση (**C_e -x άξονας**) του φαρμάκου που παραμένει στο διάλυμα σε συνάρτηση με την ποσότητα που προσροφάται στο έδαφος (**q_e -y άξονας**). Για την διευκόλυνση της παρατήρησης, τα δεδομένα **λογαριθμοποιήθηκαν** ($\log_{10}q_e - \log_{10}C_e$), ώστε να προκύψει γραμμική απεικόνιση των ισόθερμων.

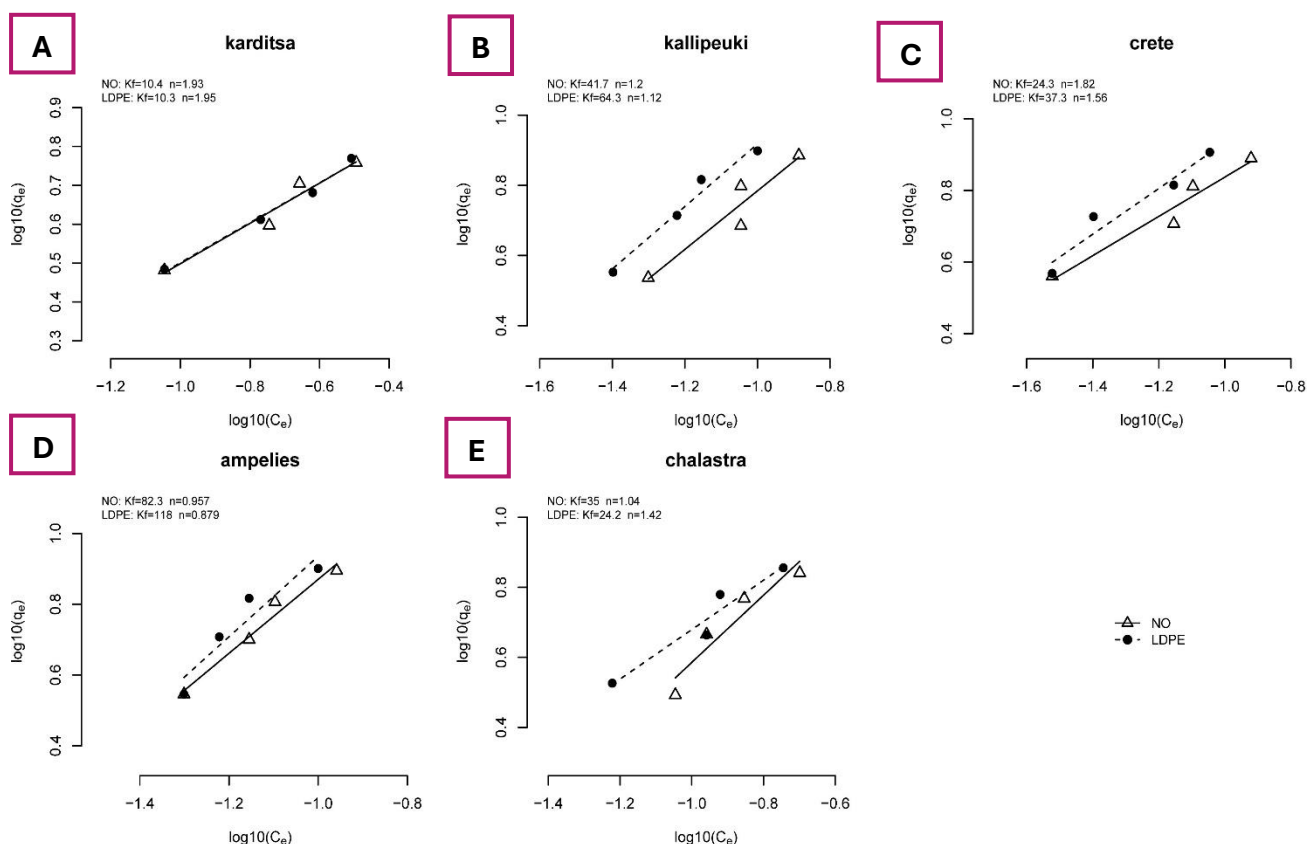
2.1 Προσρόφηση ABZ μεταξύ εδαφών απουσία μικροπλαστικών



Διάγραμμα 1: Διάγραμμα $\log_{10}(q_e)$ – $\log_{10}(C_e)$ (γραμμικοποιημένη μορφή του ισόθερμου Freundlich) για τα διαφορετικά (A) Καρδίτσα, (B) Καλλιπεύκη, (C) Κρήτη, (D) Αμπελιές και (E) Χαλάστρα. Τα **σύμβολα** αντιστοιχούν στα πειραματικά δεδομένα και οι **γραμμές** στις γραμμικές προσαρμογές.

Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζονται οι γραμμικοποιημένες ισόθερμες Freundlich για τα διαφορετικά εδάφη απουσία μικροπλαστικών. Από τη γραφική απεικόνιση προκύπτει ότι τα εδάφη διαφοροποιούνται κυρίως ως προς το επίπεδο προσρόφησης, καθώς για δεδομένη συγκέντρωση al bendazole στο διάλυμα (C_e) παρατηρούνται διαφορετικές τιμές προσροφημένης ποσότητας (q_e). Η διαφοροποίηση αυτή αποτυπώνεται στην κατακόρυφη μετατόπιση των ευθειών, με ορισμένα εδάφη να εμφανίζουν υψηλότερες ισόθερμες σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων, υποδηλώνοντας αυξημένη ικανότητα προσρόφησης σε σύγκριση με τα υπόλοιπα. Οι σχετικές διαφορές που παρατηρούνται στις ισόθερμες αντικατοπτρίζονται στις αντίστοιχες τιμές των παραμέτρων Freundlich που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4**.

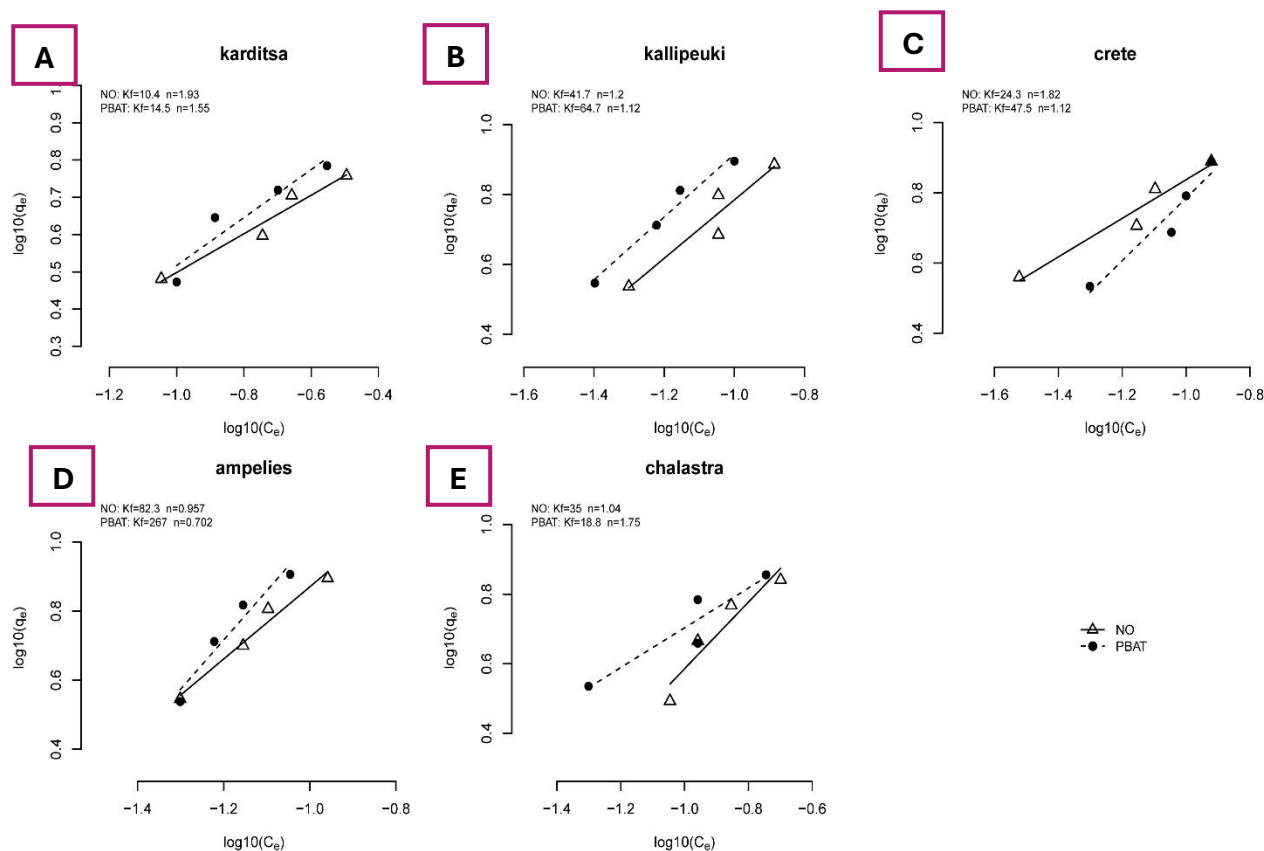
2.2 Προσρόφηση ABZ στα διάφορα εδάφη παρουσία και απουσία μικροπλαστικών LDPE(1%w/w)



Διάγραμμα 2: Διάγραμμα $\log_{10}(q_e)$ - $\log_{10}(C_e)$ (γραμμικοποιημένη μορφή του ισόθερμου Freundlich) για τα παρακάτω εδάφη (A) Καρδίτσα, (B) Καλλιπεύκη, (C) Κρήτη, (D) Αμπελιές και (E) Χαλάστρα παρουσία και απουσία μικροπλαστικού LDPE (1% w/w). Τα **σύμβολα** αντιστοιχούν στα πειραματικά δεδομένα και οι **γραμμές** στις γραμμικές προσαρμογές.

Στο **Διάγραμμα 2** απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης του albendazole στα διαφορετικά εδάφη παρουσία και απουσία μικροπλαστικού LDPE σε συγκέντρωση 1% w/w. Σε σύγκριση με τις αντίστοιχες ισόθερμες απουσία μικροπλαστικών, παρατηρείται στις περισσότερες περιπτώσεις κατακόρυφη μετατόπιση των ευθειών προς υψηλότερες τιμές q_e , γεγονός που υποδηλώνει αυξημένη προσρόφηση για δεδομένη συγκέντρωση στο διάλυμα. Η μετατόπιση αυτή είναι εμφανής σε όλα τα εδάφη, με εξαίρεση το έδαφος από την Καρδίτσα, όπου οι ισόθερμες παρουσία και απουσία LDPE εμφανίζουν παρόμοια θέση στο διάγραμμα. Οι αντίστοιχες τιμές των παραμέτρων Freundlich παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον **Πίνακα 4**.

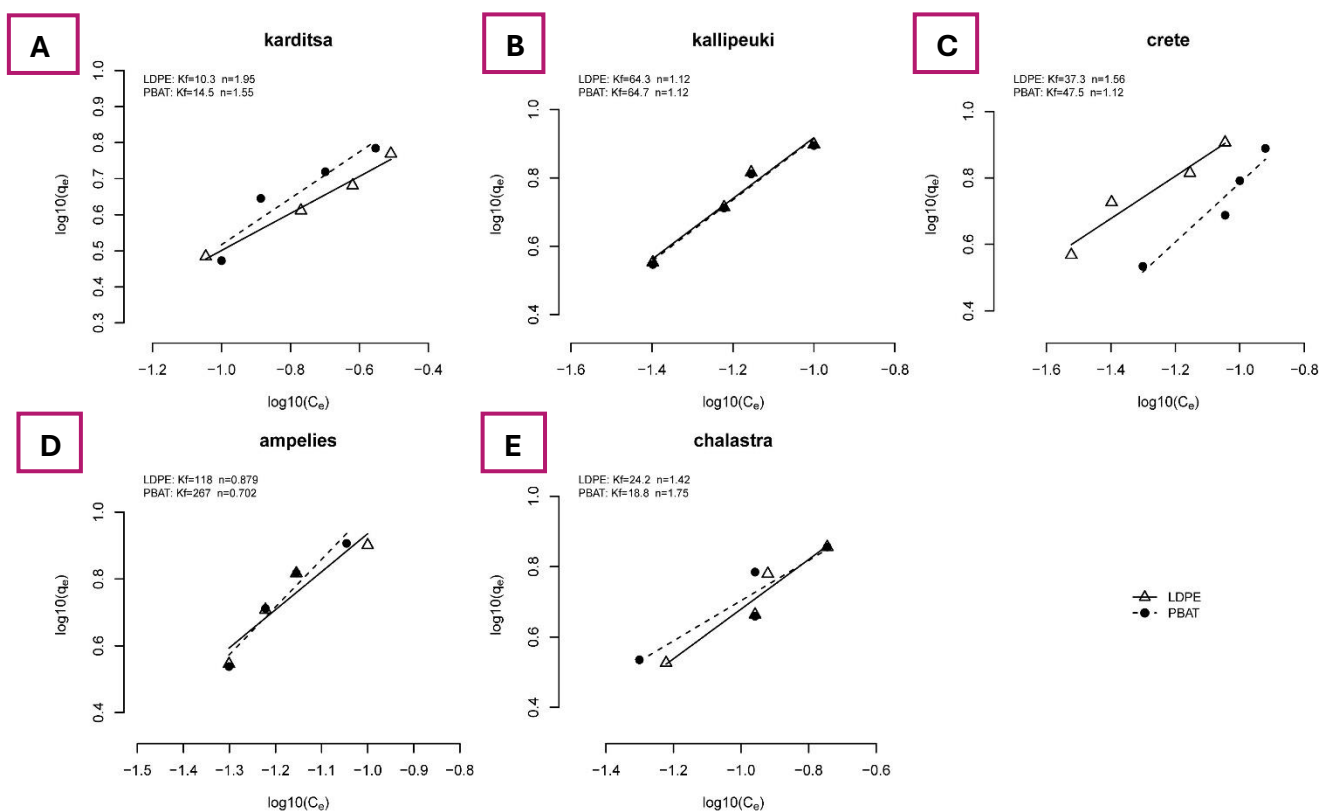
2.3 Προσρόφηση ABZ στα διάφορα εδάφη παρουσία και απουσία μικροπλαστικών PBAT (1% w/w)



Διάγραμμα 3: Διάγραμμα $\log_{10}(q_e)-\log_{10}(C_e)$ γραμμικοποιημένη μορφή του ισόθερμου Freundlich) για τα παρακάτω εδάφη (A) Καρδίτσα, (B) Καλλιπεύκη, (C) Κρήτη, (D) Αμπελιές και (E) Χαλάστρα παρουσία και απουσία μικροπλαστικού PBAT (1% w/w). Τα **σύμβολα** αντιστοιχούν στα πειραματικά δεδομένα και οι **γραμμές** στις γραμμικές προσαρμογές.

Στο **Διάγραμμα 3** παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης του albendazole στα εξεταζόμενα εδάφη παρουσία και απουσία μικροπλαστικού PBAT σε συγκέντρωση 1% w/w. Η παρουσία PBAT οδηγεί, στις περισσότερες περιπτώσεις, σε κατακόρυφη μετατόπιση των ισοθέρμων προς υψηλότερες τιμές q_e σε σχέση με την απουσία μικροπλαστικών, υποδηλώνοντας αυξημένο επίπεδο προσρόφησης για δεδομένες τιμές C_e . Αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται στο έδαφος από τη Χαλάστρα, όπου η ισόθερμη παρουσία PBAT εμφανίζεται σε χαμηλότερο επίπεδο συγκριτικά με την αντίστοιχη ισόθερμη απουσία μικροπλαστικών. Οι διαφορές αυτές αποτυπώνονται και στις τιμές των παραμέτρων Freundlich που παρατίθενται στον **Πίνακα 4**.

2.4 Σύγκριση προσρόφησης στα διάφορα εδάφη παρουσία των μικροπλαστικών LDPE και PBAT

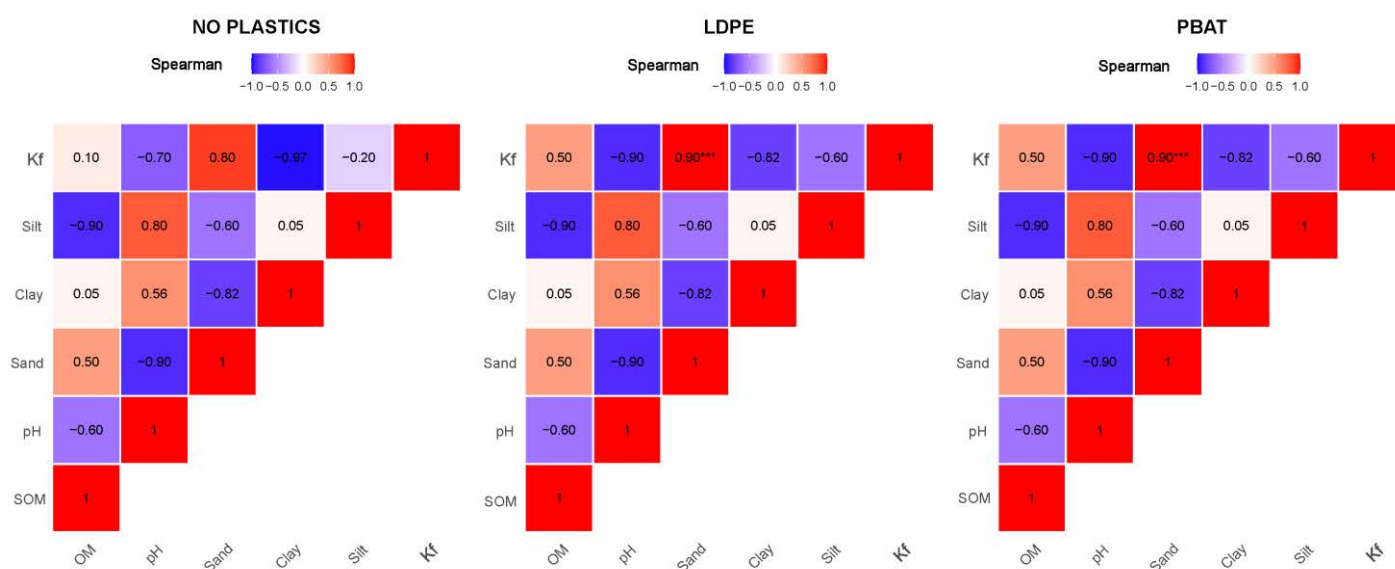


Διάγραμμα 4: Διάγραμμα $\log_{10}(q_e)$ - $\log_{10}(C_e)$ (γραμμικοποιημένη μορφή του ισόθερμου Freundlich) για τα παρακάτω εδάφη: (A) Καρδίτσα, (B) Καλλιπεύκη, (C) Κρήτη, (D) Αμπελιές και (E) Χαλάστρα παρουσία μικροπλαστικών LDPE και PBAT (1% w/w)..

Στο **Διάγραμμα 4** απεικονίζεται η σύγκριση των ισόθερμων προσρόφησης του alendazole στα διαφορετικά εδάφη παρουσία των μικροπλαστικών LDPE και PBAT σε συγκέντρωση 1% w/w. Για τα περισσότερα εδάφη, οι ισόθερμες παρουσία PBAT εμφανίζονται σε υψηλότερο επίπεδο προσρόφησης σε σχέση με τις αντίστοιχες παρουσία LDPE, όπως προκύπτει από την κατακόρυφη μετατόπιση των ευθειών σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων. Η διαφοροποίηση αυτή υποδηλώνει ότι, για δεδομένη συγκέντρωση alendazole στο διάλυμα, η ποσότητα που προσροφάται στο έδαφος είναι γενικά μεγαλύτερη παρουσία PBAT σε σύγκριση με την παρουσία LDPE, με εξαίρεση το έδαφος από τη Χαλάστρα. Οι αντίστοιχες τιμές των παραμέτρων Freundlich για όλες τις περιπτώσεις παρουσιάζονται συνοπτικά στον **Πίνακα 4**.

3. Ανάλυση συσχέτισης ανάμεσα σε συντελεστή προσρόφησης K_F και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των εδαφών

Τέλος, πραγματοποιήθηκε **ανάλυση συσχέτισης Spearman** μεταξύ των τιμών του συντελεστή προσρόφησης Freundlich (K_F) και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των εδαφών (pH, οργανική ουσία, ποσοστά άμμου, αργίλου και ιλύος), απουσία και παρουσία μικροπλαστικών (LDPE, PBAT). Η ανάλυση χρησιμοποιήθηκε συμπληρωματικά για την ερμηνεία των διαφορών στην προσρόφηση μεταξύ των εδαφών και για τον εντοπισμό πιθανών παραγόντων που επηρεάζουν τον συντελεστή K_F , δεδομένου του περιορισμένου αριθμού εδαφικών δειγμάτων ($n = 5$). Παρατηρήθηκε ισχυρή αρνητική συσχέτιση, παρότι μη στατιστικά σημαντική, μεταξύ pH και K_F , καθώς και διαφοροποιήσεις στη συσχέτιση του K_F με την μηχανική σύσταση του εδάφους, οι οποίες παρουσιάζονται στο **Διάγραμμα 5**.



Διάγραμμα 5: Heatmap συσχέτισης Spearman μεταξύ του συντελεστή προσρόφησης Freundlich (K_F) και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των εδαφών (SOM-OM-, pH, Sand, Clay, Silt), απουσία μικροπλαστικών και παρουσία LDPE ή PBAT (1% w/w). Οι τιμές αντιστοιχούν σε συντελεστές συσχέτισης Spearman (ρ).

Συζήτηση-Συμπεράσματα

Τα γεωργικά εδάφη αναγνωρίζονται ως σημαντικές περιβαλλοντικές δεξαμενές μικροπλαστικών (Nizzetto et al., 2016), ενώ παράλληλα αποτελούν ενεργά συστήματα αλληλεπίδρασης μεταξύ μικροπλαστικών και οργανικών ρύπων, συμπεριλαμβανομένων φυτοφαρμάκων, αντιβιοτικών και κτηνιατρικών φαρμάκων (Rillig et al., 2024). Η συνύπαρξη μικροπλαστικών και φαρμακευτικών ουσιών στο εδαφικό περιβάλλον έχει αναδειχθεί τα τελευταία χρόνια ως κρίσιμο ζήτημα, καθώς δύναται να τροποποιήσει τη διαθεσιμότητα, τη μεταφορά και την περιβαλλοντική τύχη των ρύπων.

Στο πλαίσιο αυτό, η παρούσα εργασία διερεύνησε τη συμπεριφορά προσρόφησης του albendazole σε διαφορετικούς τύπους γεωργικών εδαφών υπό συνθήκες συνύπαρξης μικροπλαστικών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η παρουσία μικροπλαστικών, ανεξαρτήτως τύπου και συγκέντρωσης, επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση του albendazole αυξάνοντας την συγγένεια προσρόφησης του ανθελμινθικού. Το εύρημα αυτό ευθυγραμμίζεται με πρόσφατες μελέτες που υποδεικνύουν ότι τα μικροπλαστικά μπορούν να λειτουργήσουν είτε ως ανταγωνιστικές επιφάνειες προσρόφησης είτε να τροποποιήσουν τις εδαφικές ιδιότητες, επηρεάζοντας τη διαθεσιμότητα οργανικών ρύπων (Rillig et al., 2024).

Στην πρώτη μας υπόθεση, η διαφοροποιημένη συμπεριφορά των πέντε εδαφών ως προς την προσρόφηση του albendazole, απουσία μικροπλαστικών, επιβεβαιώνει τη βιβλιογραφικά τεκμηριωμένη υπόθεση ότι τα χαρακτηριστικά του εδάφους διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην τύχη των οργανικών φαρμακευτικών ενώσεων (Zheng et al., 2025 ; Sangiumsak & Punrattanasin, 2014). Παρότι η περιεκτικότητα σε ολικό οργανικό άνθρακα (TOC), η οργανική ύλη (OM) και η υφή θεωρούνται συχνά κυρίαρχοι παράγοντες για την προσρόφηση υδρόφοβων ενώσεων (Pavlonić et al., 2017b), στην παρούσα μελέτη δεν παρατηρήθηκε σαφής συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων αυτών και της προσρόφησης του albendazole. Το εύρημα αυτό επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση συσχέτισης Spearman, όπου δεν προέκυψε ισχυρή συσχέτιση μεταξύ της οργανικής ουσίας και του K_f. Αντίστοιχα ευρήματα έχουν αναφερθεί και σε άλλες μελέτες φαρμακευτικών ενώσεων, όπου μηχανισμοί όπως η ειδική αλληλεπίδραση με ανόργανα συστατικά ή η ιοντική μορφή της ένωσης υπερισχύουν της απλής υδρόφοβης κατανομής. Παράδειγμα αποτελεί το πολυστυρένιο (PS), όπου σύμφωνα με τους Zhang et al., 2018 όταν υποστεί διάβρωση και κατακερματιστεί σε μορφή μικροπλαστικού, έχει διαφορετικές τάσεις προσρόφησης όταν έρχεται σε επαφή με διαφορετικές ιοντικές μορφές του oxytetracycline σε σύγκριση με την μητρική ένωση.

Από την άλλη, παρατηρείται ότι το pH του εδάφους αναδείχθηκε ως ένας από τους πλέον καθοριστικούς παράγοντες για την προσρόφηση του albendazole, επηρεάζοντας τη διαλυτότητα και τη μορφή της ένωσης στο εδαφικό διάλυμα, συμφωνώντας με την έρευνα του Lagos, et al. 2022 . Η χαμηλή προσρόφηση που παρατηρήθηκε στο έδαφος της «Καρδίτσας», παρά την υψηλότερη περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα, μπορεί να αποδοθεί στο έντονα αλκαλικό pH (8,4), το οποίο ευνοεί την αυξημένη διαλυτότητα του albendazole και περιορίζει τη συγγένειά του προς τη στερεά φάση. Αυτό βασίζεται στο γεγονός, πως λόγω της πολυπρωτονικής φύσης του albendazole, συγκεκριμένα έχει δύο τιμές pKa, μία υψηλή ~10 και μία χαμηλή ~3, όπου αντιπροσωπεύουν τις συνθήκες που μπορεί το μόριο να ιονιστεί (Takacs-Novak et al., 1995). Αντίθετα, το όξινο pH του εδάφους των Αμπελιών (pH 5,2) φαίνεται να ενισχύει την κατανομή του albendazole στα εδαφικά στερεά, οδηγώντας σε σημαντικά υψηλότερες τιμές προσρόφησης, ακόμη και με χαμηλότερα επίπεδα TOC και OM. Η παρατηρούμενη αυτή τάση ενισχύεται και από την ανάλυση συσχέτισης Spearman, η οποία κατέδειξε ισχυρή αρνητική συσχέτιση μεταξύ των τιμών pH και του συντελεστή προσρόφησης K_f , ανεξάρτητα από την παρουσία ή απουσία μικροπλαστικών. Ωστόσο, το αποτέλεσμα αυτό θα πρέπει να ερμηνεύεται με επιφύλαξη λόγω του μικρού αριθμού εδαφικών δειγμάτων και θεωρείται κυρίως ενδεικτικό της επίδρασης του pH στην προσρόφηση. Παρόμοια συμπεριφορά έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία για ασθενώς βασικές φαρμακευτικές ενώσεις, όπου η μεταβολή του pH καθορίζει την ιοντική τους κατάσταση και κατ' επέκταση τη συμπεριφορά προσρόφησης (Lagos et al., 2022).

Ωστόσο, η μη γραμμική σχέση μεταξύ pH και προσρόφησης που παρατηρήθηκε στα υπόλοιπα εδάφη υπογραμμίζει τον πολυπαραγοντικό χαρακτήρα του φαινομένου. Στο ίδιο πλαίσιο, η ανάλυση συσχέτισης ανέδειξε ότι η προσρόφηση του albendazole δεν εξαρτάται από μία μεμονωμένη παράμετρο, αλλά επηρεάζεται ταυτόχρονα από περισσότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους. Παρότι η αύξηση του pH αναμενόταν να οδηγεί σε συστηματική μείωση της προσρόφησης, οι αντίστροφες τάσεις που καταγράφηκαν μεταξύ των εδαφών Χαλάστρας, Καλλιπεύκης και Κρήτης υποδηλώνουν ότι επιπλέον παράγοντες, όπως η ορυκτολογική σύσταση (Nie et al., 2025), η παρουσία μεταλλικών οξειδίων ή οι αλληλεπιδράσεις του albendazole με τα εδάφη, πιθανόν να επηρεάζουν καθοριστικά τη συνολική συμπεριφορά του φαρμάκου στο έδαφος. Παράλληλα, η ανάλυση συσχέτισης κατέδειξε ισχυρή θετική συσχέτιση του συντελεστή K_f με το ποσοστό άμμου και αρνητική συσχέτιση με το ποσοστό αργίλου, υποστηρίζοντας τον ρόλο της εδαφικής υφής στη διαφοροποίηση της προσρόφησης μεταξύ των εδαφών. Συνολικά, τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης ενισχύουν την άποψη ότι η προσρόφηση φαρμακευτικών ουσιών στο γεωργικό έδαφος δεν μπορεί να

ερμηνευθεί βάσει μεμονωμένων παραμέτρων, αλλά αποτελεί το αποτέλεσμα σύνθετων και αλληλεξαρτώμενων διεργασιών.

Επιπλέον, η παρουσία μικροπλαστικών προσθέτει ένα επιπλέον επίπεδο πολυπλοκότητας στο εδαφικό σύστημα (Barreto et al., 2023). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα μικροπλαστικά, λόγω των ιδιαίτερων φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων, μπορούν να αλληλεπιδρούν με φυτοφάρμακα και φαρμακευτικές ενώσεις κυρίως μέσω διεργασιών προσρόφησης, τροποποιώντας έτσι τη διαθεσιμότητα, τη μεταφορά και εν γένει την περιβαλλοντική συμπεριφορά των ρυπαντών αυτών (Pascall et al., 2004 ; Kim et al., 2022 ; Yu et al. 2021).

Στην παρούσα μελέτη, τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η αρχική υπόθεση σχετικά με τη διαφοροποιημένη συμπεριφορά προσρόφησης του albendazole παρουσία διαφορετικών τύπων μικροπλαστικών επιβεβαιώθηκε στις περισσότερες περιπτώσεις, γεγονός που βρίσκεται σε γενική συμφωνία με τα ευρήματα της διεθνούς βιβλιογραφίας. Η παρατηρούμενη διαφοροποίηση υποδηλώνει ότι τα μικροπλαστικά δεν λειτουργούν ως παθητικοί φορείς, αλλά συμμετέχουν ενεργά στις διεργασίες κατανομής των οργανικών ρύπων στο έδαφος (Yu et al. 2021).

Η προσρόφηση οργανικών ρυπαντών στα πολυμερή δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τα χαρακτηριστικά της ίδιας της ένωσης (όπως η υδροφοβικότητα, η παρουσία λειτουργικών ομάδων και η συγκέντρωση), αλλά επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό και από τις ιδιότητες των μικροπλαστικών. Παράγοντες όπως το μέγεθος των σωματιδίων, ο τύπος του πολυμερούς, η ειδική επιφάνεια, οι λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας, ο βαθμός παλαίωσης (γήρανση) και η παρουσία προσθέτων φαίνεται να καθορίζουν τη συγγένεια και τη δυναμική προσρόφησης των φαρμακευτικών ενώσεων, συμβάλλοντας στη σύνθετη και πολυπαραγοντική φύση των αλληλεπιδράσεων μικροπλαστικών–ρυπαντών στο εδαφικό περιβάλλον (Enfrin et al., 2019 ; Fred-Ahmadu et al. 2019). Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας βρίσκονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, οι Zhang et al 2024. αναφέρουν ότι, σε σύγκριση με τα συνθετικά μικροπλαστικά, τα βιοδιασπώμενα μικροπλαστικά παρουσίασαν υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης των αντιβιοτικών τετρακυκλίνη και οξυτετρακυκλίνη στο έδαφος. Η αυξημένη αυτή προσροφητική ικανότητα αποδίδεται στην παρουσία λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο στην επιφάνειά τους, οι οποίες διευκολύνουν τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου με τις φαρμακευτικές ενώσεις (Sun et al., 2021 ; Wang et al., 2022a). Στα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης παρατηρείται αντίστοιχη τάση, καθώς, με εξαίρεση το έδαφος της Χαλάστρας, η παρουσία του βιοδιασπώμενου μικροπλαστικού PBAT οδήγησε σε ενισχυμένη προσρόφηση του albendazole σε σύγκριση με την παρουσία του συνθετικού μικροπλαστικού LDPE. Επιπλέον, σε γενικές γραμμές

και ανεξαρτήτως του τύπου του μικροπλαστικού, καταγράφηκε τάση αύξησης των τιμών του συντελεστή προσρόφησης (K_F), γεγονός που υποδηλώνει ότι η συνύπαρξη μικροπλαστικών μπορεί να ενισχύει τη συγκράτηση του albendazole στο εδαφικό σύστημα. Το έδαφος της «Χαλάστρας» διαφοροποιείται από τη γενική τάση που παρατηρήθηκε στα υπόλοιπα εδάφη και μπορεί να αποδοθεί σε συνδυασμούς φυσικοχημικών παραγόντων.

Τέλος, η παραδοχή πως η προσρόφηση του albendazole εξαρτάται από την συγκέντρωση των μικροπλαστικών στο έδαφος δεν επιβεβαιώθηκε καθώς δεν διαπιστώθηκαν διακυμάνσεις μεταξύ των δύο επιπέδων συγκέντρωσης (0,1 και 1%).

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας εδράζονται στη μελέτη των Lamprou et al. 2025, στην οποία διερευνήθηκε η διάσπαση του albendazole παρουσία μικροπλαστικών. Συνολικά, τα ευρήματά τους έδειξαν ότι η παρουσία μικροπλαστικών οδηγεί σε μείωση του χρόνου ημιζωής (DT₅₀) του albendazole, φαινόμενο που μπορεί να αποδοθεί στην προσρόφηση της φαρμακευτικής ουσίας στην επιφάνεια των πλαστικών και στη συνακόλουθη τροποποίηση της περιβαλλοντικής της συμπεριφοράς.

Στο ίδιο πλαίσιο, τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης καταδεικνύουν ότι τα μικροπλαστικά διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην περιβαλλοντική τύχη των οργανικών ρυπαντών που δύνανται να συνυπάρχουν στα γεωργικά εδάφη. Ωστόσο, η επίδραση αυτή δεν είναι καθολική, αλλά εξαρτάται άμεσα τόσο από τη φύση και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του φαρμάκου και του πολυμερούς, όσο και από τις ιδιότητες του εδάφους στο οποίο λαμβάνουν χώρα οι αλληλεπιδράσεις. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι να γίνει αντιληπτό το γεγονός ότι πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω και η συνύπαρξη πολλαπλών ρύπων όπου διαφοροποιεί την περιβαλλοντική συμπεριφορά διαφόρων ρυπαντών διότι η ισορροπία που προκύπτει ανά περίπτωση και παράγοντα θεωρείται απόλυτα δυναμική.

Η συνύπαρξη μικροπλαστικών και οργανικών ρυπαντών ενδέχεται να οδηγήσει σε φαινόμενα βιοσυσσώρευσης, καθώς τα πλαστικά μπορούν να λειτουργήσουν ως φορείς τοξικών ενώσεων, διευκολύνοντας τη μεταφορά και τη διαθεσιμότητά τους στο εδαφικό περιβάλλον. Οι συνεργιστικές αυτές επιδράσεις ενδέχεται να επηρεάσουν αρνητικά τους εδαφικούς οργανισμούς και, μέσω της τροφικής αλυσίδας, να θέσουν ενδεχόμενο κίνδυνο ακόμη και για την ανθρώπινη υγεία, αναδεικνύοντας την ανάγκη περαιτέρω διερεύνησης του φαινομένου στο πλαίσιο της εκτίμησης περιβαλλοντικού κινδύνου, ακόμα και στο κομμάτι της τοξικότητας (σε επόμενο επίπεδο εάν είναι εφικτό και ποσοτικά).

Βιβλιογραφία

1. Atugoda, T., Wijesekara, H., Werellagama, D., Jinadasa, K., Bolan, N. S., & Vithanage, M. (2020). Adsorptive interaction of antibiotic ciprofloxacin on polyethylene microplastics: Implications for vector transport in water. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 100971. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100971>
2. Andradý, A. L. (1994). Assessment of environmental biodegradation of synthetic polymers. *Journal of Macromolecular Science. Part C, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics/Journal of Macromolecular Science. Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, 34(1), 25–76. <https://doi.org/10.1080/15321799408009632>
3. Boxall, A. B. A., Fogg, L. A., Blackwell, P. A., Blackwell, P., Kay, P., Pemberton, E. J., & Croxford, A. (2004). Veterinary medicines in the environment. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 180, 1–91. https://doi.org/10.1007/0-387-21729-0_1
4. Bátori, V., Åkesson, D., Zamani, A., Taherzadeh, M. J., & Horváth, I. S. (2018). Anaerobic degradation of bioplastics: A review. *Waste Management*, 80, 406–413. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.040>
5. Bläsing, M., & Amelung, W. (2018). Plastics in soil: Analytical methods and possible sources of microplastics in soils. *Science of the Total Environment*, 612, 422–435.
6. Barreto, M., Lopes, I., & Oliveira, M. (2023). Micro(nano)plastics: A review on their interactions with pharmaceuticals and pesticides. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 169, 117307. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117307>
7. Caruso, G. (2019). Microplastics as vectors of contaminants. *Marine Pollution Bulletin*, 146, 921–924. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.052>
8. Chattopadhyay A (2017). *_SorptionAnalysis: Static Adsorption Experiment Plotting and Analysis_*. R package version 0.1.0, <https://CRAN.R-project.org/package=SorptionAnalysis>
9. Dubaish, F., & Liebezeit, G. (2013). Suspended microplastics and black carbon particles in the Jade system, Southern North Sea. *Water Air & Soil Pollution*, 224(2). <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1352->
10. Dos Reis, G.S., Larsson, S.H., Mathieu, M. et al. Application of design of experiments (DoE) for optimised production of micro- and mesoporous Norway spruce bark activated carbons. *Biomass Conv.*

- Bioref. 13, 10113–10131 (2023). <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01917-9>
11. Dong, S., Sun, Y., Wu, J., Wu, B., Creamer, A. E., & Gao, B. (2015). Graphene oxide as filter media to remove levofloxacin and lead from aqueous solution. *Chemosphere*, 150, 759–764. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.075>
 12. Di Bartolo, A., Infurna, G., & Dintcheva, N. T. (2021). A review of bioplastics and their adoption in the circular economy. *Polymers*, 13(8), 1229. <https://doi.org/10.3390/polym13081229>
 13. De Gisi, S., Gadaleta, G., Gorrasi, G., La Mantia, F. P., Notarnicola, M., & Sorrentino, A. (2022). The role of (bio)degradability on the management of petrochemical and bio-based plastic waste. *Journal of Environmental Management*, 310, 114769. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114769>
 14. Engler, R. E. (2012). The Complex Interaction between Marine Debris and Toxic Chemicals in the Ocean. *Environmental Science & Technology*, 46(22), 12302–12315. <https://doi.org/10.1021/es3027105>
 15. Ekebafé, L., Ogbeifun, D., & Okieimen, F. (2012). Polymer Applications in Agriculture. *Biokemistri*, 23(2).
 16. Enfrin, M., Dumée, L. F., & Lee, J. (2019). Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes – Origin, impact and potential solutions. *Water Research*, 161, 621–638. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.049>
 17. Fu, L., Li, J., Wang, G., Luan, Y., & Dai, W. (2021). Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 217, 112207. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112207>
 18. Frias, J., Sobral, P., & Ferreira, A. (2010). Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast. *Marine Pollution Bulletin*, 60(11), 1988–1992. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.030>
 19. Fonte, E., Ferreira, P., & Guilhermino, L. (2016). Temperature rise and microplastics interact with the toxicity of the antibiotic cefalexin to juveniles of the common goby (*Pomatoschistus microps*):
 20. Post-exposure predatory behaviour, acetylcholinesterase activity and lipid peroxidation. *Aquatic Toxicology*, 180, 173–185. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2016.09.015>
 21. Fred-Ahmadu, O. H., Bhagwat, G., Oluyoye, I., Benson, N. U., Ayejuyo, O. O., & Palanisami, T. (2019). Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives. *The Science of the*

Total Environment, 706, 135978.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135978>

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

<https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>

23. Gouin, T., Roche, N., Lohmann, R., & Hodges, G. (2011). A thermodynamic approach for assessing the environmental exposure of chemicals absorbed to microplastic. *Environmental Science & Technology*, 45(4), 1466–1472. <https://doi.org/10.1021/es1032025>

24. Ganesan, S., Ruendee, T., Kimura, S. Y., Chawengkijwanich, C., & Janjaroen, D. (2021). Effect of biofilm formation on different types of plastic shopping bags: Structural and physicochemical properties. *Environmental Research*, 206, 112542.

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112542>

25. Griffin-LaHue, D., Ghimire, S., Yu, Y., Scheenstra, E. J., Miles, C. A., & Flury, M. (2021). In-field degradation of soil-biodegradable plastic mulch films in a Mediterranean climate. *The Science of the Total Environment*, 806(Pt 1), 150238.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150238>

26. Grabowski, T., Jaroszewski, J. J., & Piotrowski, W. (2010). Correlations between no observed effect level and selected parameters of the chemical structure for veterinary drugs. *Toxicology in Vitro*, 24(3), 953–959. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2010.01.003>

27. Guo, X., & Wang, J. (2019). Sorption of antibiotics onto aged microplastics in freshwater and seawater. *Marine Pollution Bulletin*, 149, 110511. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110511>

28. Gkimprizi, E., Lagos, S., Nikolaou, C. N., Karpouzas, D. G., & Tsikou, D. (2023). Veterinary drug albendazole inhibits root colonization and symbiotic function of the arbuscular mycorrhizal fungus *Rhizophagus irregularis*. *FEMS Microbiology Ecology*, 99(6).

<https://doi.org/10.1093/femsec/fiad048>

29. Gong, W., Jiang, M., Han, P., Liang, G., Zhang, T., & Liu, G. (2019). Comparative analysis on the sorption kinetics and isotherms of fipronil on nondegradable and biodegradable microplastics. *Environmental Pollution*, 254(Pt A), 112927.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.095>

30. Guo, J. J., Huang, X. P., Xiang, L., Wang, Y. Z., Li, Y. W., Li, H., Cai, Q. Y., Mo, C. H., & Wong, M. H. (2020). Source, migration and toxicology of microplastics in soil. In *Environment International* (Vol. 137). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105263>

31. Holmes, E., Li, J. V., Marchesi, J. R., & Nicholson, J. K. (2012). Gut microbiota composition and activity in relation to host metabolic phenotype and disease risk. *Cell Metabolism*, 16(5), 559–564.
<https://doi.org/10.1016/j.cmet.2012.10.007>
32. Hong, Y., Wu, S., & Wei, G. (2023). Adverse effects of microplastics and nanoplastics on the reproductive system: A comprehensive review of fertility and potential harmful interactions. *The Science of the Total Environment*, 903, 166258.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166258>
33. Horvat, A., Babić, S., Pavlović, D., Ašperger, D., Pelko, S., Kaštelan-Macan, M., Petrović, M., & Mance, A. (2011). Analysis, occurrence and fate of anthelmintics and their transformation products in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 31, 61–84.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.06.023>
34. Halling-Sørensen, B., Nielsen, S. N., Lanzky, P., Ingerslev, F., Lützhøft, H. H., & Jørgensen, S. (1998b). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere*, 36(2), 357–393. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(97\)00354-8](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(97)00354-8)
35. Hu, M., Huang, L., Wang, Y., Tan, H., & Yu, X. (2023). Insight into the effect of microplastics on the adsorption and degradation behavior of thiamethoxam in agricultural soils. *Chemosphere*, 337, 139262.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139262>
36. Horton, A. A., Walton, A., Spurgeon, D. J., Lahive, E., & Svendsen, C. (2017). Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of the Total Environment*, 586, 127–141.
37. Harrell Jr F (2025). *_Hmisc: Harrell Miscellaneous_*. R package version 5.2-3, <https://CRAN.R-project.org/package=Hmisc>
38. Hofmann, T., Ghoshal, S., Tufenkji, N., Adamowski, J. F., Bayen, S., Chen, Q., Demokritou, P., Flury, M., Hüffer, T., Ivleva, N. P., Ji, R., Leask, R. L., Maric, M., Mitrano, D. M., Sander, M., Pahl, S., Rillig, M. C., Walker, T. R., White, J. C., & Wilkinson, K. J. (2023). Plastics can be used more sustainably in agriculture. In *Communications Earth and Environment* (Vol. 4, Issue 1). Nature Publishing Group.
<https://doi.org/10.1038/s43247-023-00982-4>
39. Hwang, E., Yang, Y., Choi, J., Park, S., Park, K., & Lee, J. (2025). Biodegradable plastics as Sustainable Alternatives: Advances, basics, challenges, and directions for the future. *Materials*, 18(18), 4247.
<https://doi.org/10.3390/ma18184247>

40. De Oliveira Neto, O. F., Arenas, A. Y., & Fostier, A. H. (2017). Sorption of thiabendazole in sub-tropical Brazilian soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(19), 16503–16512.
<https://doi.org/10.1007/s11356-017-9226-8>
41. Kim, H., Kim, D., & An, Y. (2022). Microplastics enhance the toxicity and phototoxicity of UV filter avobenzone on *Daphnia magna*. *Journal of Hazardous Materials*, 445, 130627.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130627>
42. Khan, F., Ahmed, W., Najmi, A., & Younus, M. (2019). Managing plastic waste disposal by assessing consumers' recycling behavior: the case of a densely populated developing country. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(32), 33054–33066.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-06411-4>
43. Kühn, S., Van Franeker, J. A., O'Donoghue, A. M., Swiers, A., Starkenburg, M., Van Werven, B., Foekema, E., Hermesen, E., Egelkraut-Holtus, M., & Lindeboom, H. (2019). Details of plastic ingestion and fibre contamination in North Sea fishes. *Environmental Pollution*, 257, 113569. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113569>
44. Koelmans, A. A., Nor, N. H. M., Hermesen, E., Kooi, M., Mintenig, S. M., & De France, J. (2019). Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water Research*, 155, 410–422. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.054>
45. Koskei, K., Munyasya, A. N., Wang, Y., Zhao, Z., Zhou, R., Indoshi, S. N., Wang, W., Cheruiyot, W. K., Mburu, D. M., Nyende, A. B., & Xiong, Y. (2021). Effects of increased plastic film residues on soil properties and crop productivity in agro-ecosystem. *Journal of Hazardous Materials*, 414, 125521.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125521>
46. Karpouzas, D. G., Vryzas, Z., & Martin-Laurent, F. (2022). Pesticide soil microbial toxicity: setting the scene for a new pesticide risk assessment for soil microorganisms (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 94(10), 1161–1194.
<https://doi.org/10.1515/pac-2022-0201>
47. Kelaniyagama, S. H., Gannoruwa, A., & Nilmini, A. R. (2024). Synthesize and applications of biodegradable plastics as a solution for environmental pollution due to Non-Biodegradable Plastics, a review. *Sustainable Polymer & Energy*, 2(4), 10011.
<https://doi.org/10.70322/spe.2024.10011>
48. Kumar, M., Xiong, X., He, M., Tsang, D. C. W., Gupta, J., Khan, E., Harrad, S., Hou, D., Ok, Y. S., & Bolan, N. S. (2020). Microplastics as

- pollutants in agricultural soils. In *Environmental Pollution* (Vol. 265). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114980>
49. Lagos, S., Perruchon, C., Tsikriki, A., Gourombinos, E., Vasileiadis, S., Sotiraki, S., & Karpouzas, D. (2021). Bioaugmentation of animal feces as a mean to mitigate environmental contamination with anthelmintic benzimidazoles. *Journal of Hazardous Materials*, 419, 126439. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126439>
 50. Lagos, S., Moutzourelis, C., Spiropoulou, I., Alexandropoulou, A., Karas, P. A., Saratsis, A., Sotiraki, S., & Karpouzas, D. G. (2022). Biodegradation of anthelmintics in soils: does prior exposure of soils to anthelmintics accelerate their dissipation? *Environmental Science and Pollution Research*, 29(41), 62404–62422. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19964-8>
 51. Lamprou, E. R., Liu, H., Cooper, M., Lagos, S., MacLean, J., Thiour-Mauprivez, C., Spor, A., Martin-Laurent, F., Rillig, M. C., & Karpouzas, D. G. (2025). Pesticide, veterinary medicines, and microplastics: bipartite and tripartite interactions drive the transformation of albendazole and pyraclostrobin in agricultural soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 73(52), 33005–33018. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5c09441>
 52. Lv, S., Li, Y., Zhao, S., & Shao, Z. (2024). Biodegradation of typical plastics: from microbial diversity to metabolic mechanisms. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(1), 593. <https://doi.org/10.3390/ijms25010593>
 53. Law, K. L., Morét-Ferguson, S., Maximenko, N. A., Proskurowski, G., Peacock, E. E., Hafner, J., & Reddy, C. M. (2010). Plastic accumulation in the North Atlantic subtropical gyre. *Science*, 329(5996), 1185–1188. <https://doi.org/10.1126/science.11923210>
 54. Meizoso-Regueira, T., Fuentes, J., Cusworth, S. J., & Rillig, M. C. (2024). Prediction of future microplastic accumulation in agricultural soils. *Environmental Pollution*, 359. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.124587>
 55. Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., & Quinn, B. (2016). Wastewater Treatment Works (WWTW) as a source of microplastics in the aquatic environment. *Environmental Science & Technology*, 50(11), 5800–5808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>
 56. Mammo, F., Amoah, I., Gani, K., Pillay, L., Ratha, S., Bux, F., & Kumari, S. (2020). Microplastics in the environment: Interactions with microbes and chemical contaminants. *The Science of the Total Environment*, 743, 140518. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140518>

57. Mohsen, M., Wang, Q., Zhang, L., Sun, L., Lin, C., & Yang, H. (2019). Heavy metals in sediment, microplastic and sea cucumber *Apostichopus japonicus* from farms in China. *Marine Pollution Bulletin*, 143, 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.04.025>
58. Massos, A., & Turner, A. (2017). Cadmium, lead and bromine in beached microplastics. *Environmental Pollution*, 227, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.034>
59. Morley, N. J. (2008). Environmental risk and toxicology of human and veterinary waste pharmaceutical exposure to wild aquatic host–parasite relationships. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 27(2), 161–175. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2008.11.004>
60. Mesa, J., González-Quiroga, A., & Maury, H. (2020). Developing an indicator for material selection based on durability and environmental footprint: A Circular Economy perspective. *Resources Conservation and Recycling*, 160, 104887. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104887>
61. Morley, N. J. (2008b). Environmental risk and toxicology of human and veterinary waste pharmaceutical exposure to wild aquatic host–parasite relationships. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 27(2), 161–175. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2008.11.004>
62. Martin, M., Elnour, M., & Siñol, A. C. (2023). Environmental life cycle assessment of a large-scale commercial vertical farm. *Sustainable Production and Consumption*, 40, 182–193. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2023.06.020>
63. Nizamuddin, S., Baloch, A. J., Chen, C., Arif, M., & Mubarak, N. M. (2024). Bio-based plastics, biodegradable plastics, and compostable plastics: biodegradation mechanism, biodegradability standards and environmental stratagem. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 195, 105887. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2024.105887>
64. Nizzetto, L., Futter, M., & Langaas, S. (2016). Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin? *Environmental Science & Technology*, 50(20), 10777–10779. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04140>
65. Nauendorf, A., Krause, S., Bigalke, N. K., Gorb, E. V., Gorb, S. N., Haeckel, M., Wahl, M., & Treude, T. (2016). Microbial colonization and degradation of polyethylene and biodegradable plastic bags in temperate fine-grained organic-rich marine sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 103(1–2), 168–178. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.12.024>

66. Navrátilová, M., Vokřál, I., Krátký, J., Matoušková, P., Sochová, A., Vráblová, D., Szotáková, B., & Skálová, L. (2023). Albendazole from ovine excrements in soil and plants under real agricultural conditions: Distribution, persistence, and effects. *Chemosphere*, 324, 138343. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138343>
67. Nizzetto, L., Langaas, S., & Futter, M. (2016). Pollution: do microplastics spill on to farm soils? *Nature*, 537(7621), 488-488.
68. Nie, X., Du, X., Zhao, T., Zheng, J., Li, X., & Zhang, W. (2025). Phosphorus adsorption-desorption dynamics across a soil texture gradient in floodplain agricultural soilscape of the middle Yellow River, China. *Soil and Tillage Research*, 258, 107007. <https://doi.org/10.1016/j.still.2025.107007>
69. Oppel, J., Broll, G., Löffler, D., Meller, M., Rombke, J., & Ternes, T. (2004). Leaching behaviour of pharmaceuticals in soil-testing-systems: a part of an environmental risk assessment for groundwater protection. *The Science of the Total Environment*, 328(1-3), 265-273. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.02.004>
70. OECD, 2000. OECD guidelines for the testing of chemicals. Adsorption- desorption using a batch equilibrium method Posit team (2025). RStudio: Integrated Development Environment for R. Posit Software, PBC, Boston, MA. URL <http://www.posit.co/>
71. Peñalver, R., Arroyo-Manzanares, N., López-García, I., & Hernández-Córdoba, M. (2019). An overview of microplastics characterization by thermal analysis. *Chemosphere*, 242, 125170. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125170>
72. Ponge, J., Pérès, G., Guernion, M., Ruiz-Camacho, N., Cortet, J., Pernin, C., Villenave, C., Chaussod, R., Martin-Laurent, F., Bispo, A., & Cluzeau, D. (2013). The impact of agricultural practices on soil biota: A regional study. *Soil Biology and Biochemistry*, 67, 271-284. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.08.026>
73. Prichard, R. K., & Ranjan, S. (1993). Anthelmintics. *Veterinary Parasitology*, 46(1-4), 113-120. [https://doi.org/10.1016/0304-4017\(93\)90052-o](https://doi.org/10.1016/0304-4017(93)90052-o)
74. Plastics Europe. Plastics – the facts 2018: an analysis of European plastics production, demand and waste data, www.plasticseurope.org
75. Pavlović, D. M., Glavač, A., Gluhak, M., & Runje, M. (2017). Sorption of albendazole in sediments and soils: Isotherms and kinetics. *Chemosphere*, 193, 635-644. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.025>

76. Pascall, M. A., Zabik, M. E., Zabik, M. J., & Hernandez, R. J. (2004). Uptake of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) from an Aqueous Medium by Polyethylene, Polyvinyl Chloride, and Polystyrene Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(1), 164–169.
<https://doi.org/10.1021/jf048978t>
77. Qi, Y., Yang, X., Pelaez, A. M., Lwanga, E. H., Beriot, N., Gertsen, H., Garbeva, P., & Geissen, V. (2018b). Macro- and micro- plastics in soil-plant system: Effects of plastic mulch film residues on wheat (*Triticum aestivum*) growth. *The Science of the Total Environment*, 645, 1048–1056. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.229>
78. Qu, X., Su, L., Li, H., Liang, M., & Shi, H. (2017). Assessing the relationship between the abundance and properties of microplastics in water and in mussels. *The Science of the Total Environment*, 621, 679–686. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.284>
79. Rezaia, S., Park, J., Din, M. F. M., Taib, S. M., Talaiekhazani, A., Yadav, K. K., & Kamyab, H. (2018). Microplastics pollution in different aquatic environments and biota: A review of recent studies. *Marine Pollution Bulletin*, 133, 191–208.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.022>
80. Rai, P. K., Sonne, C., Brown, R. J., Younis, S. A., & Kim, K. (2021). Adsorption of environmental contaminants on micro- and nano-scale plastic polymers and the influence of weathering processes on their adsorptive attributes. *Journal of Hazardous Materials*, 427, 127903.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127903>
81. Rodrigues, B. V., Silva, A. S., Melo, G. F., Vasconcellos, L. M., Marciano, F. R., & Lobo, A. O. (2015). Influence of low contents of superhydrophilic MWCNT on the properties and cell viability of electrospun poly (butylene adipate-co-terephthalate) fibers. *Materials Science and Engineering C*, 59, 782–791.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.075>
82. Rhodes, C. J. (2018). Plastic pollution and potential solutions. *Science Progress*, 101(3), 207–260.
<https://doi.org/10.3184/003685018x15294876706211>
83. Rillig, M. C., & Lehmann, A. (2020). Microplastic in terrestrial ecosystems Research shifts from ecotoxicology to ecosystem effects and Earth system feedbacks. In *Science* (Vol. 368, Issue 6498, pp. 1430–1431). American Association for the Advancement of Science.
<https://doi.org/10.1126/science.abb5979>
84. Rillig, M.C., Kim, S.W. & Zhu, YG. The soil plastisphere. *Nat Rev Microbiol* 22, 64–74 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41579-023-00967-2>

85. Rillig, M. C., Kim, S. W., & Zhu, Y. G. (2024). The soil plastisphere. In Nature Reviews Microbiology (Vol. 22, Issue 2, pp. 64–74). Nature Research. <https://doi.org/10.1038/s41579-023-00967-2>
86. Rillig, M. C., Lehmann, A., Ryo, M., & Bergmann, J. (2019). Shaping up: Toward considering the shape and form of pollutants. Nature Reviews Earth & Environment, 1, 13–25
87. R Core Team (2025). R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.
88. Sintim, H. Y., Bandopadhyay, S., English, M. E., Bary, A., González, J. E. L. Y., DeBruyn, J. M., Schaeffer, S. M., Miles, C. A., & Flury, M. (2020). Four years of continuous use of soil-biodegradable plastic mulch: impact on soil and groundwater quality. Geoderma, 381, 114665. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114665>
89. Solomon, O. O., & Palanisami, T. (2016). Microplastics in the marine environment: Current status, assessment methodologies, impacts and solutions. Journal of Pollution Effects & Control, 04(02). <https://doi.org/10.4172/2375-4397.1000161>
90. Scheurer, M., & Bigalke, M. (2018). Microplastics in Swiss Floodplain Soils. Environmental Science and Technology, 52(6), 3591–3598. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06003>
91. Sangiunsak, N., & Punrattanasin, P. (2014). Adsorption behavior of heavy metals on various soils. Polish Journal of Environmental Studies, 23(3). <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.agro-4d4589e5-b66f-4ac3-ae11-4dacb3ae83d0>
92. Sun, Y., Wang, X., Xia, S., Zhao, J., 2021. New insights into oxytetracycline (OTC) adsorption behavior on polylactic acid microplastics undergoing microbial adhesion and degradation. Chem. Eng. J. 416, 129085. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129085>
93. Takács-Novák, K., Józán, M., & Szász, G. (1995). Lipophilicity of amphoteric molecules expressed by the true partition coefficient. International Journal of Pharmaceutics, 113(1), 47–55. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(94\)00176-6](https://doi.org/10.1016/0378-5173(94)00176-6)
94. Tan, G., Tang, D. W., Silva, V., Mu, H., Qin, S., Rima, O., Geissen, V., & Yang, X. (2025). Co-occurrence of multiple contaminants: Unentangling adsorption behaviour in agricultural soils.

Environmental Pollution, 373, 126118.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2025.126118>

95. Tan, Q., et al. (2025). Global plastic cycles in 2022: production, use and end-of-life outcomes. Communications Earth & Environment. <https://doi.org/10.1038/s43247-025-02169-5>
96. Umpierres, C. S., Thue, P. S., Lima, E. C., Reis, G. S. D., De Brum, I. a. S., De Alencar, W. S., Dias, S. L., & Dotto, G. L. (2017). Microwave-activated carbons from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions. Environmental Technology, 39(9), 1173–1187. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1323957>
97. Vieira, Y., Lima, E. C., Foletto, E. L., & Dotto, G. L. (2020). Microplastics physicochemical properties, specific adsorption modeling and their interaction with pharmaceuticals and other emerging contaminants. The Science of the Total Environment, 753, 141981. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141981>
98. Wang, K., Han, T., Chen, X., Rushimisha, I.E., Liu, Y., Yang, S., Miao, X., Li, X., Weng, L., Li, Y., 2022a. Insights into behavior and mechanism of tetracycline adsorption on virgin and soil-exposed microplastics. J. Hazard. Mater. 440, 129770. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129770>
99. Wang, Y., Yang, Y., Liu, X., Zhao, J., Liu, R., & Xing, B. (2021). Interaction of Microplastics with Antibiotics in Aquatic Environment: Distribution, Adsorption, and Toxicity. Environmental Science & Technology, 55(23), 15579–15595. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04509>
100. Wang, J., Liu, X., Dai, Y., Ren, J., Li, Y., Wang, X., Zhang, P., & Peng, C. (2020). Effects of co-loading of polyethylene microplastics and ciprofloxacin on the antibiotic degradation efficiency and microbial community structure in soil. The Science of the Total Environment, 741, 140463. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140463>
101. Wanner, P. (2021). Plastic in agricultural soils – A global risk for groundwater systems and drinking water supplies? – A review. In Chemosphere (Vol. 264). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128453>
102. 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 Research, 139, 83–100. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.051>
103. Weithmann, N., Möller, J. N., Löder, M. G. J., Piehl, S., Laforsch, C., & Freitag, R. (2018). Organic fertilizer as a vehicle for the entry of

- microplastic into the environment. *Science Advances*, 4(4).
<https://doi.org/10.1126/sciadv.aap8060>
104. Wu, Z., Razzak, M., Tucker, I. G., & Medlicott, N. J. (2005). Physicochemical characterization of ricobendazole: i. solubility, lipophilicity, and ionization characteristics. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 94(5), 983–993.
 105. Withana, P. A., Yuan, X., Im, D., Choi, Y., Bank, M. S., Lin, C. S. K., Hwang, S. Y., & Ok, Y. S. (2025). Biodegradable plastics in soils: sources, degradation, and effects. *Environmental Science Processes & Impacts*, 27(11), 3321–3343. <https://doi.org/10.1039/d4em00754a>
 106. Ya, H., Xing, Y., Zhang, T., Lv, M., & Jiang, B. (2022). LDPE microplastics affect soil microbial community and form a unique plastisphere on microplastics. *Applied Soil Ecology*, 180, 104623. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2022.104623>
 107. Yang, S., Ding, M., He, L., Zhang, C., Li, Q., Xing, D., Cao, G., Zhao, L., Ding, J., Ren, N., & Wu, W. (2020). Biodegradation of polypropylene by yellow mealworms (*Tenebrio molitor*) and superworms (*Zophobas atratus*) via gut-microbe-dependent depolymerization. *The Science of the Total Environment*, 756, 144087. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144087>
 108. Yamashita, R., Takada, H., Fukuwaka, M., & Watanuki, Y. (2011). Physical and chemical effects of ingested plastic debris on short-tailed shearwaters, *Puffinus tenuirostris*, in the North Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 62(12), 2845–2849. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.10.008>
 109. Yu, F., Yang, C., Zhu, Z., Bai, X., & Ma, J. (2019). Adsorption behavior of organic pollutants and metals on micro/nanoplastics in the aquatic environment. *The Science of the Total Environment*, 694, 133643. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133643>
 110. Yu, Y., Mo, W. Y., & Luukkonen, T. (2021). Adsorption behaviour and interaction of organic micropollutants with nano and microplastics – A review. *The Science of the Total Environment*, 797, 149140. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149140>
 111. Zettler, E. R., Mincer, T. J., & Amaral-Zettler, L. A. (2013). Life in the “Plastisphere”: Microbial communities on plastic marine debris. *Environmental Science & Technology*, 47(13), 7137–7146
 112. Zheng, K., Huang, S., Chen, L. et al. Adsorption–desorption behavior of pesticides in soil environment: a systematic review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 22, 5007–5022 (2025). <https://doi.org/10.1007/s13762-024-06077-7>

113. Zhang, G., Ren, R., Yan, X., Zhang, H., & Zhu, Y. (2024). Effects of microplastics on dissipation of oxytetracycline and its relevant resistance genes in soil without and with *Serratia marcescens*: Comparison between biodegradable and conventional microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 287, 117235.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.117235>
114. Zhang, H., Wang, J., Zhou, B., Zhou, Y., Dai, Z., Zhou, Q., Christie, P., & Luo, Y. (2018). Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors. *Environmental Pollution*, 243(Pt B), 1550–1557.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.122>