Mikroplastika i njen utjecaj na okoliš

Kenda, Matteo

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Engineering / Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:190:558511

Rights / Prava: Attribution 4.0 International/Imenovanje 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-24**

Repository / Repozitorij:

Repository of the University of Rijeka, Faculty of Engineering

SVEUČILIŠTE U RIJECI

TEHNIČKI FAKULTET

Sveučilišni prijediplomski studij strojarstva

Završni rad

MIKROPLASTIKA I NJEN UTJECAJ NA OKOLIŠ

Rijeka, srpanj 2024.

Matteo Kenda

0035226164

SVEUČILIŠTE U RIJECI

TEHNIČKI FAKULTET

Sveučilišni prijediplomski studij strojarstva

Završni rad

MIKROPLASTIKA I NJEN UTJECAJ NA OKOLIŠ

Mentor: prof. dr. sc. Lado Kranjčević

Komentor: dr. sc. Marta Alvir

Rijeka, srpanj 2024.

Matteo Kenda

0035226164

SVEUČILIŠTE U RIJECI
TEHNIČKI FAKULTET
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Rijeka, 20. ožujka 2024.

Predmet: **Završni rad**
Grana: **2.15.04 mehanika fluida**

ZADATAK ZA ZAVRŠNI RAD

Pristupnik: **Matteo Kenda (0035226164)**
Studij: Sveučilišni prijediplomski studij strojarstva

Zadatak: **Mikroplastika i njen utjecaj na okoliš**

Opis zadatka:

Istražiti i detaljno opisati što je mikroplastika i njezin utjecaj na okoliš. Objasnite metode prikupljanja mikroplastike, uključujući upotrebu sita i mreža, te analizu njezine pretpostavljene količine u okolišu. Nadalje, identificirajte i razradite različite strategije koje se koriste za sprječavanje širenja mikroplastike u okolišu.

Rad mora biti napisan prema Uputama za pisanje diplomskih / završnih radova koje su objavljene na mrežnim stranicama studija.

Zadatak uručen pristupniku: 20. ožujka 2024.

Mentor:

prof. dr. sc. Lado Kranjčević

dr. sc. Marta Alvir (komentor)

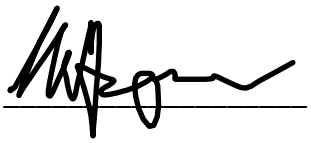
Predsjednik povjerenstva za završni ispit:

izv. prof. dr. sc. Samir Žic

IZJAVA

Izjavljujem da sam završni rad „Mikroplastika i njen utjecaj na okoliš“ izradio samostalno uz znanje stečeno tijekom studiranja te uz korištenje navedene literature i pod stručnim vodstvom mentora prof. dr. sc. Lado Kranjčevića i komentora dr. sc. Marte Alvir

Rijeka, srpanj 2024.



Matteo Kenda

0335226164

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Ladi Kranjčeviću i komentoru dr. sc. Marti Alvir na savjetima i utrošenom vremenu tijekom izrade ovog rada. Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na podršci i potpori tijekom studija.

SADRŽAJ

1. UVOD……..……...……1

2. MIKROPLASTIKA……..……..2

2.1. Podrijetlo mikroplastike…….....…….....…..2

2.2 Problemi u ekosustavu…….....3

2.3 Utjecaj na ljudsko zdravlje…….....4

3. METODE I UREĐAJI ZA SPRJEČAVANJE ŠIRENJA MIKROPLASTIKE…….....6

3.1. Fizičke metode uklanjanja mikroplastike…….....….6

3.2. Kemijske metode uklanjanja mikroplastike…….....….8

3.3. Biološke metode uklanjanja mikroplastike…….…….….9

3.4. Usporedba tehnologija otklanjanja mikroplastike…….…….…….10

4. UZORKOVANJE VODE I SEDIMENTA…….…….…12

4.1. Uzorkovanje vode…….……...…12

4.1.1. Dinamičko sakupljanje uzoraka……..……12

4.1.2. Statičko sakupljanje uzorka…….……....……13

4.1.3. Površinsko sakupljanje uzoraka…….……13

4.2. Uzorkovanje sedimenta……...…16

5. PRIPREMA UZORAKA VODE I SEDIMENTA…….…….…….17

6. OBRADA UZORAKA VODE I SEDIMENTA…….…….……18

6.1. Odvajanje mikroplastike iz uzoraka…….…….…..18

6.2. Uklanjanje organskih tvari……..…20

7. IDENTIFIKACIJA, KEMIJSKA KLASIFIKACIJA I ODREĐIVANJE KOLIČINE MIKROPLASTIKE……..…..……22

7.1. Vizualna analiza mikroplastike u uzorcima…….…...……...…22

7.2. Kemijska analiza uzoraka……..……...….22

8. UBLAŽAVANJE I SMANJIVANJE KONTAMINACIJE……...…..…24

8. ZAKLJUČAK…….....…….25

9. SAŽETAK…….…….……..26

10. LITERATURA……..…….27

1. UVOD

Svestranost i jeftina proizvodnja čine plastiku jednim od najkorištenijih materijala 21. stoljeća. Izvrsna svojstva plastike omogućuju njezinu raznoliku upotrebu, ali upravo iz tog razloga dolazi do stvaranja prekomjerne količine otpada i zagađivanja ekosustava. Nepravilno zbrinut otpad završava u okolišu gdje se širi mahnitom brzinom i narušava krhki balans prirode. Djelovanjem fizikalnih, mehaničkih i bioloških faktora, plastični se otpad raspada i dijeli u sitne čestice koje nazivamo mikroplastika. Mikroplastika postaje sve veći problem i izazov za čovječanstvo te se zbog toga velika količina resursa neprestano usmjerava na razvijanje novih i boljih metoda i uređaja za sprječavanja širenja mikroplastike.

U ovom radu opisati će se pobliže problematika mikroplastike i moguća rješenja iste. U prvom će se poglavlju opisati tema podrijetla mikroplastike, problema koje ona izaziva i utjecaja na ljudsko zdravlje. Detaljnije će biti opisan utjecaj mikroplastike na morske ekosustave pošto to predstavlja jedan od vodećih problema zagađenja mikroplastikom. U sljedećem će se poglavlju rad osvrnuti na metode i uređaje za uklanjanje mikroplastike iz vode i mora. Raspraviti će se prednosti i mane danas najkorištenijih metoda uklanjanja. Također, detaljno će biti opisan postupak uzorkovanja, pripreme i obrade uzorka sedimenta i vode u svrhu njegove daljnje analize odnosno identifikacije, kemijske klasifikacije i određivanja stupnja zagađenosti mikroplastikom. Za kraj, staviti će se naglasak na načine sprječavanja kontaminacije pri uzorkovanju kako bi rezultati analiza bili što vjerodostojniji.

2. MIKROPLASTIKA

Zagađenje mikroplastikom jedan je od značajnijih ekoloških problema modernog doba koji ne samo da je zaokupio mnoge znanstvenike i političare nego i širu javnost. Te su se plastične čestice, na golo oko nevidljive (manje od 5 milimetara) prožele ekosustavima diljem svijeta te su se pritom pojavili ozbiljni izazovi kao što su: sprječavanje daljnjeg širenja i proizvodnje same mikroplastike, ograničavanje njezinog štetnog utjecaja na ljudsko zdravlje i ekosustave, sprječavanje zagađivanja planeta i mnoge druge. U nastavku će biti opisana problematika mikroplastike, njezini utjecaji na ekosustave i metode i uređaji za sprječavanje širenja mikroplastike.

2.1. Podrijetlo mikroplastike

Plastika je materijal koji se sastoji od velikog broja polimera. To su sljedeći: polipropilen (PP), polietilen (PE), polistiren (PS), polivinil-klorid (PVC), polietilen-tereftalat (PET) i poliamid (PA). Sama plastika kao takva izrazito je stabilna i teško razgradiva osim pod utjecajem okolišnih čimbenika koji mogu uzrokovati njezinu fragmentaciju i infiltraciju u okoliš [1]. Mikroplastika podrazumijeva sitne čestice plastike veličine manje od 5 milimetara koje nastaju raspadanjem većih plastičnih dijelova ili su tako proizvedene. Smatra se da se dnevno po osobi u okoliš ispusti 2,4 mg mikroplastike u obliku kuglica, fragmenata ili vlakana [2] . Prema izvoru nastanka, mikroplastika se može kategorizirati u dvije skupine: primarnu i sekundarnu. Primarna mikroplastika podrazumijeva čestice koje su namjerno proizvedene u zadanim razmjerima zbog specifičnih namjena kao što su mikro kuglice u proizvodima poput gelova za tuširanje, pasta za zube, deterdženta ili kuglice poznate kao nurdle koje služe za proizvodnju plastičnih proizvoda. Sekundarna plastika nastaje raspadom makroplastike uslijed djelovanja fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa (utjecaj sunčeve svjetlosti, vremenski uvjeti i mehaničke sile). Glavni izvori mikroplastike su sljedeći: kozmetička industrija, tekstilna industrija, industrijski procesi, proizvodnja plastike, recikliranje i neadekvatno zbrinjavanje otpada. Kozmetička industrija jedan je od glavnih zagađivača okoliša mikroplastikom zato što se koriste male granule (klasificirane kao mikroplastika) napravljene najčešće od polietilena ili polipropilena u stvaranju proizvoda za njegu tijela. Te se granule koriste u proizvodima poput šampona ili pasta za zube zbog svojih izvrsnih abrazivnih svojstva. Nakon korištenja, ti se proizvodi ispiru i završavaju u otpadnim vodama pa samim time i mikroplastične čestice od kojih se sastoje. Tekstilna industrija sljedeća je

po količini zagađivanja okoliša. Naime, sintetičke tkanine i proizvodi, poput najlona i poliestera pri pranju otpuštaju mikro vlakna. Zagađene otpadne vode završavaju u oceanima i rijekama. Industrijski procesi također su izvor zagađenja mikroplastikom. Naime, određeni proizvodni procesi u industriji poput abrazivnog pjeskarenja ili rezanja, mljevenja i brušenja plastike oslobađaju veliku količinu mikroplastike u atmosferu i okoliš. Posljednji zagađivač je sama proizvodnja plastike, njezino recikliranje i neadekvatno upravljanje otpadom.

2.2. Problemi u ekosustavu

Od 1960. godine proizvodnja se plastike povećala za čak 8,7 % godišnje, s time postavši globalna industrija vrijedna 600 milijardi dolara. Otprilike 8 miliona tona plastike godišnje završi u moru. Trenutno 5,25 triliona plastičnih čestica cirkulira u morima i oceanima. Smatra se da 80 % plastike u oceanu dolazi iz kopnenih izvora, a ostalih 20 % iz pomorskih aktivnosti [3]. Mikroplastika se infiltrirala ne samo u naš svakodnevni život već i u svaki kutak našeg planeta. Količina i rasprostranjenost tih čestica je velika, a njihova otpornost i izdržljivost u okolišu povećava negativne utjecaje na floru i faunu planeta. Jedan od glavnih problema kada pričamo o mikroplastici je njezina velika zastupljenost u vodenim ekosustavima. Plastika ima manju gustoću od vode i mora otprilike 0,9-1,00 g/cm^3 pa se zbog toga ona koncentrira na površini. No, zbog raznih procesa, poput koloniziranja mikroorganizama i algi na česticama mikroplastike, njihova se gustoća povećava i počinju tonuti. Nošena vjetrom, morskim strujama ili potonula na dnu vodenih ekosustava, mikroplastika se širi velikom brzinom. Organizmi na dnu hranidbenog lanca poput planktona saturirani su plastičnim otpadom te se postepeno biomagnifikacijom mikroplastika širi na druge organizme [3]. Kopneni ekosustav nije imun na negativne utjecaje mikroplastike. Iako je većina pozornosti usmjerena na posljedice plastičnog onečišćenja u morskim i vodenim ekosustavima, kopneno je područje podjednako pogođeno. Jedan od najvećih problema je kontaminacija i promjena tla. Nakon što se mikroplastika infiltrira u tlo ona se tamo može zadržati duže vrijeme i uzrokovati razne fizikalne i kemijske promjene svojstva tla. Nakupine plastičnih čestica utječu na strukturu tla, zadržavanje vode, poroznost i dostupnost hranjivih tvari. Sve to zauzvrat može imati kaskadne učinke na organizme koji se oslanjaju na tlo za prehranu i stanište. Na primjer, prisutnost mikroplastike u tlu može utjecati na rast biljaka. Dok biljke izvlače hranjive tvari iz tla postoji mogućnost da apsorbiraju štetne kemikalije koje dolaze iz mikroplastike. Osim toga, fizička prisutnost mikroplastike može spriječiti razvoj samog korijena i unosa hranjivih tvari. To predstavlja put ulaska čestica mikroplastike u ljudsku prehranu [4]. Posebne probleme stvara mikroplastika u zraku. Abrazivnim trošenjem većih plastičnih predmeta,

poput ambalaže, tekstila i gume (trenje između automobilske gume i ceste) mogu se proizvesti fine čestice koje se prenose zrakom. Još neki od zračnih onečišćivača su gradska prašina i čestice, industrijska aktivnost, obrada i odlaganje plastike (procesi poput proizvodnje, recikliranja i spaljivanja plastike) i promet. Sama raspršenost mikroplastike ovisi o faktorima poput smjera i intenziteta vjetra, vremenskim uvjetima i temperaturi. Kod industrijskih radnika koji su izloženi većim koncentracijama mikroplastike u zraku može potencijalno doći do razvitka okupacijske bolesti. Neki od tih poslova su: rad u tekstilnoj industriji i takozvanoj „flock" industriji [5].

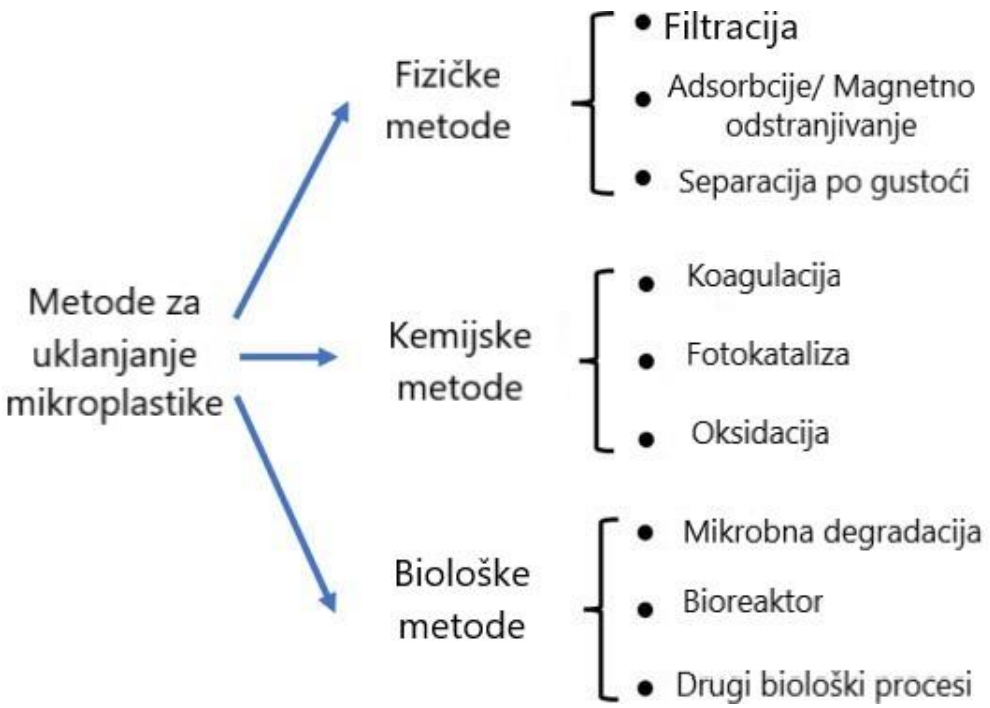
2.3. Utjecaj na ljudsko zdravlje

S obzirom na to da je more izuzetno zagađeno mikroplastikom, najčešći put ulaza mikroplastike u ljudski organizam predstavlja konzumacija morskih plodova. Zbog svoje veličine, mikroplastiku konzumira velik broj morskih vrsta. Pronađena je u mnogobrojnim vrstama namijenjenim za ljudsku prehranu uključujući ribe mekušce i rakove. Osim toga tragovi mikroplastike pronađeni su u proizvodima poput pive, meda kao i morske soli. Samo podrijetlo mikroplastike u tim proizvodima je neobjašnjeno, ali se pretpostavlja da tu igraju ulogu atmosferske emisije i nečistoće koje nastaju proizvodnim procesima i mikroplastika u osnovnim komponentama hranidbenih proizvoda [3]. Ljudski sustav za izlučivanje eliminira mikroplastiku na način da se više od 90 % hranom unesene mikroplastike izlučuje izmetom. Čimbenici koji utječu na retenciju odnosno izlučivanje mikroplastike su: veličina molekula mikroplastike, oblik, vrsta polimera i dodatne kemikalije koje sadrži mikroplastika. Fizičke posljedice mikroplastike na ljudsko tijelo nisu u potpunosti shvaćene, ali dokazan je njezin negativni utjecaj na upalni odgovor tijela i poremećaj crijevnog mikrobioma. Istraživanja na sisavcima pokazala su da se mikroplastika sa određenim karakteristikama može translocirati kroz membrane stanica kao što su dendritičke stanice i M stanice do limfatičkog ili cirkulatornog sustava i zatim se taložiti u sekundarnim organima i na taj način imati negativan učinak na imunološki sustav [3]. Istraživanja vezana za kretanje nanoplastike u tijelu pružila su uvid u potencijalne posljedice prisutnosti nerazgradivih čestica u ljudskom tijelu. Nakon oralnog kontakta sa nanoplastikom, te su čestice transportirane M stanicama, specijaliziranim epitelnim stanicama mukoze iz crijeva u krv gdje su nošene kroz limfatički sustav u jetru i žučni mjehur. Njihova veličina i hidrofobnost omogućavaju njihov prolazak kroz placentu i krvno moždanu barijeru, gastrointestinalni sustav i pluća što su sve mjesta u organizmu gdje se može dogoditi potencijalna šteta. Njihov omjer površine i volumena čini ih izrazito kemijski reaktivnima. In vitro studije dokazale su toksičnost nanoplastike na stanice pluća, jetre i mozga.

Paralelno s time, istraživanja nanoplastike pružaju uvid u prisutnost mikroplastike i ostalih stranih čestica u tijelu [3].

3. METODE I UREĐAJI ZA SPRJEČAVANJE ŠIRENJA MIKROPLASTIKE

U proteklih nekoliko godina razvijene su mnogobrojne metode odstranjivanja mikroplastike iz ekosustava. U grubo, dijelimo metode odstranjivanja mikroplastike u tri kategorije: fizička, kemijska i biološka *(Slika 3.1.)*.

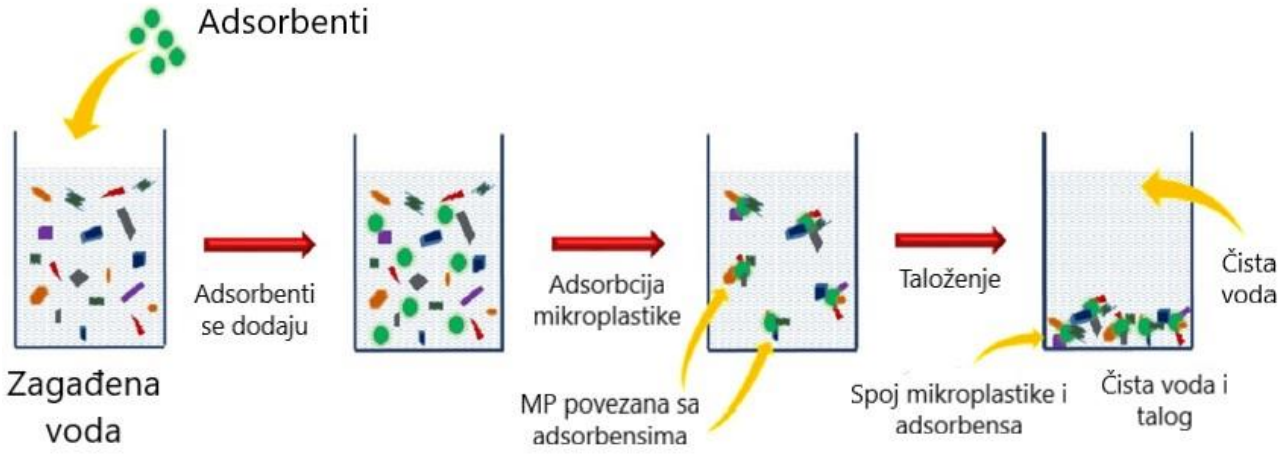


Slika 3.1. Podjela uklanjanja mikroplastike u vodi [6]

3.1. Fizičke metode uklanjanja mikroplastike

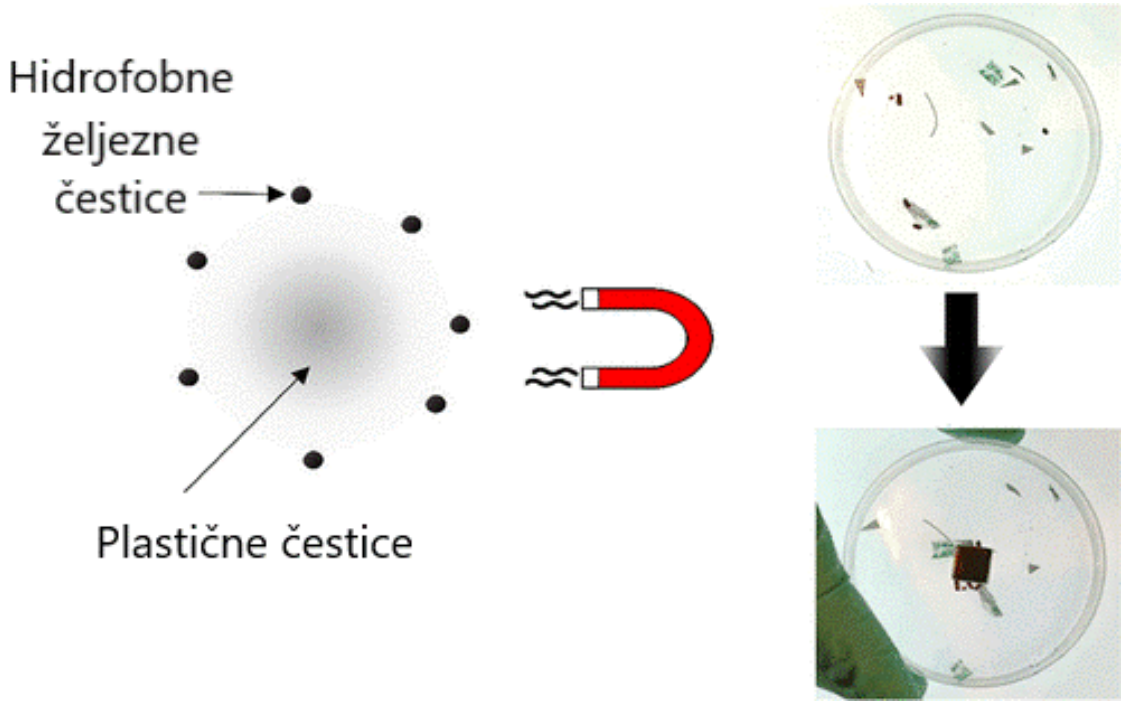
Membransko filtriranje je najkorištenija metoda pročišćavanja ne samo otpadne nego i pitke vode. Neke od tehnologija filtriranja koje se koriste su: mikrofiltracija, ultrafiltracija, dinamička filtracija i metoda obrnute osmoze. Od svih ovih tehnologija dinamička filtracija je najzastupljenija zbog svoje niske cijene i energetske potrošnje kao i jednostavnosti čišćenja samih filtera. Također, može se vršiti filtracija uz pomoć medija kao na primjer filtracija uz pomoć pijeska ili korištenja čestica aktivnog ugljika. Dokazano je da filtracija pomoću pijeska uspješno odstranjuje 29,0 - 44,4 % mikroplastike pogotovo u slučaju ako su čestice veće od 10 μm. Postotak uspješne filtracije raste na 56,8 - 60,9 % u slučaju da koristimo ugljičnu filtraciju, a može dosegnuti čak 73,7 - 98,5 % za

manje čestice (1-5 μm). Najčešće se koriste biološki katalizatori odnosno pokretači zajedno s membranskim filterima kako bi se postigao najbolji rezultat pročišćavanja [6]. Adsorbensi lijepe na sebe čestice mikroplastike te na taj način dolazi do čišćenja vode. Adsorpcijske metode su vrlo uspješne u otklanjanju čestica nanoplastike i sitnih čestica mikroplastike (<10 μm). Sam proces adsorpcije nastaje zbog međusobnog djelovanja elektrostatičkih sila, vodikovih veza i van der Waalsovih sila. Na primjer koprecipitacijskom metodom sintetiziran je cink aluminijev (Zn-Al) slojeviti dvostruki hidroksid koji je u kasnijim istraživanjima uspješno odstranio 164,49 mg/g mikroplastike u deioniziranoj vodi sa 96 % uspješnosti [7]. (*Slika 2.2.*)



Slika 3.2. Adsorpcijska metoda [8]

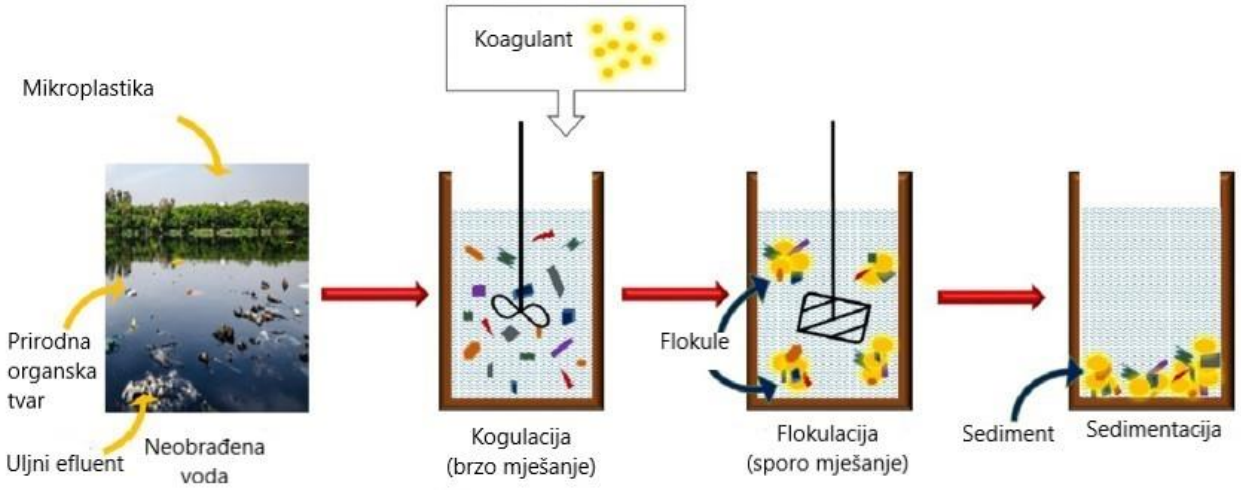
U proteklih nekoliko godina razvila se tehnologija odstranjivanja mikroplastike uz pomoć magneta. Magnetne nanočestice (veličine 5 - 100 μm), npr. željezov (II, III) oksid (Fe_3O_4), koriste se kao adsorpcijske čestice zbog svoje velike površine. Nakon povezivanja s mikro i nano plastikom one se lako uklanjaju pomoću magneta. Količina magnetnih čestica mora biti veća od količine čestica mikroplastike što ovu metodu čini nepraktičnom. Procjena potrebne količine magnetnih čestica i njihovo kasnije sakupljanje i recikliranje stvaraju probleme pa se zato ova metoda ne koristi toliko često [6]. (*Slika 3.3.*)



Slika 3.3. Magnetno uklanjanje mikroplastike [9]

3.2. Kemijske metode uklanjanja mikroplastike

Ova metoda se najviše koristi u postrojenjima za obradu pitke vode. U procesu filtriranja koagulacijom, čestice mikroplastike koje se nalaze u vodi se destabiliziraju i spajaju u male nakupine uz pomoć djelovanja koagulanta te se u konačnici odvajaju od same vode. Negativno nabijane čestice polistirena i polietilena se međusobno odbijaju, no uz pomoć pozitivno nabijenog koagulanta njihov se naboj neutralizira te se one počinju povezivati. Trenutno se koriste brojni koagulanti, ali najčešće se koriste aluminijeve i željezne soli. Filtracija uz pomoć koagulacije ima mnoge prednosti poput jednostavnosti i niske cijene, ali ima i nedostataka kao što su zaostali tragovi koagulanta i moguća toksičnost tih ostataka [6]. Istraživanja su pokazala da postupak koagulacije odnosno sedimentacije može ukloniti čak 40,5 % - 54,5 % čestica mikroplastike u DWTP *(engl. Drinking water treatment plant)* i u usporedbi s ostalim metodama filtracije pokazuje veliku uspješnost [10]. Slično tome, drugo je istraživanje pokazalo uklanjanje čak 62 % čestica mikroplastike iz DWTP korištenjem prethodno navedene metode [11]. (*Slika 3.4.*)



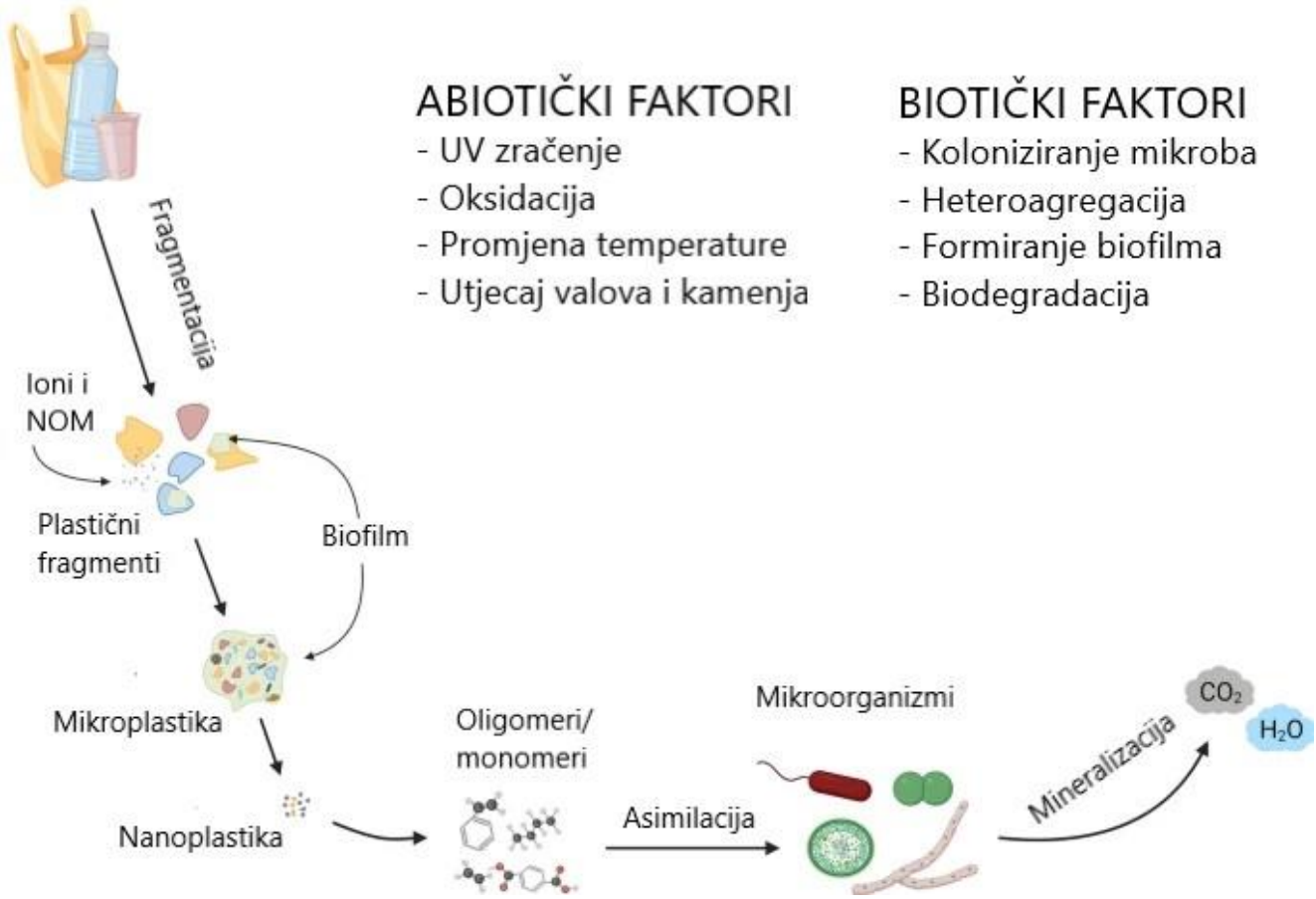
Slika 3.4. Koagulacijska metoda [8]

Kemijskom oksidacijom razaramo i razgrađujemo mikroplastiku u manje molekule ili minerale. Fotokatalizom je također moguće obrađivati vodu zagađenu mikroplastikom. Taj proces temelji se na stvaranju hidroksilnih radikala koji se dobivaju elektronskom pobudom poluvodičkog oksida uz pomoć sunčeve ili umjetne svjetlosti. Ta se tehnologija pokazala efikasnom jer je u istraživanjima uspješno odstranila čak 98,4 % mikroplastike polistirena pod djelovanjem UV lampe tijekom 12 sati. Fotokataliza predstavlja jeftino, održivo i zeleno rješenje za zagađeni okoliš i pretpostavlja se da može u potpunosti mineralizirati čestice mikroplastike [6].

3.3. Biološke metode uklanjanja mikroplastike

Biodegradacija je ekonomičan i ekološki prihvatljiv način za odstranjivanje mikroplastike iz okoliša. Unatoč činjenici da je većina mikroplastike nerazgradiva, dokazano je da određene vrste mikroorganizama i kukaca mogu razgraditi plastiku. Naime, uspješno je identificirana i izolirana kultura bakterija i gljiva koja može razgraditi mikroplastiku. Neke od tih kultura su pronađene u otpadnim vodama, sedimentu i mulju dok su druge pronađene u probavnom traktu kopnenih insekata. Ti mikrobi mogu kolonizirati površine mikroplastike i potom lučiti ekstracelularne enzime koji depolariziraju samu mikroplastiku [12]. Istraživanja su pokazala da dugoročno, u slučaju nastanjivanja jedne kulture bakterija na nekom području, dolazi do nakupljanja toksičnih produkata koji sprječavaju rast i reprodukciju bakterija i u konačnici smanjuju efikasnost

razgradnje mikroplastike [13]. Dakle, jasno možemo zaključiti da je mikrobna zajednica koja se sastoji od raznih vrsta bakterija pogodnija za razgradnju mikroplastike. Raznovrsnost te zajednice omogućuje razvijanje simbiotskih i sinergističkih odnosa između bakterija i smanjenje utjecaja toksičnih nusprodukata razgradnje. (*Slika 3.5.*)



Slika 3.5. Biodegradacija [14]

3.4. Usporedba tehnologija otklanjanja mikroplastike

Svaka od prethodno spomenutih metoda ima svoje prednosti i mane. Prednost filtracije je visoka učinkovitost uklanjanja čestica mikroplastike, pogotovo čestica većeg promjera (<1mm). Negativna strana fizičkih filtera je mogućnost puknuća same membrane i potreba za neprestanim transmembranskim tlakom. Metode poput adsorpcije koriste se zbog svoje jednostavnosti i izvrsne mogućnosti filtracije (~ 96 %). No, za ispravno funkcioniranje su potrebni adsorbensi koje je

kasnije teško regenerirati odnosno reciklirati i ponovno koristiti. Magnetsko uklanjanje mikroplastike je jednostavno i ekonomično, a učinkovitost varira od 62,88 % do 100 % ovisno o veličini i vrsti mikroplastike koju pokušavamo ukloniti. Nedostatak ove metode je činjenica da je za magnetiziranje čestica mikroplastike potrebno dodati feromagnetične ili magnetične materijale. Koagulacijske metode, kao i magnetične, koriste se zbog svoje jednostavnosti i niske cijene, ali je potrebno dodavati flokulante, odnosno kemikalije koje koaguliraju nečistoće poput mikroplastike. Kemijskom oksidacijom možemo postići vrlo brzu stopu degradacije mikroplastike, ali su sami uvjeti kompleksni za postići i potrebno nam je uložiti puno energije. U konačnici, biodegradacija je metoda koja nam nudi prirodan i potpun način uklanjanja mikroplastike. Nedostatak te metode je dugo vrijeme potrebno za uklanjanje mikroplastike iz prirode [6].

4. UZORKOVANJE VODE I SEDIMENTA

4.1. Uzorkovanje vode

Raspodjela mikroplastike u vodi uvelike ovisi o samim svojstvima mikroplastike. Neka od tih svojstva su: gustoća, oblik, veličina čestica, adsorpcija kemikalija i prekrivenost čestica mikroplastike algama. Također, još jedan važan faktor čini okoliš u kojem se nalazi mikroplastika odnosno gustoća vode, postojanje podvodnih struja, vjetrovi na površini vode i valovi. Bitno je naglasiti kako nema značajne razlike u sakupljanju uzoraka za testiranje koncentracije mikroplastike u slatkoj i slanoj vodi. Jedina razlika koju možemo zamijetiti je da se mikroplastika u moru zbog veće gustoće mora (1030 kg/m^3) nalazi bliže površini dok se kod slatke vode (1000 kg/m^3) ipak nalazi malo dublje [15]. Primijenjena tehnika uzorkovanja ponajviše ovisi o lokaciji odnosno o okolišu (vrsti vodene mase) u kojem sakupljamo uzorak. Rijeke, zbog svog protjecanja, nam omogućavaju korištenje stacionarnih metoda uzorkovanja. U moru je to puno teže postići pa se češće prakticiraju dinamičke metode sakupljanja [16].

4.1.1. Dinamičko sakupljanje uzoraka

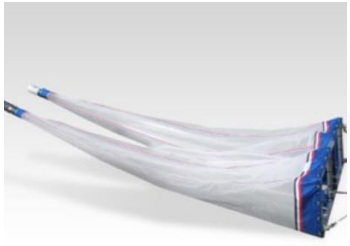
Brodovi vuku velike mreže koristeći se dugim špagom (50 – 70 m) kako bi mreža bila čim udaljenija od valova koje stvara brodica. Naime, valovi stvaraju vrtložne struje koje disperziraju čestice mikroplastike koje pokušavamo sakupiti. Brzina broda mora biti niska i konstantna kako bi se izbjeglo trenje povlačenih mreža u vodi. Kako se brzina broda povećava, trenje raste, te se količina filtriranje vode smanjuje. Brzine iznad 3 – 4 čvorova znatno smanjuju efikasnost filtracije i uzrokuju turbulencije vode ispred mreže. U slučaju uzimanja uzorka iz rijeka, smjer kretanja brodice mora biti uvijek uzvodno. Kako bi rezultati bili vjerodostojni, potrebno je uzeti barem tri uzorka na istoj lokaciji. Također, uzorkovanje bi trebalo biti ponovljeno na svim dijelovima promatrane vodene površine i u različitim vremenskim periodima zbog promjene zasićenosti mikroplastikom. Kako bi se izbjegla opstrukcija i začepljenje mreža preporuča se korištenje mjerača protoka na vanjskoj i unutarnjoj strani mreže [16].

4.1.2. Statičko sakupljanje uzorka

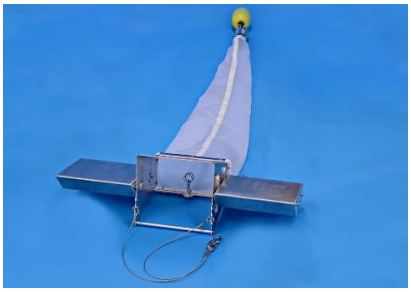
Manje rijeke i potoci sa promjenjivim vodenim režimima često nisu plovljivi pa je zato dinamičko sakupljanje uzoraka gotovo neizvedivo. Zbog toga se, u takvim slučajevima, ugrađuju plutajuće mreže učvršćene za korita rijeka koje filtriraju vodu koristeći se prirodnim protokom vode. Same mreže se sastoje od aluminijskog okvira, kočića za sidrenje i najlonske mreže. Uteg održava konstantnu napetost i dubinu na kojoj se nalazi mreža. Takve mreže se mogu postaviti na različitim punktovima kako bi obuhvatili cijelu širinu rijeke. Vrijeme koje je potrebno za sakupiti relevantni uzorak ovisi o brzini protjecanja rijeke i stopi začepljenja mreža [16].

4.1.1.3. Površinsko sakupljanje uzoraka

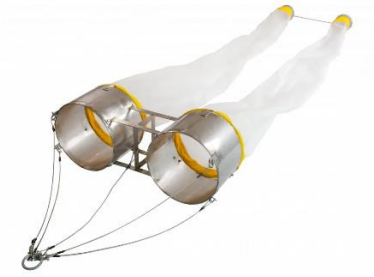
Površinsko sakupljanje uzoraka podrazumijeva filtraciju vode ili sakupljanje uzoraka velikih volumena zbog niske koncentracije mikroplastike u odnosu na promatranu količinu vode. Zbog male veličine čestica mikroplastike potrebni su uređaji s mogućnošću sakupljanja i filtriranja velikih količina vode kako bi se smanjio utjecaj prostornih i vremenskih varijacija. Mreže su najkorišteniji instrumenti za površinsko sakupljanje plastike. Mogu imati različite gustoće mreže, a najčešće se koriste za uzorkovanje mirnih površina vode [16]. Koristimo neuston (*Slika 4.1.*), manta (*Slika 4.2.*) ili bongo mreže (*Slika 4.3.*) (333 μm) koje vučemo pomoću plovila. Mreže za planktone se mogu koristiti kao finija alternativa (100 μm) od gore navedenih mreža, no moraju se vući manjim brzinama kako ne bi došlo do njihova začepljenja [15]. Također, podložne su nakupljanju organske tvari i biološkog materijala pa se mogu koristiti svega nekoliko minuta prije nego li se ponovno moraju izvaditi i očistiti.



Slika 4.1. Neuston mreža [17]



Slika 4.2. Manta mreža [18]



Slika 4.3. Bongo mreža [19]

Osim horizontalnog povlačenja mreža možemo sakupljati uzorke i vertikalno. Bitno je koristiti mjerač protoka kako bi se znalo koliki je volumen vode protekao kroz mreže odnosno kako bi se mogla izračunati koncentracija mikroplastike u testiranom području. Gustoća mreže znatno utječe na koncentraciju mikroplastike koju pronalazimo u uzorcima pa tako na primjer najlonske mreže (veličina pora od 100 μm) prikupljaju koncentraciju čak sto puta veću nego manta mreže (veličina pora od 333 μm) [20]. Prethodno opisane mreže ne mogu zadržati mikrovlakna koja su manja od 300 μm koja čine nezanemariv postotak mikroplastike u vodenom okolišu. S obzirom na to da su mreže najkorišteniji instrumenti za sakupljanje uzoraka, to dovodi do velikog podcjenjivanja realne količine mikroplastike u okolišu. Postoje diskretni uređaji za uzorkovanje koji se koriste za skupne uzorke. Skupni uzorci se sastoje od prije određenog i definiranog volumena, a sam uzorak se sakuplja bez smanjivanja volumena. Najveća prednost ovakve metode je da se, teoretski, sva mikroplastika prisutna u okolišu može sakupiti neovisno o veličini samih čestica plastike i na taj način omogućiti točniju sliku koncentracije. Također, takav način uzorkovanja je izuzetno brz i smanjuje rizik od kontaminacije. Nedostatak ove metode je limitiran broj uzoraka koje možemo sakupiti, spremiti i obraditi [15, 16]. (*Tablica 4.1.* [16])

Tablica 4.1. Prednosti i mane raznih metoda sakupljanja uzoraka [16]

Metoda uzorkovanja	Prednosti	Nedostatci	Cijena ($)	Vrijeme uzorkovanja (minute)
Manta mreža	Uzorkovanje velike količine vode; Bočne peraje omogućavaju sakupljanje uzoraka na površini.	Skupo; potreban čamac; moguće sakupljati samo čestice > 333 µm; dolazi do začepljenja mreža; rizik kontaminacije; podcjenjivanje	~3500	15 - 240
Neuston mreža	Uzorkovanje velike količine vode; Često korišteno.	Skupo; potreban čamac; moguće sakupljati samo čestice > 333 µm; dolazi do začepljenja mreža; rizik kontaminacije; podcjenjivanje	~2300	30
Planktonska mreža	Moguće uzorkovanje čestica 100 µm < ; Srednji volumen vode; Mogućnost uzorkovanja vodenih stupaca	Skupo; potreban čamac; manji volumen uzorka u odnosu na manta mreže; dolazi do začepljenja mreža; rizik kontaminacije; podcjenjivanje	~2400	30
Zamke za MP	Mogućnost uzorkovanja na raznim mjestima u toku rijeke; Mogućnost biranja gustoće mreže od 100 µm do 333 µm	Skupo; moguće otežano sidrenje za korito rijeke; spori tok rijeke; uzorkovanje samo prvih 15cm; mogućnost kontaminacije	~1200	30
Autosakupljači uzoraka	Poznat i precizno definiran promatrani volumen vode; smanjen rizik kontaminacije	Izuzetno skupo; velika masa; težak i složen transport; potrebna električna energija; lomljivo; potrebno puno instrumenata	10 000 – 70 000	-
Sistemi pumpa	Omogućava sakupljanje manjih čestica; precizno definiran volumen uzorka	Uzorkovanje malih volumena vode; potrebna električna energija; potreban čamac; zahtjevan transport aparature i kasnije uzoraka; rizik kontaminacije	300 - 1000	15 - 180
Boce, teglice kante, rozete	Jednostavno i kratkotrajno	Potreban čamac; zahtjevan transport rozeta; mali volumen uzoraka; lomljivo; rizik kontaminacije; težak transport uzoraka	Uvelike ovisi	15 - 30
Sita od nehrđajućeg čelika	Jednostavno; može se birati veličina mreže	Srednji volumeni uzoraka; mogućnost kontaminacije uzoraka; transport velike količine vode u laboratorij;	50 <	Ovisi o veličini mreže

4.2. Uzorkovanje sedimenta

Raspodjela mikroplastike u sedimentu nije ravnomjerna. Ona ovisi o svojstvu samog sedimenta kao i o okolišnim čimbenicima poput vjetra i morskih struja. Rezultati analiza uvelike ovise o samoj lokaciji (npr. međuplimna područja i transekti) i o dubini na kojoj se uzorci sakupljaju pošto neka područja mogu sadržavati veću koncentraciju mikroplastike. U slučaju mjerenja koncentracije mikroplastike u području na kojem dolazi do nakupljana velike količine mikroplastike možemo dobiti iskrivljenu sliku situacije. Sakupljanje mikroplastike na plažama vrši se pincetama, prosijavanjem sitima i sakupljanjem uzoraka sedimenta. Kako bi se dobila točna koncentracija mikroplastike u sedimentu potrebno je uzeti u obzir dubinu na kojoj se uzorak nalazi zato što je koncentracija mikroplastike u prvih 1-5 cm puno veća nego u sljedećih 10 cm. Također, preporuča se uzeti jedanaest uzoraka svakih sto metara kako bi se dobio iznos koncentracije mikroplastike s 90 % razinom sigurnosti [15].

5. PRIPREMA UZORAKA VODE I SEDIMENTA

Nakon što se sakupe uzorci, izvlači se mrežu sa kojom se uzorkovalo i ispire se vodom (ispire se sa vanjske strane prema unutra) pazeći da se sačuva i zadrži sav sakupljeni materijal (mikroplastika i organska tvar) u za to predviđeni spremnik. Uzorci se nakon toga premještaju u označene i numerirane teglice u kojima se čuvaju, na 4˚C. Prvi se korak sastoji od mokrog sitanja. Mokro sitanje se izvršava tako da dva sita slože jedan na drugi. Prvo sito ima gustoću mrežice od 5 mm a drugo <300 μm. Nakon što se uzorak podvrgne sitanju, sita se ispiru sa deioniziranom vodom kako bi se sva mikroplastika i ostale organske čestice sa sigurnošću pravilno prositale. Na taj se način mogu odstraniti veći komadići plastike (>5 mm) koji nisu relevantni za analize koje slijede. Nakon toga se zadržani materijal u drugom situ suši u grijalicama i važe kako bi se dobila ukupna masa čestica (mikroplastike i organskih tvari). Proces sušenja u grijalicama se odrađuje na 60 ˚C jer plastika ima lošu otpornost na povišene temperatura [16]. Kada je riječ o sedimentu, prvi korak je sušenje u grijalicama na 60 ˚C. Pošto je veličina mikroplastike manja od 5 mm često nam je potreban korak sitanja kako bi se odstranio grubi sediment ili organska tvar (npr. šljunak). Neka su istraživanja pokazala specifičnu tehniku izoliranja mikroplastike iz sedimenta koja koristi elektrostatska svojstva plastike kako bi se smanjio volumen početnog nereduciranog uzorka. Uz pomoć električnog razdvajača plastične se čestice i finija zrna pijeska elektrostatski nabijaju i na temelju se toga mogu jednostavno odvojiti zahvaljujući njihovim električnim svojstvima [16, 21].

6. OBRADA UZORAKA VODE I SEDIMENTA

Kako bi dobili podatke o koncentraciji mikroplastike u uzorcima potrebno ih je obraditi i okarakterizirati polimerni sastav pronađene mikroplastike. Kako bi se željene analize mogle provesti u laboratoriju potrebno je pripremiti uzorke za ekstrakciju mikroplastike. Analize kompleksnih uzoraka, poput uzoraka sakupljanih u rijekama, mogu biti izuzetno zahtjevne zbog velike količine organskih i bioloških čestica (npr. lišće, komadići drva, cvijeće, pelud, sediment, alge, minerali, itd.). Kako bi se osposobio uzorak za potrebne analize uzorak mora biti podvrgnut procesu koji se sastoji od razgradnje sve organske tvari i nakon toga separacije po gustoći. Organska tvar u uzorku ometa daljnja istraživanja pa se mora odstraniti. U tom procesu ne smijemo oštetiti samu mikroplastiku. Upravo je to jedan od najvećih izazova kojim se bave znanstvenici koji izučavaju utjecaj mikroplastike na okoliš [16].

6.1. Odvajanje mikroplastike iz uzoraka

Kako bi se okarakterizirala i kvantificirala mikroplastika pronađena u okolišu mora se izdvojiti iz uzorka. Taj se postupak odvija u dva koraka. Za početak se smanjuje volumen uzorka uz pomoć mrežica nakon čega se prosijava ili sita. Drugi se korak sastoji od filtracije ili separiranja po gustoći [15]. Filtracija i prosijavanje najčešće su metode odvajanja mikroplastike iz uzoraka vode ili plutajuće vode koja se nakuplja iznad uzorka sedimenta nakon odvajanja uz pomoć razlika u gustoći. Pore filtera razlikuju se u veličini. Čim je manja veličina pora filtera to je manja veličina „zaustavljene“ mikroplastike no jednako tako lakše dolazi do nakupljanja organskih i mineralnih tvari koja u konačnici začepe filter. Kod analize sedimenta, prakticira se prvotna obrada uzorka sa sitima (kako bi se smanjio volumen uzorka) nakon čega slijedi separacija po gustoći i u konačnici filtracija. Sama veličina pora varira između 0.3 i 200 mm [15]. Razlike u gustoći mogu se koristiti kako bi se odvojile čestice mikroplastike (0,8-1,6 g/cm^3) od sedimenta (2,7 g/cm^3)(*Tablica 6.1*). To se postiže tako da se pomiješa sediment sa zasićenom otopinom soli i odvoji se supernatant (tekućina iznad taloga izdvojena tijekom taloženja ili sedimentacije) koji sadrži mikroplastiku i naknadno se filtrira. Kako bi se uspješno odvojila mikroplastika potrebno je koristiti otopinu sa gustoćom većom od 1,4 g/cm^3. Soli NaCl jedne su od najkorištenijih za separaciju po gustoći zbog svoje dostupnosti, niske cijene i neutralnog utjecaja na okoliš. U istraživanju Quinna et al. dokazano je kako NaCl (1,2 g/cm^3) i NaBr (1,4 g/cm^3) imaju lošu iskoristivost odnosno stopu

povrata (< 90 %) i veći stupanj pogreške, dok NaI (1,6 g/cm^3) i $ZnBr_2$ (1,7 g/cm^3) uspješno odvajaju teže polimere i imaju dobru iskoristivost odnosno stopu povrata (99 %) kao i manji stupanj pogreške [22]. Također je važno nadodati da se u slučaju korištenja NaI (1,6 g/cm^3) i $ZnBr_2$ (1,7 g/cm^3) sediment mora isprati samo jednom, dok u slučaju korištenja NaCl (1,2 g/cm^3) i NaBr (1,4 g/cm^3) tri puta. Usprkos svim gore navedenim prednostima NaI i $ZnBr_2$ se manje koriste zbog svojih nedostataka. NaI reagira sa celuloznim filterima na način da im promijeni boju u crnu, što uvelike otežava vizualnu identifikaciju i sakupljanje mikroplastike. U slučaju da se ne koriste celulozni filteri, NaI se koristi zbog svojih odličnih svojstva i mogućnosti recikliranja (čak do 10 ciklusa ispiranjem i metodama isparavanja). $ZnBr_2$ ima visoku cijenu i štetan je za okoliš [15].

Tablica 6.1. Najčešće oblici plastike i njihove gustoće [16].

Kratica	Polimer	Gustoća (g/cm^3)
PS	Polistiren	0.01 – 1.06
PP	Polipropilen	0.85 – 0.92
LDPE	Polietilen niske gustoće	0.89 – 0.93
HPDE	Polietilen visoke gustoće	0.94 – 0.98
/	Slatka voda	1.00
/	Slana voda	1.025
PA, PA 6.6	Poliamid, Najlon 6.6	1.12 – 1.15
PC	Polikarbonat	1.20 – 1.22
PU	Poliuretan	1.20 – 1.26
PET	Poli(etilen-tereftalat)	1.38 – 1.41
PVC	Polivinil klorid	1.38 – 1.41
PTFE	Politetraflouretilen	2.10 – 2.30

Osim gore navedenih metoda odvajanja mikroplastike postoje i neobičnije metode odvajanja. Felsin et al. u svom istraživanju koriste Korona-Walzen-Scheider elektrostatički separator u obliku zvona kako bi odvojili mikroplastiku (63-5000 *mm*) sa 99 % uspješnosti [21]. Shimizu et al. pak predlažu analiziranje i korištenje frekvencije kolizija mikroplastike u otopinama sa elektrodama uzrokovane Brownovim gibanjima kako bi se odredila koncentracija mikroplastike [23]. Ove metode su izuzetno limitirajuće jer zahtijevaju skupu i specijalnu opremu, dugotrajne su i pri njihovu se korištenju ne mogu odvojiti razne vrste polimera i utvrditi promjene površine plastičnih čestica uslijed trošenja i razgradnje [15].

6.2. Uklanjanje organskih tvari

Uzorci iz okoliša sadrže organske čestice i biološki materijal. Crichton et al. u istraživanju pokazuju da talog i sediment prikupljen na plažama sadrži 0,5 – 7,0 % bioloških i organskih tvari [24]. Biološki materijal je često krivo interpretiran kao plastika (npr. fragmenti smeđih algi) što dovodi do precjenjivanja koncentracije mikroplastike u okolišu i povećavanja broja daljnjih analiza što uvelike odužuje proces. Dakle, potrebno je razviti metodu razgradnje organskih tvari koja neće negativno utjecati na broj, strukturu i kemijski sastav polimera u uzorku. Korak u kojem se razgrađuje organska tvar uzorka nezaobilazan je u slučaju da se identifikacija mikroplastike temelji na vizualnim tehnikama ili kod procesiranja uzoraka koji sadrže velike količine organske tvari poput riba ili biljaka. Najčešće korištene metode razgradnje su: oksidacijska metoda, razgradnja kiselinama, bazičnim otopinama ili enzimima [15]. (*Tablica 6.2.*). Kiseline se koriste kako bi se razgradila organska tvar u uzorku. Neki polimeri (npr. najlon, PET i polietilen tereptalat) imaju manju otpornost na djelovanje kiselina pogotovo kada je kiselina zastupljena u visokim koncentracijama ili su prisutne povišene temperature. Razgradnja uz pomoć lužina alternativna je metoda prethodno spomenutoj metodi razgradnje kiselinama. Kao i kiseline, lužine mogu oštetiti ili promijeniti boju plastike, ostaviti tragove ulja ili ostatke nerazgrađenih kosti. Kalijev hidroksid (KOH) ima dobra svojstva uklanjanja organske tvari iz uzoraka. Najčešće se koristi KOH (10 %) na 60˚C preko noći ili 24h što se pokazalo najefektivnijom metodom. Također, možemo koristiti i natrijev hidroksid (NaOH). KOH može uzrokovati diskoloracije i promjene boja najlona, polietilena, poli(vinil-klorida) kao i degradaciju najlona, poliestera, polietilena, PC-a, PET-a, PVC-a, LDPE-a i celuloznog acetata. NaOH uzrokuje degradaciju CA-a, PA-a , PET-a te promjene u boji u PVC-u i PET-u. Kako bi dobili čim bolje rezultate možemo koristiti lužine i kiseline zajedno [15]. Oksidacijska metoda je također inimno uspješna. Vodikov peroksid (H_2O_2, 30 - 35 %) oksidativno je sredstvo koje razgrađuje organsku tvar bolje od NaOH i HCl s minimalnom degradacijom polimera. Odlučujući faktor za uspješno oksidativno djelovanje H_2O_2 jest dovoljno visoka temperatura. Istraživanja su pokazala kako sedmodnevna inkubacija vodikovim peroksidom na sobnoj temperaturi degradira samo 25 % organske tvari dok se na 50˚C i tokom 12h uspješno degradira cijela organska tvar sadržana u uzorku [15, 25]. Enzimi su korišteni kao alternativna metoda za degradaciju mikroplastike zbog manje opasnosti pri njihovom korištenju i zbog manje šanse oštećenja polimera. No, važno je napomenuti da efikasnost djelovanja enzima uvelike ovisi o vrsti organskog materijala u uzorku. Enzimski protokol uključuje predegradaciju sedimenata sa enzimima na 45 ˚C tijekom 60 minuta što je zatim praćeno uklanjanjem nečistoća uz pomoć 30 % vodikovog peroksida [15].

Tablica 6.2. Metode uklanjanja organske tvari iz uzoraka [16].

Reagensi	Metoda	Cijena	Opasnost	Prednosti	Nedostatci
HNO_3	20 mL HNO_3 (22.5 M): 2h zagrijavanja ~100˚C ; topla filtracija ~80˚C	$ 38 za 1L	Oksidans; nagrizajući	Efektivan u razgradnji organske tvari	Moguća degradacija PS, PA i PE; mijenja boju plastike u žuto
HCl	4 mL HCl-a (20 %)	$ 36 za 1L	Toksičan; nagrizajući	Efektivan u razgradnji organske tvari (82.6 %) sa kompleksnom matricom	Degradacija polimera
NaOH	20 mL NaOH (10M) na 60˚C za vrijeme od 24h	$ 63 za 1L	Nagrizajući	Efikasnost razgradnje do 90 % postignuta podizanjem temperature i molarnosti	Degradacija PET i PVC
KOH	20 mL KOH (1M) na 18 – 21 ˚C za vrijeme od 2 dana	$ 86 za 1L	Nagrizajući; nadražujući	Dobra efikasnost u razgradnji organske tvari	Dugotrajno; degradacija nekih vrsta polimera i razgradive plastike
H_2O_2	2o mL H_2O_2 od 30 % + 20 mL $FeSO_4$ * $7H_2O$ (0.05 M) na 70 ˚C	$ 28 za 1L	Nagrizajući; štetan	Efektivan u razgradnji organske tvari	Visoke koncentracije mogu razgraditi polimere
Enzimi	Ovisi o vrsti enzima (Celulaze, lipaze, kitinaze, proteaze, proteinaze-K)	$ 30 - $ 50	Bezopasan	Dobra razgradnja organske i anorganske tvari; ne utječe na polimere	Dugotrajno i skupo

7. IDENTIFIKACIJA, KEMIJSKA KLASIFIKACIJA I ODREĐIVANJE KOLIČINE MIKROPLASTIKE

Identifikacija i određivanje količine mikroplastike u uzorku gotovo se uvijek radi vizualnim tehnikama, čak i ako naknadno slijedi kemijska obrada.

7.1. Vizualna analiza mikroplastike u uzorcima

Vizualnom analizom najefikasnije možemo odrediti je li promatrana čestica polimer odnosno čestica mikroplastike ili nije. To možemo odrediti na temelju njezinih fizičkih karakteristika pomoću stereoskopa ili u slučaju manjih čestica mikroskopa. Zbog svoje jednostavnosti i praktičnosti određivanje mikroplastike pomoću vizualne identifikacije jedna je od najčešće korištenih metoda za prepoznavanje i kvantificiranje mikroplastike u uzorku. Nedostatak ove metode jest to što je izuzetno subjektivna i zahtijeva puno vremena. Pokazano je da su vizualnim traženjem mikroplastike u sedimentu prikupljenom na plaži promatrači imali uspješnost pronalaska plastičnih čestica između 60 – 100 %. Razlike u rezultatu ovisile su o iskustvu pojedinca koji je analizirao uzorak. Znalo je doći do precjenjivanja količine mikroplastike u uzorku zbog pogrešnih procjena kada bi se biološki materijal zabunom karakterizirao kao tamni fragment plastike [26]. Dokazano je da pogrešna klasifikacija analiziranog materijala iznosi 70 % kod procjene mikroplastike, 32 % kod procjene čestica i 25 % kod procjene vlakna [27]. Jednostavna i jeftina metoda kojom se olakšava vizualna identifikacija mikroplastike je korištenje boja koje utječu na izgled čestica plastike. Kako bi se smanjili nedostatci vizualnih tehnika, znanstvenici usavršavaju programe za automatsku analizu slika.

7.2. Kemijska analiza uzoraka

Kemijska analiza uzorka podrazumijeva osvjetljavanje potencijalnih čestica mikroplastike s infracrvenom spektroskopijom s Furierovom transformacijom (FTIR) i Raman spektroskopijom. Oba oblika spektroskopije ne uništavaju promatrane čestice mikroplastike, iznimno su točna i međusobno komplementarna. FTIR proizvodi infracrveni spektar koji je rezultat promjene dipolnog momenta, dok Raman daje molekularni spektrum temeljen na polarnosti kemijskih veza. FTIR tehnike se koriste za analizu i karakterizaciju mikroplastike nepravilnog oblika. Također su primjenjive na deblje i neprozirne uzorke. Mikro-FTIR omogućuje identifikaciju mikro plastike sve do 20 μm. Raman mikroskopija omogućuje identifikaciju mikroplastike koja je manja od 20

μm [15]. Manje korištene metode su termoanalitičke metode (Py–GC–MS i TED–GC–MS). Ova metoda uz pomoć pirolize razgrađuju različite čestice plastike u pripadajuće i karakteristične produkte koje se nakon obrade prikupljaju i uz pomoć spektrometrije identificiraju i važu. Prednosti ovakvih tehnika je mogućnost karakteriziranja samog polimera i ostalih spojeva (npr. aditivi) koji se nalaze u uzorku. Za razliku od gore navedenih metoda koje samo analiziraju površinu promatrane čestice, termoanalitičke metode omogućavaju analizu cijele čestice. Ova metoda je destruktivna, što znači da je uzorak neupotrebljiv nakon analize. Također je dugotrajna i za razliku od spektroskopije limitirana je veličinom čestica koje može analizirati (~50/100 μm) [16]. (*Tablica 7.1.*)

Tablica 7.1. Metode kemijske analize uzorka i njihove prednosti i nedostatci [16].

Metodologija	Prednosti	Nedostatci	Veličina čestica
Furierova transformacija infracrvenom spektroskopijom (FTIR)	Jednostavno; moguće je analizirati više čestica odjednom; moguća automatizacija; kratkotrajno kada se analizira jedna vrsta čestica; procjena veličine i oblika čestica; nije destruktivna; jeftinija od ostalih metoda	Poteškoće sa procjenom crnih čestica; dugotrajno kod analize više vrsta čestica; analiziranje velikih površina bez čestica; potrebno je hladiti detektore sa tekućim dušikom; potrebno je trenirano osoblje za rukovanje; ne može procijeniti ukupnu masu pronađene plastike; skupo	~ 10 – 20 μm
Raman spetroskopija	Procjena veličine i oblika čestica; moguća analiza više čestica odjednom; moguća automatizacija; nije destruktivna; moguće detektiranje pigmenta i aditiva; termoelektrično hlađenje; moguće bojanje čestica	Dugotrajnije mjerenje u odnosu na FTIR; potrebno je trenirano osoblje za rukovanje; biološke i anorganske tvari narušavaju točnost rezultata; ne može procijeniti ukupnu masu pronađene plastike; skupo	~ 1 μm
Termoanalitička metoda (Py–GC–MS i TED–GC–MS).	Sveobuhvatna metoda karakteriziranja pomoću koje, u jednoj analizi, određujemo sve aditive, plastifikatore, dodane pigmente i kategorije polimera; dobra procjena mase	Ne može procijeniti broj čestica; nema informacije o veličini i obliku čestica; čestice se mogu analizirati jedna po jedna; dugotrajno: 40 min po čestici; destruktivna; skupo; potrebno je trenirano osoblje za rukovanje	~ 50/100 μm

8. UBLAŽAVANJE I SMANJIVANJE KONTAMINACIJE

Zbog velike zagađenosti okoliša mikroplastikom potrebno je poduzeti korake za sprječavanja kontaminacije uzoraka. Pet pravila za pravilno uzimanje uzorka su sljedeća: potrebno je koristiti staklenu ili metalnu opremu kako bi se uklonila mogućnost kontaminiranja okoliša ili uzorka, izbjegavati korištenje sintetičkih tkanina, čistiti radne površina sa 70 % etanolom i papirnatim ubrusima, čistiti opremu sa kiselinom i naknadno ju isprati sa čistom nekontaminiranom vodom, koristiti petrijeve zdjelice i poduzimati potrebne mjere opreza kako ne bi došlo do kontaminacije uzorka zrakom i posljednje pokriti uzorak za vrijeme rukovanja (suzbija se čak do 90 % kontaminacije) i koristiti dimovodnu komoru (suzbija se 50 % kontaminacije).

ZAKLJUČAK

Iako su u proteklih nekoliko godina uređaji za odstranjivanje i prepoznavanje mikroplastike puno napredovali, niti jedna metoda nije 100 % savršena i ima svoje nedostatke. Zato je bitno ne samo kombinirati rad raznih uređaja kako bi postigli maksimalno odstranjivanje mikroplastike iz okoliša nego i implementirati razne metode za sprječavanje dospijevanja mikroplastike u okoliš. Zagađenost se može smanjiti korištenjem inovativnih i „zelenih“ materijala ili unaprjeđenjem samog procesa proizvodnje. Također, potrebno je implementirati nove propise za ograničavanje upotrebe određenih vrsta plastike koje su se pokazale štetnima za okoliš i koje se lako razgrađuju u mikroplastiku. Važno je konstantno ulagati u razvoj novih tehnologija kako bi se postojeće tehnologije unaprijedile ili zamijenile boljima. U konačnici, samo informiranje šire javnosti o izvorima i utjecajima mikroplastike na naš planet može dovesti do promjena u ponašanju, poput smanjenja upotrebe plastike za jednokratnu upotrebu i pravilnog odlaganja i recikliranja otpada. Ove metode nisu direktno povezane uz sprječavanje širenja mikroplastike, ali uvelike mogu smanjiti količinu mikroplastike u okolišu i rasteretiti uređaje za filtraciju i uklanjanje mikroplastike.

SAŽETAK

Mikroplastika nastaje kao nusprodukt degradacije plastičnih materijala. To su sitne čestice (<5mm) koje, zbog neispravnog zbrinjavanja otpada i prekomjernog korištenja plastike, ulaze u ekosustave i uzrokuju negativne posljedice. Upravo zbog tih posljedica razvija se sve snažnija industrija koja se bavi razvijanjem metoda za sprječavanje širenja mikroplastike u okolišu. U ovom su radu opisani postupci odnosno metode uklanjanja mikroplastike iz okoliša kao i načini sakupljanja i obrade uzoraka. Postoje tri glavne metode uklanjanja mikroplastike iz vode koje će pobliže su opisane u ovom radu: fizičko, kemijsko i biološko uklanjanje. Također, u radu se objašnjava princip sakupljanja, obrade i analize uzorka mikroplastike u sedimentu i vodi.

KLJUČNE RIJEČI: *Mikroplastika, Zagađenje mikroplastikom, Filtracija mikroplastike*

SUMMARY

Microplastic is created as a byproduct of the degradation of plastic materials. These are small particles (<5mm) that, due to improper waste disposal and excessive use of plastic, enter ecosystems and cause negative consequences. Because of these consequences, an increasingly powerful industry is developing, which deals with developing methods to prevent the spread of microplastics in the environment. This paper describes the procedures and methods of removing microplastics from the environment, as well as methods of collecting and processing samples. There are three main methods of removing microplastics from water, which will be described in detail in this paper: physical, chemical and biological removal. Also, the paper explains the principle of collecting, processing and analyzing samples of microplastics in sediment and water.

KEY WORDS: *Microplastic, Microplastic waste, Filtration of microplastic*

LITERATURA

1. Bule K, Zadro K, Tolić A, Radin E, Miloloža M, Ocelić Bulatović V, i sur. Mikroplastika u morskom okolišu Jadrana. Kemija u industriji: časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske. 2020;69:141 –2.
2. Browne MAA, Niven SJJ, i sur. Microplastic Moves Pollutants and Additives to Worms, Reducing Functions Linked to Health and Biodiversity. Current Biology. 2013;23:2388–92.
3. Smith M, Love DC, Rochman CM, i sur. Microplastics in Seafood and the Implications for Human Health. Curr Envir Health. 2018;5:375–86.
4. Sajjad M, Huang Q, Khan S, Khan MA, Liu Y, Wang J, i sur. Microplastics in the soil environment: A critical review, Environmental Technology & Innovation, 2022; 27:102408.
5. Prata JC. Airborne Microplastics: Consequences to Human Health? Environmental Pollution. 2018;234:115-26.
6. Gao W, Zhang Y, Mo A, Jiang J, Liang Y, Cao X, i sur. Removal of microplastics in water: Technology progress and green strategies. Green Analytical Chemistry. 2022;3:100042.
7. Tiwari E, Singh N, Khandelwal N, Monikh FA, Darbha GK. Application of Zn/Al layered double hydroxides for the removal of nano-scale plastic debris from aqueous systems. J Hazard Mater. 2020;397:122769.
8. Pandey B, Pathak J, Singh P, Kumar R, Kumar A, Kaushik S, Kumar Thakur T. Microplastics in the Ecosystem: An Overview on Detection, Removal, Toxicity Assessment, and Control Release. 2023;15:51.
9. Grbic J, Nguyen B, Guo E, You JB, Sinton D, Rochman CM. Magnetic Extraction of Microplastics from Environmental Samples Environmental Science & Technology Letters 2019;6:68-72.
10. Pivokonsky M, Pivokonska L, Novotna K, Cermakova L, Klimtova M. Occurrence and fate of microplastics at two different drinking water treatment plants within a river catchment. Sci. Total Environ. 2020;741:140236.
11. Wang Z, Lin T, Chen W. Occurrence and removal of microplastics in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP). Sci. Total Environ. 2020;700:134520.
12. Yuan J, Ma J, Sun Y, Zhou T, Zhao Y, Yu F. Microbial degradation and other environmental aspects of microplastics/plastics. Science of The Total Environment. 2020;715:136968.
13. Park SY, Kim CG. Biodegradation of micro-polyethylene particles by bacterial colonization of a mixed microbial consortium isolated from a landfill site. Chemosphere. 2019;222:527–33.

14. Anand U, Dey S, Bontempi E, i sur. Biotechnological methods to remove microplastics: a review. Environ Chem Lett 2023;21:1787-810.
15. Prata JC, Costa JP, Duarte AC, Rocha-Santos T. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2019;110:150–9.
16. Campanale C, Savino I, Pojar I, Massarelli C, Uricchio VF. A Practical Overview of Methodologies for Sampling and Analysis of Microplastics in Riverine Environments. Sustainability. 2020;12:6755.
17. Neuston mreža, s Interneta, https://www.sea-gear.net/neuston/, 19.05.2024.
18. Manta mreža, s Interneta, https://www.kc-denmark.dk/products/manta-net/manta-trawl-net,-30-x-15-cm.aspx, 19.05.2024.
19. Bongo mreža, s Interneta, https://www.nhbs.com/bongo-plankton-net, 19.05.2024.
20. Vermaire JC, Pomeroy C, Herczegh SM, Haggart O, Murphy M. Microplastic abundance and distribution in the open water and sediment of the Ottawa River, Canada, and its tributaries. Schindler DE. 2017;2:301–14.
21. Felsing, S.; Kochleus, C.; Buchinger, S.; Brennholt, N.; Stock, F.; Reifferscheid, G. A new approach in separating microplastics from environmental samples based on their electrostatic behavior. Environ. Pollut. 2018;234:20–8.
22. Quinn B, Murphy F, Ewins C. Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment. Analytical Methods. 2017;9:1491–8.
23. Shimizu K, Sokolov SV, Enno Kätelhön, Holter J, Young NP, Compton RG. In situ Detection of Microplastics: Single Microparticle-electrode Impacts. Electroanalysis (New York, NY). 2017;29:2200-7.
24. Crichton EM, Noël M, Gies EA, Ross PS. A novel, density-independent and FTIR-compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic sediments. Analytical Methods. 2017;9:1419–28.
25. Cole M, Webb H, Lindeque PK, Fileman ES, Halsband C, Galloway TS. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. Scientific Reports. 2014;4:4582.
26. Lavers JL, Oppel S, Bond AL. Factors influencing the detection of beach plastic debris. Marine Environmental Research. 2016;119:245-51.
27. Lenz R, Enders K, Colin AS, Mackenzie DMA, Nielsen TG. A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. Marine Pollution Bulletin. 2015;100:82-91