

Adsorpcijska priroda mikro i nanoplastike

Tičić, Adriana

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:104013>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Adriana Tičić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Adriana Tičić

ADSORPCIJSKA PRIRODA MIKRO I NANOPLASTIKE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

dr. sc. Matija Cvetnić

dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Zagreb, rujan 2022.

Ovaj rad izrađen je u sklopu projekta „Primjena naprednih tehnologija obrade voda za uklanjanje mikroplastike“ (IP-2019-04-9661) Hrvatske zaklade za znanost na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Ponajprije, zahvaljujem se svojem mentoru prof. dr. sc. Tomislavu Bolanči, na vodstvu prilikom izrade ovog završnog rada.

Nadalje, veliko hvala i izv. prof. dr. sc. Šimi Ukiću, na trudu, strpljenju, korisnim savjetima, pruženoj pomoći, prenesenom znanju te vremenu uloženom kako bih izradila ovaj završni rad.

Jedno veliko hvala i svim mojim profesorima, kolegama i kolegicama što su uvijek pronalazili vremena za davanje savjeta i pomaganje pri savladavanju teškoća tijekom studiranja.

Hvala i mojim prijateljicama, Luciji i Magdaleni, na podršci, pomoći i inspiraciji tijekom ove 3 godine studija.

Naposljetku, posebno hvala mojim roditeljima i sestri na pruženoj ljubavi, razumijevanju te pomoći i ohrabrenju tijekom cijelog života, a posebice tijekom mog školovanja.

SAŽETAK

Plastika je danas široko rasprostranjena u okolišu, a zbog njene spore razgradnje sve veća prisutnost plastičnih onečišćujućih tvari uzrokuje veliku zabrinutost. Utjecajem vanjskih čimbenika kao što su: vodene struje, vjetar, ultraljubičasto zračenje i dr. dolazi do usitnjavanja plastike na manje segmente. Mikroplastikom se nazivaju čestice plastike promjera 1 μm -5 mm, a nanoplastikom čestice promjera manjeg od 1 μm . Vrlo visoke koncentracije mikro i nanoplastike detektirane su u vodenim medijima: oceanima, rijekama i jezerima - posebice visoko industrijaliziranim područjima.

Općenito, plastika se u okolišu akumulira i zadržava dugi niz godina, a zbog svoje male veličine, mikro i nanoplastika u okolišu mogu štetno utjecati na ljudsko zdravlje - životinje ih često zamijene svojom hranom čime završavaju u njihovom organizmu, a posljedično time i u ljudskom. Unos ingestijom može se štetno odraziti na rast, reprodukciju i endokrini sustav. Uz to, nanoplastika, koja je još manje veličine od mikroplastike, ima veću sposobnost da prodiere kroz biološke površine od mikroplastike i ima još toksičniji učinak na ljudsko zdravlje. Čak je i broj objavljenih radova na temu mikroplastike eksponencijalno narastao od 1970. pa do sada, a uočen je i porast broja istraživanja na temu adsorpcije na mikroplastiku. Efekt adsorpcije nanoplastike također je vrlo bitan, budući da je otkriveno da ona može na svojoj površini nakupljati razne tvari te tako, kao i mikroplastika, služiti kao vektor za prijenos raznih štetnih onečišćujućih tvari.

Ključne riječi: mikroplastika, nanoplastika, vodeni medij, adsorpcija

ABSTRACT

Plastic is widespread in the environment today, and due to its slow decomposition the growing number of plastic pollutants is causing great concern. Due to the influence of external factors such as: water currents, wind, ultraviolet radiation, etc., plastic is shredded into smaller segments. Plastic particles with a diameter 1 μm -5 mm are called microplastics, and particles with a diameter $<1 \mu\text{m}$ are called nanoplastics. Very high concentration of micro and nanoplastic have been detected in water medium: oceans, rivers and lakes - especially in highly industrialised areas.

In general, plastic accumulates in the environment for many years, and because of its size, micro and nanoplastic in the environment can have a harmful effect on human health. Animals often replace them with their food, which ends up in their organism, and consequently in the human body as well. Ingestion input can badly reflect on growth, reproduction and endocrine system. On the other hand, nanoplastics, which are even smaller in size than microplastic, have a greater ability to penetrate biological surfaces and can have a more toxic effect on human health. Even the number of publications dealing with the topic of microplastic has grown exponentially since 1970 until now, and an increase in the number of research on the topic of adsorption on microplastics has been noticed as well. The adsorption effect of nanoplastic is also very important considering the discovery that nanoplastic can accumulate various substances on its surfaces and thus, like microplastics, serve as a vector for the transfer of various harmful pollutants.

Key words: microplastics, nanoplastics, water, adsorption

Sadržaj

1. UVOD	1
2. VRSTE PLASTIKE	3
2.1. Konvencionalni plastični polimeri	3
2.1.1. Polietilen tereftalat.....	4
2.1.2. Polietilen.....	4
2.1.3. Polivinil klorid.....	5
2.1.4. Polipropilen	5
2.1.5. Polistiren.....	6
2.2. Biološki razgradivi plastični polimeri	7
3. ADSORPCIJA.....	10
3.1. Adsorpcijske izoterme	11
3.1.1. Langmuirov model	12
3.1.2. Freundlichov model.....	12
3.1.3. Ostale izoterme	13
4. ADSORPCIJA ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI NA MIKRO I NANOPLASTIKU.....	15
4.1. Teški metali	15
4.2. Postojane organske onečišćujuće tvari	16
4.3. Pesticidi i farmaceutici	20
5. ADSORPCIJA PATOGENA NA MIKRO I NANOPLASTIKU.....	24
6. ZAKLJUČAK	29
7. LITERATURA.....	30
ŽIVOTOPIS.....	34

1. UVOD

Materijali koje zovemo plastikom su sintetski organski polimeri visoke molekularne mase i dobivaju se iz ugljikovodika preradom sirove nafte i prirodnog plina. [1] Ti se polimeri sastoje od dugih, kontinuiranih lanca ugljikovodika, nastalih međusobnim povezivanjem velikog broja ponavljajućih jedinica, koje mogu, osim ugljika, sadržavati i neke druge atome kao što su: kisik, dušik, silicij ili sumpor. [2] Dvije su osnovne vrste plastike: plastomeri i duromeri, a temeljna razlika je u mogućnosti višestrukog oblikovanja prilikom zagrijavanja.

Iako se plastika koristi u različite svrhe, više od jedne trećine ukupne mase proizvedene plastike u svijetu koristi se za izradu ambalaže koja se obično ne reciklira, nego završava kao otpad. [1] Između 1950. i 2015. godine nastalo je milijardu tona primarnog i sekundarnog plastičnog otpada, od čega je 9 % reciklirano, 12 % spaljeno, a preostalih 79 % je pohranjeno na odlagalištima ili ispušteno izravno u okoliš. [1] Problem predstavlja upravo ta odbačena plastika (slika 1.) koja, ukoliko dođe do njene fragmentacije, daje velik broj manjih sekundarnih plastičnih čestica velike aktivne površine čime se povećava i adsorpcijski kapacitet. [3]



Slika 1. Odbačena plastika u okolišu

Budući da je plastika kemijski vrlo otporna i sporo se razgrađuje, velike se količine nakupljaju u okolišu. Tlo, vodeni putevi i oceani postaju onečišćeni plastikom i uz okoliš i živi organizmi dolaze u opasnost. [3] Od 159 uzoraka vodovodne vode koje su prikupljene iz 6 regija sa 5 kontinenata, u 81 % uzoraka su pronađene plastične čestice, a rezultati su pokazali da SAD ima najvišu stopu onečišćenja vode plastikom, i to čak u 94 % slučajeva. [4] Plastika može

uzrokovati razne zdravstvene probleme, bilo izravnim fizičkim djelovanjem plastičnog predmeta, ili otpuštanjem kemijski opasnih supstanci sadržanih u njoj što ometa fiziološke procese u živim organizmima. [4] Novija studija ukazuje na citotoksičnost plastike. [5]

Plastika je hidrofobna i poznata je po tome da se na nju mogu adsorbirati razne tvari iz okoliša kao što su npr.: poliklorirani bifenili (PCB), polibromirani difenil eteri (PBDE) i policiklički aromatski ugljikovodici (PAH). Neki od navedenih spojeva mogu uzrokovati reproduktivnu toksičnost i kancerogenost. Plastika može adsorbirati i teške metale i bakterije, ponekad i u vrlo visokim koncentracijama. Uz adsorpciju, plastika može i ispuštati razne sintetičke aditive, dodavane prilikom proizvodnje plastike, kao što su ftalati, alkilfenoli i dr. Također, utvrđeno je da plastični otpad može služiti i kao mikro-stanište za morske organizme. [4]

Onečišćenje uzrokovano plastikom može se klasificirati kao primarno i sekundarno. Primarno nastaje od odbačene plastike koja je ostala u svom izvornom obliku, a sekundarno od plastike koja je nastala usitnjavanjem i/ili raspadom primarne plastike. [3] Pri određenim okolišnim uvjetima dolazi do raspada plastike, što može biti uzrokovano fotodegradacijom, termooksidativnom degradacijom, termalnom degradacijom, hidrolizom ili biodegradacijom. To znači da do raspada plastike može doći utjecajem sunčevog zračenja, sporim oksidativnim pucanjem pri umjerenim temperaturama, raspadom pri visokim temperaturama, reakcijom s vodom ili djelovanjem mikroba - živih organizama. [6]

Na temelju veličine čestica, onečišćenje uzrokovano plastikom može se podijeliti na: makro, mezo, mikro te nanoplastično. U makroplastiku se ubraja plastika koja je vidljiva golim okom, a čija je veličina čestica veća od 2,5 cm. Nešto manje veličine od makroplastike su čestice mezoplastike reda veličine od 5 mm do 2,5 cm. [7] Temeljna razlika između mikroplastike i nanoplastike je u veličini čestica - mikroplastiku sačinjavaju čestice veličine u rasponu od 1 μm do 5 mm u promjeru, dok nanoplastiku čine čestice veličine manje od 1 μm . Njihova fizička svojstva povezana su s veličinom, oblikom i bojom, dok su kemijska svojstva vezana uz kristaličnost, površinska svojstva te aditive. Poznavanjem svojstava, izvora i načina distribucije mikro i nanoplastike omogućava se bolje razumijevanje njihovog utjecaja na ekosustav. Također, tim se olakšava i odabir odgovarajućih tehnika za njihovo otkrivanje i identifikaciju te razvoj strategija i metoda ublažavanja njihovih štetnih utjecaja. [8]

2. VRSTE PLASTIKE

2.1. Konvencionalni plastični polimeri

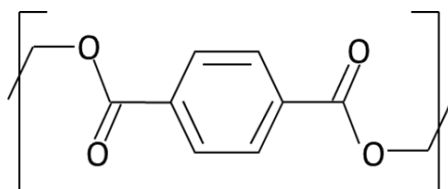
Okosnicu polimera definira najduži kontinuirani molekularni lanac, koji nastaje spajanjem stotina do čak tisuća monomera. Kao što je spomenuto i ranije, osnovni lanac sastoji se od ugljikovodičnog dijela, a mogu biti prisutni i neki drugi atomi kao što su dušik, kisik, silicij i sumpor. Posebna svojstva plastike mogu se precizno podesiti s obzirom na temeljnu ponavljajuću monomernu jedinicu koja se koristi za izgradnju polimera te dodavanjem različitih funkcionalnih skupina kao bočnih lanaca na taj polimer. [3] Plastika se općenito kategorizira s obzirom na osnovni polimerni lanac pa tako postoje različite vrste polietilena, polipropilena, poliakrila, poliestera, poliamida, silikona, poliuretana i halogenirane plastike. [3]

Razlikujemo nekoliko sintetičkih postupka kojima se plastika dobiva: polikondenzacija, poliadicija i umrežavanje. Fizikalna svojstva kojima se plastika može okarakterizirati su: tvrdoća, gustoća, vlačna čvrstoća, otpornost na toplinu i temperatura staklišta. Kemijsko ponašanje plastike i njena otpornost prema utjecajima kao što su organska otapala, oksidacija i ionizirajuće zračenje također su važni čimbenici kod odabira vrste plastike za određenu primjenu. Ostale podjele plastike su: plastomeri i duromeri, vodljivi polimeri, biorazgradiva plastika, inženjerska plastika i elastomeri. [3] Plastomeri i duromeri su dvije vrste polimerne plastike koje pokazuju različita svojstva kada se izlože visokim temperaturama. Plastomeri zagrijavanjem prelaze iz čvrstog u fluidizirano stanje zbog niske temperature taljenja i zbog tog se jednostavno oblikuju. Duromeri su, s druge strane, tekućine pri sobnoj temperaturi, a zagrijavanjem se skrućuju i zadržavaju oblik krutine. Plastomeri su idealni za proizvodnju materijala otpornih na koroziju, dok su duromeri otporniji na visoke temperature i imaju široku primjenu u automobilskoj industriji, proizvodnji elektroničkih uređaja, itd. [9]

Najčešće primjenjivane vrste plastike su: polipropilen (PP), polivinil klorid (PVC), polietilen tereftalat (PET), polietilen (PE) i polistiren (PS). [3]

2.1.1. Polietilen tereftalat

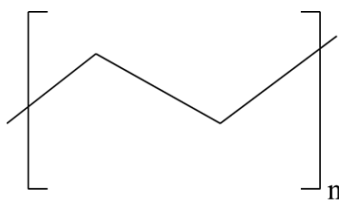
PET (slika 2.) je vrlo fleksibilna, bezbojna i polu-kristalna smola u svom prirodnom stanju. Pokazuje dobru stabilnost, otpornost na udarce, vlagu, alkohole i otapala. PET je vrlo jak i lagan, pokazuje izvrsna električna izolacijska svojstva, a može se koristiti u širokom rasponu temperatura, od -60 do 130 °C. PET ima temperaturu staklišta 65-80 °C, ovisno o stupnju kristalnosti, i temperaturu taljenja 240-270 °C. Ova vrsta plastike se uglavnom koristi za proizvodnju boca za flaširanu vodu i sokove te za plastičnu ambalažu za hranu. Ovakva ambalaža je jednokratna i nije pogodna za tekućine na visokim temperaturama. [10]



Slika 2. Struktura PET-a

2.1.2. Polietilen

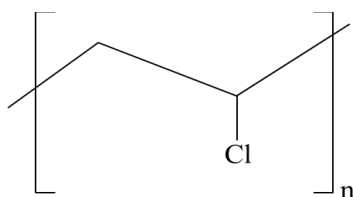
PE (slika 3.) je vrsta plastike koja spada u poliolefine, a s obzirom na gustoću i grananje ugljikovodičnih lanaca, različiti razredi polietilena mogu imati različita svojstva. Dva su temeljna oblika PE: polietilen visoke gustoće (HDPE) i polietilen niske gustoće (LDPE). HDPE je jaka i kruta vrsta plastike, linearne strukture bez ili s niskom razinom grananja. Temperatura tališta HDPE iznosi 120-140 °C, a otporan je na većinu otapala: alkohole, razrijeđene kiseline i lužine. Obično se koristi za proizvodnju pakiranja proizvoda za osobnu njegu i higijenu (npr. šamponi) te vrećica za kupovinu. Ova vrsta plastike nije za višekratnu uporabu. LDPE pak, u usporedbi s HDPE, ima viši stupanj grananja bočnih lanaca i temperaturu tališta u rasponu 105-115 °C. To je plastika visoke elastičnosti, ali kruta i niske čvrstoće zbog čega je osjetljiva na pucanje. Zbog toga je ograničena njena primjena na visokim temperaturama. Ova vrsta plastike se koristi uglavnom za vrećice, boce, kutije za pohranu i igračke. Sigurna je za upotrebu u ambalaži za pakiranje hrane i pića. [11]



Slika 3. Struktura PE-a

2.1.3. Polivinil klorid

PVC (slika 4.) je vrsta amorfne plastike koja u svojoj strukturi sadrži polarne atome klora te zbog takve strukture ima bitno različita svojstva od plastika čija se struktura sastoji isključivo od ugljika i vodika (npr. PE i PP). Zahvaljujući kloru kao supstituentu, PVC ima visoku otpornost na zapaljenje, a pored toga PVC je otporan na kiseline, lužine i gotovo sve anorganske kemikalije. U normalnim uvjetima uporabe najutjecajniji čimbenik na trajnost ove vrste plastike je njegova sposobnost da se odupre oksidaciji atmosferskim kisikom. PVC je kemijski vrlo stabilan, a pokazuje vrlo male promjene u svojoj strukturi i mehaničkoj čvrstoći prilikom djelovanja sile. Međutim, glavni nedostatak PVC-a je u njegovoj niskoj temperaturi omekšavanja u usporedbi s drugom plastikom slične molekularne mase. Temperatura tališta PVC-a iznosi 210 °C. PVC se koristi za proizvodnju građevinskih profila, medicinskih uređaja, kablova, vodovodnih cijevi, kreditnih kartica, dječjih igračaka i dr. Ne preporučuje za ambalažu za pakiranje hrane ili pića jer tvari sadržane u PVC-u mogu poremetiti probavni sustav. [12]

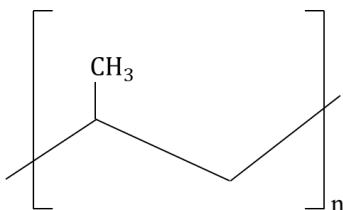


Slika 4. Struktura PVC-a

2.1.4. Polipropilen

PP (slika 5.) je vrsta termoplastike koja se lako oblikuje na visokoj temperaturi te je nakon PE druga najkorištenija vrsta plastike. PP karakterizira mala gustoća zbog koje je lagan, a najčešće se koristi za proizvodnju slamki, čaša, boca, spremnika za hranu i igračaka. Također, ima visoku

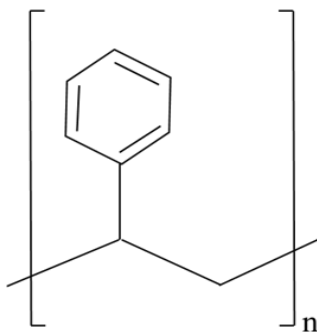
kemijsku otpornost na organska otapala, a sam po sebi je vrlo tvrd, elastičan, žilav i izdržljiv materijal. PP je dobar izolator pa se često koristi u električnim uređajima, a zbog visoke temperature taljenja (oko 160 °C) koristi se kao ključna komponenta u baterijama za auto. Smatra se da je ova vrsta plastike „najzelenija“ jer se troši vrlo malo energije za njenu proizvodnju, a ispušta najmanje ugljikova dioksida. [13]



Slika 5. Struktura PP-a

2.1.5. Polistiren

PS (slika 6.) je amorfna, nepolarna vrsta plastike koja se lako obrađuje i iz nje se jednostavno mogu dobivati različiti produkti kao što su pjene, filmovi i listovi. PS je dobar električni izolator i kemijski je otporan na razrijeđene kiseline i lužine, a vrlo je krut na sobnoj temperaturi. Ima slabu otpornost na kisik i UV zračenje te je prilično krhak i slabe udarne čvrstoće zbog velike krutosti osnovnog polimernog lanca. Njegova gornja temperaturna granica za kontinuiranu upotrebu je vrlo niska zbog niske temperature staklišta od oko $T_g=100$ °C. Točka taljenja iznosi 217 °C. Ovaj materijal ima široku primjenu, uključujući plastična pakiranja za hranu, jednokratne plastične šalice, kutije, igračke, dijelove za optičku, električnu i medicinsku primjenu. [14]



Slika 6. Struktura PS-a

2.2. Biološki razgradivi plastični polimeri

Za razliku od konvencionalnih plastičnih polimera koji se ne mogu razgraditi u okolišu, danas su sve češće vrste plastike koje se dobivaju iz obnovljivih izvora, a u okolišu se mogu razgraditi. Idealna biorazgradiva plastika može se definirati kao materijal koji se potpuno razgrađuje na ugljikov dioksid i vodu djelovanjem prirodnih mikroorganizama, poput bakterija, gljivica i algi. Ekstrahirane komponente iz biomase (biljne i životinjske), kao što su škrob, celuloza, lignin ili biljno ulje, koji se proizvode u procesu fotosinteze, koriste se kao obnovljivi izvor ugljika. [15]

Biorazgradiva plastika nije isto što i bio-plastika. Biorazgradiva plastika se promatra iz pogleda biorazgradivosti, i može dobiti iz kompozitnih materijala od biomase zajedno sa plastikom dobivenom iz petrokemijskih izvora. Bio-plastika se, s druge strane, dobiva samo iz biomase. Dok je većina plastika dobivena iz nafte i ulja nerazgradiva, ipak postoje oblici kao što su: poli- ϵ -kaprolakton (PCL), polibutilen sukcinat/adipat (PBS/A) i polibutilen adipat-kotereftalat (PBA/T) koji se smatraju biorazgradivima. [16] Ovi polimeri imaju esterske veze, koje mogu razgraditi određeni enzimi koje izlučuju mikroorganizmi te su stoga kategorizirani kao biorazgradiva plastika na bazi ulja. S druge strane, sva bio-plastika se smatra biorazgradivom. [17]

Biorazgradiva plastika proizvedena na bazi škroba nastaje miješanjem sa sintetičkim polimerima i na taj način joj se jednostavno može mijenjati morfologija, ali i njena svojstva. Primjerice, termoplastični škrob može se miješati sa biorazgradivim poliesterima (npr. PCL) čime se povećava fleksibilnost materijala i njegova otpornost na vlagu. Ovi se materijali uobičajeno koriste za filmove i listove. Kemijski modificirana celuloza ima vrlo široku primjenu. Na primjer, celulozni acetat koristi se u mnogim primjenama kao što su četkice za zube, ručke, ljepila i dr. [18] Iako se početno vjerovalo da celuloza nije biorazgradiva, studije su pokazale da je simulirani kompost celuloznog acetata sa stupnjem zamjene (DS) do 2,5 biorazgradiv. [19] DS se definira kao prosječan broj supstituenata vezanih po monomernoj jedinici polimera i to je veličina kojom se mogu opisati celulozni materijali, kao što je celulozni acetat. U slučaju celuloznog acetata DS predstavlja prosječan broj acetilnih skupina koji zamjenjuju hidroksilne skupine po jedinici glukoze. Što je više hidroksilnih skupina zamijenjeno acetilnim skupinama to je veća vrijednost DS, a upravo je DS vrijednost koja jako utječe na mehanička svojstva i topljivost celuloznog

acetata. I male promjene vrijednosti DS uzrokuju znatne promjene u mehaničkim svojstvima polimera. [20]

Na tržištu je nekoliko biorazgradivih poliestera, a jedan od njih je polihidroksilalkanoat (PHA). PHA se proizvodi izravno iz obnovljivih izvora djelovanjem mikroba, a fizičke karakteristike PHA mogu se regulirati miješanjem sa sintetskim ili prirodnim polimerima. PHA kratkih bočnih lanaca ponaša se kao polipropilen, dok se PHA dugim bočnih lanaca ponaša kao elastomer. Poli mliječna kiselina (PLA) je polimer koji se također koristi za proizvodnju biorazgradive plastike, a njena kristalnost, brzina kristalizacije, prozirnost i boja kontrolirani su procesom kopolimerizacije odabranih omjera L- i D- izomera laktida ili mliječne kiseline. Prvenstveno se razgrađuje hidrolizom, a ne mikrobnim raspadom. Čak i pri visokoj vlažnosti, neće doći do kontaminacije PLA gljivama ili bakterijama. Ova karakteristika biorazgradive plastike je važna za primjene u kojima je ona u direktnom kontaktu sa hranom u duljem periodu. PLA (slika 7.) se trenutno koristi za pakiranja (film, termoformirani spremnici, boce kratkog roka trajanja), u proizvodnji vlakana za odjeću i za druge namjene. PCL je termoplastični biorazgradivi polimer sintetiziran pretvorbom sirove nafte, nakon čega slijedi proces polimerizacije koji otvara aromatski prsten. PCL ima dobru otpornost na vodu, ulje, otapala i klor, ima nisku točku taljenja, nisku viskoznost i lako se termički obrađuje. Proizvodi koji sadrže PCL uključuju odijela za ribolov, proizvode za osobnu higijenu, držače zavoja itd. [18]



Slika 7. Biorazgradiva vrećica za kupovinu

Još jedna važna vrsta biorazgradive plastike je biorazgradiva plastika topiva u vodi. Naime, polimeri topivi u vodi koji se nalaze u proizvodima za čišćenje, hrani, pasti za zube, šamponima i regenerativima predstavljaju veliku opasnost budući da dospjevaju u vodene medije i tamo se nakupljaju, a nisu vidljivi ljudskom oku. Biorazgradiva plastika topljiva u vodi mogu biti sintetizirani mijenjanjem škroba i celuloze. Čvrstoća alifatskih polimera može se povećati zamjenom dijela esterske veze skupinom amida koji povećavaju međusektorsko povezivanje vodika i stoga povećavaju čvrstoću materijala. [18]

Iako je biorazgradiva plastika danas u sve češćoj upotrebi, njenu pravu primjenu ograničavaju mnogi problemi. Jedan od problema je upravo i njeno miješanje s drugim polimerima. Miješanjem s drugim polimerima, često s nerazgradivom plastikom, dobiva se biorazgradiva plastika željenih svojstava, ali samo biorazgradiva komponenta će se razgraditi u okolišu. Upotreba kopolimera koji se sastoje od nerazgradivih i biorazgradivih monomera može uzrokovati ozbiljno onečišćenje i stoga se takvi kopolimeri ne smiju koristiti kao biorazgradiva plastika. Drugi problem vezan za biorazgradivu plastiku je kontrola stope bio-razgradnje i okidač bio-razgradnje. Željena stopa bio-razgradnje ovisi o svrsi upotrebe. Kristalnost, debljina lamelara i molekularna konformacija su važni čimbenici koji kontroliraju stopu biorazgradnje uz dodatak biotičkih i abiotičkih čimbenika. Očekuje se da plastika pokaže vrhunska svojstva tijekom cijele svoje upotrebe, a da dođe do razgradnje netom nakon upotrebe i odlaganja. U tu svrhu dodavanje početne funkcije za biorazgradnju je neophodno. [17]

3. ADSORPCIJA

Adsorpcija je proces u kojem se molekule ili ioni prisutni u plinovitoj ili tekućoj fazi „lijepo“ na površinu krutine, a rijede i tekućine. Upravo je plinovita/tekuća tvar ona koja adsorbira i zove se adsorbat, dok je adsorbent kruta faza na kojoj se odvija cijeli proces adsorpcije. Adsorpcija je površinski proces u kojem je samo površina adsorbenta uključena, a adsorbat se ne raspršuje u strukturu adsorbenta. Adsorpcija je karakteristična za sustave kruto-plinovito, kruto- kapljevito, a sam proces se odvija na granici tih faza. [21]

Moguće je definirati dvije vrste adsorpcije: fizikalnu (fizisorpcija), u kojoj se adsorbat adsorbira zahvaljujući fizikalnim privlačenjima, te kemijsku (kemisorpcija) ako je adsorbat kemijskim vezama vezan na površinu adsorbenta. Fizikalna adsorpcija je posljedica van der Waalsovih interakcija, slabih elektrostatskih sila između molekula. U tom slučaju, ako molekule adsorbata udare u površinu niskom energijom, može doći do raspršenja energije u obliku topline vibracijom rešetke čvrste tvari. U drugom slučaju, ako molekule udare u površinu prevelikom energijom, ne može doći do raspršenja od strane adsorbenta, već će molekule adsorbata odskočiti. Promjena entalpije je mala i iznosi 20 kJ mol^{-1} , što znači da nema promjene u kemijskom statusu niti adsorbenta niti adsorbata, iako dolazi do laganog zagrijavanja adsorbenta. Procijenjeno je da fizikalna adsorpcija traje oko 10^{-8} sekundi, što ukazuje na vrlo kratak životni vijek ove vrste adsorpcije. Ova adsorpcija se može odvijati višeslojno - sve dok adsorbirane molekule ne zasjane elektrostatski potencijal, novi adsorbat može prijanjati na površinu adsorbenta. [20] Suprotno fizisorpciji, kemisorpcija uključuje jače sile, odnosno kod kemisorpcije dolazi do stvaranja stvarne kemijske veze između adsorbata i adsorbenta. Promjena entalpije je veća u ovom slučaju (od 40 do 400 kJmol^{-1}), uvijek je negativna i ukazuje na spontanost procesa. Kemisorpcija može biti aktivirani proces, tj. zahtjeva da adsorbat ima potrebnu minimalnu energiju da bi se adsorbirao. U slučaju da je energetska barijera niža od energije slobodnih molekula, sve će se molekule adsorbirati i stvoriti kemijsku vezu s adsorbentom, a taj proces će se odvijati jako brzo. [21]

Uz pojam adsorpcije veže se pojam „opseg površinske pokrivenosti“ koji se izražava kao frakcijska pokrivenost, θ , i izražava se preko formule:

$$\theta = \frac{\text{broj okupiranih adsorpcijskih mjesta}}{\text{broj dostupnih adsorpcijskih mjesta}} \quad (1)$$

Djelomična pokrivenost se često izražava i u smislu volumena adsorbata koji se adsorbira pa se može pisati:

$$\theta = \frac{V}{V^\infty} \quad (2)$$

gdje je V^∞ volumen adsorbata koji odgovara potpunoj pokrivenosti monosloja. Stopa adsorpcije, $(d\theta/dt)$ je stopa promjene površinske pokrivenosti i može se odrediti promatranjem promjene frakcijske pokrivenosti s vremenom. Entalpija adsorpcije ovisi o opsegu površinske pokrivenosti jer postoji međudjelovanje između čestica adsorbata. Ako čestice odbijaju jedna drugu adsorpcija postaje manje egzotermna kako se pokrivenost povećava. Ako pak čestice adsorbata privlače jedna drugu onda imaju sklonost stvaranja zajedničkih nakupina i rastu na granicama. [22]

3.1. Adsorpcijske izoterme

Adsorpcija se uobičajeno opisuje kao ovisnost između količine adsorbata vezanog za adsorbent i količine prisutne u okolini. U slučaju disociranog adsorbata vrijedi ovisnost:

$$q = f(c) \quad (3)$$

gdje je q (mg/g) masa adsorbiranog adsorbata po jedinici mase adsorbenta, a c (mg/L) koncentracija adsorbata u okolini. Takva ovisnost se naziva izoterma i ta vrijednost je ograničena konstantnom temperaturom. [21]

Adsorpcijske izoterme opisuju ravnotežu koja se uspostavlja pri adsorpciji, pri konstantnoj temperaturi, a ovisi o adsorbatu, adsorbentu, pH vrijednosti, ionskoj jakosti i temperaturi. Uobičajeno se koriste za predviđanje količine adsorbata koja se može adsorbirati na krutini i na taj način se može saznati je li adsorpcija jednoslojna ili višeslojna. [23] Postoji nekoliko vrsta izoterma, a najčešće korištene su Langmuirova i Freundlichova izoterma.

3.1.1. Langmuirov model

Langmuirov model pretpostavlja da je površina adsorbenta jednolična, a adsorbat se može vezati za površinu na određenim mjestima i pod određenim uvjetima pri čemu uspostavlja vezu s adsorbentom, ali nema interakcije između adsorbata i adsorbenta (prisutne van der Waalsove privlačne sile). Druga pretpostavka je da se adsorpcija odvija u jednom sloju na vanjskoj površini adsorbenta (jednoslojna adsorpcija). Mjesta na površini adsorbenta su energetske jednaka, a molekule koje su već adsorbirane ne utječu na daljnju adsorpciju jer nema interakcija s ostalim molekulama adsorbata. [21]

Langmuirova izoterma može se opisati sljedećom jednačinom:

$$q = \frac{bq_m c}{1 + bc} \quad (4)$$

gdje je b (L/mg) konstanta ravnoteže (povezana s entalpijom), q_m (mg/g) najveća količina adsorbata adsorbiranog na adsorbentu, q (mg/g) masa adsorbiranog adsorbata po jedinici mase adsorbenta, a c (mg/L) koncentracija adsorbata u okolini. [21]

3.1.2. Freundlichov model

Za razliku od Langmuira, Freundlichov model nije empirijski već teorijski. Temeljna pretpostavka ovog modela uključuje činjenicu da adsorpcija nije jednoslojna već višeslojna, što znači da se više slojeva adsorbata može pričvrstiti na adsorbent. Prema tome, adsorbent se nikada ne bi zasitio i adsorbat bi se kontinuirano mogao vezati na adsorbent, što u prirodi nije moguće. Sljedeća pretpostavka govori o energiji potrebnoj za adsorpciju; energija nije konstantna, nego se mijenja i eksponencijalno je distribuirana. Jakost veza nije homogena zbog fizikalno-kemijskih svojstava mjesta na površini i zbog broja molekula koje su adsorbirane. To znači da se s povećanjem broja molekula vezanih za površinu smanjuje vjerojatnost da će se druga molekula vezati na to mjesto jer je za njeno vezivanje potrebna veća energija. Iz jednačine Freundlichove izoterme se može vidjeti da se nagib krivulje smanjuje kako se koncentracija adsorbata povećava. [21] Jednačina Freundlichove izoterme je oblika:

$$q = ac^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

gdje a (mg/g) predstavlja masu adsorbiranog, n je empirijska konstanta uobičajeno veća od 1, q (mg/g) sa adsorbiranog adsorbata po jedinici mase adsorbenta, a c (mg/L) koncentracija adsorbata u okolini. Parametar $1/n$ ukazuje na intenzitet adsorpcije ili površinsku heterogenost, ukazujući na to da se adsorpcija smanjuje kako se povećava koncentracija adsorbata budući da ima sve manje slobodnih mjesta za daljnju adsorpciju [23]

3.1.3. Ostale izoterme

BET izoterma

Izoterma koja dobro opisuje adsorpciju plinova na krutine je BET izoterma (nazvana prema znanstvenicima Brunauer-u, Emmett-u i Teller-u). Temeljna pretpostavka je da početni adsorbirani sloj može poslužiti za adsorpciju sljedećeg sloja i ona se također temelji na Langmuirovoj jednadžbi:

$$\theta = \frac{cz}{(1-z)[1-(1-c)z]} \quad (6)$$

θ je udio mjesta na adsorbentu na kojem su adsorbirane molekule, z je omjer između tlaka adsorbata i njegovog tlaka zasićenja pri istoj temperaturi, dok je c konstanta koja ovisi o entalpiji desorpcije i isparavanja. Slično kao i kod Freundlichova modela, BET izoterma implicira da je adsorpcija beskonačna, čak ako i u ovom slučaju nagib krivulje raste s tlakom adsorbata. [23]

Dubinina-Radushkevicheva izoterma

Dubinina-Radushkevicheva izoterma je empirijski model koji je u početku zamišljen za adsorpciju subkritičnih para na mikropore krutina koje slijede mehanizam punjenja pora na heterogenoj površini. Ovakav mehanizam se primijenio za razdvajanje fizikalne od kemijske adsorpcije metalnih iona. Linearni i nelinearni oblici izoterme dani su jednadžbom (7) i (8).

$$q_e = q_m \exp(-\beta R^2 T^2 \left(\ln \frac{c_s}{c_e}\right)^2) \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (8)$$

Oznaka q_m predstavlja teorijski kapacitet zasićenja (mol/g), β je konstanta povezana s adsorpcijskim kapaciteom (mol^2J^2), R je opća plinska konstanta (8,314 J/mol K), T apsolutna temperatura (K), c_s koncentracija otopljene tvari u zasićenoj otopini (mol/L), a ε Polanyijev potencijal (J/mol). [24]

Hilova izoterma

Hilova adsorpcijska izoterma upotrebljava se za opisivanje vezanja različitih adsorbata na homogenu površinu adsorbensa. Taj model pretpostavlja da je adsorpcija kooperativni proces pri čemu ligand na molekuli adsorbata može imati utjecaj na adsorbiranje drugog liganda. Hilova jednadžba koja potječe iz NICA modela je postavljena za opis vezivanja različitih vrsta na homogene supstrate. [24] Nelinearni zapis Hillove izoterme dan je jednadžbom (9), a linearni jednadžbom (10).

$$q_e = \frac{q_m c_e^{n_H}}{K_D + c_e^{n_H}} \quad (9)$$

$$\ln \left(\frac{q_e}{q_m - q_e} \right) = n_H \ln c_e - \ln K_D \quad (10)$$

Oznaka q_m predstavlja maksimalni teorijski adsorpcijski kapacitet (mol/g), n_H je Hilov kooperativni koeficijent vezanja ($n_H > 1$ pozitivna kooperacija u vezanju, $n_H < 1$ negativna kooperacija u vezanju, $n_H = 1$ nekooperativno hiperboličko vezanje), a K_D Hilova konstanta (mol/L). [25]

4. ADSORPCIJA ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI NA MIKRO I NANOPLASTIKU

Mnoga istraživanja utvrdila su široku prisutnost mikro i nanoplastike u različitim vodenim medijima. Budući da je utvrđeno da mikro i nanoplastika imaju sposobnost adsorpcije različitih vrsta onečišćujućih tvari, kao što su postojane organske onečišćujuće tvari, ksenoestrogeni i metali, velika se pažnja posvećuje proučavanju samog procesa adsorpcije. Pritom na adsorpciju ne utječe samo vrsta onečišćujućih tvari, već i svojstva i vrsta same mikro i nanoplastike, starenje plastike, okolišni čimbenici i polarnost materijala.

4.1. Teški metali

Almeida i sur. [26] proveli su istraživanje koje je imalo za cilj utvrditi kako vrsta mikroplastike i efekt njenog starenja utječu na adsorpciju Cd^{2+} i Cu^{2+} iona u slanom estuariju rijeke Lime u Portugalu. Korištene su 4 vrste mikroplastike koje odgovaraju onima koje se nalaze u tom prirodnom okruženju, a to su: PE mikrosfere (mPE), mikroplastična vlakna za ribolov, plastične vrećice (u obliku filma) i čestice čepova za boce. Ispitivanja su provedena u otopini elutriata, jednostavom mediju dobivenog miješanjem rizosedimenta (sedimenta u dodiru s korijenjem biljaka) i odgovarajuće estuarijske vode. U svakom eksperimentu otopini elutriata je dodana određena koncentracija Cd^{2+} i Cu^{2+} iona kako bi se simuliralo stvarno onečišćenje ovim metalima u okolišu. Zatim je dodana i određena koncentracija mikroplastike svaku otopinu elutriata. Rezultati su pokazali da koncentracije Cd^{2+} i Cu^{2+} u otopini elutriata opadaju s vremenom, što ukazuje na činjenicu da su se ti ioni adsorbirali na mikroplastiku. Međutim, samo su mikroplastična vlakna i filmovi pokazali značajno veću koncentraciju tih metala u prvom danu ispitivanja. Koncentracija bakra u otopini elutriata se smanjila za 20 %, odnosno 35 % u prisutnosti filma i mikroplastičnih vlakana u odnosu na kontrolnu otopinu. S odmakom vremena nastavio se trend smanjenja koncentracije Cd^{2+} i Cu^{2+} u otopini elutriata, za mikroplastična vlakna i filmove vidljiva značajnija razlika u koncentraciji u odnosu na 1. dan dok je koncentracija tih metala u otopini za preostale vrste plastike ostala ista kao i u kontrolnoj otopini. To najbolje pokazuje da postoji razlika u adsorpciji metala na različite vrste mikroplastike. Sljedeći utjecaj koji je ispitan je upravo utjecaj starosti plastike na proces adsorpcije. Ispitivanje je pokazalo da koncentracije

Cd^{2+} u otopini elutriata bez mikroplastike (kontrolna otopina) i u otopini koja je sadržavala mikroplastiku koja je bila podvrgnuta procesu starenja, nisu značajno odstupale neovisno o vrsti mikroplastike, vremenu i kontrolnoj otopini. Nadalje, ispitivanje je pokazalo da nema značajnije promjene u adsorpciji Cd^{2+} na mikroplastiku povećanjem slanosti otopine. Povećanjem koncentracije NaCl-a u otopini nije utjecalo na promjenu koncentracije metala u otopini elutriata. Iz rezultata ispitivanja je vidljivo da filmovi mogu adsorbirati najviše metala, a razlog je u većoj površini filma u odnosu na druge vrste mikroplastike, a upravo je površina odgovorna za proces adsorpcije tih metala. [26]

4.2. Postojane organske onečišćujuće tvari

Sljedeća skupina onečišćujućih tvari, čija je sposobnost adsorpcije na mikroplastiku ispitavana su postojane organske onečišćujuće tvari (POP, engl. *persistent organic pollutants*). Postojane organske onečišćujuće tvari su čestice veličine manje od 5 mm, a predstavljaju potencijalnu opasnost zbog svoje sposobnosti akumuliranja unutar hranidbenog lanca. Ispitivani su uzorci sa dvije portugalske plaže te zatim svrstani u 4 razreda koja povezuju adsorpcijski kapacitet sa bojom i starosti. [27] Analizirane su onečišćujuće tvari: PAH, PCB i diklordifeniltrikloretan (DDT), a korištene vrste mikroplastike bile su PE i PP. Rezultati su pokazali da se veličina vlakana kreće u rasponu od 1-5 μm u promjeru i 500 μm u dužini, a upravo je to kategorija veličine hrane koju konzumiraju zooplanktoni. Svi analizirani uzorci su bili kontaminirani postojanim organskim onečišćujućim tvarima i svi su sadržavali PAH, PCB i DDT. Najveće koncentracije PAH-a na peletima odnose se na fluor, fenantren, piren, krizen i benzopiren. Iz kompozitnog uzorka identificirana je bijela peleta kao PP, ostarjela kao PE, a crna kao PS. Najveća koncentracija PAH-a je uočena na crnim peletama s Cresminske plaže, iako su koncentracije bile visoke i u slučaju ostarjelih peleta za istu plažu. Najviša koncentracija PAH-a, u slučaju plaže Fonte da Telha, je uočena na ostarjelim peletama. Što se tiče PCB-a najviša koncentracija je u slučaju crnih peleta, a najniža u slučaju bijelih peleta. Crne i ostarjele pelete pokazuju najveću raznolikost adsorpcije PAH-ova i PCB-ova. Ostarjele pelete su u višem stupnju degradacije što dovodi do povećanja njihove površine i time povećanja adsorpcijskog kapaciteta. Utvrđeno je da su se crne pelete većinom sastojale od PS-a i PP-a, dok su se ostarjele sastojale od

PP-a i PE-a. PP je veće otpornosti na toplinu pa se stoga sve češće primjenjuje umjesto PE-a jer se PE lakše raspada pod utjecajem topline i tako lakše nastaje mikroplastika.

Pascall i sur. [28] su ispitivali adsorpciju odabranih PCB-a na plastičnim filmovima (PE, PVC i PS) u vodenom mediju. Određivani su koeficijenti adsorpcijske difuzije, separacijski koeficijenti i adsorpcija PCB-a za svaku vrstu plastike. PE ima najveći unos PCB-a, a sukladno tome najveći difuzijski koeficijent i koeficijent separacije. PVC je pokazao veće koeficijente adsorpcijske difuzije i koeficijente separacije za niže klorirane kongenere u odnosu na PS. Međutim, obrnut trend je utvrđen za više klorirane spojeve. Općenito, svi plastični materijali pokazali su veće koeficijente adsorpcije za niže spojeve u odnosu na one veće. Za PE i PVC niže klorirani spojevi imaju veći separacijski potencijal za polimere od više kloriranih kongenera. Pokazalo se da se topljivost spojeva PCB-a, izloženih plastičnom polimeru, smanjuje od tri- do deka- kloriranih spojeva. Ovaj trend može biti uzrokovan jačanjem njihovih molarnih privlačenja s povećanjem kloriranja što uzrokuje sve veću otpornost na solvativajuće djelovanje polimernih spojeva. Adsorpcija kongenera PCB-a na plastičnim polimerima ovisi o nekoliko faktora, a to su: veličina molekule, volumen i dr. Koeficijenti difuzijske adsorpcije za tri, tetra, penta i heksa PCB-e bili su prilično konstantni, ali se odnos naglo smanjio od hepta do deka kloriranih PCB-a kada su bili izloženi djelovanju PE-a. Ovaj rezultat je pod utjecajem veličine pora PE-a u usporedbi s molarnim volumenima tri do heksa PCB-a. Ako su molarni molarni volumeni ovih kongenera manji od pora PE-a, to bi mogao biti uzrok za dobivene rezultate. Povećanjem kloriranja bifenilnog prstena od tri- do deka-, dolazi do smanjenja difuzije od tri- do deka- PCB-a. Utvrđena je razlika u adsorpciji PCB-a između PE-a i PS-a, a upravo PS ima najveće vrijednosti adsorpcije. Polimerna okosnica okosnica PS-a ima molekulu benzena umjesto vodika, kao što je slučaj za PE. Kao rezultat toga, segmentalna mobilnost unutar PS lanaca je ograničena na temperaturama koje ne ograničavaju kretanje u PE-u. Što je segmentalna pokretljivost veća i što je udaljenost veća između polimernih lanaca, to je lakša difuzija u matriks polimera. Budući da je pokretljivost unutar PS-a smanjena prisutnošću benzena, očekuje se da će se materijal ponašati drugačije od PE-a. Za razliku od PE-a PVC ima atome klora u polimernoj strukturi i to uzrokuje polarni utjecaj i povećanje privlačnih sila između pojedinačnih lanaca PVC-a. Veća gustoća PVC-a smanjuje njegov slobodni volumen pa je migrirajućim vrstama teže difundirati kroz njega. Rezultati pokazuju da su veći koeficijenti za one kongenere koji su izloženi PE-u, nego oni izloženi PVC-u ili PS-u. Pokazalo se

da je PE uklonio sve PCB kongenere iz vode mnogo bolje nego PVC ili PS. Međutim, PS je bolje uklonio više klorirane PCB kongenere za razliku od PVC-a. Za PE i PVC niže klorirani PCB kongeneri su pokazali veći separacijski efekt nego njihovi viši analozi. Usporedbom veličine molekula kongenera PCB-a pokazalo se da su se koeficijenti raspodjele i adsorpcijske difuzije općenito smanjivali s povećanjem molarnih volumena. [28]

Sljedeće ispitivanje proučavalo je utjecaj okolišnog starenja HDPE na interakcije s pirenom, hidrofobnom organskom onečišćujućom tvari. [29] HDPE je izložen utjecaju sunčevog zračenja kako bi se ubrzao proces starenja te se promatrala adsorpcija pirena kao onečišćujuće tvari na HDPE-u tijekom procesa njegovog starenja. Za ispitivanje adsorpcije pirena na HDPE prvo je korišten netaknut HDPE, odnosno onaj koji nije bio izložen procesu starenja. Uspoređivana je adsorpcija na različitim veličinama čestica HDPE-a i pokazalo se da se više pirena adsorbiralo na manjim česticama neovisno o vremenu uzorkovanja. Razlika je nastala zbog veličine površine čestica, a adsorpcija je favoriziran proces upravo na manjim česticama koje imaju veću površinu za adsorpciju. Rezultati su pokazali da količina adsorbiranog pirena na površini HDPE-a raste što je dulje trajala izloženost sunčevom zračenju. Čestice HDPE-a koje su 5 dana bile izložene zračenju imaju do 4,3 puta veću adsorpciju pirena nego čestice koje uopće nisu bile izložene zračenju. Izloženost sunčevom zračenju poboljšava adsorpciju pirena. Pukotine i grube površine nastale tijekom izloženosti zračenju čestica HDPE-a pojačavaju difuzivnost i adsorpciju hidrofobnih molekula. Važnost površine za adsorpciju je potvrđena većim vezanjem pirena na sitnije čestice HDPE-a u odnosu na veće čestice. Na temelju rezultata dobivenih u ovoj studiji očekuje se da će mikroplastika, koja je izložena procesu starenja djelovanjem sunčevog zračenja, imati različite adsorpcijske kapacitete od netaknute mikroplastike. [29]

Hüffer i Hofmann [30] su ispitivali utjecaj polarnosti nepolarnih organskih komponenti na adsorpciju na mikroplastiku u vodenoj otopini. Adsorpcija se provodila na PE, PS, PVC i PA sa sljedećim organskim komponentama: *n*-heksanom, cikloheksanom, benzenom, toluenom, klorbenzenom, etilbenzoatom i naftalenom. Veličina čestica plastike opadala je sljedećim redom: PS>P>PA>PVC, dok s druge strane adsorpcija navedene plastike raste sljedećim redom: PA<PE<PVC<PS. To pokazuje da adsorpcija nije nužno povezana s veličinom čestica. U ovom slučaju, prilikom promatranja adsorpcije, nužno je u obzir uzeti molekulske interakcije. PE, PS i PVC su nepolarne komponente. Međutim, za alifatski PE karakteristične su van der Waalsove

interakcije, dok su za aromatski PS karakteristične hidrofobne π - π interakcije. Promatrana je i temperatura staklišta za polimere. Izoterme za adsorpciju gumastih PE su bile visoko linearne u usporedbi s onima za druge polimere, s Freundlichovim eksponentima (n) približno jednakim 1. Suprotno tome, izoterme za adsorpciju staklastih polimera PS bile su nelinearne ($n > 0,85$). Adsorpcija adsorbata na mikroplastiku općenito raste povećanjem hidrofobnosti, pri čemu se najjača adsorpcija postiže za n -heksan, cikloheksan i naftalen, a najslabija za klorbenzen i etilbenzoat. Pokazalo se da na adsorpciju utječu svojstva mikroplastike kao i svojstva organskih komponenti. [30]

Wang i sur. [31] su u studiji ispitivali kako veličina mikroplastike, konkretno čestica PS, utječe na adsorpciju nepolarnog fenantrena i polarnog nitrobenzena. Koncentracije navedenih spojeva su za potrebe ispitivanja bile veće nego one u prirodnom okruženju, ali bliske koncentracijama koje se nalaze u kontaminiranim vodama (vode koje sadrže izlivenu naftu ili otpadne vode). Korišteno je 7 različitih vrsta PS mikroplastika različitih promjera reda veličine od nano do mikrometara. Dobivene su adsorpcijske izoterme za fenantren kao i za nitrobenzen, koje vrlo dobro odgovaraju Freundlichovom modelu. Vrijednosti n za fenantren bliske su 1 što ukazuje na dobru linearnost adsorpcijskih izotermi, ali adsorpcijske izoterme za nitrobenzen pokazuju manju linearnost čemu je uzrok mnogo veća koncentracija nitrobenzena i veća polarnost nitrobenzena nego fenantrena. U usporedbi s nanopolistirenom, mikropolistiren ima veću adsorbiranu masu po m^2 . Pretpostavlja se da fenantren i nitrobenzen adsorpiraju na mikroplastici u jednom sloju (jednoslojna adsorpcija). Fenantren adsorbira na mikroplastici pri čemu zauzima do 0,43 % površine mikroplastike uz pretpostavku jednoslojne adsorpcije. Niski postotak adsorbiranog fenantrena poklapa se s dobrom linearnošću adsorpcijske izoterme fenantrena. S druge strane, nitrobenzen prilikom adsorpcije pokriva znatno veću površinu 46,0-120,5 %, ukazujući na veliku površinsku zasićenost. To se poklapa s nelinearnom adsorpcijskom izotermom nitrobenzena. Za istu raspodjelu veličina čestica, vrijednost $\log K_d$ nano-PS bila je nešto niža za nitrobenzen nego za adsorpciju nitrobenzena na aktivnom ugljenu, što je ujedno pokazatelj da nešto slabiji adsorpcijski kapacitet nano-PS nego aktivnog ugljena. Nadalje, PS ima višu vrijednost $\log K_d$ za fenantren u odnosu na PE i PP. PE ima veći adsorpcijski kapacitet za fenantren nego PP i PVC. PS ima veći adsorpcijski kapacitet za fenantren od PE, PP i PVC. Uzrok tome je što PS ima veći broj benzenskih prstena, doprinoseći većoj adsorpciji aromatskih spojeva preko π - π veza. Za

organske komponente, u koje spadaju fenantren i nitrobenzen, vrijednosti $\log K_d$ su vezane s njihovom hidrofobnosti izraženo preko $\log K_{ow}$ vrijednosti. Veći odnos ($\log K_d / \log K_{ow}$) za nitrobenzen nego za fenantren ukazuje da adsorpcija nitrobenzena na PS nije samo određena hidrofobnošću. PS je slabo polaran i slab π -elektron donator. S druge strane, fenantren je nepolaran i jako slab π -elektron donator. Adsorpcija fenantrena na PS je kontrolirana nespecifičnim π - π interakcijama. Nitrobenzen je jako polarna molekula i jak π -elektron akceptor zbog jake elektron odvlačeće sposobnosti nitro skupine. Adsorpcija nitrobenzena na polistiren je također potaknuta π - π interakcijama. Takve interakcije se odvijaju na aromatskim površinama polistirena i fenantrena ili nitrobenzena. Vrijednosti $\log K_d$ fenantrena i nitrobenzena su u početku rasle, a zatim padale sa smanjenjem veličine čestica od μm do nm. Za mikro-PS i submikropolistiren $\log K_d$ vrijednosti su rasle sa smanjenjem veličine čestica, dok su za nanopolistiren vrijednosti $\log K_d$ opadale smanjenjem veličine čestica. Utvrđeno je da su vrijednosti specifične adsorpcijske površine nanopolistirena znatno veće nego teoretske. Utjecaj na to ima agregacija jer efekt agregacije nanopolistirena smanjuje vrijednost specifične adsorpcijske površine što očito ima utjecaj i na adsorpciju fenantrena i nitrobenzena. Nanočestice PS-a su manje veličine i zbog toga manje stabilne nego veće čestice i kao takve sklone stvaranju agregata. Posljedično, niže vrijednosti adsorpcije fenantrena i nitrobenzena su upravo uzokovane agregacijom nanočestica PS-a. Ako čestice nanopolistirena tvore agregate, imaju manju vjerojatnost prijenosa adsorbiranih onečišćujućih tvari u okoliš nego određene veličine frakcije mikropolistirena. [31]

4.3. Pesticidi i farmaceutici

Gong i sur. [32] ispitivali su razliku između adsorpcije pesticida na nerazgradivoj i biorazgradivoj mikroplastici. Odabrane su sljedeće vrste mikroplastika: PE, PS, PP, PVC, PLA i PBS. Utvrđeno je da su vrijednosti adsorpcije puno veće za PLA i PBS nego za ostale vrste, slijedeći redoslijed: PBS>PLA>PP>PE>PS>PVC. Adsorpcijska ravnoteža za PE, PS, PVC i PP je postignuta unutar 48 h, a adsorpcijska efikasnost je bila u rasponu 20,1-27,5 % . S druge strane, za PLA i PBS adsorpcijska ravnoteža je postignuta brže, unutar 12 h, a adsorpcijska efikasnost je obuhvaćala raspon 39,3-79,0 %. Adsorpcijska izoterma najbolje je opisana Langmuirovim modelom i to za PE, PS, PP i PVC, dok je Freundlichov model najbolje opisao adsorpciju na PLA

i PBS. Vrijednosti n za nerazgradivu plastiku su niže u odnosu na biorazgradivu plastiku. Međutim, Freundlichov model ne može opisati adsorpciju na nerazgradivu plastiku. Freundlichov model opisuje nelinearnu adsorpciju na heterogenim površinama, dok Langmuirov model opisuje nelinearnu adsorpciju u jednom sloju, a adsorpcijska mjesta su jednake energije. Vrijednosti $\log K_d$ su bile znatno više za biorazgradivu plastiku nego za nerazgradivu. Ispitan je i utjecaj površine mikroplastike na adsorpciju i utvrđeno je da PE, PS, PLA i PBS imaju nepravilan oblik, s ravnim ili nagužvanim dijelovima. PS, upravo zbog izgužvanih dijelova ima najveću specifičnu adsorpcijsku površinu, dok su površine PVC i PP relativno glatke, što je povezano s njihovom malom specifičnom površinom. PP ima mnogo mikropora u svojoj strukturi što rezultira njegovom velikom površinom. Ipak, adsorpcijski afinitet ispitivanog pesticida na ispitanu mikroplastiku nije slijedio red veličine specifične površine, što znači da veličina površine nije najvažniji efekt koji utječe na adsorpciju u ovom slučaju. Osim površine, i funkcionalne grupe mikroplastike znatno utječu na adsorpciju. Primjerice, PBS i PLA imaju kisikovu i karbonilnu funkcionalnu skupinu. Kisik iz karbonilne skupine može tvoriti vodikovu vezu s polarnim fipronilom, a takva veza je jače nego hidrofobne π - π interakcije između pesticida i nerazgradive plastike. Istraživanje je pokazalo da je adsorpcija hidrofobnih organskih spojeva na plastičnim polimerima pod utjecajem njihove kristaličnosti. S obzirom na stupanj pravilnosti molekularnih lanaca, postoje dva tipa plastičnih materijala: semi-kristalična plastika (PE) i amorfna plastika (PS, PVC). Ustanovljeno je da difuzija kroz polimere raste kako opada kristaličnost zbog slabije adsorpcijske sposobnosti kristala. Amorfni dijelovi polimera se mogu podijeliti u staklasta pod-područja i gumasta pod-područja. Mnoge studije su pokazale da se hidrofobni organski spojevi lakše adsorbiraju na gumastim polimerima u odnosu na staklaste polimere. U ovom ispitivanju utvrđeno je da se PBS može smatrati gumastim polimerom, dok se PLA može smatrati staklastim. To objašnjava zašto se ispitivani pesticid bolje adsorbira na PBS nego na PLA. Slični rezultati su u tvrdeni i za nerazgradivu plastiku pa stoga PE i PP, koji su gumasti polimeri, adsorbiraju veće količine pesticida u odnosu na staklaste polimere kao što su PS i PVC. [32]

Kako bi se procijenio rizik izloženosti tla pesticidima i PE mikroplastičnim filmovima Lan i sur. [33] su ispitivali adsorpcijsko ponašanje i mehanizam djelovanja četiriju pesticida: karbendazima (CAR), diflubenzurona (DIF), malationa (MAL) i difenokonazola (DIFE) na netaknutom (PE) i ostarjelom polietilenu (APE). Osim toga, ispitan je i utjecaj okolišnih čimbenika

(pH i ionska čvrstoća) na adsorpciju. Rezultati su prvo pokazali da je vanjska površinska boja PE i APE potpuno različita jer je kod APE uočljiva tamnija i žuta boja u odnosu na PE. Za razliku od PE, površine APE su bile grube i neravnomjerne, slojevite strukture s pukotinama, a oblik nepravilan. To opet dovodi do pretpostavke da takve površine APE imaju veću sposobnost adsorpcije. Promatrajući adsorpcijske spektre PE i APE, utvrđeno je da APE sadrži funkcijske skupine C-O, C=O, O-H, što ukazuje na to da se dogodila oksidacija na površini mikroplastike tijekom procesa starenja. Površina PE je manja od APE. Adsorpcijski kapacitet za PE je znatno porastao u prvih 100 min i ostao relativno stabilan tijekom daljnjeg povećanja vremena jer je uspostavljena ravnoteža, a za APE adsorpcijski kapacitet je postigao ravnotežu nakon 80 min. Adsorpcijski kapaciteti 4 pesticida slijede niz: DIF>DIFE>MAL>CAR, za PE i APE. APE mikroplastika ima veći adsorpcijski kapacitet od PE mikroplastike zbog veće površine za adsorpciju. Da bi se dodatno razjasnio adsorpcijski mehanizam, izrađena je adsorpcijska izoterma. Adsorpciju PE-a i APE-a najbolje opisuje Freundlichov model što znači da je adsorpcija na PE i APE slijedi višeslojnu adsorpciju na heterogenim površinama. Izračunate vrijednosti K_f slijede niz: DIF>DIFE>MAL>CAR. Veći afinitet hidrofobnih pesticida za PE može biti uzrokovan hidrofobnom raspodjelom između tekuće i krute faze. Adsorpcijski kapaciteti odabranih pesticida na PE i APE su rasli porastom temperature, adsorpcija pesticida na PE i APE je endoterman proces jer su $\Delta H > 0$ i $\Delta S > 0$ što dokazuje da je povišenje temperature pogodovalo adsorpciji pesticida. Povećanjem pH vrijednosti PE i APE mikroplastika održava istu tendenciju adsorpcije. Pesticidi su ionske komponente, ali konstanta ionizacije je drugačija ovisno o vrsti pesticida s obzirom da pesticidi imaju različite funkcionalne grupe. Stoga njihovo ponašanje u okolišu može jako ovisiti o promjenama pH vrijednosti. PE mikroplastika ima pozitivni naboj u pH rasponu od 3-6, a anioni DIFE povećavaju svoj adsorpcijski kapacitet na površini pozitivno nabijenih PE čestica zbog elektrostatske privlačnosti. Pokazalo se da s porastom ionskog intenziteta četiri vrste pesticida zadržavaju sličnu tendenciju adsorpcije. Kapacitet adsorpcije se u početku povećao s povećanjem koncentracije Na^+ i sličan kapacitet adsorpcije se zadržao unatoč povećanju koncentracije iona. Povećanjem sadržaja Cl^- može doći do smanjenja adsorpcije DIF i DIFE na mikroplastiku jer Cl^- smanjuju mogućnost adsorpcije pesticida koji sadrže klor na mikroplastiku. Rezultati su pokazali da je APE mikroplastika bolji vektor većine hidrofobnih pesticida od PE mikroplastike. [33]

Zhang i sur. [34] su ispitivali adsorpcijsko ponašanje dvaju antibiotika: norfloksacina (NOR) i levofloksacina (LEV) na nanoplastici polistirena (nano-PS) i nanoplastici polistirena s karboksilnim funkcionalnim skupinama (nano-PS-COOH). Utvrđeno je da je nano-PS-COOH nešto veći od nano-PS-a. Specifična površina i volumen pora su veći kod nano-PS-a nego kod nano-PS-COOH-a. Oba uzorka imaju negativan zeta potencijal u rasponu pH od 3-11, što ukazuje na veliku stabilnost u suspenzijama zbog velikih elektrostatskih odbijanja. Zeta potencijal opada porastom pH vrijednosti i nano-PS-COOH je više negativan u odnosu na nano-PS zbog prisutnosti COOH funkcionalnih skupina. Rezultati su pokazali da su adsorpcijske izoterme nelinearne i da ih dobro opisuje Langmuirov model. Adsorpcijski kapaciteti NOR-a i LEV-a na nano-PS-COOH su viši nego adsorpcijski kapaciteti na nano-PS. Površina nano-PS-a je veća od površine nano-PS-COOH, što ukazuje da se osim površine i drugi faktori moraju uzeti u obzir, kao npr. hidrofobnost, prisutnost funkcijskih skupina. Nano-PS-COOH je hidrofobniji od nano-PS-a upravo zbog karboksilne funkcijske skupine. Zato nano-PS-COOH ima veći adsorpcijski afinitet za NOR i LEV, hidrofilne spojeve. U usporedbi s LEV, NOR je hidrofobniji i manje topljivosti. U mehanizmu adsorpcije veliku ulogu imaju elektrostatske interakcije između NOR i LEV i negativno nabijene nanoplastike. Snažnije elektrostatske interakcije se formiraju između NOR i nanoplastike, nego između LEV i nanoplastike, što onda utječe na veći adsorpcijski kapacitet nanoplastike prema NOR-u. Za razliku od nano-PS, nano-PS-COOH sadrži kisikovu funkcionalnu skupinu pa može stvarati vodikove veze sa organskim spojevima NOR-om i LEV-om. Ipak, π - π interakcije se mogu smatrati primarnim mehanizmom adsorpcije između NOR i LEV i nanoplastike. Povećanje pH vrijednosti je isprva povećalo adsorpciju NOR i LEV, a zatim smanjilo jer NOR i LEV imaju obrnuti naboj pri različitim pH vrijednostima. Može se zaključiti da je pH vrijednost otopine utjecala na adsorpcijsko ponašanje mijenjajući površinski naboj nanoplastike i oblik NOR i LEV. Nano-PS i nano-PS-COOH su negativno nabijeni i njihova elektronegativnost raste u rasponu pH 3-11. Slanost i disocirana organska tvar su inhibirale adsorpciju. Nanoplastika sa ili bez funkcionalnih skupina ima različite adsorpcijske mehanizme i ponašanja za organske onečišćujuće tvari. [34]

5. ADSORPCIJA PATOGENA NA MIKRO I NANOPLASTIKU

Osim toksičnosti samih čestica, mikroplastika može predstavljati kemijsku i biološku opasnost. Monomeri i aditivi mogu biti otpušteni iz matrice mikroplastike te biti propušteni unutar tkiva organizama. Izlaganjem tkiva kemikalijama kao što su ftalati i bisfenol A, koji su poznati kao endokrini disruptori, ometa se rad endogenih hormona. Osim ovih sastavnica, velika površina mikroplastike čini ju pogodnim vektorom za prijenos mikroorganizama ili kemikalija s kojima je u dodiru. [35]

Sastav biofilmova na mikroplastici u morima je uglavnom nepoznat, međutim, nedavna istraživanja pokazuju prisutnost potencijalnog patogena *Vibrio* spp. na plutajućoj mikroplastici. Kirstein i sur. [36] su ispitali prisutnost patogenih vrsta *Vibrio* u uzorcima mikroplastike iz mora. Čestice mikroplastike su prikupljene sa 39 stanica u Sjevernom moru i 5 stanica u Baltičkom moru. Gotovo sve čestice su pokazivale znakove trošenja, uključujući pukotine i udubljenja, a većina čestica je barem djelomično bila pokrivena gustim biofilmovima na svojoj površini što ukazuje na kolonizaciju različitim biotama. Najzastupljeniji polimer na svim mjestima uzorkovanja bio je PE, koji sadrži preko 40 % prikupljenih čestica na svim mjestima. Sljedeći najzastupljeniji polimeri su bili PP i PS. Utvrđena je prisutnost kulture *Vibrio* spp. na 13 % od sve prikupljene morske mikroplastike. 38 % bakterija roda *Vibrio* identificirano je kao *V. parahaemolyticus*, *V. vulnificus* i *V. cholerae*, a 21 % je kao *V. fluvialis*, *V. mimicus*, *V. diazotrophicus*, *V. metschnikovii*. Osim toga, potencijalno patogeni sojevi *V. parahaemolyticus* su otkriveni na 12 vrsta mikroplastike. Jedino su fragmenti PE, PP i PS bili kolonizirani vrstom *Vibrio* spp. Vrste *V. vulnificus* i *V. cholerae* su izolirane iz vodenih uzoraka, ali identificirane na mikroplastici u okviru ove studije. S druge strane, *V. parahaemolyticus* je otkriven i u vodi i na mikroplastici. [36]

Oberbeckmann i sur. [37] su ispitali različite mikrobne zajednice koje koloniziraju na plastičnim površinama u morskom okolišu. Odnosno, ispitano je kako struktura i raznolikost morske mikrobne zajednice varira ovisno o godišnjem dobu, mjestu i vrsti plastičnog supstrata. Izveden je 6-tjedni eksperiment izlaganja PET boca u Sjevernom moru kao i uzorkovanje plastike s morske površine. Analiza mikrobnih biofilmova je provedena uz pomoć SEM-a na segmentima PET plastike iz eksperimenta kao i na uzorku plastike s morske površine. SEM je pokazao raznolike kolonije na plastici, a većinom su kolonizirali prokariotski i eukariotski mikroorganizmi

različite morfologije. Mnogi organizmi koriste nešto slično peteljka kao bi se prikačili na plastiku. Također je uočeno da se debljina biofilma povećala od zime do ljeta. Struktura biofilma varira ovisno o mjestu uzorkovanja i o godišnjem dobu. Ljeti je najveća raznolikost mikrobnih zajednica prisutne na PET plastici, a zimi je bioraznolikost najmanja. Najveća sličnost između mikrobnih zajednica je ustanovljena između mikrobnih zajednica koje su se nalazile na istoj lokaciji. Analizama je identificirana vrsta bakterija *Bacterioidetes*, *Proteobacteria* i eukariotska skupina *Stramenopiles*, kao glavne skupine unutar PET biofilma. Struktura i taksonomski sastav PET-a uspoređeni su s onima prisutnima na staklu (proljeće) i unutar morske vode (ljetno) uzete iz svake stanice. S druge strane, sve identificirane vrste na staklu i unutar vodene zajednice su pripadale članovima *Proteobacteria*. Što se tiče plastike prikupljene iz otvorenog mora, prisutne bakterijske zajednice su *Proteobacteria*, *Bacterioidetes* i *Cyanobacteria*. [37]

Gilan i sur. [38] proučavali su bakterijsku kulturu *Rhodococcus ruber* (C208) koja stvara biofilm na površini PE i koristi ga kao izvor ugljika pri čemu dolazi do njegove razgradnje. Otkriveno je da ta kultura bakterije može kolonizirati površinu PE i da može razgraditi do 8 % od početne suhe mase PE unutar 4 tjedna. Mikrobna razgradnja čvrstog polimera, kao što je PE, zahtjeva formiranje biofilma na površini polimera kako bi mikroorganizam mogao učinkovito iskoristiti netopivi supstrat. Zbog tog je C208 vrlo učinkovito kolonizirao površinu PE. Za razliku od C208, neke druge kulture (C332, B334, E478), koje su bile manje hidrofobne, nisu uspjele proizvesti dovoljno biofilma i stoga je razgradnja polietilena bila manje uspješna u njihovom slučaju. Hidrofobnost PE obično ometa prijanjanje bakterije na površinu budući da je većina bakterijskih površina hidrofilna. Međutim, dodatkom mineralnog ulja u kulturu C208 povećala se kolonizacija i razgradnja PE, dok dodatak neionskog surfaktanta nije imao učinka. To ukazuje na to da su hidrofobne interakcije između C208 i PE manje zastupljene od hidrofilnih interakcija posredovanih neionskim surfaktantima. Testovi su pokazali da je površina C208 vrlo hidrofobna pa interakcija s PE jako ovisi o prisutnosti neionskih površinski aktivnih tvari u mediju. Brza kolonizacija je nastala zbog korištenja mineralnog ulja koje prijanja na površinu PE. Nakon što se mineralno ulje potroši, većina biomase u višeslojevitom biofilmu, visoke gustoće, neće imati pristup PE i isprati će se u okolni medij. [38]

Gkoutselis i sur. [39] su u svom istraživanju promatrali ulogu mikroplastike kao nosioca gljivičnih patogena u kopnenim ekosustavima i neposrednom ljudskom okruženju. Rezultati su

pokazali da su različite gljivične zajednice kolonizirale plastične površine za sve analizirane uzorke. Poznato je da čvrste hidrofobne površine, poput PS ploča induciraju morfološku diferencijaciju i stvaranje invazivnih struktura kod patogenih gljiva. Posljedično, tigmotropizam, iako nije izravan, mogao bi biti bitan aspekt interakcije plastike i gljivica. Nespolne gljivične spore različite morfologije formirale su velike grozdove na površini, a za polimernu matricu bile su vezane preko izlučene sluzi. Različiti morfološki tipovi hifa su promatrani kao labavi fragmenti raspršeni po površini ili tvore opsežne mreže i kompaktne micide. Očigledno je da su se hife zalijepile za plastičnu površinu kroz mala izbočenja periferne plastične stjenke. Prisutnost klijajućih spora ukazuje na činjenicu da su se gljivice na površini plastike razmnožile. Utvrđeno je da je kopneni ekosustav znatno bogatiji gljivičnim vrstama nego vodeni, a sama karakteristika lokacije kao i svojstva polimera su znatno utjecala na kolonizaciju gljivica. Izborom najčešćih i najbrojnijih gljiva otkrivena je kompaktna jezgra koja se sastoji od nekoliko *Dikarya*, prvenstveno *Ascomycota*, a slijede *Basidiomycota*, neasporedene gljive, *Chytridiomycota* i *Glomeromycota*. Biljni i životinjski patogeni su prevladavajući patogeni na svim mjestima i uzorcima. Sve vrste istraženih gljiva mogu usvojiti patogeni način života na biljkama, životinjama ili ljudima. Neki sojevi, koji su mogu biti potencijalni patogeni za ljude, mogu zaraziti različita mjesta u ljudskom tijelu, uključujući kožu ili druga površinska područja, ali mogu doći i do organa. Najdominantnija gljivična vrsta na mikroplastici je *Remotididymella anthropophila*, gljiva slična *Phoma* zatim *Leptosphaerulina australis* i *Phoma herbarum*, koja može inficirati više domaćina. Među dominantnim plastisfernim gljivama su i sveprisutni patogeni iz različitih kraljevstava koji se prenose tлом: *Fusarium oxysporum*, *Alternaria alternata* i *Didymella glomerata*, za koje je poznato da uzrokuju blage ili teške zarazne bolesti kod ljudi. Plijesni koje se prenose zrakom kao što su *Cladosporium cladosporioides* i *Curvularia lunata* također su otkrivene. One povremeno mogu djelovati kao alergeni, ali mogu uzrokovati i teže bronhopulmonalne infekcije te kožne i potkožne lezije. Konačno, pronađeni su i kvasci kao što su *Naganishia albida*, *N.difuens* i crveno pigmentirani kvasac *Rhodotorula mucilaginosa*. [39]

Budući da raste trend mikroplastičnog onečišćenja, sve je veći interes znanstvenika za proučavanjem potencijalnih opasnosti koji ono donosi. Velika se pažnja pridodaje vodenom okolišu jer se u njemu koncentriraju velike količine mikroplastike koja služi kao vektor za prijenos patogena. Hou i sur. [40] su izveli *in situ* eksperiment u kojem su uključili 3 vrste mikroplastike:

PET, PE i PP u ljetno- jesenskom periodu u marikulturnom kavezu. Naglasak je stavljen upravo na adsorpciju patogena na ove vrste plastike. Čestice organskih agregata u vodi se ponašaju kao jezgre za vezanje mikroba, a ponekad i patogena. Patogeni se mogu vezati za čestice i dalje se razvijati kao površinski biofilm čime se ostvaruje veća mogućnost preživljavanja zbog jednostavnije asimilacije hranjivih tvari i veće otpornosti na nepovoljne životne uvjete. U ovoj studiji je utvrđeno da je najveća zastupljenost patogena vezana za velike čestice suspendirane u vodi marikulturnog kaveza, što znači da patogeni preferiraju način života vezan uz čestice, a manje slobodan život u vodi. Međutim, pokazalo se da su se prokariotske zajednice na mikroplastici značajno razlikovale od zajednica koje su živjele slobodno (FL) i zajednica vezanih za male čestice (SPA) u okolnoj vodi, ali da su vrlo slične velikim česticama povezanim u pridruženu zajednicu (LPA). U ovoj studiji, relativne količine potencijalnih patogena pronađenih na mikroplastici bile su usporedive s onima prisutnima u SPA i FL, ali daleko različite od onih u LPA što ukazuje na to da mikroplastika nije obogatila patogene u usporedbi s okolnim marikulturnim okolišem u pogledu relativne zastupljenosti patogenim bakterijama. To upućuje na zaključak da mikroplastika sama po sebi ne predstavlja opasnost u pogledu obogaćivanja morskih patogenih organizama u odnosu na prirodne čestice. Iako su se patogeni na mikroplastici pojavljivali u manjim relativnim količinama, sukcesija patogene zajednice u vodenim frakcijama je u ovoj studiji bila vidljivija od one na mikroplastici tijekom vremena uzorkovanja. To ukazuje da patogeni kolonizirani na mikroplastici mogu odražavati stabilniju zajednicu od slobodno-živućih ili povezanih na vodene čestice. Mikroplastika također može omogućiti srodnim patogenima da putuju na veće udaljenosti u oceanu, u usporedbi s neplutajućim česticama ili onim koje su se razgradile u kraćem vremenu. Vrijeme uzorkovanja je u ovom slučaju bio presudan faktor koji je utjecao na promjene u zajednici patogena. Različite vrste plastike su se ipak razlikovale u smislu zastupljenosti patogena, sastava, sukcesije. Od tri vrste promatrane mikroplastike, najveća zastupljenost patogena bila je na PET-u, zatim na PP-u i u konačnici najmanja zastupljenost na PE-u. Pokazalo se da PET ima jaču specifičnost kao supstrat i jače aktivno raspršuje vrste iz vodenog mikrobnog okruženja. Kao dominantni patogeni vezani na tri vrste plastike, a posebno na PET-u su pripadnici rodova *Vibrio*, *Tenacibaculum* i *Escherichia*. Među njima najveća je zastupljenost roda *Vibrio*, i to *Vibrio harveyi*, *Vibrio fischeri*, *Vibrio splendidus* i neke druge *Vibrio* vrste koje su dokazani ljudski i životinjski patogeni, kao i patogeni riba i školjkaša. Mnogi oportunistički patogeni za riblje vrste također su

uključeni u rod *Tenacibaculum*, kao što su *Tenacibaculum discolor* i *Tenacibaculum gallaicum*, kolonizatori mikroplastike s jasnom sklonošću prema određenim tipovima polimera. Osim toga, mikroplastika (PET) je sadržavala *Escherichiu coli*, otpornu na više lijekova. Studije su pokazale da ovi patogeni mogu formirati kohezivne skupine unutar kojih lako izmjenjuju genetski materijal kako bi stekli veću otpornost na antibiotike. Patogene populacije, posebno patogene vrste (članovi *Vibrio*, *Escherichia*, *Tenacibaculum*) bile su pod snažnim utjecajem okolišnih uvjeta, uglavnom vode, temperature i hranjivih tvari. Dok je temperatura glavni čimbenik koji uzrokuje pojavu patogena na mikroplastici i u vodi koja ga okružuje, visoka razina hranjivih tvari još je jedan važan parametar povezan s patogenima u marikulturnom okolišu. Više hranjivih tvari olakšava preživljavanje patogena zbog manje konkurencije i dovodi do bržeg razmnožavanja patogena. Usporedno s tim, više hranjivih tvari može dovesti do bržeg uspostavljanja i konsolidacije patogene zajednice na mikroplastici. U ovoj studiji se pokazalo da je ljeti zbog visokih temperatura, niskih razina kisika i prekomjerne količine nitrata u vodenom okolišu veća kolonizacija patogena na mikroplastici. [40]

6. ZAKLJUČAK

Porast koncentracije mikro i nanoplastike u okolišu predstavlja sve veću prijetnju ne samo biljkama i životinjama, već i ljudima. Mikro i nanoplastika, zbog svoje velike specifične površine mogu biti vrlo učinkoviti adsorbenti za razne organske onečišćujuće tvari, ali i za patogene. Stoga je bilo važno ispitati kako će svojstva samih adsorbenta, ali i onečišćujućih tvari utjecati na adsorpciju. Veliku zabrinutost izaziva i sposobnost adsorpcije patogena na površinu mikro i nanoplastike. Ta činjenica doprinosi još većem interesu za ispitivanjem procesa adsorpcije na mikro i nanoplastiku. Općenito, interes provedenih istraživanja bio je na proučavanju raznih okolišni čimbenika koji različito utječu na sposobnost adsorpcije tvari na mikro i nanoplastiku.

Provedena istraživanja su pokazala da na adsorpciju utječu sljedeći čimbenici: vrsta i veličina čestica mikro i nanoplastike, vrijeme izloženosti, vrsta onečišćujuće tvari, proces starenja, pH vrijednost, ionska jakost, kristaličnost te funkcionalne skupine plastičnog polimera. Najveću sposobnost adsorpcije pokazuju čestice koje imaju najveću specifičnu površinu, a do povećanja specifične površine obično dolazi i pod utjecajem starenja. Ipak, adsorpcijski afinitet nekih vrsta tvari ne slijedi red veličine adsorpcijske površine, već na adsorpciju utječu funkcionalne skupine i polarnost mikro i nanoplastike. Primjerice, nepolarni PE, PP i PS s onečišćujućim tvarima mogu tvoriti slabije, hidrofobne π - π interakcije, dok PLA, PBS i nano-PS-COOH tvore jače vodikove veze s polarnim organskim komponentama. Usporedbom adsorpcije na mikro i nanoplastiku dolazi se do zaključka da je veća adsorpcija na mikroplastici s obzirom da je kod nanoplastike izražen efekt agregacije. S druge strane, veliku prijetnju ljudskom zdravlju predstavlja i adsorpcija patogena poput bakterija roda *Vibrio* te patogenih gljiva. Njihova adsorpcija uvelike ovisi o vrsti plastike, geografskom području i godišnjem dobu (temperaturi). Na povišenim temperaturama i na mjestima bogatim hranjivim tvarima nastaje gusti biofilm mikrobnje zajednice.

Daljnja istraživanja na području adsorpcije tvari i mikroorganizama na mikro i nano plastiku od iznimne su važnosti kako bi se ti procesi bolje razumjeli, a time se i posljedično smanjio njihov negativan učinak na okoliš, životinje i ljude.

7. LITERATURA

- [1] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Science Advances* **3(7)** (2017) 19-24
- [2] <https://www.infoplease.com/encyclopedia/science/chemistry/organic/plastic/composition-and-types-of-plastic> (pristup: 21.7. 2022.)
- [3] C.J. Rhodes, Plastic pollution and potential solutions, *Science Progress* **101** (2018) 207-260
- [4] M. Kosuth, S.A. Mason, E.V. Wattenberg, Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt, *PLoS ONE* **13(4)** (2018) e0194970
- [5] J. Hwang, D. Choi, S. Han, J. Choi, J. Hong, An assessment of the toxicity of polypropylene microplastics in human derived cells, *Science of the Total Environment* **684** (2019) 657-669
- [6] A.L. Andrady, Microplastics in the marine environment, *Marine Pollution Bulletin* **62(8)** (2011) 1596-1605
- [7] M.C.M. Blettler, M.A. Ulla, A.P. Rabuffetti, N. Garello, Plastic pollution in freshwater ecosystem: macro-, meso-, and microplastic debris in a floodplain lake, *Environmental Monitoring and Assessment* **189(11)** (2017) 581
- [8] B.R. Kiran, H. Kopperi, S.V. Mohan, Micro/nano-plastics occurrence, identification, risk analysis and mitigation: challenges and perspectives, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **21** (2022) 169-203
- [9] <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/thermoset-vs-thermoplastic> (pristup: 26.8.2022.)
- [10] <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-terephthalate-pet-plastic/key-properties> (pristup: 22.7.2022.)
- [11] <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-plastic> (pristup: 26.8.2022.)

- [12] <https://pvc.org/about-pvc/> (pristup : 22.7.2022.)
- [13] <https://www.engineeringclicks.com/polypropylene/> (pristup: 22.7.2022.)
- [14] <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polystyrene%20type.html>
(pristup: 22.7.2022.)
- [15] M. Akiyama, T. Tsuge, Y. Do, Environmental life cycle comparison of polyhydroxyalkanoates produced from renewable carbon resources by bacterial fermentation, *Polymer Degradation and Stability* **80** (2003) 183-194
- [16] Y. Tokiwa, H. Pranamuda, Microbial degradation of aliphatic polyesters, *Biopolymers* **3** (2002) 85-104
- [17] T. Iwata, Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco- Friendly Plastics, *Angewandte Essays* **54(11)** (2015) 3210-3215
- [18] R.A. Gross, B. Kalra, Biodegradable Polymers for the Environment, *Science* **297(5582)** (2002) 803-807
- [19] R.A. Gross, J. Gu, D. Eberiel, S. McCarthy, Laboratory- Scale Composting Test Methods to Determine Polymer Biodegradability: Model Studies on Cellulose Acetate, *Pure and Applied Chemistry* **A32(4)** (1995) 613-628
- [20] R.R.M. de Freitas, A.M. Senna, V.R. Botaro, Influence of degree of substitution on thermal dynamic mechanical and physicochemical properties of cellulose acetate, *Industrial Crops and Products* **109** (2017) 452-458
- [21] S.E. Jorgensen, B.D. Fath, *Encyclopedia of Ecology*, Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [22] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, W.H. Freeman and Company, New York, 2006.
- [23] L. Fu, J. Li, G. Wang, Y. Luan, W. Dai, Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **217** (2021) 112207
- [24] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* **156** (2010) 2-10

- [25] D. Ringot, B. Lerzy, K. Chaplain, J.P. Bonhoure, E. Auclair, Y. Larondelle, *In vitro* biosorption of ochratoxin A on the yeast industry by-products: Comparison of isotherm models, *Bioresource Technology* **98** (2007) 1812-1821
- [26] C. Marisa, R. Almeida, E. Manjate, S. Ramos, Adsorption of Cd i Cu to different types of microplastics in estuarine salt marsh medium, *Marine Pollution Bulletin* **151** (2020) 110797
- [27] J.P.G.L. Frias, P. Sobral, A.M. Ferreira, Organic pollutants in microplastics from two beaches of thr Portugese coast, *Marine Pollution Bulletin* **60** (2010) 1988-1992
- [28] M.A. Pascall, M.E. Zabik, M.J. Zabik, R.J. Hernandez, Uptake of Polychlorinated Biphenyls (PCB) from an Aqueous Medium by Polyethylene, Polyvinyl Chloride, and Polystyrene Films, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **53** (2005) 164-169
- [29] K. Sankoda, D. Nishiguchi, Y. Yamada, K. Saito, Q. Wang, Assessing the effects of polyethylene microplastic aging on the sorption of pyrene via simulated sunlight irradiation, *Journal of Hazardous Materials Advances* **7** (2022) 100088
- [30] T. Hüffer, T. Hofmann, Sorption of non-polar organic compounds by microparticles in aqueous solution, *Environmental Pollution* **214** (2016) 194-201
- [31] J. Wang, X. Liu, G. Liu, Z. Zhang, H. Wu, B. Cui, J. Bai, W. Zhang, Size effect of polystyrene microplastics on sorption of phenanthrene and nitrobenzene, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **173** (2019) 331-338
- [32] W. Gong, M. Jiang, P. Han, G. Liang, T. Zhang, G. Liu, Comparative analysis on the sorption kinetics and isotherms of fipronil on nondegradable and biodegradable microplastics, *Environmaental Pollution* **254** (2019) 112927
- [33] T. Lan, T. Wang, F. Cao, C. Yu, Q. Chu, F. Wang, A comparative study on the adsorption behavior of pesticides by pristine and aged microplastics from agricultural polyethylene soil films, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **209** (2021) 111781

- [34] H. Zhang, F. Liu, S. Wang, T. Huang, M. Li, Z. Zhu, G. Liu, Sorption of fluoroquinolones to nanoplastics as affected by surface functionalization and solution chemistry, *Environmental Pollution* **262** (2020) 114347
- [35] J.C. Prata, J.P. da Costa, I. Lopes, A.C. Duarte, T. Rocha-Santos, Environmental exposure to microplastics: an overview on possible human health effects, *Science of The Total Environment* **702** (2019) 134455
- [36] I.V. Kirstein, S. Kirmizi, A. Wichels, A. Garin-Fernandez, R. Erler, M. Löder, G. Gerdt, Dangerous hitchhikers? Evidence for potentially pathogenic spp. on microplastic particles, *Marine Environmental Research* **120** (2016) 1-8
- [37] S. Oberbeckmann, M.G.J. Loeder, G. Gerdt, A.M. Osborn, Spatial and seasonal variation in diversity and structure of microbial biofilms on marine plastics in Northern European waters, *FEMS microbiology ecology* **90** (2014) 478-492
- [38] I. Gilan (Orr), Y. Hadar, A. Sivan, Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*, *Applied Microbiology and Biotechnology* **65** (2004) 97-104
- [39] G. Gkoutselis, S. Rohrbach, J. Harjes, M. Obst, A. Brachmann, M.A. Horn, G. Rambold, Microplastics accumulate fungal pathogens in terrestrial ecosystems, *Scientific Reports* **11** (2021) 13214
- [40] D. Hou, M. Hong, Y. Wang, P. Dong, H. Cheng, H. Yan, Z. Yao, D. Li, K. Wang, D. Zhang, Assessing the Risk of Potential Bacterial Pathogens Attaching to Different Microplastics during the Summer- Autumn Period in a Mariculture Cage, *Microorganisms* **9** (2021) 1909

ŽIVOTOPIS

Adriana Tičić [REDACTED] Završila je Osnovnu školu Jurja Dalmatinca u Pagu, a nakon završene osnovne škole upisuje opću gimnaziju u Pagu. Maturirala je 2019. i tada upisuje preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odradila je na otoku Pagu u Solani Pag d.d., čime stiče osnovna znanja o proizvodnji soli, ali i stručna znanja vezana uz kemijsku analizu soli.