

# Mikroplastika u vodenom okolišu

---

Švegović, Lucija

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:149:634785>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Lucija Švegović**

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Švegović

Mikroplastika u vodenom okolišu

**ZAVRŠNI RAD**

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Šime Ukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. izv. prof. dr. sc. Šime Ukić
2. doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić
3. dr. sc. Matija Cvetnić

Zagreb, rujan 2022.

*Velika hvala mojem mentoru, izv. prof. dr. sc. Šimi Ukiću, na uloženom trudu, vremenu i strpljenju te korisnim savjetima i prenesenom znanju kako bih napisala ovaj završni rad.*

*Željela bih se zahvaliti i svim ostalim profesorima na pruženom znanju te kolegama i kolegicama na pomoći tijekom protekle 3 godine studiranja.*

*Najviše hvala mom Ninu bez kojeg ništa od ovog ne bi bilo ostvareno. Hvala Ti za svaku riječ ohrabrenja i motivacije, na vjeri i ljubavi te ustrajnosti i strpljenju tijekom svih ovih godina.*

*Također, želim se posebno zahvaliti svojim roditeljima i sestrama na strpljenju, ljubavi, brižnosti, podršci, pomoći i razumijevanju kroz cijeli moj život.*

*Ovaj rad izrađen je u sklopu HRZZ projekta Primjena naprednih tehnologija obrade voda za uklanjanje mikroplastike (IP-2019-04-9661, AdWaTMiR).*

## SAŽETAK

Mikroplastika je pojam za čestice dimenzija od 5 mm do 100 nm koje najčešće nastaju fragmentacijom plastike. U svom sastavu najčešće sadrži različite polimere i aditive, a u okolišu se može pojaviti u različitim oblicima i bojama. Teško se uklanja iz okoliša zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava čime predstavlja veliki problem za okoliš, ali i organizme koji ga nastanjuju.

U najvećim se koncentracijama mikroplastika može naći u vodenom okolišu te tamo predstavlja najveću opasnost zbog izravnog kontakta sa živim organizmima koji tamo prebivaju. Zbog vrlo malih dimenzija, organizmi često zamjene mikroplastiku za hranu i tako ju ingestijom unose u svoj organizam. Tako unesena mikroplastika može rezultirati nizom štetnih učinaka poput promjena u ponašanju, oksidativnog stresa, poremećaja u krvotoku i mnogih drugih. Na taj način mikroplastika se unosi u hranidbeni lanac kojim može dospjeti i do čovjeka koji konzumira kontaminiranu hranu.

Zbog sve većih koncentracija mikroplastike koja se pojavljuje u svim sastavnicama okoliša te njenih štetnih učinaka koji su do sada otkriveni kroz mnoga istraživanja, mnoge ju zemlje diljem svijeta smatraju zabrinjavajućim onečišćivalom. U ovom se radu najveća pažnja posvetila upravo mikroplastici koja je prisutna u vodenom okolišu, njenim svojstvima te njenim štetnim učincima na organizmima koji su dokazani kroz mnoga istraživanja kao i metodama kojima se nastoji ukloniti.

**Ključne riječi:** mikroplastika, vodeni okoliš, štetni učinci, metode uklanjanja

## **ABSTRACT**

Microplastics is a term for particles with sizes from 5 mm to 100 nm that are mostly created by plastic fragmentation. Microplastics generally contain various polymers and additives, and can appear in the environment in different shapes and colors. It is hard to remove these microparticles from the environment because of their chemical and physical properties. Therefore, microplastics represent a big threat for the environment and organisms that inhabit it.

The highest concentrations of microplastics are in the aquatic environment. This represents a great hazard due to direct contact that microplastics have with the inhabiting organisms; organisms often ingest microplastics because these particles have very small dimensions. The presence of microplastics in the organism can cause various adverse effects such as changes in behavior, oxidative stress, permeations in the bloodstream and many others. Once the microplastics enter the food chain, it can end up in the human body.

A lot of countries consider microplastics as major environmental pollutant because their concentrations in all components of the environment are rapidly increasing. In this paper, the major focus is on microplastics present in the aquatic environment. Properties of microplastics and related adverse effects on organisms, as well as the methods used for microplastics removal from the environment, have been discussed.

**Key words:** microplastics, aquatic environment, adverse effects, removal methods

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. MIKROPLASTIKA I NJENO PORIJEKLO .....	3
2.1. PRIMARNA MIKROPLASTIKA .....	4
2.2. SEKUNDARNA MIKROPLASTIKA.....	4
2.3. IZVORI MIKROPLASTIKE U OKOLIŠU.....	5
3. MIKROPLASTIKA U VODENOM OKOLIŠU .....	7
3.1. POSTOJANOST U VODENOM OKOLIŠU .....	7
3.2. PROJEKT DEFISHGEAR.....	7
3.3. POTENCIJAL ŠTETNOSTI MIKROPLASTIKE .....	9
3.4. ADITIVI U PLASTICI .....	10
3.5. KOLONIZACIJA PATOGENIH ORGANIZAMA.....	11
3.6. ULAZAK U HRANIDBENI LANAC .....	13
3.7. ISTRAŽIVANJA ŠTETNOSTI .....	15
4. UKLANJANJE PLASTIKE IZ VODA .....	20
4.1. MEHANIČKI PROCESI.....	20
4.1.1. UKLANJANJE POMOĆU MREŽA .....	20
4.1.2. DINAMIČKE MEMBRANE .....	20
4.1.3. ULTRAFILTRACIJA.....	21
4.1.4. ADSORPCIJA NA SPUŽVAMA .....	22
4.1.5. HIDROCIKLON.....	24
4.1.6. FILTRACIJA POMOĆU PIJESKA .....	25
4.2. FIZIKALNO-KEMIJSKI PROCESI.....	26
4.2.1. KOAGULACIJA .....	26
4.2.2. FLOTACIJA .....	27
4.3. KEMIJSKI PROCESI .....	28
4.3.1. UV FOTOLIZA .....	29
4.3.2. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	29
4.3.3. OZON .....	30
4.3.4. FOTOKATALIZA INDUCIRANA UV ZRAČENJEM .....	30

4.3.5.	FOTOKATALIZA INDUCIRANA VIDLJIVOM SVJETLOŠĆU .....	31
4.3.6.	PEROKSIDISULFAT UZ AKTIVACIJU TOPLINOM.....	31
4.3.7.	PEROKSIMONOSULFAT UZ AKTIVACIJU TOPLINOM.....	31
4.3.8.	PLAZMA .....	32
4.4.	BIOLOŠKI PROCESI.....	32
4.4.1.	BIORAZGRADNJA BAKTERIJAMA.....	34
4.4.2.	BIORAZGRADNJA GLJIVICAMA.....	36
4.4.3.	BIORAZGRADNJA ALGAMA .....	37
4.4.4.	BIORAZGRADNJA MJEŠOVITIM KULTURAMA .....	39
4.5.	UKLANJANJE MIKROPLASTIKE KOMBINACIJOM PROCESA .....	39
5.	ZAKLJUČAK.....	41
6.	LITERATURA .....	42
	ŽIVOTOPIS.....	46



# 1. UVOD

Plastika objedinjuje različite vrste sintetskih polimernih spojeva te je danas jedan od najzastupljenijih materijala u modernom društvu. Pojam polimer zapravo je složenica dviju riječi grčkog podrijetla: „poli“ i „meros“, te se prvi puta spominje 1833. od strane švedskog kemičara Jöns Jakoba Berzeliusa. Polimeri se dijele na dvije vrste, ovisno o načinu nastajanja, pa se tako razlikuju biopolimeri nastali sintezom u živim organizmima (prirodni) te polimeri proizvedeni procesom polimerizacije (sintetski). Razlikuju se organski i anorganski sintetski polimeri koji se nakon dodatka određenih punila, boja, stabilizatora, antioksidansa i usporivača gorenja prerađuju u materijale. Plastični se materijali pretežito proizvode iz nafte (5-6%) kao osnovne sirovine [1]. Začetak „plastičnog doba“ veže se uz 1862. godinu, točnije uz engleskog metalurga i izumitelja Alexandra Parkesa koji je proizveo novi materijal parkezin iz celuloze kao povoljniju zamjenu za gumu. Nakon otkrića parkezina, mnogi kemičari započinju nova istraživanja s ciljem otkrića novih materijala. Parkesov suradnik, Daniel Spill, proizvodi ivorid i ksilonit, tvari vrlo slične parkezinu. John Wesley Hyatt, američki izumitelj, potaknut bogatim javnim natjecajem za pronalazak povoljnijeg materijala koji bi zamjeni bjelokost, prerađuje nitrocelulozu u kombinaciji s kamforom kao plastifikatorom te dobiva celuloid. Nekoliko godina kasnije (1907.), proizvedena je prva sintetska plastika, tzv. bakelit, zahvaljujući belgijskom kemičaru Leu Hendriku Baekelandu. 1920-ih započinje prva industrijska proizvodnja plastike koja se svakodnevno sve intenzivnije povećavala te je 2019. godine na globalnoj razini iznosila 368 milijuna tona, a u međuvremenu je nastavila rast. Najveći udio svjetske proizvodnje plastike otpada na najrazvijenije zemlje svijeta te 16% ukupne proizvodnje otpada na Europu, 19% na Sjevernu Ameriku, dok Azija prednjači s 51% [2]. Najzastupljeniji polimeri koji čine plastiku su: polietilen (PE), polivinil-klorid (PVC), polipropilen (PP), poli(etilen-tereftalat) (PET) i polistiren (PS), a u nešto manjim udjelima su polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), najlon (PA), celulozni acetat (CA) i neki drugi [2].

Plastika posjeduje iznimna svojstva zbog kojih njena upotreba sve više raste te ju čini jednom od neizostavnih materijala u svim aspektima ljudskog života. Karakteristike plastike su iznimno dobra mehanička svojstva i izdržljivost, kemijska inertnost, mala težina, niska cijena, transparentnost, električna vodljivost, itd. Budući da se plastika koristi u velikim količinama zbog svojih izvrsnih karakteristika, to za posljedicu ima i velike količine plastičnog otpada koji onečišćuje okoliš. U Europi godišnje nastane 25,8 milijuna tona plastičnog otpada pri čemu samo 30% otpada odlazi na recikliranje. Vodeni ekosustav je

najizloženiji plastičnom otpadu što dokazuje činjenica da 5-13 milijuna tona plastike završi u vodama pri čemu u EU ta brojka iznosi 150-500 tisuća tona [1]. Procjenjuje se da je oko 80% morskog otpada upravo plastika koja u oceane dospijeva najčešće u obliku plastičnih vrećica, čepova, boca za vodu, čaša te plastičnih posuda za hranu. Većina plastičnog otpada u oceane dolazi s kopna što govori činjenica da 1,15-2,41 milijuna tona plastičnih masa svake godine ulazi u oceane iz samih rijeka što je oko 50% od ukupne odložene plastične mase na kopnu, dok nešto manje dolazi od nautičara, naftnih platformi te velikih transportnih brodova. [3] Velike količine plastičnog otpada dovode do negativnih učinaka na okoliš, upravo zbog toga što se plastika zbog svoje kemijske inertnosti vrlo lako akumulira u okolišu te je vrlo otporna na razgradnju. Iako je plastični otpad sveprisutan u svim ekosustavima, najveći problem predstavlja u vodenom okolišu zbog izravnog kontakta između plastike i organizama [2].

Tijekom vremena dolazi do fizičkih, kemijskih i bioloških procesa čime se smanjuje strukturna cjelovitost plastičnog otpada te dolazi do fragmentacije prilikom čega nastaju sitnije čestice koje se nazivaju mikroplastikom. Nastale čestice predstavljaju veliku opasnost, naročito za morske organizme, koji ih često zamijene za hranu zbog vrlo malih dimenzija. Na taj su način organizmi direktno izloženi plastici što vrlo nepovoljno utječe na njihov organizam i potencijalno ga opterećuje toksičnim spojevima koji se nakupljaju u hranidbenom lancu pa tako mogu dospjeti i do čovjeka [4]. Mikroplastika čini veliki udio ukupne količine plastičnog otpada te time postaje novo onečišćivalo kojemu se u svim zemljama svijeta pridodaje sve više pozornosti na način da se zbog iznimne opasnosti od štetnih učinaka koje izaziva, uvode regulacije i zabrane uporabe mikroplastike [2].

Iako je plastika nužna za svakodnevni život, u nju se dodaju različiti aditivi kako bi se poboljšala njena svojstva. Dodani aditivi mogu biti stabilizatori, plastifikatori, punila, veziva, ali i mnogi drugi koji poboljšavaju svojstva plastike poput povećanja fleksibilnosti i čvrstoće, snižavanja temperature prerade, omogućavanja povezivanja čestica u cjelinu te ostalih kemijskih, fizikalnih i mehaničkih svojstava. Unatoč tome što poboljšavaju svojstva plastike, imaju i negativnu stranu, a to je da izazivaju štetne posljedice za žive organizme i okoliš poput stvaranja tumorskih stanica, smanjuju reproduktivnost, uzrokuju promjene u ponašanju jedinki, ali i vrlo lako dovode do povećanja stope smrtnosti organizama [4].

U ovom se radu prvenstveno obrađuje pojam mikroplastike u vodenom okolišu, budući da je već spomenuto da ona sačinjava najveći dio plastičnog otpada od kojeg je najveći udio upravo sadržan u vodenom ekosustavu.

## 2. MIKROPLASTIKA I NJENO PORIJEKLO

Plastične čestice koje nastaju fragmentacijom mogu se podijeliti ovisno o veličini na makroplastiku (>2,5 cm), mezoplastiku (5 mm-2,5 cm), mikroplastiku (100 nm-5 mm) te nanoplastiku (<100 nm) [1].

Plastika se sastoji od polimera te aditiva koji poboljšavaju njena svojstva. Budući da prilikom usitnjavanja plastike ne dolazi do promjene fizikalnih i kemijskih svojstava usitnjenih čestica, mikroplastika također ima dugi životni vijek i sastav poput plastike od koje je i nastala. Kemijski sastojci za termoplastične proizvode najčešće uključuju polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS) i polivinil-klorid (PVC), dok poli(etilen-tereftalat) (PET), poliuretan (PUR) i stiren-butadienska guma (SBR) su uobičajeni aditivi u termoreaktivnim proizvodima. Od mikroplastike u vodi je najzastupljeniji PVC s 1,4 g/mL te PS s 1,05 g/mL, slijede ih PP i PE s približno istom zastupljenosti od 0,91 do 0,97 g/mL [3]. Plastika se razlikuje ovisno o gustoći i plovnosti (tablica 1). Najgušća je PVC plastika, dok je PP najmanje gustoće. S obzirom na plovnost, HDPE, PP, LDPE, PE plutaju na vodi, dok PVC, PS, PU i PET tone zbog veće gustoće od vode [5].

**Tablica 1.** Gustoća i plovnost nekih vrsta plastike [5]

VRSTA PLASTIKE	GUSTOĆA [g/cm <sup>3</sup> ]	PLOVNOST
PE	0,92-0,96	+
HDPE	0,96	+
LDPE	0,92	+
PP	0,91	+
PVC	1,44	-
PS	1,05	-
PUR	1,20	-
PET	1,38	-



**Slika 1.** Plastične pelete

U okolišu se mikroplastika može naći u različitim oblicima poput sfera, peleta (slika 1), nepravilnih fragmenata i vlakana pri čemu su među najzastupljenijima vlakna, granule i filmovi. Također, čestice mikroplastike osim što mogu biti prozirne mogu se pojaviti i u obojenom obliku [5]. S obzirom na porijeklo, mikroplastika se može podijeliti na primarnu i sekundarnu [3].

## **2.1. PRIMARNA MIKROPLASTIKA**

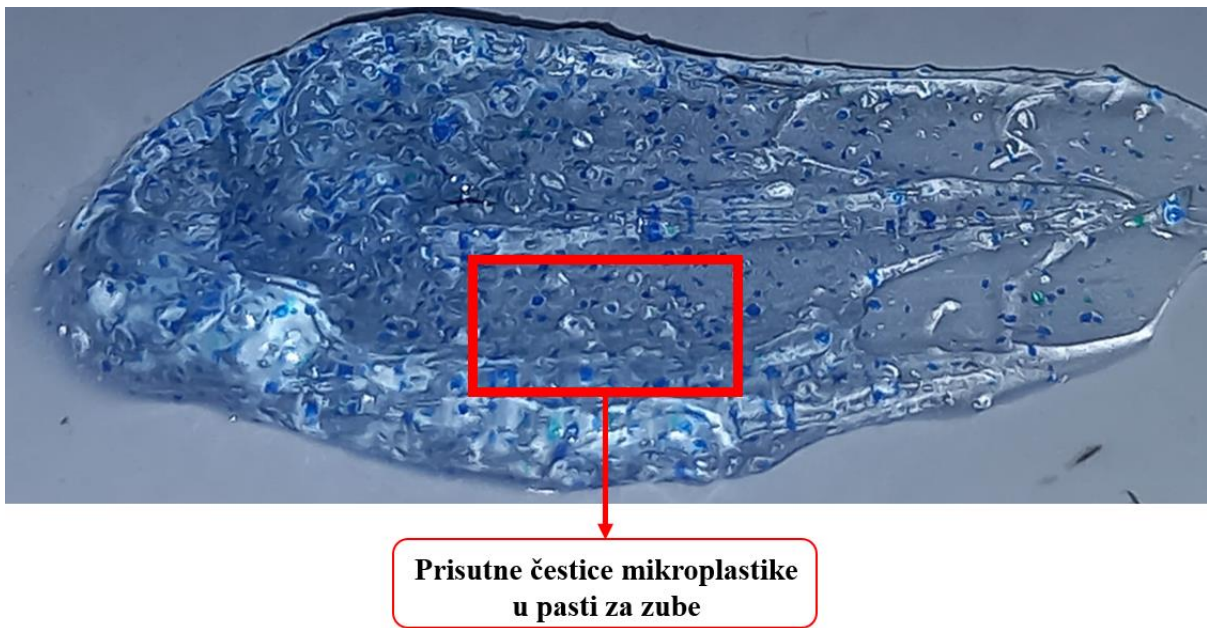
Primarnom mikroplastikom se smatraju čestice koje se proizvode u industriji u obliku peleta i granula manjih od 5 mm te se kao sirovina može koristiti u proizvodnji plastičnih predmeta, građevinskog materijala ili kozmetičkih proizvoda [5]. Najčešća primjena primarne mikroplastike je upravo u kozmetičkoj industriji za proizvodnju pilinga za kožu, koje se zasniva na abrazivnom učinku skidanja odumrlih stanica kože, također u proizvodnji pasti za zube (slika 2), ruževa za usne, maskarama, kremama i losionima za ruke i tijelo, gelovima za tuširanje, lakovima za nokte i ostalim drugim kozmetičkim proizvodima. Čestice mikroplastike dodaju se navedenim preparatima kako bi zamijenile neki prirodni materijal te pridonijele poboljšanju viskoznosti, pružile dodatan sjaj i snagu vezanja sastojaka [3]. Nakon korištenja određenih kozmetičkih preparata, velika količina mikroplastike završi u sirovoj otpadnoj vodi koja zatim mora proći proces obrade u postrojenju za pročišćavanje otpadnih voda. Prilikom pročišćavanja, dio čestica mikroplastike zbog svojih malih dimenzija ne može se ukloniti te zbog toga završi u efluentu koji dospijeva u okoliš. Također, čestice mikroplastike koje zaostanu u mulju postrojenja predstavljaju opasnost za okoliš, budući se taj mulj često koristi prilikom gnojidbe tla pa na taj način se tlo onečisti mikroplastikom [2].

Primarna mikroplastika ima veliku primjenu i kod uklanjanja nečistoća pomoću uređaja za pjeskarenje kod brodova, mehaničkih strojeva kod kojih se često pojavljuje hrđa [5].

## **2.2. SEKUNDARNA MIKROPLASTIKA**

Sekundarna mikroplastika nastaje fragmentacijom većih plastičnih čestica koja je uzrokovana najčešće djelovanjem valova, morskih i riječnih struja, slane vode, vrtloga, UV zračenja te ostalih abiotičkih i biotičkih čimbenika [3]. Najčešće su to male plastične čestice nastale habanjem, trošenjem, abrazivnim učinkom, degradacijom velikih plastičnih čestica, trošenjem automobilskih guma, otpuštanjem vlakana iz higijenskih potrepština, ostataka nekih boja, lakova, premaza, sredstava za čišćenje, aditiva, plastičnog otpada i sl. [7]

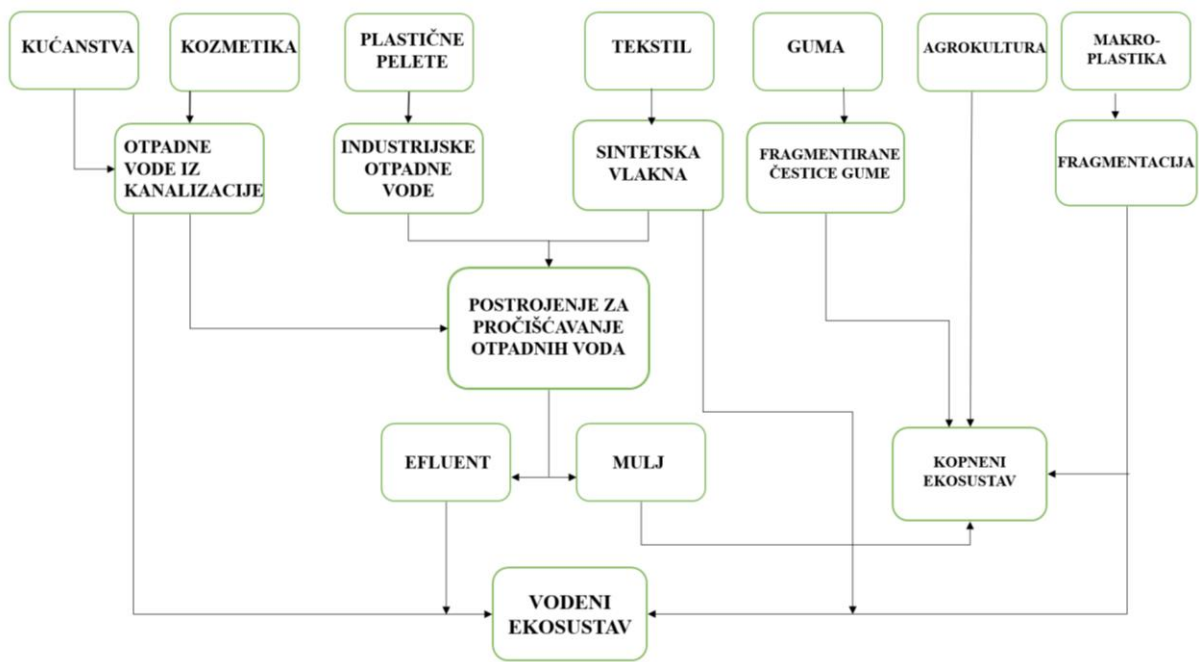
Nastalim česticama mikroplastike ne mijenja se kemijski sastav, već samo fizički izgled. Najčešće sekundarna mikroplastika dospijeva u vodeni okoliš putem otpadnih voda i to u obliku vlakana nastalih prilikom pranja sintetičke tkanine u perilicama rublja. Otpadna voda nakon procesa pročišćavanja sadrži i do 100 g/L sintetičkih vlakana koja završavaju u vodenom okolišu [5].



**Slika 2.** Mikroplastika u pasti za zube

### **2.3. IZVORI MIKROPLASTIKE U OKOLIŠU**

Mikroplastika je sveprisutna u svim komponentama ekosustava: morima, vodi za piće, jezerima, rijekama, tlu pa čak i u atmosferi. Najčešći izvori mikroplastike su: sintetske tkanine (34%), trošenje guma (29%), gradska prašina (24%), ispušni plinovi motornih vozila (7%), morski promet (4%), mikročestice (2%) i plastične pelete (0,3%) (slika 3). Prijenos mikroplastike u okolišu ovisi o različitim faktorima poput stanja i vrste okruženja, svojstvima mikroplastike (tip, veličina, oblik, gustoća, i sl.), klimatski uvjeti (valovi, struje, vjetar...), industrijalizaciji, urbanizaciji, načinu odlaganja i rukovanja plastičnim otpadom, životnim standardima stanovništva i mnogih drugih [6].



**Slika 3.** Izvori mikroplastike u okolišu

### **3. MIKROPLASTIKA U VODENOM OKOLIŠU**

#### **3.1. POSTOJANOST U VODENOM OKOLIŠU**

Mikroplastika predstavlja najveći problem upravo u vodenim ekosustavima jer dolazi u izravan kontakt sa organizmima koji tamo prebivaju. Zbog različitog kemijskog sastava, sadrži različite vrste polimernih materijala koji su različitih gustoća pa prema tome čestice mikroplastike mogu plutati površinom vode ili tonuti na dno. Čestice mikroplastike koje imaju veću gustoću od vode (gustoća veća od  $1 \text{ g/cm}^3$ ) tonuti će na dno, dok će čestice manje gustoće (gustoća manja od  $1 \text{ g/cm}^3$ ) plutati na površini. Na plutajuće čestice mikroplastike mogu se nakupljati, odnosno kolonizirati alge ili neki drugi organizmi te time povećati gustoću čestice što će za posljedicu imati njeno potapanje. Prijenos čestica mikroplastike ovisi o brzini strujanja vode, stvaranju vrtloga, vjetru, valovima i mnogim drugim čimbenicima. Najveći izvor mikroplastike u vodenim ekosustavima su otpadne vode koje se ispuštaju obrađene ili neobrađene iz različitih postrojenja, kućanstava i sl. [1]

Najviše istraživanja povezano je s uzorkovanjem oceana i mora kako bi se utvrdile koncentracije prisutne mikroplastike koja predstavlja sve veću opasnost po okoliš. Velike količine mikroplastike prenose se morskim strujama na velike udaljenosti koje sežu od Sjevernog do Južnog pola. Istraživanja se provode na nekoliko mjernih postaja diljem svjetskih oceana. Utvrđeno je kako je minimalna količina plutajuće mikroplastike na području Sjevernog Pacifika 21290 tona. Ostale mjerne postaje locirane su na Južnom Pacifiku, Sjevernom Atlantiku, Južnom Atlantiku, Južnom Indijskom oceanu te Barentsovom moru. Pomoću istraživanja Cozar, otkriveni su pravci putovanja mikroplastike pomoću morskih struja koji se svakodnevno prate i bilježe. Lokalna istraživanja provedena su diljem obale Ujedinjenog Kraljevstva s ciljem praćenja mikroplastike te je utvrđeno kako se najveće koncentracije mikroplastike nalaze na mjestima gdje su slabe morske struje [5].

#### **3.2. PROJEKT DEFISHGEAR**

Projekt DeFishGear obuhvaćao je sustav gospodarenja otpadom iz mora u Jadransko-jonskoj regiji, a proveden je od strane Instituta za oceanografiju i ribarstvo u Splitu. Projekt je sufinanciran od strane Europske Unije kao dio IPA Adriatic CBC programa (2007.-2013.). Bazira se na problematici onečišćenja mora prvenstveno plastičnim otpadom koji u najvećoj mjeri dolazi s kopna. U projektu je sudjelovao multidisciplinarni tim sastavljen od istraživačkih instituta, nacionalnih i lokalnih vlasti te nevladinih udruga iz svih zemalja

Jadransko-Jonske regije kojoj pripadaju Slovenija, Italija, Crna Gora, Bosna i Hercegovina, Grčka, Albanija i Hrvatska. Zajedničkim snagama su željeli doprinijeti čistoći Jadranskog mora što je bilo ključno za postizanje dobrog ekološkog stanja svih morskih voda do 2020. Morski otpad ima više negativnih strana jer utječe na turizam, ljudsku sigurnost i zdravlje, životinje i staništa, ali i na ekonomski aspekt države.

U more dospijeva otpad iz pomorskog prometa, ribarstva, oborinskih voda i rijeka, turističkih aktivnosti, kanalizacije i neuređenih odlagališta pri čemu on pluta pomoću vjetrova i morskih struja, fragmentira u sitnije čestice te ulazi u hranidbeni lanac. Velike količine otpada različitog sastava dolaze iz susjednih jadranskih zemalja pomoći morskih struja i vjetra. U sastavu otpada najviše prevladavaju plastomeri (80-95%), zatim gume, staklo, metal te mnogi drugi materijali.

Projekt je bio fokusiran na više ciljeva. Prvenstveno se fokusirao na problem onečišćenja mora otpadom te njegov utjecaj na priobalnu populaciju. Nastoji se provesti praćenje stanja i smanjenje količine mikroplastike u morskom okolišu kako bi se smanjio štetan utjecaj na morske organizme. Također želi se probuditi svijest o recikliranju i pravilnom odlaganju prvenstveno ribarskog otpada, a zatim i ostalog otpada koji se zahvati ribarskim mrežama. Na međunarodnoj razini razvija se cjeloviti i međunarodni pristup za procjenu i praćenje stanja morskog otpada i mikroplastike.

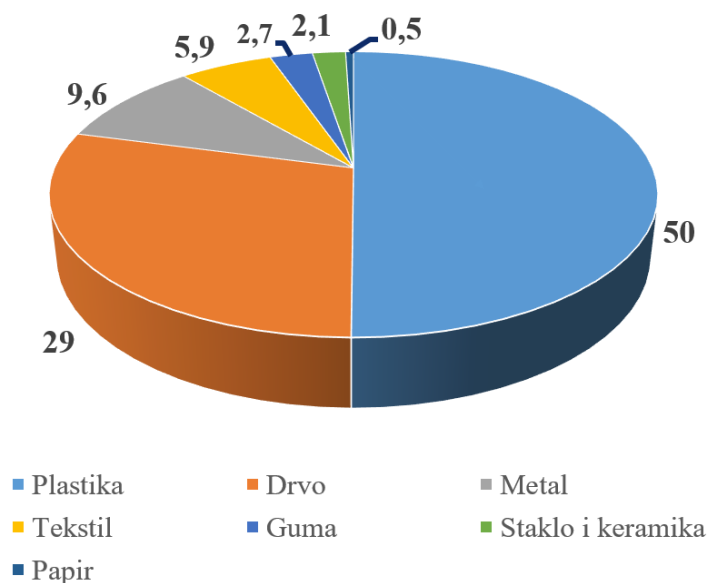
Procjene količine i raspodjele otpada bazirale su se na plutajući otpad u Bračkom kanalu i akvatoriju sjeverno od otoka Hvara, otpad nanesen na plaže u Zaglavu na Visu, gradskoj plaži Punta u Omišu, plaži uz deltu Neretve te plaži Saplunara na Mljetu. Također se pratio otpad na morskom dnu u akvatoriju sjeverozapadno od Hvara te akvatoriju zapadno od Dubrovnika [8].

Prikupljeno je i stručno obrađeno oko tona morskog otpada. Tu se ubraja oko 470 kg plastike, 275 kg obrađenog drva, 90 kg metala, 55 kg tekstila, 25 kg gume, 20 kg stakla i keramike, te oko 5 kg papira. Najviše je pronađeno komadića plastike i stiropora veličine od 2,5 do 50 cm, štapića za uši te plastičnih čepova (slika 4). [8]

Pomoću manta mreža uzimani su uzorci površine mora oko Splitskog područja te na ušću rijeke Neretve kako bi se utvrdila koncentracija prisutne mikroplastike. Najveće koncentracije mikroplastike zabilježene su tijekom jeseni 2014.godine na Splitskom području, a uočene su i značajne razlike u koncentraciji mikroplastike na istom području, kao i na riječnom ušću. Ispitivala se i koncentracija mikroplastike prisutne u sedimentu plaža te iz



želudaca riba koje u sebe mikroplastiku unose gutanjem kao zamjenu za hranu. Pronađene su velike količine mikroplastike u probavnom traktu 3 vrste riba (tablica 2). [8]



**Slika 4.** Otpad prikupljen i obrađen u sklopu projekta DeFishGear [8]

**Tablica 2.** Prikaz rezultata istraživanja prisutne mikroplastike u probavnom traktu riba [8]

	<i>Mullus surmuletus</i>	<i>Pagellus erythrinus</i>	<i>Sardina pilchardus</i>
Ukupan broj probavila	30	30	30
Broj probavila u kojima je pronađena mikroplastika	21	15	11
Broj čestica pronađenih u probavilu ribe	59	34	28
Srednja vrijednost čestica mikroplastike po ribi	2,7±1,8	1,9±1,4	2,5±1,1

### 3.3. POTENCIJAL ŠTETNOSTI MIKROPLASTIKE

Mikroplastika je netopljiva u vodi i vodenom okolišu te se zbog toga teško degradira što za posljedicu ima dugi vijek postojanosti u vodenim ekosustavima. Posjeduje veliki bioakumulacijski potencijal zbog čega se vrlo lako akumulira i uzrokuje mnoge štetne učinke u morskim organizmima, budući da su u direktnom doticaju s česticama mikroplastike. Štetni učinak može se odraziti na ponašanje, uzrokovati oksidativni stres, neurotoksičnost,

genotoksičnost, reproduktivnu toksičnost, poremećaje u krvotoku koji se najviše odražavaju na jetru. Čestice mikroplastike pomoću hranidbenog lanca mogu doći i do čovjeka koji konzumira vodene organizme, sol, vodovodnu i flaširanu vodu. Upravo zbog toga mnoge zemlje diljem svijeta svrstavaju mikroplastiku kao zabrinjavajuće onečišćivalo koje posjeduje veliki štetni potencijal [6].

### 3.3.1. ADITIVI U PLASTICI

Aditivi su skupine kemijskih spojeva i minerala čiji je osnovni zadatak stvaranje jedinstvenih karakteristika plastike (tablica 3). Najčešće se dodaju polimerima kako bi im se poboljšala mehanička, fizikalna ili kemijska svojstva. Neki od aditiva koji se nalaze u plastici su ftalati, bisfenol A i poliklorirani bifenili [4]. Aditivne kemikalije povezane s plastikom su vrlo toksične te su slabo ili uopće nisu povezane s polimernom molekulom pa će se s vremenom kao takve isprati s plastike. Otpuštanje otrovnih kemikalija u vodu iz različitih plastičnih proizvoda može imati razne toksične učinke, te se zbog toga plastični materijali smatraju izvorom složenih smjesa procjednih voda u okolišu [7].

**Tablica 3.** Vrste i primjena aditiva u plastici [4]

Vrsta aditiva	Primjena	Predstavnici
Veziva	Povezivanje čestica polimera u cjelinu	Neke vrste polimera, smole
Punila	Poboljšanje mehaničkih svojstava plastike	Anorganske soli i oksidi, staklena vlakna
Plastifikatori	Snižavanje temperature prerade i povećanje fleksibilnosti polimera	Ftalati
Stabilizatori	Sprječavanje razgradnje polimera	Antioksidansi (derivati fenola)
Bojila	Bojenje polimera	Organski i anorganski pigmenti
Katalizatori	Ubrzavanje tehnološkog procesa izrade predmeta od plastičnih masa	Ziegler-Natta katalizatori
Maziva	Sprječavanje lijepljenja gotovih plastičnih proizvoda	Sintetička i mineralna ulja

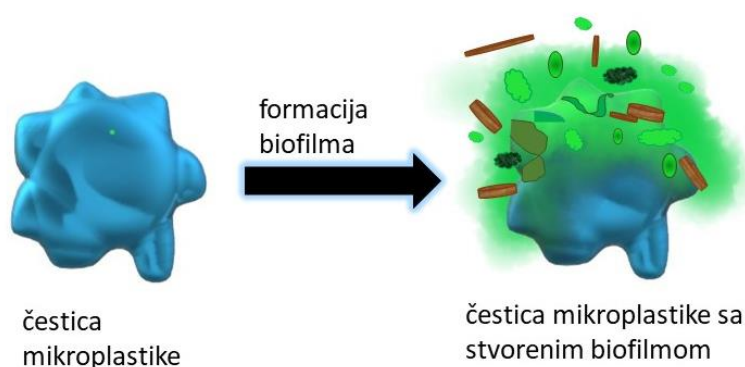
Velik broj aditiva ubraja se u endokrine disruptore koje je Svjetska zdravstvena organizacija 2002.godine definirala kao tvari ili spojeve koji ometaju funkcioniranje endokrinog sustava pa prema tome štete zdravlju organizma, njegovog potomstva ili

populacije. Endokrini disruptori djeluju poput agonističkih i antagonističkih hormonskih liganada koji se vežu na endokrine receptore i u vrlo malim koncentracijama izazivaju štetan učinak. Posljedice djelovanja endokrinih disruptora su: poremećaji rada endokrinih žlijezda, negativan učinak na reproduktivan sustav (dovodi do neplodnosti, deformacija i neodređenosti spola), fetalni razvoj, poremećaji rada živčanog i imunološkog sustava [4].

### 3.3.2. KOLONIZACIJA PATOGENIH ORGANIZAMA

U vodenim ekosustavima čestice plastike su različitih gustoća pa je i njihovo ponašanje različito. Čestice plastike manje gustoće plutaju na površini, dok one veće gustoće imaju tendenciju taložiti se izvan vodenog stupca. Dotok slatke vode, oluje i stvaranje biofilma imaju za posljedicu okomito miješanje fragmenata mikroplastike, dok lokalne i oceanske struje imaju tendenciju mobilizacije plutajućih fragmenata što rezultira sve većom koncentracijom u zonama konfluksa [9]. Budući da se razgradnja mikroplastike odvija vrlo sporo i traje do nekoliko stotina godina, njena dugotrajna prisutnost pruža stanište za kolonizaciju i moguću migraciju mikrobnih zajednica ponajviše u rijekama i oceanima. Mikrobne kolonizacije i stvaranje mikrobnih biofilmova pod utjecajem su biogeografskih i ekoloških parametara, ali i same površine čestica mikroplastike. Mikroplastika djeluje kao supstrat za prihvaćanje vodenih mikroorganizama, algi i bakterijskih skupina te njihovo nastanjivanje tvoreći biofilm koji obuhvaća plastičnu površinu te se takav ekosustav naziva plastisfera (slika 5). Na taj je način omogućen transport vezanih mikroorganizama, algi i bakterija s jednog na drugo mjesto [10]. Proces nastanka biofilma i u morskom i slatkovodnom okolišu slijedi sličan redoslijed, od fizičkog pričvršćivanja, kemijske adsorpcije, rasta u jednom sloju, izlučivanja izvanstaničnih polimernih tvari, rasta u više slojeva i disperzija. Osim za stvaranje biofilma, površina mikroplastike osigurava oslobađanje otopljenog organskog ugljika iz polimera koji se sporo razgrađuju u vodi što rezultira pojačanim rastom i aktivnošću heterotrofnih mikroorganizama u plastisferi. Stvaranje biofilma i mikrobna kolonizacija ovisi o polimernom sastavu mikroplastike te o samoj površini čestice. Međusobne interakcije između mikroba i čestica mikroplastike mogu biti aktivne i pasivne. Aktivnom interakcijom smatra se kada mikroorganizmi koriste mikroplastiku kao izvor ugljika koji se oslobađa prilikom razgradnje plastičnih čestica procesima, npr. fotodegradacije, pri čemu se oslobađaju donori elektrona u okolnu vodu koje mikroorganizmi zatim iskoriste za stvaranje biofilma. Pasivnim interakcijama smatraju se

biokemijske i fizičke interakcije pri čemu mikroorganizmi koriste mikroplastiku kao podlogu za stvaranje biofilma [9].



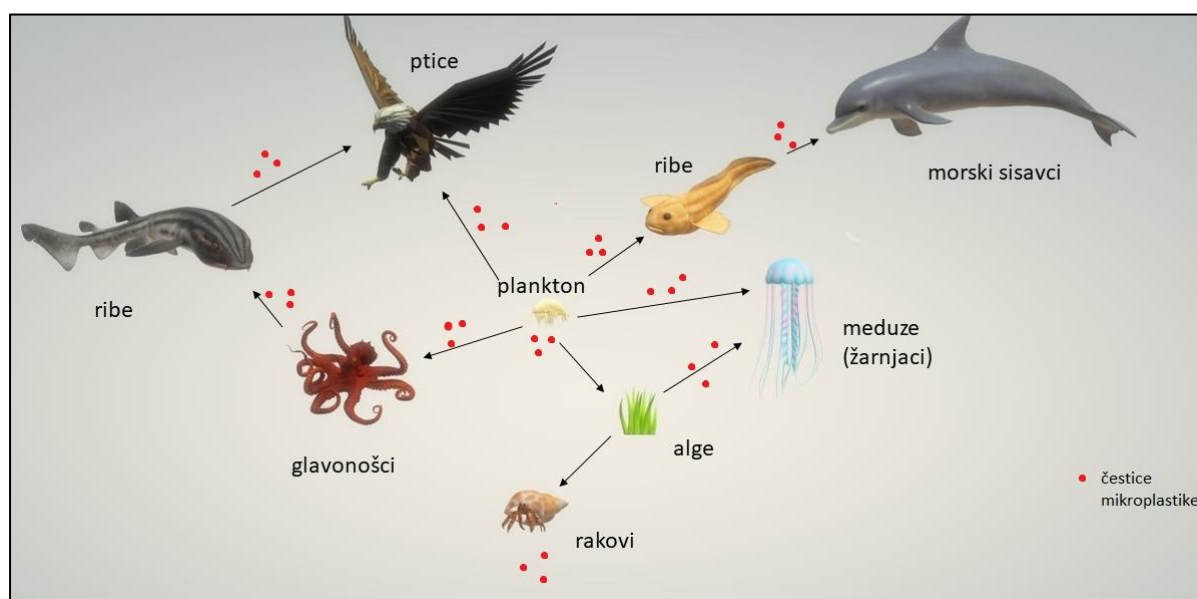
**Slika 5.** Biofilm nastao na čestici mikroplastike

Mikrobne zajednice koje nastanjuju biofilme imaju sposobnost tolerancije toksičnih organskih kemikalija, ponajviše antibiotika i antimikrobnih sredstava, te anorganskih tvari poput teških metala. Primjerice, polisaharidi, proteini i nukleinske kiseline iz izlučujućih polimernih tvari mogu sudjelovati u procesima adsorpcije i kompleksiranja metalnih iona poput olova, kadmija i žive u vodenom mediju što rezultira transportom tih metala iz plastisfere do hranidbenog lanca. Mikrobnoj kolonizaciji i sastavu mikrobnih zajednica pridonose dva bitna čimbenika. Jedan od tih čimbenika su fizikalno-kemijska svojstva supstrata obogaćenog mikroorganizmima poput tipa polimera, hrapavosti površine, hidrofobnosti i specifičnoj površini te ta svojstva prvenstveno imaju najveći utjecaj u ranim fazama kolonizacije. Drugi čimbenik čine uvjeti okoliša poput hranjivih tvari, salinitet, temperatura i geografski položaj te oni u većoj mjeri utječu na stvaranje biofilma. Vrsta polimera također utječe na vrstu mikroorganizama koje će kolonizirati, pa tako morske bakterije nastanjuju pjenasti PS, dok će mikroorganizmi algi prije nastanjivati PVC i PET površine. Na površinama pjenastog PS najčešće su kolonizirane dijatomeje poput *Bacillariophyta* i *Spherobacterium*. Na PVC i PET površinama osim algi *Bacillariophyta* i smeđe alge prepoznate su još i razne micetozoe, bakteroidi i cijanobakterije.

Mikrobna kolonizacija na česticama mikroplastike uzrokuje različite implikacije poput transformacije čestica i vertikalnog transporta (zbog promjena gustoće čestica), migracije i širenja opasnih mikroba, biorazgradnje plastike te toksičnosti po mikroorganizme. Biofilmovi koji nastaju na površinama mikroplastike u slatkoj vodi imaju različite toksičnosti u različitim slojevima vode [9].

### 3.3.3. ULAZAK U HRANIDBENI LANAC

Zbog sve većih količina plastičnog otpada sve je veća koncentracija prisutne plastike u okolišu koja fragmentira na sitnije čestice. Najviše pažnje pridodaje se česticama manjim od 5 mm, odnosno mikroplastici, koja predstavlja sve veći problem zbog dugotrajnog zadržavanja u okolišu, bioakumulacije i biomagnifikacije čime ujedno ugrožava i zdravlje ljudi. U vodenom svijetu je zapravo najveći rizik od štetnih utjecaja mikroplastike, upravo iz razloga što organizmi dolaze u izravan kontakt s česticama mikroplastike. Vrlo često, zbog izuzetno malih dimenzija mikroplastike, vodeni organizmi (primjerice ribe) gutaju mikroplastiku i na taj način dolazi do bioakumulacije. Konzumacijom mikroplastike umjesto hrane ona se nakuplja u probavilu organizama pri čemu stvara lažan osjećaj sitosti, može zaostati na škrgama čime onemogućava normalno disanje i dovodi do gušenja, također može uzrokovati i mehaničke ozlijede ili dovesti do upalnih procesa. Jednom kada se čestice mikroplastike unesu u hranidbeni lanac, prenose se od manjih prema većim organizmima što dovodi do biomagnifikacije (slika 6) [11].



**Slika 6.** Unos mikroplastike i toksičnih spojeva putem hranidbenog lanca

Unosom mikroplastike u hranidbeni lanac prenose se i toksične tvari koje ona sadrži poput aditiva i patogenih mikroorganizama. Brojna istraživanja pokazala su prisutnost mikroplastike u morskim i slatkovodnim organizmima što dokazuje njenu rasprostranjenost. Plutajuće čestice mikroplastike (PE, PP) češće su prisutnije u planktonskim vrstama (npr. zooplankton), dok će mekušci i školjkaši biti izloženiji plastičnim česticama veće gustoće. Primarni proizvođači u vodenom svijetu najčešće su vodeni fitoplanktoni, odnosno

mikroalge, kojima se utjecaj mikroplastike najčešće odražava na smanjenje rasta. Dokazano je kako će utjecaj na smanjenje rasta mikroalgi biti manji ako su čestice mikroplastike veće. Utjecaj mikroplastike na slatkovodne alge ne odražava se samo na fizička oštećenja i oksidativni stres stanica, već dovodi i do različitih genskih modifikacija. Toksičnost mikroplastike za fitoplanktone ovisi o veličini čestica, sastavu i koncentraciji mikroplastike te vremenu izlaganja i vrsti fitoplanktona [12].

Mikroplastika koja zaostaje u probavilu organizama često uzrokuje niz poremećaja poput smanjene tjelesne težine, inhibicije rasta, oštećenja reproduktivnog sustava, smanjenje pokretljivosti, a također može dovesti i do smrti. Osim navedenih poremećaja često dolazi i do fizičkog oštećenja probavnih organa prilikom ingestije čestica mikroplastike, oksidativnog stresa, promjena u proizvodnji enzima i metabolizmu, te se također mikroplastika može ugraditi i u tkiva organizama. S obzirom da se čestice mikroplastike dalje fragmentiraju do nanočestica, veće su mogućnosti prodiranja u krvožilni sustav i fagocitne stanice čime je štetan učinak još veći zbog duljeg vremena zadržavanja u izloženim organizmima. Na taj se način povećava vjerojatnost prijenosa mikroplastike u viši razred hranidbenog lanca. Stvoreni biofilm na česticama mikroplastike također ima veliki utjecaj na hranidbeni lanac zbog prisutnosti patogenih mikroorganizama i toksičnih tvari zbog čega se često mikroplastika u vodenom mediju naziva „koktelom štetnih tvari“ [12].

Čovjek kao krajnji potrošač u hranidbenom lancu također je izložen mikroplastici konzumacijom vodenih organizama ili vode koja je kontaminirana mikroplastikom. S obzirom da je mikroplastika kod nekih organizama pronađena u probavnom traktu koji se kod većine uklanja prije konzumacije, može se spriječiti unos mikroplastike u ljudski organizam. Postoje i mnoge vrste koje se konzumiraju cijele poput školjaka ili nekih rakova pa na taj način čovjek izravno unosi mikroplastiku u svoj organizam. Istraživanja procjenjuju da potrošači u europskim zemljama na taj način unesu i do 11 tisuća plastičnih čestica u svoj organizam. Progutane čestice mikroplastike u ljudskom organizmu mogu potaknuti proizvodnju visokih koncentracija reaktivnih vrsta kisika u cerebralnim i epitelnim ljudskim stanicama. Potvrđena je akumulacija mikroplastike u jetri, bubrezima i crijevima miševa, što dovodi do velike zabrinutosti zbog stanične toksičnosti u jetri ljudskog organizma. Zbog sve većih koncentracija mikroplastike prisutne u svim ekosustavima, a ponajviše u vodenom svijetu, sve je veći broj istraživanja koja se bave ispitivanjem štetnih učinaka mikroplastike na vodenim organizmima, a posljedično i na ljudskom organizmu [12].

### 3.3.4. ISTRAŽIVANJA ŠTETNOSTI

#### *Ljudski organizam*

Austrijska agencija za zaštitu okoliša provela je istraživanje na 8 sudionika iz Austrije, Italije, Nizozemske, Poljske, Velike Britanije, Finske, Rusije i Japana o prisutnosti sitnih čestica plastike i polimernih vlakana u uzorcima stolice. Uzorci su analizirani u laboratoriju u Beču primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR). Rezultati ukazuju na prisutnost devet različitih vrsta mikroplastike dimenzija 50-500  $\mu\text{m}$ , a najzastupljenije vrste su PP i PET. U prosjeku je pronađeno oko 20 čestica mikroplastike prisutne u 10 g izlučevina po pojedinačnom uzorku. Zaključak istraživanja je da 50% svjetske populacije može sadržavati čestice mikroplastike u svojim stolicama [13].

Svjetska zdravstvena organizacija provela istraživanje temeljeno na uzorcima vode za piće iz slavine i u boci na ljudski organizam. Voda iz slavine sadržavala je manju koncentraciju mikroplastike, dok je flaširana voda pokazala 10 puta veću koncentraciju čestica mikroplastike [14]. Mason i suradnici [15] su proveli istraživanje kontaminacije flaširane vode mikroplastikom. Istraživanju je podvrgnuto 11 marki flaširane vode iz 9 različitih zemalja kupljenih na 19 različitih lokacija. Rezultati ukazuju da je od 259 ispitanih boca, 93% kontaminirano mikroplastikom, a raspon kontaminacije seže od 0 do 10 tisuća čestica mikroplastike po litri vode.

#### *Komarci*

Al-Jaibachi i suradnici [16] proveli su istraživanje temeljeno na praćenju rasta larvi komaraca (*Culex pipiens*) uz izlaganje fluorescentnim česticama mikroplastike u laboratorijskim uvjetima. Fluorescentne čestice su zapravo čestice polistirena dimenzija 2 i 15  $\mu\text{m}$ . Ukupno su provedena četiri pokusa od kojih je jedan proveden bez prisutnosti fluorescentnih čestica, jedan je proveden s  $8 \cdot 10^5$  čestica veličine 2  $\mu\text{m}$ , slijedeći s  $8 \cdot 10^5$  čestica veličine 15  $\mu\text{m}$  te posljednji sa smjesom čestica od 2 i 15  $\mu\text{m}$  u omjeru 1:1. Dobiveni rezultati pokazali su kako se više čestica veličine 2  $\mu\text{m}$  unese u sve životne stadije komaraca u odnosu na čestice od 15  $\mu\text{m}$  koje nisu pronađene u odraslim jedinkama nakon izlaganju jednom tretmanu. Tretman smjesom čestica pridonosi povećanju broja čestica mikroplastike u larvama komaraca koje se također mogu prenijeti i do odrasle jedinke. Veličina čestica bitan je čimbenik koji utječe na ontogeni prijenos čestica mikroplastike iz larve komarca u kukuljicu pa sve do odrasle jedinke. Odrasli komarci su hrana pticama i šišmišima pa na taj način mikroplastika ulazi u organizme kopnenih životinja. Na ovaj način mikroplastika se

može prenositi i pomoću vodencvjetokrilaša, vretenca i mušica koje započinju život u barama i ribnjacima.

### *Morske ptice*

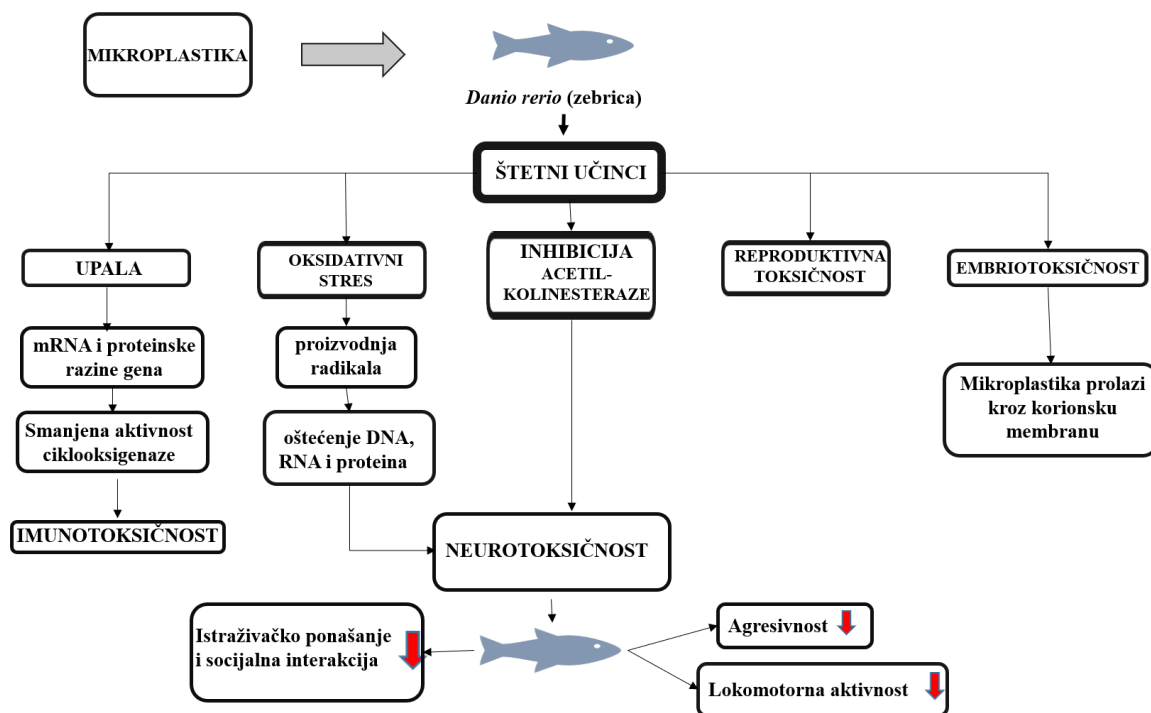
Velik broj vrsta je osjetljiv na gutanje makro-, mezo- i mikroplastike od kojih su najzastupljenije ptice koje se hrane na morskoj površini, poput sjevernih fulmara, albatrosa, tankokljunog zovoja i burnjaka. Mikroplastika je također zabilježena i kod ronilačkih vrsta kao što je tupik. Gotovo 30% plastike koja je pronađena u pticama čine industrijski peleti. Ptice mikroplastiku mogu unesti direktno kada hranu zamjene česticama plastike ili indirektno na način da je njihova hrana kontaminirana mikroplastikom [5].

### *Ribe*

Mikroplastika je pronađena u probavilu riba ulovljenih u slatkim vodama i morima. Najveće koncentracije pronađene mikroplastike povezane su s PE, najlonom i poliamidima. Prisutnost mikroplastike može imati različite učinke na riblje organizme i često je vrlo opasna po život. Neki od najčešćih učinaka su: neurotoksičnost, smanjenje predatorskih osobina, rasta i reprodukcije, oksidativni stres te smrtnost. Provedena su istraživanja na vrsti *Perca fluviatilis*, tj. europskom grgeču, kod koje je dokazano da visoke koncentracije mikroplastike utječu na smrtnost i duljinu larvi. Osim grgeča, ispitivao se utjecaj PE na ribu mediku, poznatiju kao japansku rižinu ribu (*Oryzias latipes*) kod koje dolazi do bioakumulacije, stresa jetre, a u konačnici i do nastanka tumorskih stanica. Također, u istom se istraživanju proveo i test na embrijima ribe medike koji su bili izloženi česticama mikroplastike na kojima su adsorbirani različiti policiklički aromatski ugljikovodici, poliklorirani bifenili te polibromirani difenil eteri pri čemu su ti spojevi pomoću mikroplastike uneseni u embrije što za posljedicu ima negativan učinak na rast i stopu preživljavanja mladih. Na temelju raznih istraživanja, dokazana je veća osjetljivost embrija na mikroplastiku u odnosu na odrasle jedinke. Najveće koncentracije mikroplastike pronađene su u ribama koje su ulovljene u blizini ispusta otpadnih voda iz sustava za pročišćavanje. Kako bi se dokazali štetni učinci mikroplastike, najčešće se testovi toksičnosti provode na ribi zebrici (*Danio rerio*). Izlaganje zebrice mikroplastici dovodi do njenih morfoloških deformacija, promjene u živčanom, imunološkom i vidnom sustavu, oksidativnog stresa, reproduktivne toksičnosti te fizičkih oštećenja crijevnog sustava (slika 7). Prilikom ispitivanja učinaka nakupljanja mikroplastike, najviše PS, na *D. rerio* tijekom 7 dana, dobiveni su podaci o nakupljenim česticama



dimenzija 5  $\mu\text{m}$  u škrgama, jetri i crijevima. Izlaganjem odraslih mužjaka zebrice PS mikroplastici tijekom 21 dana, uzrokuje se smanjenje težine što za posljedicu ima smanjeni rast i razvoj kao i poremećaj u metabolizmu jetre. Učinci mikroplastike na ličinke zebrice su: inhibicija lokomotornih aktivnosti za 22%, smanjenje duljine tijela za 6%, neurotoksičnost i genotoksičnost. Toksičnost mikroplastike lakše se određuje kod odraslih jedinki koje mikroplastiku mogu unijeti ingestijom, dok je ispitivanje provedeno na embrijima osjetljivije na onečišćenja te je etički prihvatljivije [6].



Slika 7. Učinci mikroplastike na ribu zebricu (*Danio rerio*)

### Alge

Provedeno je istraživanje utjecaja mikroplastike na rast alge *Spirulina* sp. Rezultati su pokazali kako je maksimalna optička gustoća, odnosno apsorbancija, bez prisutnosti mikroplastike  $0,994 \pm 0,015$  te je ona veća od one zabilježene kod uzorka *Spiruline* sp. koja je bila izložena PP ( $0,886 \pm 0,009$ ) i PE ( $0,912 \pm 0,021$ ). Osim optičke gustoće, uočena je veća stopa rasta kod *Spirulina* sp. u slučaju kada nije izložena mikroplastici (tablica 4). Prisutnost mikroplastike može utjecati na intenzitet svjetlosti koja dopire do kulture *Spirulina* sp. ,a svjetlost je značajna za proces fotosinteze. Inhibicijom fotosinteze dolazi smanjene proizvodnje kisika što smanjuje gustoću mikroalgi u kulturi. Izlaganjem mikroalgi

mikroplastici tijekom 6 dana rezultira smanjenjem njihove gustoće, smanjenjem razine klorofila te oštećenjem površine mikroalgi čime se stopa rasta smanji i do 45%. Prisutni aditivi u mikroplastici mogu vrlo toksično djelovati na mikroalge oštećujući njihove stanične membrane i posljedično smanjiti stopu rasta. Teški metali i njihovi ioni koji se vrlo često nalaze u sastavu mikroplastike također pokazuju toksičan učinak koji se najviše odražava na proces fotosinteze te podložnost oksidativnom stresu [17].

**Tablica 4.** Stopa rasta i optička gustoća za algu *Spirulina* sp. u periodu izloženosti od 30 dana [17]

SUSTAV	OPTIČKA GUSTOĆA	STOPA RASTA (dan <sup>-1</sup> )
<i>Spirulina</i> sp. (bez mikroplastike)	0,994±0,015	0,0312±0,0076
<i>Spirulina</i> sp. + PE	0,912±0,021	0,0221±0,0081
<i>Spirulina</i> sp. + PP	0,886±0,009	0,0228±0,0074

Nasuprot brojnim istraživanjima koja su utvrdila smanjenje stopa rasta mikroalgi *Spirulina* sp. dokazano je kako prisutnost mikroplastike može imati i pozitivan učinak na njihov rast. *Spirulina* sp. može iskoristiti mikroplastiku kao izvor ugljika za svoj rast. Interakcijom između algi i termoplasta stanice algi mogu pohraniti ugljični dioksid u obliku biomase. Usporedbom stope rasta mikroalgi *Spirulina* sp. pod utjecajem mikroplastike nije uočena razlika brzine rasta s obzirom na vrstu mikroplastike (PE ili PP). Biomasa koju postiže *Spirulina* sp. koja je uzgojena u prisutnosti PE veća je od one uzgojene uz PP, a kao uzrok tome je lakša razgradnja PE što rezultira bržim oslobađanjem ugljika koji mikroalge koriste za fotosintezu [17].

#### *Morski sisavci i kornjače*

Plastični otpad ima velik utjecaj na mnoge velike morske organizme. Najveće koncentracije plastike završe u utrobi morskih sisavaca kao posljedica gutanja plastičnih čestica različitog sastava i dimenzija. Kitovi su filtrirajući organizmi dugog životnog vijeka i visokog udjela masnoće koji filtriraju morsku vodu što ih dovodi u izravan kontakt s česticama mikroplastike koje se dugotrajno zadržavaju u njihovim organizmima [5].

### *Vibrio fischeri*

Testovi s morskom bakterijom *Vibrio fischeri* najčešće se koriste za ekotoksikološke analize uzoraka otpadnih voda, slatkovodnih voda, procjednih voda... Analiza se bazira na mjerenju intenziteta plavo-zelene luminiscencije svjetlosti kao posljedice sposobnosti bioluminiscencije *V. fischeri*. Prilikom istraživanja ispitivao se utjecaj oksidiranih i neoksidiranih PE čestica (1-500  $\mu\text{m}$ ) tijekom 30 minuta na *V. fischeri* pri čemu je uočeno kako PE u ekološki relevantnim pa čak i nešto većim koncentracijama ne izaziva toksičan učinak na izloženi organizam. Ispitivane veličine PE čestica nisu imale utjecaj na *V. fischeri* zahvaljujući staničnoj stijenci koja je djelovala kao barijera koja je onemogućila prolazak PE čestica kojima je *V. fischeri* bila izložena. Pretpostavlja se kako čestice mikroplastike manjih dimenzija dovode do toksičnog učinka iako to još nije znanstveno ispitano. Problemi koji mogu dovesti do otežanog određivanja toksičnosti mikroplastike na *V. fischeri* mogu biti posljedica krutosti čestica mikroplastike koja otežava praćenje bioluminiscencije te kratko vrijeme izlaganja *V. fischeri* mikroplastici [6].

## **4. UKLANJANJE PLASTIKE IZ VODA**

### **4.1. MEHANIČKI PROCESI**

#### **4.1.1. UKLANJANJE POMOĆU MREŽA**

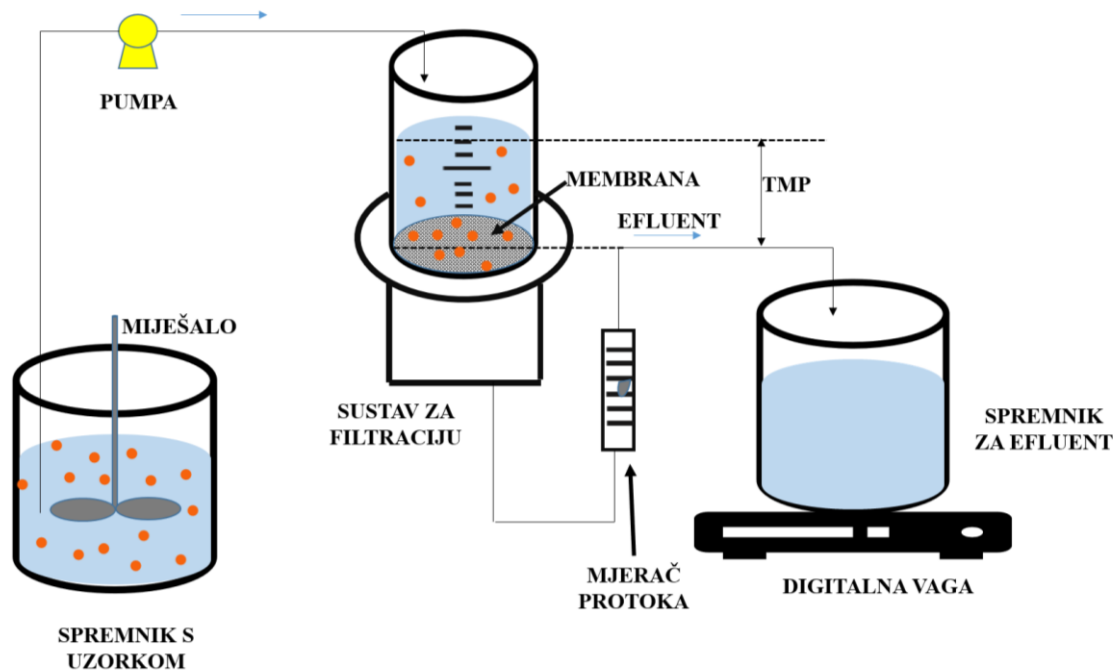
Mikroplastika se može pronaći u cijelom vodenom stupcu (od površine do dna), u brojnim vrstama sedimenta, ali i raznim tkivima i stanicama vodenih organizama. Postoje različite metode uzimanja uzoraka iz vodenog okoliša koje rezultiraju i različitom vrstom opreme za uzorkovanje. Prilikom uzimanja uzoraka iz vodenog stupca koriste se različite mreže ovisno o visini uzorkovanja vodenog stupca. Površinski uzorci uzimaju se pomoću povlačnih mreža s pravokutnim otvorom i mrežom povezanom s vrećom za sakupljanje, neuston mrežom, katamaran mrežom ili manta mrežom. Uzorci na srednjoj visini vodenog stupca uzimaju se najčešće bongo mrežama. Za uzorkovanje sedimenta koriste se kutijaste jezgre, željezne žlice, neplastične lopatice ili pridnene koče [18].

Nakon uzorkovanja, mikroplastika se iz tekućeg uzorka najčešće odvaja flotacijom po gustoći uz dodatak natrijevog klorida i natrijevog jodida i flotacijom, filtracijom kroz frakcioniranje po veličini ili prosijavanjem. Natrijev klorid je jeftina i ekološki prihvatljiva sol, ali zbog svoje male gustoće ( $1,2 \text{ g/cm}^3$ ) ne može omogućiti flotaciju svih polimera, dok se otopine natrijeva jodida i cinkova klorida mogu iskoristiti za izdvajanje polimera [18].

#### **4.1.2. DINAMIČKE MEMBRANE**

Dinamičke membrane se posljednjih 20-ak godina koriste u sve većoj mjeri zahvaljujući svojim prednostima poput niskih troškova, male potrošnje energije te jednostavnog čišćenja. Princip se zasniva na stvaranju kolača kojeg čine nakupljene čestice mikroplastike (sekundarna membrana) na površini potporne membrane. Otpadna voda prolaskom kroz sekundarnu membranu se dodatno filtrira pri čemu se uklanja velika količina prisutnih onečišćujućih tvari. Prednost ovakve filtracije zasniva se na stvaranju filtracijskog sloja pomoću onečišćujućih tvari iz otpadne vode bez dodatka kemikalija ili nekih drugih pomoćnih supstanci. Najviše se koristi za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda, otpadnih voda onečišćenih uljem te površinskih voda. Metoda je povoljna zbog male otpornosti na filtraciju i nizak tlak prilikom trans-membranskog prijenosa pa se cijeli proces može odvijati pod utjecajem gravitacije bez korištenja pumpi. Potporna membrana se lako čisti površinskim četkanjem, tlačnim ispiranjem. Korištenjem dinamičkih membrana različite poroznosti mogu se ukloniti velike količine mikroplastike različitih dimenzija. Tijekom filtracije promatraju se

i bilježe parametri poput trans-membranskog tlaka, otpor filtraciji, zamućenost efluenta te vrijeme potrebno za stvaranje sekundarne membrane. Laboratorijski sustav korišten prilikom provedbe pročišćavanja otpadnih voda pomoću potporne membrane sastoji se od spremnika otpadne vode s miješalom prije pročišćavanja, pumpe za dovod otpadne pročišćene otpadne vode (slika 8). [19]



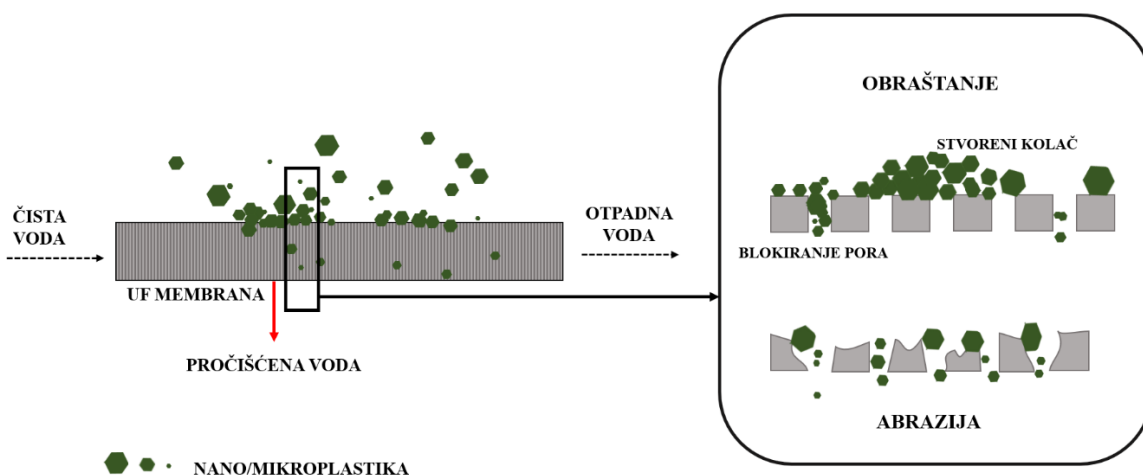
**Slika 8.** Laboratorijski sustav za provođenje filtracije uz pomoć potporne membrane

Brojna istraživanja kojima se ispitivala učinkovitost ove metode uklanjanja mikroplastike pokazuju kako je na ovaj način moguće ukloniti i do 90% prisutnih čestica mikroplastike zahvaljujući stvorenoj sekundarnoj membrani. Kada ne bi došlo do stvaranja sekundarne membrane, odnosno kolača na potpornoj membrani, mnoge čestice mikroplastike bi prošle kroz pore potporne membrane i na taj način efluent bi sadržavao više čestica mikroplastike [19].

#### 4.1.3. ULTRAFILTRACIJA

Čestice mikroplastike izdvajaju se zahvaljujući selektivnoj propusnosti membrane. Separacija se zasniva na razlici tlakova, koncentracija i električnoj napetosti. Prilikom ultrafiltracije, sila hidrostatskog tlaka potiskuje tekućinu kroz polupropusnu membranu veličine pora od 2 do 104 nm, a izrađene su od prirodnih (celuloza) i sintetskih (PVC, teflon)

makromolekulskih tvari. CMT (engl. *crossflow membrane technology*) upotrebljava se za separaciju bakterija, pesticida, suspendiranih čestica i boja te mikroplastike iz otpadnih voda predstavljajući fizičku barijeru mikroplastici kako bi kroz membranu prošla samo čista voda. Separacija se može ubrzati uz pomoć vakuuma ili djelovanjem vanjskog tlaka na otopinu koja se filtrira [1]. Čestice mikroplastike se međusobno sudaraju i time se dodatno fragmentiraju što uzrokuje abraziju njihove površine. Takve čestice nepravilnog oblika zatim dolaze do površine membrane koju mogu oštetiti. Oštećenje membrane će biti više izraženo ukoliko se filtracija ubrzava vakuumom ili vanjskim tlakom. Iz navedenih se razloga koriste membrane koje su otpornije na mehanička oštećenja poput keramike i metala. Za pročišćavanje voda u najvećoj mjeri se koriste polimerne membrane koje se vrlo često oštećuju česticama mikroplastike koje su prisutne u vodi koja se pročišćava. Glavni nedostatak ove metode je što se vrlo brzo membrana onečisti, odnosno dolazi do začepljenja pora koje je uzrokovano adsorpcijom čestica sličnih mikroplastici prisutnih u uzorku koji se filtrira, a zatim i stvaranja sekundarne membrane (kolača) te se time smanjuje učinkovitost odvajanja željenih čestica mikroplastike (slika 9). [22]

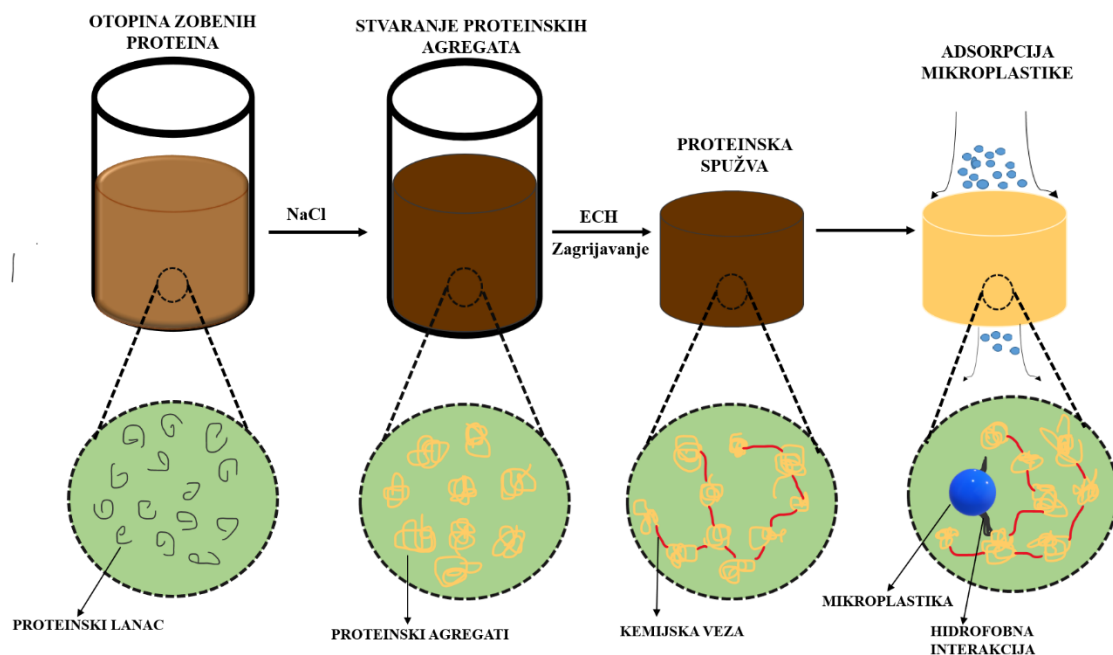


**Slika 9.** Interakcija mikroplastike s filtracijskom membranom

#### 4.1.4. ADSORPCIJA NA SPUŽVAMA

Spužve izrađene od biomase su poželjne zbog mogućnosti biorazgradnje kako bi se izbjegla sekundarna kontaminacija. U mnogim istraživanjima adsorpcije mikroplastike pomoću spužvi korištene su spužve izrađene od hitina i grafenovog oksida koje imaju veliku moć adsorpcije različitih čestica mikroplastike, a prednost im je što se mogu obnoviti i ponovno koristiti. Efikasnost takvih spužvi seže i do 89,8% uklonjenih čestica mikroplastike,

no unatoč visokoj učinkovitosti, najveća mana su im visoki troškovi proizvodnje. Kao pokretačka sila adsorpcije mikroplastike pomoću spužve navodi se hidrofobna interakcija koju mogu u najvećoj mjeri ostvariti proteini zbog hidrofobnih funkcionalnih skupina koje sadrže u svojoj strukturi. U današnje vrijeme raste interes za materijale bazirane na proteinima koji su ključni u biomedicinskim i ekološkim primjenama zbog svoje obnovljive prirode i inherentne biokompatibilnosti. Proučavanjem takvih materijala, otkriveni su načini za izradu isplativijih biorazgradivih spužvi iz proteina zobi koji se ekstrahira iz zobenog  $\beta$ -glukana koje će na taj način uklanjati mikroplastiku iz otpadnih voda. Spužve se sintetiziraju kemijskom metodom pripreme suspenzije zobenih proteina disperzijom zobenih proteina u prahu u 20 mL otopine NaCl. Nakon toga se u smjesu doda 600  $\mu$ L epiklorhidrina te smjesa intenzivno miješa 2 sata, a zatim ulije u epruvete i ostavi preko noći na 60 °C kako bi se stvorio proteinski hidrogel. Dobiveni se hidrogel ispere deioniziranom vodom na 4 °C kako bi se uklonile zaostale kemikalije te se u struji tekućeg dušika hladi i suši čime se dobije konačni izgled proteinske spužve (slika 10).



**Slika 10.** Shematski prikaz proizvodnje spužve na bazi zobenih proteina te adsorpcije mikroplastike

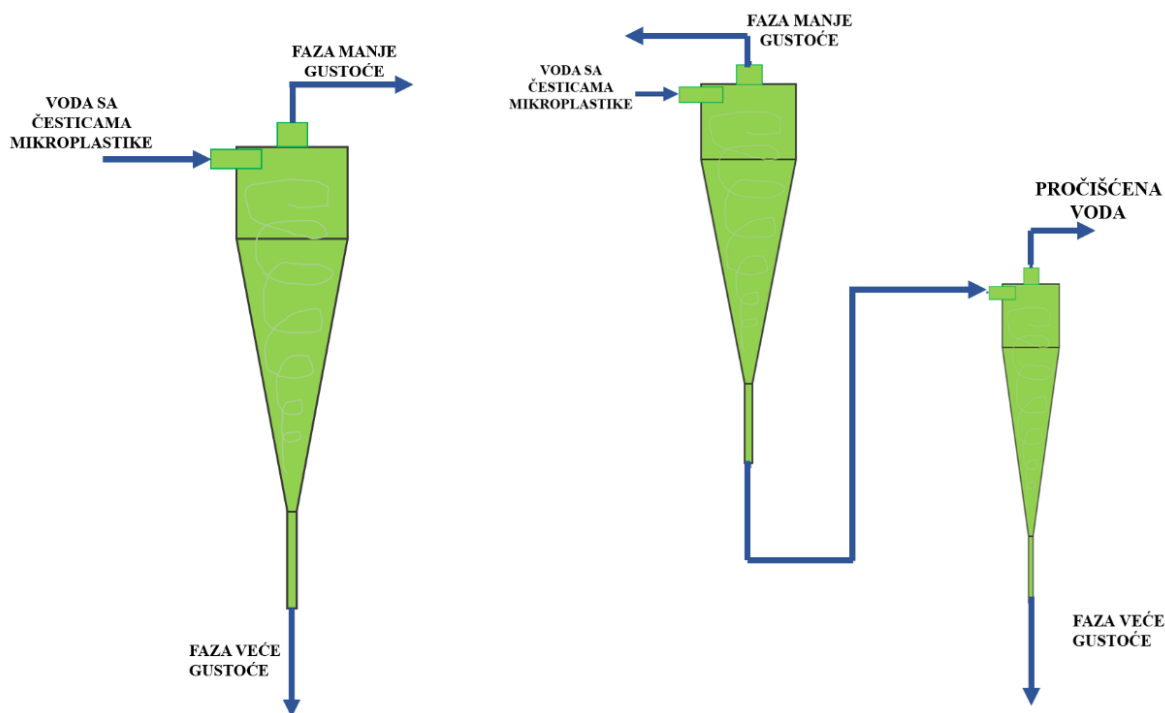
Spužva na bazi zobenih proteina istih je karakteristika kao i poliuretanska komercijalna spužva, dobro upija vodu i relativno brzo se komprimira. Nova tehnologija izrade spužvi koje

se baziraju na zobenim proteinima omogućila je zadržavanje ujednačene vlaknaste strukture te visoku međusobnu povezanost strukture pora što je moguće kontrolirati pomoću NaCl što utječe na vodopropusnost spužve. Poželjnije ih je koristiti za mikroplastiku manjih dimenzija iz vodenih ekosustava. Na sobnoj temperaturi je moguće postići efikasnost uklanjanja mikroplastike i do 81,2% [20].

#### 4.1.5. HIDROCIKLON

Hidrocikloni su uređaji koji se koriste za obradu plastičnog otpada, a samim time mogu se koristiti i za separaciju mikroplastike. Često se primjenjuju u petrokemijskim, prehrambenim, farmaceutskim industrijama te postrojenjima za obradu otpadnih voda. Karakterizira ih veliki hidraulički kapacitet opterećenja, brza separacija, isplativost, mali troškovi održavanja, dosljednost i pouzdanost. Rad se temelji na tri glavne pokretačke sile: centrifugalna sila, sila plutanja i sila otpora. Mali hidrocikloni su geometrijski slični konvencionalnim hidrociklonima, ali zbog svog manjeg nazivnog promjera učinkovitiji su za uklanjanje sitnijih čestica mikroplastike. Učinkovitost separacije sitnijih čestica mikroplastike iz industrijskih otpadnih voda pomoću malog hidrociklona iznosi 77,2% u prosjeku, dok se za separaciju srednje veličine mikroplastike (od 20 do 200  $\mu\text{m}$ ) može postići i do 85% učinkovitosti. Prilikom separacije u hidrociklonima se čestice manje gustoće odvajaju na vrhu hidrociklona, dok će čestice veće gustoće biti izdvojene pri dnu (slika 11). Pomoću 3D tehnologije izrađena su 3 prototipa malih hidrociklona različitih dimenzija. Djelotvornost malih hidrociklona ovisi o radnim parametrima, omjeru dijeljenja, brzini protoka, koncentraciji i konfiguraciji kod koje hidrocikloni mogu biti pojedinačni ili spojeni u seriju. Kako bi se održala visoka djelotvornost malih hidrociklona ugrađuju se mjerači tlaka, protoka i regulacijski ventili koji služe za podešavanje protoka. Najčešće je djelotvornost odvajanja mikroplastike pomoću hidrociklona određena razlikom u gustoći, a na nju još utječu i ostale krute čestice koje mogu biti prisutne u uzorcima. Hidrocikloni se mogu spajati u serijski i paralelni sustav pri čemu se paralelni spoj konvencionalnih hidrociklona koristi za uklanjanje grubih čestica mikroplastike iz tekućine koja u svom sastavu sadrži mješavinu finih i grubih čestica. Nakon separacije grubih čestica mikroplastike, koristi se paralelni sustav malih hidrociklona kojima se mogu izdvojiti preostale sitnije čestice mikroplastike koje konvencionalni hidrociklon ne može ukloniti [21].





**Slika 11.** Prikaz separacije čestica mikroplastike različitih gustoća pomoću hidrociklona

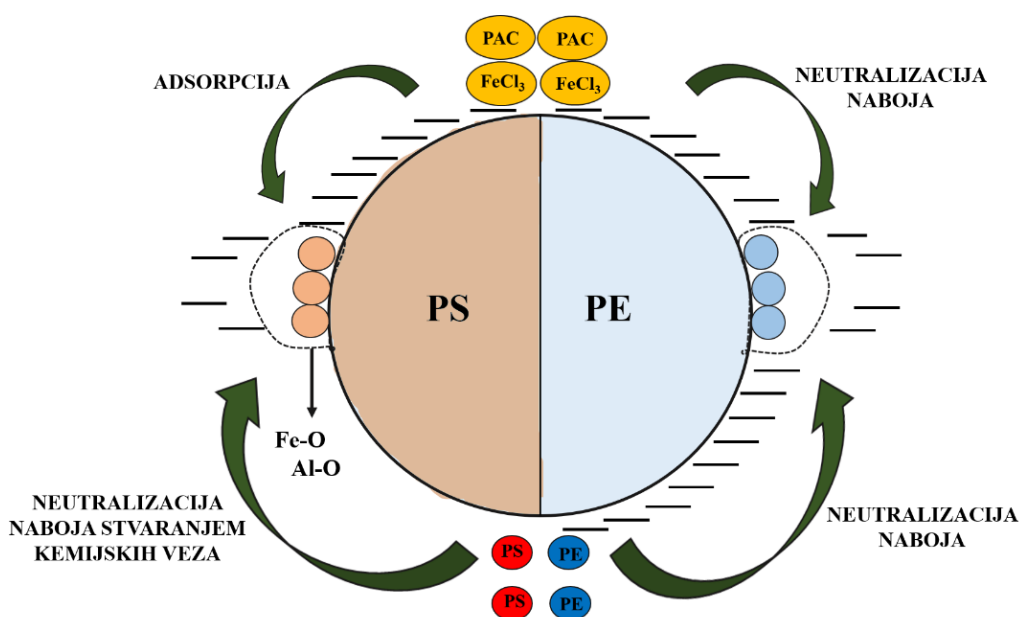
#### 4.1.6. FILTRACIJA POMOĆU PIJESKA

Provodi se u svrhu odvajanja suspendiranih krutih tvari fizičkom adsorpcijom kroz tri sloja koja čine antracitna zrnca, silicijev pijesak i šljunak. Učinkovita je metoda za uklanjanje mikroplastike i ostalih onečišćujućih čestica iz vode, no veliki nedostatak je začepljenje gornjih slojeva pri čemu se postupak filtracije mora zaustaviti kako bi se slojevi mogli pročistiti povratnim ispiranjem. Čestice mikro- i nanoplastike vrlo lako zbog svojih malih dimenzija mogu proći kroz prvi sloj antracita i doći do silicijevog sloja koji pomoću hidrofilne interakcije vrlo lako adsorbira nanoplastiku i mikroplastiku. Posljedica adsorpcije čestica mikro- i nanoplastike u silicijevom sloju je začepljenje sloja koje dovodi do smanjenja učinkovitosti separacije. Ispiranje i čišćenje slojeva, posebice silicijevog sloja je otežano u prisutnosti adsorbiranih čestica mikro- i nanoplastike zbog prisutnosti hidroksilnih skupina na njihovoj površini čime su čvršće vezani za silicijeva zrnca. Iz navedenih razloga ova se metoda ne koristi prečesto [22].

## 4.2. FIZIKALNO-KEMIJSKI PROCESI

### 4.2.1. KOAGULACIJA

Koagulacija je važan fizikalno-kemijski proces u postrojenjima za pročišćavanje vode koji se koristi kako bi se uklonilo što više mikroplastike koja bi mogla dospjeti u hranidbeni lanac. Proces koagulacije ovisi o vrsti mikroplastike zbog čega će koagulansi imati različite efekte [23]. Čestice mikro- i nanoplastike sklone su stvaranju nestabilnih aglomerata koji se vrlo lako dispergiraju pod utjecajem turbulencija koje stvara voda prilikom protjecanja. Korištenjem koagulansa mogu se stvoriti čvrste i stabilne strukture koje se mogu ukloniti bez lomljenja procesima obiranja ili taloženja. [22] Uspoređujući mikroplastiku različitih gustoća prisutnu u vodi, PE i PS imaju najveću vjerojatnost da preko hranidbenog lanca dođu do ljudskog organizma. U tim se slučajevima koriste polialuminijev klorid (PAC) i  $\text{FeCl}_3$  kao koagulansi. U uzorke vode se dodaju navedeni koagulansi, smjesa se protresa 15 minuta nakon čega se smjesa podvrgava taloženju tijekom 30 minuta. Završetkom koagulacije i sedimentacije, koagulirane čestice se podvrgavaju filtraciji, sušenju i vaganju. Učinkovitost uklanjanja mikroplastike ovisi o koncentraciji dodanog koagulansa. Mikroflokule koje su stvorene održavaju stanje pojedinačnih čestica pri nižim koncentracijama te se vrlo lako pretvaraju u veće koagulate povećanjem kapaciteta koagulacije uz dovoljne količine koagulansa. U slučaju kada je koncentracija koagulansa prevelika, flokule koje nastaju su vrlo labave i sklone lomljenju čime se smanjuje i učinkovitost cijelog procesa koagulacije.



Slika 12. Mehanizam koagulacije uz PAC i  $\text{FeCl}_3$  koagulanse

Sklonost separacije čestica ovisi o njihovim dimenzijama. PE mikroplastika manjih dimenzija će se puno lakše i učinkovitije ukloniti koagulacijom, dok za PS čestice je učinkovitost veća kod većih dimenzija čestica. PS ima veću od vode i zbog toga se često nalazi istaložen u sedimentu iako postoji mogućnost pronalaska manjih čestica PS na površini zbog površinske napetosti vode. Veće čestice PS mogu nadvladati površinske sile i tako se istaložiti pri čemu je učinkovitost uklanjanja takvih čestica veća nego onih manjih dimenzija. Mehanizam koagulacije uključuje neutralizaciju naboja i ugradnju nečistoća u amorfne taloge (slika 12).

Neutralizacija naboja podrazumijeva neutralizaciju nabijenih čestica pomoću produkata hidrolize koagulansa. Taloci koji nastaju koagulacijom mogu u sebe ugraditi druge nečistoće prisutne u sustavu. Neutralizacija naboja jedan je od glavnih mehanizama u procesu koagulacije. Hidrolizati metalnih koagulansa vrlo se lako adsorbiraju na površinu čestica koje nose negativni naboj čime se neutralizira izvorni naboj na površini čestica i čini ih nestabilnima. Osim neutralizacije naboja, adsorpcija predstavlja važan korak u procesu koagulacije. Hidrolizom koagulansa nastaju monomeri s pozitivnim nabojem koje zatim adsorbiraju okolne čestice te kao takvi se mogu ukloniti amorfnim taloženjem. Hidroliza koagulansa značajno utječe na proces hidrolize. Koagulansi se u vodu mogu dodavati direktno ili se mogu prvo otopiti u vodi pri čemu prvo hidroliziraju, a nakon toga tek započinje proces koagulacije. Direktnom koagulacijom koagulansi se dodaju izravno na početku samog procesa. U sustavu PS učinkovitost uklanjanja PS bila je 75,61% i 62,83% prilikom izravnog dodatka PAC i  $\text{FeCl}_3$ , dok se dodatkom otopljenih koaguloansa učinkovitost uklanjanja promijenila na 65,97% odnosno 58,58%. Produkti hidrolize koagulansa više pridonose koagulaciji mikroplastike, nego samom procesu hidrolize. Provedenim istraživanjem utvrđena je veća učinkovitost uklanjanja PS i PE mikroplastike uz dodatak PAC-a kao koagulant. [23]

#### 4.2.2. FLOTACIJA

Zasniva se na površinskoj funkcionalizaciji mikroplastike kako bi se sustavu promijenila površinska slobodna energija bitna za uklanjanje mikroplastike iz vode. Na taj se način mijenjaju svojstva vlaženja mikroplastike tj. ona dobiva veći hidrofilni karakter te se puno lakše separira. Sustav koji se podvrgava flotaciji sastoji se od kontinuirane faze (vode) u kojoj se nalaze krute čestice mikroplastike i koja je u kontaktu sa zrakom na površini. Taj cijeli sustav definiran je površinskom slobodnom energijom između tri različite faze koja

potiče kontaktni kut između čvrste površine mikroplastike, vode i zraka. Promjenom kontaktnog kuta mijenjaju se svojstva vlaženja različitih površina. Polimeri posjeduju nisku površinsku slobodnu energiju što rezultira hidrofobnim svojstvima, odnosno čestice polimera nisu u potpunosti mokre. Površinska modifikacija mikroplastike može se postići upotrebom površinskih modifikatora poput  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ili karboksilatne skupine, te upotrebom superhidrofobnih/superoleofilnih čvrstih površina i davanjem različitih svojstava močivosti. Promjenom kemijskog sastava na površini mikroplastike javljaju se nove interakcije između mikroplastike i okolnog medija te se time poboljšava učinkovitost njenog uklanjanja. Povećanjem hidrofilnosti se povećava propusnost površine mikroplastike s obzirom na vodu čime se one lakše uklanjaju zbog afiniteta prema vodi nakon površinske obrade. Primjerice prilikom odvajanja PVC-a iz smjese mikroplastike koristi se magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) koji metodom koprecipitacije stvara nanočestice na površini ostalih čestica mikroplastike te time olakšava flotaciju PVC-a. Razlika u površinskom kemijskom sastavu mikroplastike korištena je za selektivno odvajanje PVC-a iz smjese mikroplastike uz 100%-tnu učinkovitost. Proces flotacije omogućuje učinkovito odvajanje različitih čestica mikroplastike s obzirom na njihov afinitet prema vodi, odvajajući modificirane hidrofilne čestice mikroplastike od nemodificiranih. Superhidrofobni materijali poput lotosovog lista i željeznog praha se inovativno koriste za uklanjanje krutih čestica poput mikroplastike. Čestice željeza se moraju usitniti do otprilike 50  $\mu\text{m}$ , a zatim se uz pomoć laurinske kiseline modificira površinska slobodna energija željeznog praha čime se dobiva superhidrofobni materijal. Nakon toga željezni prah ima sposobnost adsorpcije mikroplastike čime se ona uklanja iz vodenih otopina. Proces uklanjanja mikroplastike uz pomoć željezovog praha se provodi u sustavu koji ima 2 faze, uljnu i vodenu, koje po prirodi nisu mješljive. U prvom koraku se miješa vodena faza, koja sadrži mikroplastiku, u koju se zatim dodaje uljna faza čime se dobivaju dvije odvojene faze. Budući da sada čestice mikroplastike imaju hidrofobni karakter, odnosno veliki afinitet prema organskoj fazi, one se premještaju iz vodene u uljnu fazu. Dobivena se smjesa miješa te se u stvoreni vrtlog dodaju superhidrofobne čestice željeza koje na sebe nakupljaju mikroplastiku, čime se pročišćena vodena faza lako odvoji dekantiranjem [24].

### **4.3. KEMIJSKI PROCESI**

Napredni oksidacijski procesi koriste se za kemijsku razgradnju mikroplastike koristeći različite ili kombinirane metode poput: svijetla, topline, plazme i katalizatora, reaktivne kisikove vrste (radikali) koje se proizvode tijekom kemijske obrade. Stvoreni radikali

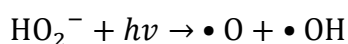
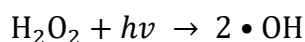
posjeduju visoki redoks potencijal zahvaljujući kojem mogu razgraditi različite onečišćujuće tvari poput mikroplastike. Najznačajniji napredni oksidacijski procesi koji se koriste kod uklanjanja mikroplastike su: UV fotoliza, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozon, UV-inducirana fotokataliza, peroksidisulfat uz zagrijavanje, peroksimonosulfat uz zagrijavanje te izlaganje plazmi [25].

#### 4.3.1. UV FOTOLIZA

Fotoliza je proces razgradnje tvari pod utjecajem svjetlosti. Najčešće se koristi UV svjetlosno zračenje pomoću kojeg nastaju reaktivni intermedijeri i radikali od kojih su najčešći hidroksilni radikal, kisik, superoksidni radikalni anioni, hidrirani elektroni, karbonatni radikali i organsko-peroksidni radikali koji mogu napasti i razgraditi različite onečišćujuće tvari. S obzirom da fotoliza koristi sunčevo zračenje kao glavni izvor energije vrlo često se koristi za degradaciju plastike. Ultraljubičasto zračenje može mijenjati fizikalna i kemijska svojstva polimera prisutnih u česticama plastike što rezultira njihovom razgradnjom. Pod utjecajem UV zračenja različitih valnih duljina na površini mikročestica plastike nastaju pukotine što rezultira povećanjem hrapavosti površine čestica i njihovim usitnjavanjem. Učinci koji su nastali na površini mikroplastike ovise o vremenu izlaganja čestica UV zračenju i valnoj duljini zračenja pri čemu primjenom UV zračenja kraćih valnih duljina nastaje više deformacija poput pukotina, bora i izbočina. Iako fotoliza najviše utječe na površinu mikroplastike, ona se ne može u potpunosti razgraditi u kratkom vremenskom periodu što često rezultira nastajanjem čestica nanoplastike [25].

#### 4.3.2. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Metoda temeljena na UV tehnologiji koja se koristi za obradu onečišćenja te se ubraja u jednu od najistaknutijih metoda napredne oksidacije u sanaciji okoliša koristeći hidroksilne radikale (•OH) nastale reakcijama između vodikova peroksida i UV zračenja.



Proučavane su fizikalno-kemijske promjene na PS-u nastale pod utjecajem UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pratila se promjena svojstava poput morfologije površine, krutost, karbonilni indeks, hidrofobnost, prosječna molekularna težina i kristaliničnost. Uočeno je povećanje hrapavosti površine, kristaliničnosti i krutosti kao posljedica kemijske oksidacije pomoću hidroksilnih radikala. Prosječna molekulska masa i hidrofobnost su smanjeni zbog cijepanja lanaca

molekula i stvaranja različitih funkcionalnih skupina na površini čestica mikroplastike. Kao što je i spomenuto, potpuna razgradnja mikroplastike je dugotrajan proces iako se oksidacijom na površini ubrzavaju promjene njihovih fizikalno-kemijskih svojstava poput polarosti, kristaliničnosti, molekularne težine i slično [25].

#### 4.3.3. OZON

Koristi se za obradu različitih onečišćujućih tvari u okolišu, za pročišćavanje vode za piće i otpadnih voda. Budući da se ozon sastoji od tri kisikova atoma ( $O_3$ ) vrlo je nestabilna molekula sklona reakcijama u vodi s različitim komponentama. Ozon je vrlo jak oksidans koji mijenja fizikalno-kemijska svojstva mikroplastike što dovodi do njene razgradnje [25]. Zafar i suradnici [26] su istraživali proces razgradnje PE mikročestica uz pomoć ozona. Oksidacija PE ovisi o koncentraciji ozona što je uočeno s obzirom na vrijednosti karbonilnog i hidroksilnog indeksa koji rastu s povećanjem koncentracije ozona. Razgradnja mikroplastike pomoću ozona ispitivala se i u različitim stupnjevima obrade vode. Ozoniranje se provodilo u kombinaciji s koagulacijom čime je učinkovitost uklanjanja mikroplastike iznosila 99,2% te primjenom ozona zasebno čime je postignuta manja učinkovitost (89,9%) [27]. Često se ozoniranje provodi i u kombinaciji s UV/ $H_2O_2$  čime se razgrađuju različite vrste mikroplastike, no fizikalno-kemijske promjene uočene su samo na površini čestica. S obzirom na činjenicu da ozon djeluje prvenstveno na površini mikroplastike, ona se ne može u potpunosti razgraditi pa se iz tog razloga ozon često kombinira s drugim metodama ili se koristi kao predtretman u nekim procesima obrade [25].

#### 4.3.4. FOTOKATALIZA INDUCIRANA UV ZRAČENJEM

UV-zračenje se koristi kao izvor svjetlosti za UV-fotolizu i UV-induciranu fotokatalizu prilikom obrade vode za piće i otpadnih voda. Kako bi razgradnja vrlo otpornih onečišćujućih tvari bila moguća, UV zračenje služi za aktiviranje reaktivnih kisikovih spojeva (radikala) koji su sposobni razgraditi rezistentnu mikroplastiku. Za razgradnju PE i PS mikroplastike pod UV-osvjetljenjem korišteni su fotokatalizatori titanijevog dioksida koji se često podvrgavaju morfološkim promjenama kako bi im se poboljšala fizikalno-kemijska svojstva. Ovisno o valnoj duljini i vremenskom periodu izloženosti UV zrakama mijenja se i učinkovitost razgradnje PE i PS čestica mikroplastike pri čemu je zapaženo kako je korištenjem UV zračenja valne duljine 254 nm moguće postići i do 99,9% učinkovitosti razgradnje PS mikročestica u periodu od 24 h , a PE čestica u periodu od 36 h. Glavni

produkt fotokatalize je ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ) [25]. Moguće je postići veću učinkovitost razgradnje mikroplastike u procesima s fotokatalizom. Iako je uočena velika učinkovitost razgradnje mikroplastike, samo je mali broj fotokatalizatora istražen u te svrhe [28].

#### 4.3.5. FOTOKATALIZA INDUCIRANA VIDLJIVOM SVJETLOŠĆU

Ekološki prihvatljiva tehnologija koja koristi Sunčevu svjetlost za fotokatalitičku razgradnju onečišćujućih tvari. S obzirom da je UV zračenje samo mali dio solarnog spektra, sve se više istraživanja usmjerava na korištenje vidljivog dijela spektra za induciranje fotokatalize. Spojevi koji se najviše koriste za pripremu fotokatalizatora u ove svrhe su titanijev dioksid i cinkov oksid. Cinkov se oksid presvlači platinom kako bi se povećala sposobnost apsorpcije vidljivog zračenja. Na površini čestica mikroplastike dolazi do površinske oksidacije što uzrokuje abraziju i povećanje hrapavosti površine. Pratila se razgradnja polipropilena uz cinkov oksid obložen platinom. Nakon 456 h izlaganju vidljivom zračenju, čestice PP smanjile su se za 65% u volumenu te su također uočeni nusprodukti poput acetaldehida, formaldehida, acetona, butiraldehida, hidropentila, acetilacetonata i mnogih drugih. Fotokataliza inducirana vidljivom svjetlošću uz korištenje cinkova oksida uzrokuje učinkovitu razgradnju PP temeljenu na cijepanju lanaca [25].

#### 4.3.6. PEROKSIDISULFAT UZ AKTIVACIJU TOPLINOM

Proizvodnja sulfatnih radikala ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) za razgradnju onečišćujućih tvari iz okoliša provodi se toplinskom aktivacijom persulfata ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ). Učinkovita je metoda za razgradnju mikroplastike iz vodenog okoliša u temperaturnom rasponu od 30 do 90 °C. Pucanje O–O veza u persulfatu započinje polako na 30 °C, a povećanjem temperature na 90 °C postaje sve brže. Kao produkti nastaju sulfatni radikali. [25]

#### 4.3.7. PEROKSIMONOSULFAT UZ AKTIVACIJU TOPLINOM

Aktivacija peroksimonosulfata provodi se uz prisutnost toplinski aktiviranog persulfata i procesa katalize pri čemu nastaju radikali kao produkti. Nastanak radikala ( $\bullet\text{OH}$  i  $\bullet\text{SO}_4^-$ ) za razgradnju mikroplastike potaknut je toplinskom energijom. Kang i suradnici [29] koristili su hidrotermalnu katalizu peroksimonosulfata za razgradnju mikroplastike iz kozmetičkih preparata. Uz ugljikove nanocijevi kao katalizator, zagrijavanjem od 100 do 160 °C provodilo se ispitivanje fizikalno-kemijskih karakteristika mikroplastike. Tijekom

zagrijavanja uočeno je kako je razgradnja mikroplastike tijekom 8 h porasla s 10 (100 °C) na 54% (160 °C). Uočene su također i promjene svojstava poput pH vrijednosti, dimenzija i oblika čestica, koncentracije katalizatora i sl. Rezultati istraživanja pokazuju kako kiseli uvjeti i visoke koncentracije katalizatora ubrzavaju oksidacijske procese na površini mikroplastike. Što su čestice veće i što je veće opterećenje sustava mikroplastikom to će procesi oksidacije biti sporiji što dovodi do smanjenje razgradnje.

#### 4.3.8. PLAZMA

Bogata je slobodnim elektronima koje koristi za proizvodnju ozona iz kisika i zraka. Koristi se uglavnom za obradu otpadnih voda uklanjanjem mikroplastike pomoću reaktivnih kisikovih vrsta generiranih pomoću ionizacije zraka. Zhou i suradnici [30], proveli su ispitivanje razgradnje PVC mikroplastike metodom električnog izboja plazme. Istraživanje je pokazalo kako se na površini mikroplastike povećao broj funkcionalnih skupina hidroksila, metilena i metila. Također, uočeno je povećanje kristaliničnosti, površine i hidrofилnosti te smanjenje dimenzija čestica mikroplastike. Na temelju dobivenih rezultata, plazma tretman se smatra dobrom metodom za razgradnju mikroplastike prisutne u vodi.

Brojna istraživanja koja su uključivala navedene napredne oksidacijske procese dovela su do spoznaja kako tretirana mikroplastika može postati povoljna za adsorpciju i prijenos onečišćujućih tvari iz okoliša te tako dospjeti u životinjski i ljudski organizam.

### 4.4. BIOLOŠKI PROCESI

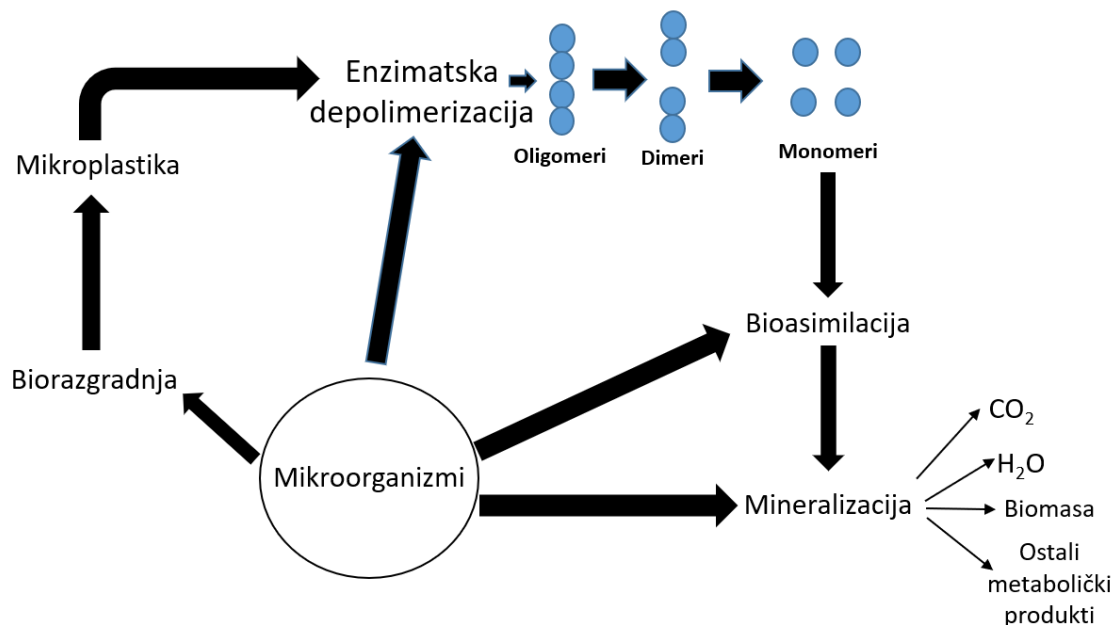
Plastika je u većini slučajeva teško biorazgradiva, ali i unatoč tome proces biorazgradnje je još uvijek popularna metoda njenog uklanjanja zbog svoje ekonomičnosti i ekološke prihvatljivosti. Biorazgradnja se uglavnom izvodi primjenom pojedinačnih ili kombiniranih biokultura poput algi, bakterija, kvasaca i plijesni. Često se koristi u kombinaciji s ostalim metodama poput membranske filtracije. Na ovaj se način samo može ubrzati razgradnja plastike, dok je za potpunu razgradnju potrebno i do nekoliko desetaka godina.

Biološka remedijacija onečišćenih voda, ili kraće bioremedijacija voda, primjenjuje nespecifične, visoko specifične ili genetski modificirane mikroorganizme. Nespecifični mikroorganizmi izolirani su najčešće iz komposta ili aktivnog mulja, visoko specifični posjeduju specifične enzime za razgradnju mikroplastike, a genetski modificirani su razvijeni inženjeringom genoma. Najviše se koristi proces bioaugmentacije pomoću bakterija, dok se



alge rjeđe koriste, u uvjetima pH vrijednosti otpadnih voda 6-7. Mikroalge se češće koriste kao bioflokulanti iako imaju sposobnost biorazgradnje mikroplastike. Općeniti princip biorazgradnje pomoću mikroorganizama temelji se na enzimima koji pretvaraju onečišćujuće tvari u ugljikov dioksid, vodu i anorganske spojeve. Prvi dio procesa biorazgradnje odnosi se na smanjenje molekularne mase polimera čime je omogućen njihov prijenos kroz staničnu membranu i napad na unutarstanične enzime. Pretvorbom ugljikovodičnih spojeva u karboksilne kiseline započinje drugi dio biorazgradnje u kojem dolazi do metabolizacije kiselina  $\beta$ -oksidacijom i Krebsovim ciklusom. Svojstva mikroorganizama koji se koriste u procesima biorazgradnje su različita što utječe i na samu biorazgradnju. Učinkovitost biorazgradnje je veća ukoliko se koriste autotrofni mikroorganizmi izolirani iz okoliša budući da su oni priviknuti na okolišne uvjete. Biorazgradnja mikroplastike popraćena je utjecajem biotičkih i abiotičkih čimbenika. Biotički čimbenici uključuju broj mikroorganizama, broj živih stanica, jednu ili više mikrobni kultura, hidrofobnost stanica, raznolikost enzimatskih sustava, lučenje izvanstaničnih enzima te mogućnost stvaranja biosurfaktanata. Abiotske čimbenike čine okolišni uvjeti poput temperature i pH-medija, UV zračenje, salinitet, koncentracija kisika te vlažnost. Mehanizam i brzina biorazgradnje određeni su vrstom polimera i njihovim svojstvima poput specifične površine, morfologije, molekulske mase, kristaliničnosti i mnogih drugih. Biorazgradnja mikroplastike može biti izravna ili neizravna. Kod izravne biorazgradnje mikroplastika djeluje kao supstrat za rast mikroorganizama, dok kod neizravne biorazgradnje izlučeni produkti metabolizma utječu na biorazgradnju. Efikasnost biorazgradnje je veća primjenom mješovitih kultura mikroorganizama u usporedbi s primjenom čistih sojeva koji su primjenjiviji kod ispitivanja utjecaja okolišnih uvjeta na proces biorazgradnje [31].

Biorazgradnja mikroplastike najčešće se provodi u 4 koraka: biodeterioracija, depolimerizacija, asimilacija i mineralizacija (slika 13) [32]. Biodeterioracija podrazumijeva površinsku razgradnju nakupljanjem mikroorganizama na površini mikroplastike. Izvanstanični enzimi zatim uzrokuju depolimerizaciju polimera do monomera. Nastale monomerne čestice zbog svojih malih dimenzija lako prolaze kroz stanične membrane mikroorganizama pri čemu dolazi do bioasimilacije. Unutarstanični enzimi zatim nastavljaju biorazgradnju čestica unutar stanica mikroorganizama mineralizacijom do ugljičnog dioksida, vode i anorganskih tvari.



**Slika 13.** Prikaz procesa biorazgradnje mikroplastike po koracima

Proces biorazgradnje je povezan s bioflokulacijom zahvaljujući živim stanicama mikroorganizama koje luče izvanstanične polimerne supstance poput nukleinskih kiselina, polisaharida i proteina čija je najvažnija uloga agregacija bakterijskih stanica, kohezija i sorpcija organskih tvari. Također, u procesu biorazgradnje te izvanstanične polimerne supstance mogu stvarati heterogene agregate s česticama mikroplastike što doprinosi uklanjanju mikroplastike iz vodenog okoliša. Mikrobnim organizmima ne mogu razgraditi sintetičke polimere poput primjerice poliolefina koji su izgrađeni samo od atoma ugljika i vodika i time su otporni na biorazgradnju. Njihova otpornost na biorazgradnju zapravo je posljedica nedostatka veza između ugljika i kisika u polimernim lancima koji su zapravo glavna meta mikrobnih enzima.

#### 4.4.1. BIORAZGRADNJA BAKTERIJAMA

Za proces biorazgradnje plastike najbolje su bakterije koje imaju mogućnost stvaranja biofilma. Muhonja i suradnici [33] ispitivali su bakterije koje mogu razgraditi LDPE u laboratorijskim uvjetima. LDPE listići su inkubirani tijekom 16 tjedana na 37 °C uz protresanje. Promjene nastale kao posljedica biorazgradnje detektirane su analizom gubitka mase i FTIR-om. Analiza je pokazala da su bakterije iz rodova *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Brevibacillus*, *Cellulosimicrobium*, *Lysinibacillus* sklone razgraditi PE. Najveće vrijednosti

LDPE razgradnje dobivene su za *Bacillus cereus* (35,72%) i *Brevibacillus borstelensis* (20,28%). Tijekom biorazgradnje na površini LDPE listića pojavile su se različite funkcionalne skupine poput ketonske, aldehidne, eterske i karboksilne. Također, otkrivena je sposobnost razgradnje LDPE mikroplastike uz pomoć bakterije *Pseudomonas putida* (smanjenje molekulske mase od 2,80%).

Kyaw i suradnici [34] su ispitivali biorazgradnju LDPE mikroplastike bakterijama iz roda *Pseudomonas*: *Pseudomonas aeruginosa* (PAO1), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC), *Pseudomonas putida* (ATCC) i *Pseudomonas syringe* (ATCC). Razgradnja LDPE uzorka određivala se na temelju gubitka mase, morfoloških promjena te mehaničkih i spektroskopskih varijacija. Uzorci su se nakon provedenog testiranja razgradnje u prisutnosti navedenih bakterija analizirali plinskom kromatografijom povezanom sa spektroskopijom masa. Za analizu površinskih promjena na LDPE uzorcima inkubiranim s bakterijama promatrao se biofilm koji se stvarao na površini mikroplastike te se on mikroskopirao skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Stvoreni biofilm na LDPE površini analizirao se nakon 40, 80 i 120 dana inkubacije. Nakon 40 dana inkubacije uočena je prisutnost biofilma pri čemu je *Pseudomonas aeruginosa* generirala najveću količinu biomase. Prilikom analize mase inkubiranog uzorka nakon 120 dana inkubacije uočeno je smanjenje mase za 20,0% kod *Pseudomonas aeruginosa* (PAO1), 11,0% kod *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC), 9,0% kod *Pseudomonas putida* i 11,3% kod *Pseudomonas syringae*. Do gubitka mase LDPE mikroplastike došlo je zbog razgradnje polimernog kostura pod utjecajem enzima tijekom inkubacije bakterijama iz roda *Pseudomonas*. Najveći gubitak mase postignut je kod inkubacije s bakterijom *Pseudomonas aeruginosa* (PAO1).

Auta i suradnici [35] proveli su istraživanje biorazgradnje plastičnih čestica PE, PET, PP i PS uz pomoć bakterija *Bacillus cereus* i *Bacillus gottheilii*. Pratila se promjena težine uzoraka te površinske promjene uz pomoć SEM-a i FTIR-a. Dobiveni su rezultati gubitaka mase ispitivanih uzoraka mikroplastike nakon izlaganja 40 dana. Gubici mase uzoraka kod izloženosti *Bacillus cereus* iznosili su 1,6% za PE, 6,6% za PET i 7,4% za PS, dok su za *Bacillus gottheilii* bili 6,2% za PE, 3,0% za PET i 3,6% za PS.

Mohan i suradnici [36] su izolirali sojeve bakterija iz roda *Pseudomonas* i *Bacillus* s odlagališta plastičnog otpada za razgradnju bromiranog visoko utjecajnog polistirena (HIPS) u obliku emulzije i filma. Nakon 4 dana uočeno je smanjenje zamućenosti emulzija koje sadrže polistiren visoke učinkovitosti i to za vrijednosti: 94% kod bakterija iz roda *Bacillus* te 97% kod bakterija iz roda *Pseudomonas*. Tijekom istraživanja razgradnje filma polistirena

tijekom 30 dana uz navedene bakterije uočeno je smanjenje mase uzorka za 23% kod *Bacillus* spp. ispod 10% kod *Pseudomonas* spp.

Giacomucci i suradnici [37] su ispitivali mogućnost biorazgradnje PE, PP, PS i PVC u aerobnim uvjetima uz pomoć 5 sojeva bakterija: *Pseudomonas chlororaphis*, *Pseudomonas citronellolis*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus flexus* i *Chelatococcus daeguensis*. Istraživanje su preliminarnim ispitivanjem usmjerili na razgradnju PVC-a uz pomoć *P. citronellolis* i *B. flexus* koji imaju mogućnost stvaranja biofilma na površini PVC-a. Nakon 45 dana inkubacije uočene su fragmentacije na površini PVC-a. Analiza kromatografijom isključenjem pokazala je smanjenje mase PVC-a inkubiranog s *P. citronellolis* za 10%.

#### 4.4.2. BIORAZGRADNJA GLJIVICAMA

Iako su provedena mnoga istraživanja, još uvijek nije dokazano tko je učinkovitiji u biorazgradnji mikroplastike, bakterije ili gljivice. Prednosti gljivica su mnoge: mogu rasti na različitim podlogama, prilagođene su životu u plastisferi zbog apsorpcijske prehrane, raste apikalno, tvori biofilm, gljivične stanice luče hidrofobne proteine što omogućava gljivicama da koriste polimere kao izvor ugljika i energije. Iz navedenih je razloga zato gljivična biorazgradnja povoljnija za kompleksnije polimerne strukture. Lučenjem enzima poput epoksidaza, hidrolaza, oksidoreduktaza kao katalizatora mnogih reakcija vrlo su povoljni za biorazgradnju mikroplastike.

Muhonja i suradnici [33] proučavali su biorazgradnju polietilena niske gustoće uz pomoć gljivica iz roda *Aspergillus*. Biorazgradnja se pratila analizom gubitka mase, infracrvenom spektroskopijom Fourierove transformacije. Uočena je najveća vrijednost gubitka mase ispitivanog LPDE izloženog gljivici *Aspergillus oryzae* koja iznosi 36,4%. Sveukupnom analizom biorazgradnje i uz bakterije i uz gljivice, Muhonja je ustvrdio da su gljivice bolji biorazgrađivači.

Motta i suradnici [38] su u svojem istraživanju provodili biorazgradnju PS-a. PS je sintetski polimer koji je vrlo otporan na biorazgradnju te se mora podvrgnuti kemijskoj oksidaciji kako bi postao podložniji promjenama u svojoj strukturi i kako bi se olakšala mikrobnna asimilacija ugljika iz polimera. Oksidacijskim procesima se polimerni lanci transformiraju u više oksidirane spojeve manje molekulske mase te dovode do stvaranja karbonilnih i hidroksilnih skupina. Biorazgradnja PS-a odvijala se uz pomoć gljivica iz roda *Curvularia* koje su kolonizirale ispitivani uzorak unutar 9 tjedana. Kolonizacije su potvrđene pomoću mikroskopskih ispitivanja koja su pokazala kako je došlo do adhezije i prodiranja

hifa u strukturu polimera ispitivanih uzoraka PS-a. Analiziranjem oksidiranih uzoraka ataktičkog PS-a koji su podvrgnuti biorazgradnji uz prisutnost gljivice *Curvularia* uočena je kolonizacija na površini PS-a već nakon 4 tjedna čime je uzorak u potpunosti bio okružen gljivicama. Uzorak ataktičkog PS-a koji prethodno nije bio podvrgnut kemijskoj oksidaciji nije podlijebao kolonizaciji po cijeloj površini upravo zbog velike otpornosti na biorazgradnju.

Pečiulytė [39] provela je istraživanje na plastificiranom polivinil kloridu (pPVC), koji sadrži plastifikatore dioktil ftalat (DOP) i dioktil adipinat (DOA), izloženom utjecaju atmosfere do 8 godina. Analizirala se površina uzoraka pri čemu su se kolonizirajuće gljivice određivale na temelju morfologije. Uočene su kolonije slijedećih kvasaca i gljivica: *Aureobasidium pulalans*, *Rhodotorula rubra*, *Geotrichum candidum*, *Alternaria alternaria*, *Cladosporium* spp., *Aspergillus* spp., *Penicillium* spp. i *Ulocladium atrum*. Svi sojevi gljivica iz roda *A. alternata*, *Aureobasidium pullulans*, *Cladosporium herbarum*, *Mortierella isabellina* i *Aspergillus ruber* mogu rasti na PVC-u i DOP-u ili DOA kao izvorima ugljika te uzrokovati gubitak mase supstrata. Određivanja navedenih mikroorganizama provodila su se različitim intervalima praćenjem mikrobnih zajednica na pPVC uzorcima koji razgrađuju plastifikatore DOP i DOA. Istraživanje je pokazalo kako već nakon mjesec dana izlaganja pPVC-a atmosferi dolazi do kolonizacije različitih vrsta mikroorganizama. Gljivice su prvi put uočene nakon 4 tjedna od izlaganja uzoraka atmosferi, a do značajnijeg porasta njihove kolonizacije dolazi tijekom slijedećih 16 tjedana. Nakon 24 tjedna od izlaganja, broj koloniziranih gljivica se i više nego udvostručio, no do 56.tjedna populacija se smanjuje te se održava konstantnom do 68.tjedna. Ponovno zatim raste populacija gljivica do 106.tjedna, nakon čega se ta vrijednost stabilizira tijekom narednih 96 tjedana.

Alariqi i suradnici [40] proveli su istraživanje temeljeno na biorazgradnji  $\gamma$ -steriliziranih PP i HDPE uzoraka gljivicom *Aspergillus niger*. Pratio se gubitak mase izloženih uzoraka polimera tijekom 6 mjeseci. Usporedbom gubitka mase uzoraka HDPE i PP zaključuje se kako uzorci PP pokazuju veći gubitak mase sa stopom linearnog rasta u odnosu na uzorke HDPE, što ukazuje na veću osjetljivost polipropilena na djelovanje gljivice.

#### 4.4.3. BIORAZGRADNJA ALGAMA

S obzirom na svoju jednostavnost, rasprostranjenost te bezopasnost često se koriste za dokazivanje toksičnosti mikroplastike, ali i u njenoj biorazgradnji. Mogu vrlo lako kolonizirati površinu mikroplastike izlučivanjem izvanstaničnih polimernih supstanci čime

omogućuju razgradnju mikroplastike. Polimeri koji tvore mikroplastiku mogu utjecati na proizvodnju izvanstaničnih supstanci algi pa će kolonizacija algi i stvoreni biofilm na površini mikroplastike ovisiti o vrsti polimera. Na kolonizaciju algi utječu i razni uvjeti poput starosti plastike, vremena izlaganja plastike okolišnim uvjetima, biogeografije, temperature, saliniteta te dostupnih hranjivih tvari.

Sarmah i Rout [41] su otkrili kako dvije vrste cijanobakterija, izoliranih iz potopljenih PE vrećica u kanalizacijskim otpadnim vodama, *Phormidium lucidum* i *Oscillatoria subbrevis* mogu učinkovito razgraditi LPDE. Za praćenje strukturnih, morfoloških i kemijskih promjena izloženog uzorka koristili su se: FTIR, SEM, nuklearna magnetska rezonancija, analiza prisutnog ugljika, vodika i dušika, a analizirala se i toplinska i vlačna čvrstoća. Analizom količine ugljika, vodika i kisika dobivena je vrijednost od 4% iskorištenja ugljika iz LDPE od strane cijanobakterija čime je došlo do njihovog ubrzanog rasta (iskorištavanje ugljika kao izvora energije). Učinkovitost biorazgradnje pomoću cijanobakterija dokazana je smanjenjem mase, debljine i kristaliničnosti LDPE uzoraka, dok je FTIR spektroskopija potvrdila promjene u funkcionalnim skupinama i bočnim lancima polietilena. Brzorastuće i lako dostupne cijanobakterije mogu učinkovito kolonizirati LDPE površinu bez prooksidativnih aditiva ili predtretmana. Dobiveni rezultati od velikog su značaja za razvoj procesa biorazgradnje LDPE mikroplastike korištenjem netoksičnih cijanobakterija izoliranih iz slatkovodnih voda koje su praktičnije i manje opasne od drugih bakterija i gljivica. Navedene vrste cijanobakterija u prirodnom okruženju mogu razgraditi LDPE s visokom učinkovitošću što predstavlja alternativno rješenje za gospodarenje LDPE otpadom.

Hadiyanto i suradnici [42] istražili su utjecaj modrozeleno alge *Spirulina* sp. na razgradnju PE i PP mikroplastike. Ispitan je i utjecaj mikroplastike na samu algu te njen pigment fikocijanin. Stopa rasta alge je značajno pala nakon izlaganja česticama PE (0,0228/dan) i PP (0,0221/dan) u usporedbi s kontrolnim uzorkom (bez PE i PP) kod kojeg je zabilježena stopa rasta od 0,0312/dan. SEM analizom uzorka u doticaju s PE i PP uočena je abrazija površine i stanica alge *Spirulina* sp. te gubitak karboksilnih skupina iz proteina. Izlaganjem PE i PP čestica utjecaju alge *Spirulina* sp. dovodi do promjena u funkcionalnim skupina na njihovoj površini stvaranjem hidroksila, karbonila, estera i primarnih alkohola. Rezultati pokazuju smanjenje količine ugljika prisutnog u česticama PE (1,62%) i PP (1,08%) kojeg *Spirulina* sp. koristi kao izvor energije. FTIR spektroskopija pokazala je kako su stanične kulture alge *Spirulina* sp. u mogućnosti provesti biorazgradnju mikroplastike.

#### 4.4.4. BIORAZGRADNJA MJEŠOVITIM KULTURAMA

Mješovite kulture sastavljene su od različitih vrsta mikroorganizama, a najčešće se primjenjuju zbog velike učinkovitosti razgradnje mikroplastike zahvaljujući lučenju velikog broja enzima.

Park i Kim [43] su istraživali dekompoziciju mikročestica polietilena uz pomoć mezofilne miješane bakterijske kulture izolirane iz sedimenta gradskog odlagališta otpada. Najveći udio u miješanoj bakterijskoj kulturi zauzimaju *Bacillus* sp. i *Paenibacillus* sp. Kao posljedica izloženosti miješanoj bakterijskoj kulturi došlo je do smanjenja suhe mase čestica PE za 14,7% i srednjeg promjera čestica za 22,8% u 60 dana što je potvrđeno skenirajućom elektronskom mikroskopijom. U ranoj fazi biorazgradnje količina i vrsta organskog sadržaja eluiranog s PE mikroplastike je vrlo mala, a s vremenom se povećava.

Skariyachan je zajedno sa svojim suradnicima [44] ispitivao biorazgradnju različitih tipova LDPE, HDPE te PP izoliranih iz kravlje balege u obliku traka i peleta uz mješovitu kulturu od 4 bakterije iz rodova *Aneurinibacillus* i *Brevibacillus*. Analiziranjem izloženih uzoraka, nakon 20 tjedana uočen je gubitak mase od 58,2% za LDPE, 46,69% za HDPE i 56,3% za PP u obliku traka. U slučaju peleta uočeni su nešto manji gubici, 45,7% za LDPE, 37,2% za HDPE i 44,2% za PP. S obzirom na dobivene rezultate, vidljivo je kako oblik čestica mikroplastike utječe na njihovu biorazgradnju. Tijekom biorazgradnje dolazi do abrazije površine, javljaju se pukotine, udubine i jame, promjene u kemijskom sastavu, promjena u strukturi i sl. Najveći učinak mješovite kulture uočen je na polietilenu niske gustoće zbog njegove razgranate strukture.

#### 4.5. UKLANJANJE MIKROPLASTIKE KOMBINACIJOM PROCESA

Veća učinkovitost uklanjanja mikroplastike postiže se kombinacijom nekoliko različitih metoda, no sve ovisi o isplativosti takvih pothvata. Primarni korak u svakoj obradi voda najčešće su procesi obiranja, sedimentacije, flotacije, koagulacije-flotacije ili filtracije zbog niskih troškova održavanja i relativno jednostavnih zahtjeva provedbe. Učinkovitost navedenih procesa ovisi prvenstveno o veličini mikroplastike koje se uklanjaju iz uzorka vode: što su čestice veće time će se lakše i učinkovitije ukloniti. Na ovaj način nije moguće razgraditi mikroplastiku već ju samo ukloniti iz onečišćenog uzorka vode što rezultira muljem koji se mora zbrinuti jer sadrži mikroplastiku te predstavlja ekološki problem [31].

Membranski bioreaktor kombinira fizikalne i biološke procese obrade voda. Općenito se biološki procesi obrade kombiniraju s mikro-, ultra- i nanofiltracijom pri čemu se postiže

veća učinkovitost, ali su veći i troškovi obrade. Membranska filtracija općenito može učinkovitije ukloniti mikroplastiku iz vode (> 90%) u usporedbi s nekim biološkim procesom pa se često koristi kao zadnji korak obrade.



## 5. ZAKLJUČAK

S obzirom na velike količine plastičnog otpada koji završava u okolišu, sve su veće koncentracije mikroplastike koja predstavlja zabrinjavajuće onečišćivalo s velikim štetnim potencijalom. Upravo zbog velikih količina mikroplastike, broj istraživanja njenih svojstava, učinaka te metoda njenog uklanjanja i razgradnje raste svakodnevno. Dosadašnja istraživanja, od kojih su neka korištena u ovom radu pokazala su velik štetni potencijal mikroplastike kako na okoliš tako i na žive organizme. Budući da je proces razgradnje mikroplastike vrlo spor i često traje i do nekoliko stotina godina, ona predstavlja povoljan medij na kojem koloniziraju mnogi mikroorganizmi. Istraživanja su pokazala kako najveće količine mikroplastike nastanjuju vodeni okoliš u koji dopijevaju ispuštanjem otpadnih voda u rijeke, mora i jezera.

U vodenom je okolišu mikroplastika u izravnom kontaktu s organizmima koji tamo žive. Na temelju pregledanih radova koji se temelje na ispitivanju utjecaja mikroplastike na živim organizmima dokazana je činjenica da je njena moć bioakumulacije i biomagnifikacije velika. Proučavane su različite vrste organizama koji su bili izloženi mikroplastici, ali i onih koji su u doticaj s njom došli preko hranidbenog lanca (npr. ptice) konzumirajući hranu kontaminiranu mikroplastikom. Osim štetnih učinaka koji su dokazani na spomenutim organizmima, po prvi je puta pomoću FTIR analize dokazana prisutnost mikroplastike u ljudskom organizmu.

Mikroplastika pokazuje veliku otpornost na razgradnju, pa se samim time vrlo teško uklanja iz okoliša. Iako je do sada razvijeno mnogo metoda kojima se nastoji ukloniti što više mikroplastike u procesima pročišćavanja voda, još uvijek ne postoji metoda koja bi u potpunosti uklonila ili razgradila mikroplastiku. Danas su najkorištenije kombinacije fizikalnih, kemijskih i bioloških metoda kojima se može postići veća učinkovitost uklanjanja mikroplastike, a one najpoznatije su diskutirane u ovom radu.

## 6. LITERATURA

1. A. M. Radovan, Mikroplastika – nevidljiva prijetnja zdravlju i okolišu, završni rad, Geotehnički fakultet, Varaždin, 2019.
2. Š. Ukić, D. Kučić Grgić, M. Cvetnić, Plastika-ekološki aspekti, Osvježimo znanje, Kemija u industriji **70**(7-8) (2021) 450-451
3. A. Hegedušić, Problematika mikroplastike u moru i površinskim vodotocima, završni rad, Geotehnički fakultet, Varaždin, 2019.
4. S. Čačko, E. Pančić, I. Zokić., M. Miloloža, D. Kučić Grgić, Aditivi u plastici – potencijalno štetni učinci na ekosustav, Kemija u industriji **71**(1-2) (2022) 49-56
5. I. L. Nerland, C. Halsband, I. Allan, K. (V) Thomas, Microplastics in marine environments: Occurrence, distribution and effects, Akvaplan – niva, REPORT SNO. 6754-2014, Tromsø, Norveška, 2014.
6. M. Miloloža, D. Kučić Grgić, T. Bolanča, Š. Ukić, M. Cventić, V. Bulatović, D. D. Dionysiou, H. Kušić. Ecotoxicological Assessment of Microplastics in Freshwater Sources – A Review, *Water* **13**(1) (2021) 56
7. S. Pekčec, Učinkovitost uklanjanja mikroplastike uređajima za obradu otpadnih voda, diplomski rad, Geotehnički fakultet, Varaždin, 2019.
8. P. Tutman, Projekt DeFishGear – sustav gospodarenja otpadom iz mora u Jadransko – Jonskoj regiji, prezentacija, ADRIATIC 2017 – Zaštita Jadranskog mora od onečišćenja s brodova, Split, 2017.
9. P. Sooriyakumar, N. Bolan, M. Kumar, L. Singh, Y. Yu, Y. Li, C. Weralupitiya, M. Vithanage, S. Ramanayaka, B. Sarkar, F. Wang, D. B. Gleeson, D. Zhang, M. B. Kirkham, J. Rinklebe, K. H. M. Siddique, Biofilm formation and its implications on the properties and fate of microplastics in aquatic environments: A review, *Journal of Hazardous Materials Advances* **6** (2022) 100077
10. C. D. Rummel, A. Jahnke, E. Gorokhova, D. Kühnel, M. Schmitt–Jansen, Impacts of Biofilm Formation on the Fate and Potential Effects of Microplastic in the Aquatic Environment, *Environmental Science&Technology Letters* **4**(7) (2017) 258-267
11. M. Miloloža, Prijenos čestica mikroplastike kroz hranidbeni lanac do čovjeka, Kemija u industriji **71**(3-4) (2022) 226-227
12. W. Wang, H. Gao, S. Jin, R. Li, G. Na, The ecotoxicological effects of microplastics on aquatic food web, from primary producer to human: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **173** (2019) 110-117

13. [https://www.ekovjesnik.hr/clanak/1059/mikroplastika-prvi-put-otkrivena-u-ljudskoj-stolici?fbclid=IwAR3s78Qr\\_17S9iLftzcCHI8s8Qg8XEctQmTkgfO1B9tqhmRzzYBc6Wz\\_U-8](https://www.ekovjesnik.hr/clanak/1059/mikroplastika-prvi-put-otkrivena-u-ljudskoj-stolici?fbclid=IwAR3s78Qr_17S9iLftzcCHI8s8Qg8XEctQmTkgfO1B9tqhmRzzYBc6Wz_U-8) (pristupljeno 16. srpnja 2022.)
14. L. W. D. van Raamsdonk, M. van der Zande, A. A. Koelmans, R. L. A. P. Hoogenboom, R. J. B. Peters, M. J. Groot, A. A. C. M. Peijnenburg, Y. J. A. Weesepeel, Current Insights into Monitoring, Bioaccumulation, and Potential Health Effects of Microplastics Present in the Food Chain, *Foods* **9**(1) (2020), 72
15. S. A. Mason, V. G. Welch, J. Neratko, Synthetic Polymer Contamination in Bottled Water, *Frontiers in Chemistry* **6** (2018) 1-11 407
16. R. Al-Jaibachi, R. N. Cuthbert, A. Callaghan, Up and away: ontogenic transference as a pathway for aerial dispersal of microplastics, *Biology Letters* **14**(9) (2018) 20180479
17. H. Hadiyanto, A. Khoironi, I. Dianratri, S. Suherman, F. Muhammad, S. Vaidyanathan, Interactions between polyethylene and polypropylene microplastics and *Spirulina* sp. microalgae in aquatic systems, *Heliyon* **7**(8) (2021) e07676
18. A. B. Silva, A. S. Bastos, C. I. L. Justino, J. P. da Costa, A. C. Duarte, T. A. P. Rocha-Santos: Microplastics in the environment, Challenges in analytical chemistry – A review, *Analytica Chimica Acta* **1017** (2018) 1-19
19. L. Li, G. Xu, H. Yu, J. Xing, Dynamic membrane for micro-particle removal in wastewater treatment: Performance and influencing factors, *Science of The Total Environment* **627** (2018) 332-340
20. Z. Wang, C. Sun, F. Li, L. Chen, Fatigue resistance, re-usable and biodegradable sponge materials from plant protein with rapid water adsorption capacity for microplastics removal, *Chemical Engineering Journal* **415** (2021) 129006
21. L. Liu, Y. Sun, Z. Kleinmeyer, G. Habil, Q. Yang, L. Zhao, D. Rosso, Microplastics separation using stainless steel mini-hydrocyclones fabricated with additive manufacturing, *Science of The Total Environment* **840** (2022) 156697
22. M. Enfrin, L. F. Dumée, J. Lee, Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes – Origin, impact and potential solutions, *Water Research* **161** (2019) 621-638
23. G. Zhou, Q. Wang, J. Li, Q. Li, H. Xu, Q. Ye, Y. Wang, S. Shu, J. Zhang, Removal of polystyrene and polyethylene microplastics using PAC and FeCl<sub>3</sub> coagulation: Performance and mechanism, *Science of The Total Environment* **752** (2021) 141837
24. O. Rius-Ayra, A. Biserova-Tahchieva, N. LLorca-Isern, Surface-functionalised materials for microplastic removal, *Marine Pollution Bulletin* **167** (2021) 112335

25. S. Kim, A. Sin, H. Nam, Y. Park, H. Lee, C. Han, Advanced oxidation processes for microplastics degradation: A recent trend, *Chemical Engineering Journal Advances* **9** (2022) 100213
26. R. Zafar, S. Y. Park, C. G. Kim, Surface modification of polyethylene microplastic particles during the aqueous-phase ozonation process, *Environmental Engineering Research* **26**(5) (2021) 200412
27. H. Hidayaturrehman, T. G. Lee, A study on characteristics of microplastic in wastewater of South Korea: Identification, quantification, and fate of microplastics during treatment process, *Marine Pollution Bulletin* **146** (2019) 696-702
28. O. M. Rodríguez-Narvaez, A. Goonetilleke, L. Perez, E. R. Bandala, Engineered technologies for the separation and degradation of microplastics in water: A review, *Chemical Engineering Journal* **414** (2021) 128692
29. J. Kang, L. Zhou, X. Duan, H. Sun, Z. Ao, S. Wang, Degradation of Cosmetic Microplastics via Functionalized Carbon Nanosprings, *Matter* **1**(3) (2019) 745-758
30. L. Zhou, T. Wang, G. Qu, H. Jia, L. Zhu, Probing the aging processes and mechanisms of microplastic under simulated multiple actions generated by discharge plasma, *Journal of Hazardous Materials* **398** (2020) 122956
31. M. Miloloža, M. Cvetnić, D. Kučić Grgić, V. Ocelić Bulatović, Š. Ukić, M. Rogošić, D. D. Dionysiou, H. Kušić, Biotreatment strategies for the removal of microplastics from freshwater systems. A review, *Environmental Chemistry Letters* **20** (2022) 1377-1402
32. D. Kučić Grgić, M. Miloloža, E. Lovrinčić, A. Kovačević, M. Cvetnić, V. Ocelić Bulatović, V. Prevarić, K. Bule, Š. Ukić, M. Markić, T. Bolanča, Bioremediation of MP-polluted Waters Using Bacteria *Bacillus licheniformis*, *Lysinibacillus massiliensis*, and Mixed Culture of *Bacillus* sp. and *Delftia acidovorans*, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* **35**(2) (2021) 205-224
33. C. N. Muhonja, H. Makonde, G. Magoma, M. Imbuga, Biodegradability of polyethylene by bacteria and fungi from Dandora dumpsite Nairobi-Kenya, *PLoS ONE* **13** (2018) e0198446
34. B. M. Kyaw, R. Champakalakshmi, M. K. Sakharkar, C. S. Lim, K. R. Sakharkar, Biodegradation of Low Density Polythene (LPDE) by *Pseudomonas* Species, *Indian J. Microbiol* **52**(3) (2012) 411-419

35. H. S. Auta, C. U. Emenike, S. H. Fauziah, Screening of *Bacillus* strains isolated from mangrove ecosystems in Peninsular Malaysia for microplastic degradation, *Environmental Pollution* **231**(2) (2017) 1552-1559
36. A. J. Mohan, V. C. Sekhar, T. Bhaskar, K. M. Nampoothiri, Microbial assisted High Impact Polystyrene (HIPS) degradation, *Bioresource Technology* **213** (2016) 204-207
37. L. Giacomucci, N. Raddadi, M. Soccio, N. Lotti, F. Fava, Polyvinyl chloride biodegradation by *Pseudomonas citronellolis* and *Bacillus flexus*, *New Biotechnology* **52** (2019) 35-41
38. O. Motta, A. Proto, F. De Carlo, F. De Caro, E. Santoro, L. Brunetti, M. Capunzo, Utilization of chemically oxidized polystyrene as co-substrate by filamentous fungi, *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **212**(1) (2009) 61-66
39. D. Pečiulytė, Microbial colonization and biodeterioration of plasticized polyvinyl chloride plastics, *Ekologija* **4** (2002) 7-15
40. S. Alariqi, A. P. Kumar, B.S.M. Rao, R. P. Singh, Biodegradation of  $\gamma$ -Sterilized Biomedical Polyolefins under Composting and Fungal Culture Environments, *Polymer Degradation and Stability* **91**(5) (2006) 1105-1116
41. P. Sarmah, J. Rout, Efficient biodegradation of low-density polyethylene by cyanobacteria isolated from submerged polyethylene surface in domestic sewage water, *Environmental Science and Pollution Research* **25** (2018) 33508-33520
42. H.Hadiyanto, A. Khoironi, I. Dianratri, S. Suherman, F. Muhammad, S. Vaidyanathan, Interactions between polyethylene and polypropylene microplastics and *Spirulina* sp. microalgae in aquatic systems, *Heliyon* **7**(8) (2021) e07676
43. S. Y. Park, C. G. Kim, Biodegradation of micro-polyethylene particles by bacterial colonization of a mixed microbial consortium isolated from a landfill site, *Chemosphere* **222** (2019) 527-533
44. S. Skariyachan, N. Taskeen, A. P. Kishore, B. V. Krishna, G. Naidu, Novel consortia of *Enterobacter* and *Pseudomonas* formulated from cow dung exhibited enhanced biodegradation of polyethylene and polypropylene, *Journal of Environmental Management* **284** (2021) 112030

## ŽIVOTOPIS

Lucija Švegović [REDACTED] Završila je osnovnu školu Gola u Goli. Maturirala je 2019. u Srednjoj školi Koprivnica, smjer farmaceutski tehničar te tako stekla zvanje farmaceutske tehničarke. Iste godine upisuje preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odradila je tijekom 3. godine studija u Carlsbergu Croatia d.o.o. u Koprivnici te tako stekla mnoga znanja u području proizvodnje i analize piva i cidera.