

Adsorpcija onečišćujućih tvari na mikroplastiku

Kokot, Tea

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:149:873596>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tea Kokot

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tea Kokot

ADSORPCIJA ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI NA MIKROPLASTIKU

ZAVRŠNI RAD

Mentor: doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

Članovi ispitnog povjerenstva:

- 1. doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić**
- 2. dr. sc. Lidija Furač, viši predavač**
- 3. dr. sc. Matija Cvetnić**

Zagreb, rujan 2021.



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

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici, doc. dr. sc. Dajani Kučić Grgić na pomoći, potpori, pristupačnosti, stručnosti i strpljenju koje mi je pružila tijekom pisanja ovog rada.

Također se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na bezuvjetnoj podršci i vjeri u moj uspjeh.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Mikroplastika	2
2.2. Vrste mikroplastike	2
2.3. Mikroplastika u okolišu	6
2.3.1. Mikroplastika u morima	6
2.3.2. Mikroplastika u tlu	8
2.3.3. Mikroplastika u slatkovodnim ekosustavima	9
2.3.4. COVID-19 zaštitne maske za lice: potencijalni izvor mikroplastike u okolišu	10
2.4. Ksenobiotici	11
2.4.1. Farmaceutici	11
2.4.2. Pesticidi	13
2.5. Adsorpcija	16
3. PREGLEDNI DIO	18
3.1. Adsorpcija ksenobiotika na različite vrste mikroplastike	18
3.2. Utjecaj pH-vrijednosti na adsorpciju ksenobiotika na mikroplastiku	22
3.3. Utjecaj ionske jakosti na adsorpciju ksenobiotika na mikroplastiku	24
3.4. Utjecaj temperature na adsorpciju ksenobiotika na mikroplastiku	25
3.5. Utjecaj efekta starenja plastike na adsorpciju ksenobiotika na mikroplastiku	26
3.6. Toksičnost mikroplastike koja sadrži adsorbirane tvari	29
4. ZAKLJUČAK	32
5. LITERATURA	33
6. ŽIVOTOPIS	43

SAŽETAK

Ogromne količine plastike i mikroplastike se svakodnevno proizvedu diljem svijeta te je količina mikroplastike u okolišu u konstantom porastu. Kada se ona nađe u vodenom okolišu organizmi je često znaju zamijeniti s hranom ili je slučajno progutati i tako se ona akumulira preko hranidbenog lanca te u konačnici dolazi do ljudi ingestijom morskih plodova i riba. Dodatan problem predstavljaju onečišćujuće tvari, poput farmaceutika i pesticida, koje se mogu adsorbirati na sitne čestice mikroplastike i tako se prenositi kroz čitav ekosustav. Kada mikroplastika s adsorbiranim tvarima završi u organizmu, adsorbirane tvari se tamo mogu desorbirati i dalje prouzrokovati štetu po organizmu. Brojna istraživanja pokazuju da takav kombinirani učinak adsorbiranih tvari i mikroplastike može predstavljati velik rizik na cjelokupne sustave. U ovom radu dati će se literaturni pregled dosadašnjih istraživanja vezanih uz adsorpciju ksenobiotika na mikroplastiku te utjecaj različitih parametara poput veličine i vrste mikroplastike, temperature, pH-vrijednosti, ionske jakosti i starenja plastike na adsorpciju ksenobiotika. Naposljetku, dati će se pregled vezan uz zajednički učinak adsorbiranih tvari (ksenobiotika) i mikroplastike na organizme.

Ključne riječi: Mikroplastika; Ksenobiotici; Adsorpcija

ABSTRACT

Enormous quantities of plastic and microplastics are produced worldwide daily so the amount of microplastic in the environment is constantly growing. When found in the environment, it is often confused for food or accidentally swallowed by organisms, and then it is accumulated through the food chain. Finally, it ends up being ingested by people through seafood. Additional problem present pollutants, such as pharmaceuticals and pesticides, that can be adsorbed on tiny microplastic particles and then transferred through the entire ecosystem. When the microplastic with adsorbed substances ends up in an organism, the substances can be desorbed there and further cause harm to the organism. Numerous studies show that the combined effect of microplastics and xenobiotics can present a great risk for the entire systems. In this work, a literary review of previous researches related to adsorption of xenobiotics on microplastic will be given, as well as influence of different parameters; such as size and type of microplastic, temperature, pH-value, ionic strength and aging of plastic; on the adsorption of xenobiotics. Lastly, a review of combined effect of adsorbed substances (xenobiotics) and microplastics on organisms will be given.

Keywords: Microplastics; Xenobiotics; Adsorption

1. UVOD

Plastični otpad veličina čestica između 0.001 i 5 mm nazivamo mikroplastikom [1]. U današnjem modernom svijetu se svakodnevno proizvedu velike količine plastike [2]. Kada se ta plastika nepravilno odloži u okoliš, ona se akumulira i time predstavlja rastući ekološki problem [3]. Mikroplastika se s obzirom na podrijetlo može podijeliti na primarnu i sekundarnu mikroplastiku. Primarna mikroplastika je plastika koja je već proizvedena u mikroskopskoj veličini, a ona se uglavnom nalazi u proizvodima za čišćenje lica i kozmetici [4] te se koristi za dobivanje plastičnih peleta [5]. Sekundarna mikroplastika se dobiva fizičkim, kemijskim i biološkim procesima koji rezultiraju fragmentacijom krhotina plastike. Pod mikroplastiku koja se najviše upotrebljava i koja je posljedično najzastupljenija u okolišu spadaju polietilen (PE), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC), poli(etilen-tereftalat) (PET) te poliamidi (PA) [1]. Dodatan problem s mikroplastikom predstavlja njezina mogućnost adsorpcije i akumulacije organskih i anorganskih onečišćujućih tvari kao što su, na primjer, farmaceutici i pesticidi [6]. Farmaceutici su tvari koje se u vrlo velikim količinama proizvode zbog njihove koristi prilikom liječenja različitih bolesti, a u okoliš najčešće dopijevaju putem otpadnih voda i odlaganjem aktivnog mulja na površinu tla [7]. Pesticidi su vrlo korisni u poljoprivredi jer rješavaju problem gubitka usjeva te se koriste i u kućanstvima kod rješavanja problema nametnika. Zbog toga su oni najrašireniji na oranama i ulaze u okoliš otjecanjem površinskih voda [8]. Hidrofobnost, površina i druga svojstva mikroplastike čine je idealnom za adsorpciju ksenobiotika [9]. Veliku ulogu u adsorpciji ima i kompozicija i veličina mikroplastike, pH-vrijednost, temperatura, ionska jakost otopine te starenje mikroplastike [10]. Kada se na mikroplastiku adsorbiraju ksenobiotici, ona služi za njihov transport u žive organizme koji je unose ingestijom [11]. Uslijed unosa mikroplastike u organizam ksenobiotici se mogu desorbirati i imati štetni učinak po organizam. Istraživanja toksičnosti su pokazala da, kada su ta dva onečišćivala udružena, ukupan štetan učinak na različite oblike života je povećan. Mikroplastika i ksenobiotici udruženi zajedno mogu uzrokovati promjene tkiva organizama, inhibiciju brojnih enzima, sniženje regulacije u ekspresiji gena, oštećenje DNA molekule te brojne druge promjene u organizmima [12]. Cilj ovog rada je dati uvid u onečišćenje okoliša mikroplastikom i ksenobioticima te njihov učinak po okoliš.

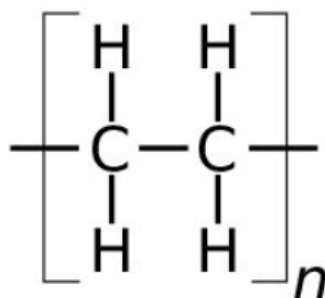
2. OPĆI DIO

2.1. Mikroplastika

Pod naziv mikroplastika se ubraja sav plastični otpad čija se veličina čestica nalazi između 0.001 i 5 mm [12]. Ona se s obzirom na podrijetlo može podijeliti na primarnu i sekundarnu mikroplastiku [13], a s obzirom na kemijsku strukturu na PE, PS, PVC, PET te PA i brojne druge [1]. Primarna mikroplastika je već proizvedena u mikroskopskoj veličini i kao takva se uglavnom koristi u proizvodima za čišćenje lica i kozmetici [4] te u dobivanju plastičnih peleta [5]. Ova vrsta mikroplastike može varirati u obliku, veličini i kompoziciji ovisno o proizvodu [13]. Sekundarna mikroplastika se dobiva fizičkim, kemijskim i biološkim procesima kojima dolazi do fragmentacije krhotina plastike [14]. Izloženost ultraljubičastom zračenju katalizira fotooksidaciju plastike, zbog čega ona postaje lomljivija te fragmentira u mikroplastiku. Dok su toplina, sunčeva svjetlost i dobro prozračeni uvjeti idealni za generiranje mikroplastike procesom fragmentacije, hladni uvjeti bez kisika u vodenom okolišu i sedimentima također mogu uzrokovati vrlo sporu degradaciju plastike koja može trajati i desetljećima [15]. Različiti izvori sekundarne mikroplastike uzrokuju da ona poprima različite oblike kao što su peleti, vlakna i fragmenti [16]. Kako bi se poboljšala određena svojstva mikroplastike, u njihov sastav se često dodaju različiti aditivi, od kojih su najčešće korišteni ftalati, bisfenol A (BPA), polibromirani difenil eteri (PBDE), nonilfenoli (NP) te antioksidansi [17].

2.2. Vrste mikroplastike

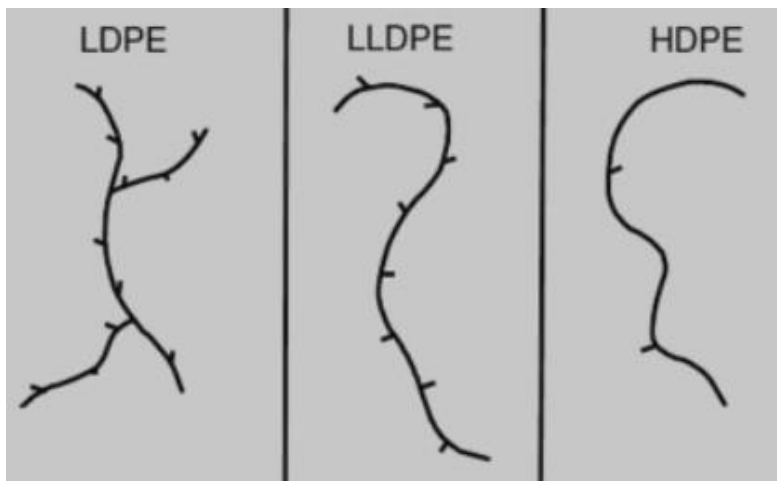
Polietilen je najzastupljeniji mikroplastični materijal u svijetu. On je jedan od polimera poliolefina koji nastaje polimerizacijom etilena, slika 1 [18].



Slika 1. Ponavljajuća jedinica polietilena [19].

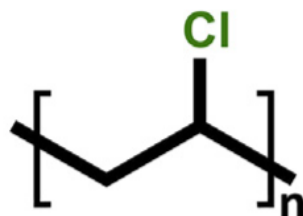
O načinu ponavljanja ove jednostavne strukture u molekuli će ovisiti svojstva PE-a. Duge, lančane molekule, u kojima su vodikovi atomi vezani na ugljikove atome mogu biti povezane

u linearne ili razgranate oblike. Razgranati oblici su poznati kao LDPE ("low-density" polietilen) ili LLDPE ("linear low-density" polietilen), a linearni oblici kao HDPE ("high-density" polietilen) [20]. LDPE ima strukturu s velikim brojem dugih i kratkih grana i on je samo djelomično kristaliničan i vrlo je fleksibilan. LLDPE je po svojstvima i strukturi vrlo sličan LDPE-u, samo što kod njega imamo linearnu strukturu s velikim brojem malih ogranaka. LDPE ili LLDPE forma je preferirana kod proizvodnje plastičnih pakiranja te za električnu izolaciju. S druge strane, HDPE ima linearni oblik s malim brojem sitnih ogranaka. To je gust, visoko kristaliničan materijal velike snage i srednje krutosti [21]. HDPE se koristi u proizvodnji boca za deterdžente, kontejnera i raznih posuda za smeće, igraćaka te vodovodnih cijevi [22]. Na slici 2. su prikazani svi mogući oblici PE-a.



Slika 2. Različite vrste polietilena [23].

Druga najupotrebljivija vrsta plastike na svijetu, nakon PE-a, je PVC-e. On nastaje polimerizacijom monomera vinil-klorida i kemijska formula mu je $(C_2H_3Cl)_n$ (slika 3.) [24].

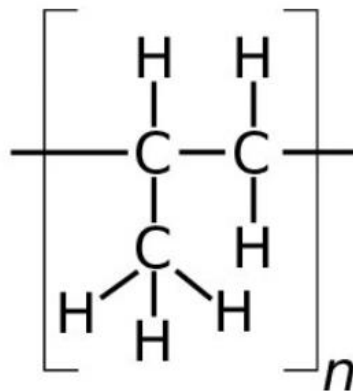


Slika 3. Ponavljajuća jedinica polivinil klorida [25].

Svojstva koja karakteriziraju PVC-e su visoka gustoća i fleksibilnost [26]. Zbog prisutnosti klora ovaj polimer ima svojstva za zaustavljanje gorenja te se neće moći zapaliti sve do 455 °C,

a može biti i korišten kao zaštita od oksidacije. Otporan je na kiseline, lužine i većinu anorganskih kemikalija. Prisutnost atoma klora također daje polarna svojstva PVC-u, zbog kojih je on kompatibilan s brojnim drugim polimerima. Razvijeni su kompatibilizatori, odnosno spojevi koji omogućavaju raznim nepolarnim molekulama koje obično nisu mješive s PVC-om kao što su PE, PP, PS i butilna guma da tvore korisne legure [27]. Ova povoljna svojstva PVC-a ga čine dobrim izborom u građevini, pa se nalazi u raznim cijevima, krovištima i kabelskim oblogama. Koristi se i za premazivanje papira ili tkanine i nalazi se u brojnim kućanskim proizvodima [24].

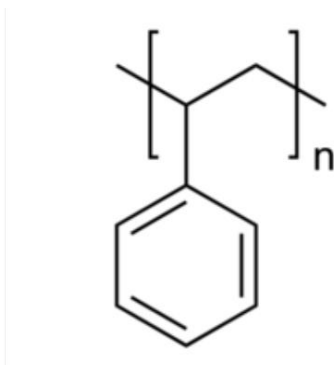
Jedna od najzastupljenijih mikroplastika je i PP-e. On nastaje polimerizacijom propilena i njegova kemijska formula je $(C_3H_6)_n$, a struktura ponavljajuće jedinice je prikazana na slici 4. [25].



Slika 4. Ponavljajuća jedinica polipropilena [19].

PP-e je jedan od najlakših polimera [25]. Koristi se u pakiranjima, tekstilu, priboru za pisanje te u razne druge svrhe zbog njegovog sjaja, dimenzijske stabilnosti i obradivosti [21]. Za razliku od PE-a, on je otporan na mnoge kiseline, lužine i otapala. Još neka svojstva koja ga opisuju su niska gustoća, visoka tvrdoća te otpornost na toplinu. Propilen se može polimerizirati i sa etilenom pri čemu nastaje elastični etilen-propilen kopolimer. Kada se propilen polimerizira, tri osnovne lančane strukture se mogu formirati i one ovise o položaju metilnih grupa: dvije su stereoregularne (izotaktna i sindiotaktna), a treća nema regularnu strukturu i naziva se ataktna [25].

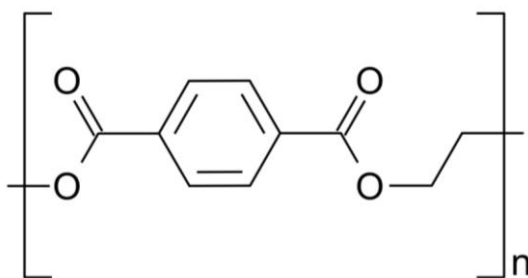
Sljedeća vrsta mikroplastike po zastupljenosti u okolišu je PS. PS je sintetički aromatski polimer koji nastaje polimerizacijom iz monomera stirena čija formula je $(C_8H_8)_n$, a struktura ponavljajuće jedinice polimera je prikazana na slici 5. Stiren nastaje reakcijom etilena i benzena [27]. Komercijalno dostupan PS je ataktni i to je generalno krut i jeftin materijal.



Slika 5. Ponavljajuća jedinica polistirena [28].

Sadrži uglavnom linearne molekule i kemijski je inertan. Neispunjen PS ima blještav izgled i često se naziva PS opće primjene ("*general purpose polystyrene*" ili GPPS) ili kristalni PS [29]. Kristalni polistiren je proziran, tvrd, staklast materijal koji se lako ukalupljuje i vrlo je krhak [24]. Dodatkom gume ili butadienskog kopolimera koji povećava žilavost i udarnu čvrstoću kristalnog PS-a, možemo proizvesti žilav PS, odnosno tzv. "high-impact" PS (HIPS) [29]. Žilav PS je biorazgradiv i ima sjajnu bijelu boju te nema nikakav štetan utjecaj kada dođe u bliski kontakt sa biološkim strukturama [30]. Njegova najznačajnija primjena je u obliku ekspanziranih pjena poznat pod nazivom "stiropor". Uporaba PS-a je raširena i u proizvodnji artikala kao što su oblikovani spremnici, poklopci, staklenke boce, igračke i drugi kućanski predmeti [29].

Među najzastupljenije mikroplastične materijale spada i PET. On spada u poliestere i kopolimer je etilen glikola i tereftalne kiseline, a njegova kemijska formula je $(C_{10}H_8O_4)_n$, što je i vidljivo na slici 6. [25].



Slika 6. Ponavljajuća jedinica poli(etilen-tereftalata) [31].

Osnovna svojstva PET-a su transparentnost za vidljivu svjetlost i mikrovalove te dobra otpornost na starenje i toplinu. Lagan je i otporan na udarce i razbijanje. Njegova upotreba se dramatično povećala u posljednjih nekoliko desetljeća te ima raznoliku primjenu, od posuda za hranu i pića do proizvodnje elektroničkih komponenata. Najčešća upotreba PET-a je u

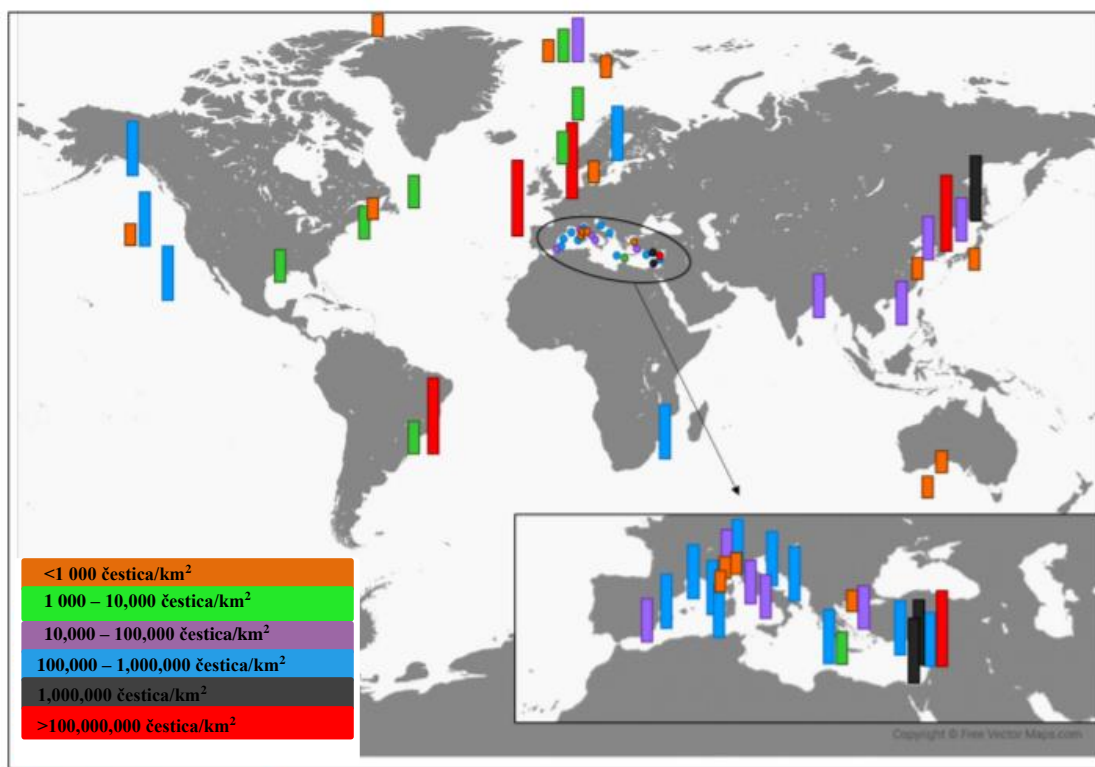
proizvodnji boca za vodu i one se redovito pronalaze kao smeće u moru [25]. Poliamidi ili najloni su jedni od najšire korištenih materijala u svijetu i uglavnom su pronađeni u uzorcima uzetih iz mora kao Najlon 6 ili Najlon 6.6. Oni nastaju reakcijom polimerizacije u kojoj amino skupina jednog monomera reagira s karboksilnom skupinom drugog monomera čime nastaje amidna veza i time dobivamo prozirnu vlaknastu polimernu tvar. Vlakna najlona su elastična, iznimno čvrsta i žilava te su snažnija od vlakana PET-a [25].

2.3. Mikroplastika u okolišu

2.3.1. Mikroplastika u morima

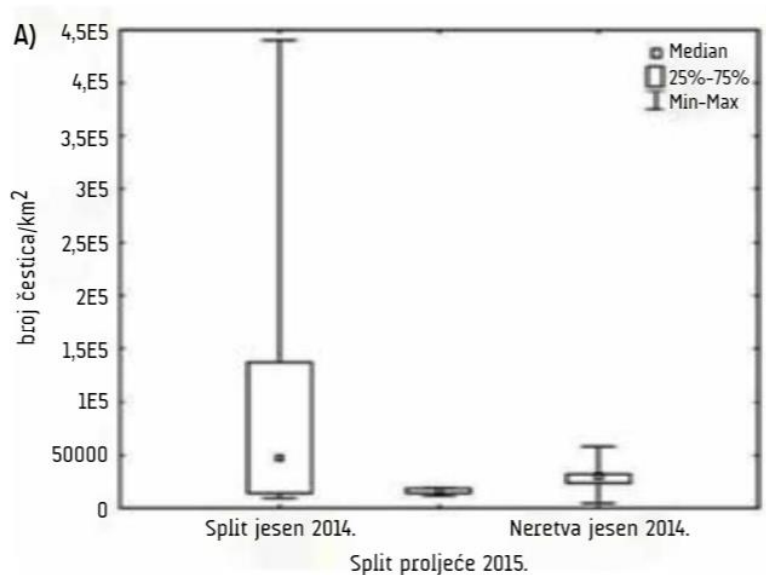
Takozvani morski otpad, posebice mikroplastika i nanoplastika, prepoznate su kao nastajući rizik za okoliš i ljudsko zdravlje. Danas je poznato da je morski okoliš jedno od područja koje je najpogođenije otpadom te da je obalno područje najonečišćenije. Obalno područje je izloženo pritisku prenapučenosti, turizmu, lukama, postrojenjima za desalinizaciju, morskom prometu i ribogojilištima. Procijenjeno je da 75-90% plastičnih ostataka u morskom okolišu potječe od kopnenih izvora [32]. Istraživanje iz 2010. ukazuje da je $4.8-12.7 \cdot 10^6$ tona plastičnog otpada završilo u oceanima iz kopnenih izvora u 192 priobalnih zemalja [33]. Bitni kopneni izvori mikroplastike su otpadne i oborinske vode, posebice u područjima blizu industrijskih aktivnosti. Još neki kopneni izvori mikroplastike uključuju nekontrolirana ili loše izvedena odlagališta otpada i turističke aktivnosti na raznim dijelovima obala [32]. Preostalih 10-25% plastike u moru se generira iz morskih izvora. Ljudske aktivnosti kao što su ribolov, rekreacija, pomorske industrije [34], naftne i plinske platforme [32] uvelike doprinose velikoj količini plastike u morskom okolišu. Mikroplastika zbog svoje male težine može biti i zrakom transportirana do morskog okoliša [35]. Mikroplastika je prijavljena i pronađena u različitim morima, uključujući u Arktičkom [36] i Antarktičkom oceanu [37]. Jednom kad mikroplastika završi u moru, ona se nakuplja u vodenim tijelima i transportira se širom svijeta pomoću vjetera i površinskih struja [36]. Mediteransko more je također jedno od područja koje je onečišćeno mikroplastikom zbog velikog broja djelatnosti kojima se stvara plastični otpad te zbog njegove karakteristične morfologije poluzatvorenog mora. Mikroplastika i nanoplastika je u Mediteranu detektirana ne samo u površinskoj vodi već i u sedimentima, dubokom morskom dnu i bioti koja uključuje ribe i morske plodove [38]. Jedno od prvih istraživanja procjene plutajućih čestica u Mediteranskom moru je pokrivalo središnje i zapadne dijelove mora tijekom dvije kampanje uzorkovanja, 2011. i 2013. godine. Ukupno je uzet 71 uzorak i u svim uzorcima je pronađena

mikroplastika, s prosječnom koncentracijom od 147,500 čestica/km². Rezultati tog istraživanja su vidljivi na slici 7. [39].



Slika 7. Koncentracija mikroplastike u moru [39].

U sklopu projekta DeFishGear koji je provodio multidisciplinarni tim iz svih zemalja Jadransko-Jonske regije provedeno je istraživanje mikroplastičnog otpada u Jadranu. Istraživala se količina i sastav mikroplastike na području Srednjeg Jadrana i ušća rijeke Neretve. Na području ušća rijeke Neretve su se uzorci prikupljali u jesen 2014. godine, dok su se na splitskom području uzorci prikupljali tijekom jeseni 2014. i proljeća 2015. godine kako bi se odredile razlike u sezonskoj raspodjeli mikroplastike. Kao što je i očekivano, količina mikroplastike je u uzorcima uzetima bliže obali i u unutrašnjem dijelu riječnog kopna bila veća zbog potencijalnih izvora otpada s kopna. Kada su se gledale koncentracije mikroplastike u splitskom području u jesen i u proljeće, otkriveno je da su srednje koncentracije mikroplastike bile znatno veće u jesen nego u proljeće što se objašnjava razlikama u hidrološkim parametrima (struje, vjetar, valovi) (Slika 8.) [40].



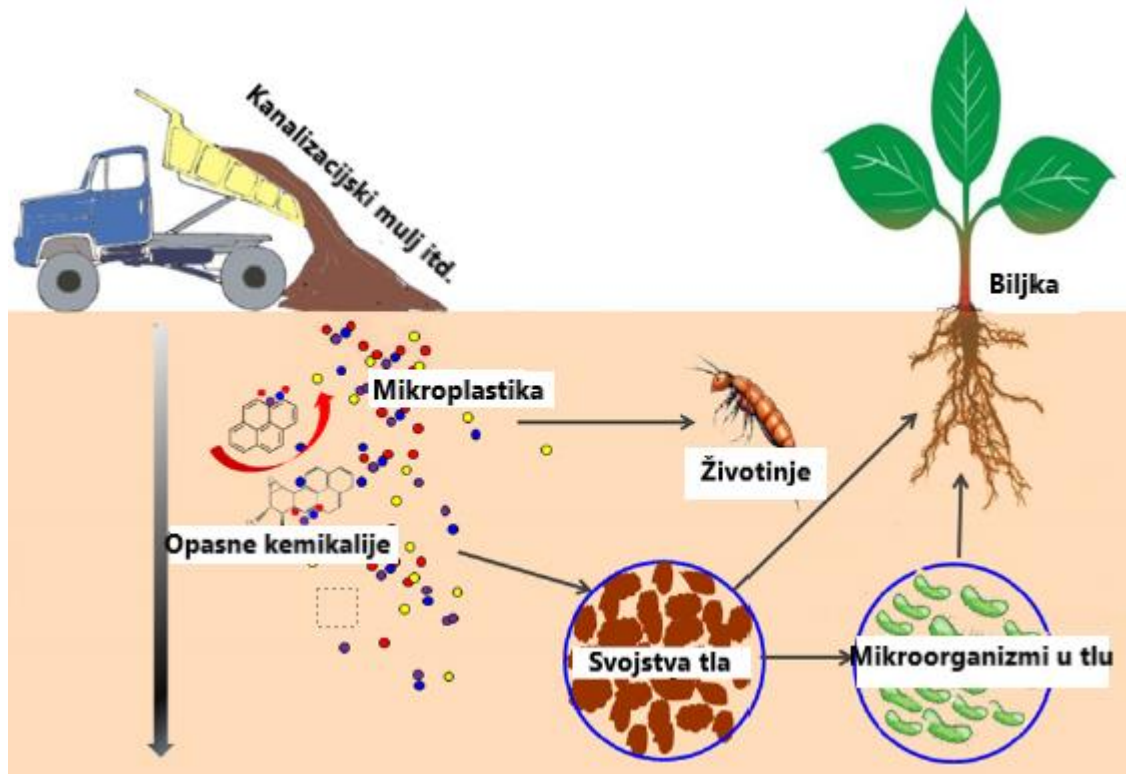
Slika 8. Koncentracije mikroplastike s površine mora Splitskog arhipelaga i ušća rijeke Neretve [40].

Glavni problemi vezani uz prisutnost mikroplastike u morima je njihova uloga prijenosnika drugih onečišćivala i mikroorganizama te njihovo uključivanje u morski prehrambeni lanac [38]. Mikroplastiku mogu ingestijom u sebe unijeti morski organizmi i time se mikroplastika akumulira preko hranidbenog lanca [41]. Istraživanjima je dokazano da školjkaši [42], kornjače [43], ribe [44] i brojni drugi organizmi mogu progutati sitne čestice mikroplastike. Ona se akumulira u probavnom traktu organizma što dovodi do oštećenja probavnog sustava i općeg lošeg stanja organizma [42]. Ljudi nisu izuzeti iz tog procesa i također mogu biti izloženi mikroplastici preko konzumacije morske hrane koja sadrži mikroplastiku. Testovi provedeni u laboratoriju su pokazali da se toksičnost čestica mikroplastike ipak javlja kod koncentracija čije su magnitude jedan do tri reda veće od onih pronađenih u okolišu [45].

2.3.2. Mikroplastika u tlu

Prisutnost mikroplastike u tlu je posljednjih godina stekla pažnju zbog mogućih opasnosti koje predstavlja za mikrofloru tla [46]. Iako mikroplastika ima potencijal da izmijeni geokemiju tla te da reagira s biotom tla, njen utjecaj na tlo je i dalje nedovoljno istražen u odnosu na vodeni okoliš [47]. Postoje brojni izvori mikroplastike u tlu. Najbitniji od njih su odlagališta otpada [46], primjena plastenika u poljoprivredne svrhe koji se pod utjecajem kiše i vjetra razgrađuju na mikroplastiku, navodnjavanje usjeva otpadnim vodama i degradacija makroplastike. Još neki izvori uključuju atmosfersko taloženje te prašinu s ceste nošenu vjetrom. Najviše mikroplastike

se nalazi u poljoprivrednim područjima i područjima blizu različitih industrija, ali izuzeci nisu ni zabačena područja gdje također nalazimo mikroplastiku u izvjesnoj mjeri [48]. To dokazuju istraživanja gdje je mikroplastika pronađena u snijegu na Arktiku [49], na planinama kod visokih uzvišenja [50] te u šumama [51]. Jednom kada mikroplastika završi u tlu, ona može migrirati vertikalno i horizontalno [46]. Pri toj migraciji nju mogu ingestijom unijeti životinje u tlu, ona može vezati na sebe opasne kemikalije, može utjecati na neka svojstva tla, a time i na biljke koje rastu na tlu, slika 9 [19].



Slika 9. Sudbina mikroplastike u tlu [19].

2.3.3. Mikroplastika u slatkovodnim ekosustavima

Iako je više pažnje posvećeno pojavi i raspodjeli mikroplastike u morskom okolišu, u novije vrijeme se pozornost usmjerila i na slatkovodne ekosustave. Nakon prvog dokaza postojanja makro- i mikroplastike u jezerima u Švicarskoj [52] te u subalpskom jezeru u Sjevernoj Italiji [53], proveden je velik broj istraživanja povezanih s onečišćenjima jezera, rijeka i ušća makro- i mikroplastikom. Tako su nedavna istraživanja pokazala da je onečišćenje u slatkovodnim ekosustavima ekvivalentno onom u morskim ekosustavima [54]. Velike količine mikroplastike su otkrivene u rijekama Yangtze i Hanjing u Kini [55]. Na raspodjelu i zastupljenost mikroplastike u slatkovodnim sustavima uvelike utječe udaljenost od grada, veličina ljudske populacije te hidrološki uvjeti. Najčešće nađeni tipovi mikroplastike bili su PP, PS i PE koji su

najčešći i u morima, te PET koji je pronađen jedino u slatkovodnom okolišu [56]. Glavnim izvorom primarne mikroplastike i sekundarnih mikrovlakana u slatkovodnim sustavima se smatraju otpadne vode. Postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda nisu namijenjena specifično za uklanjanje plastičnog materijala te određena količina čestica mikroplastike ipak zaostaje u vodama nakon pročišćavanja [57]. Nadalje, aktivni mulj koji se primijenjuje u biološkoj obradi otpadnih voda često nakon obrade sadržava mikroplastiku te se kao takav odlaže na tlo i tako mikroplastika ponovno ulazi u okoliš [58]. Izvori sekundarne mikroplastike u slatkovodnim ekosustavima su brojni i raznoliki, počevši od sakupljenog gradskog otpada, obrade i zasipanja zemlje te ispuštanja transportom i odlaganjem od osoba koje stvaraju otpad bilo slučajno ili namjerno [59].

2.3.4. COVID-19 zaštitne maske za lice: potencijalni izvor mikroplastike u okolišu

Od pojave i detekcije virusa Covid-19 u Kini i njegove deklaracije kao pandemije od strane Svjetske Zdravstvene Organizacije (WHO) [60] različite mjere su postavljene diljem svijeta kako bi se spriječilo daljnje širenje virusa. Jedna od tih mjera uključuje i masovno korištenje jednokratnih zaštitnih maski za lice [61]. Prema procjenama WHO-a, otprilike 89 milijuna medicinskih maski je bilo upotrebljeno u mjesec dana kao rezultat te mjere [62]. Povećanje traženosti je rezultiralo povećanjem same proizvodnje maski, a one se proizvode od polimera kao što su PP, PAN, PS i PE. Takva povećana upotreba i proizvodnja je amplificirala količinu plastičnog otpada u okolišu [61]. Tako je, na primjer, organizacija OceansAsia koja je posvećena istraživanju morskog onečišćenja prijavila u veljači 2020. prisutnost različitih vrsta i boja maski za lica u oceanu u Hong Kongu (slika 10.). Također je prijavljena kolekcija maski duž autoceste i u kanalizaciji u Nigeriji u svibnju, 2020. Ova pojava velike količine zaštitnih maska u okolišu nam govori da globalna pandemija nije na nikakav način smanjila izazov rastućeg onečišćenja u okolišu [61].



Slika 10. Kolekcija različitih zaštitnih maska za lice pronađenih u Hong Kongu [61].

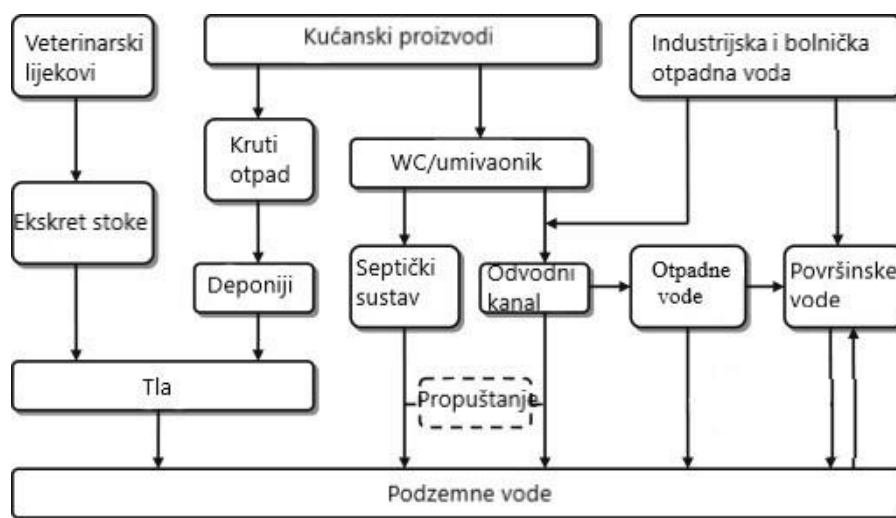
2.4. Ksenobiotici

Ksenobiotik je izraz koji doslovno preveden ima značenje "stran životu". To je izraz koji se koristi za mnoge sintetske organske tvari. Ksenobiotici sadržavaju strukturne elemente koji su nepoznati ili ih rijetko nalazimo u prirodi i/ili se nalaze u strukturi koja nije prirodnog podrijetla [63]. Postoji na tisuće ksenobiotika prisutnih u morskom okolišu kao posljedica ljudskih aktivnosti. Oni, zajedno sa metalima i ostalim organskim onečišćivalima, čine kompleksnu mješavinu opasnih kemikalija koje predstavljaju potencijalni rizik za floru, faunu, morske ekosustave pa i ljude preko moguće ingestije kontaminirane morske hrane [11]. Dvije skupine ksenobiotika koje će biti objašnjene u ovom radu su farmaceutici i pesticidi.

2.4.1. Farmaceutici

Farmaceutski aktivni spojevi igraju važnu ulogu u osiguravanju zdravlja ljudi i životinja. To su kompleksne molekule s različitim funkcijama i fizikalno-kemijskim i biološkim svojstvima. U okolišnim uvjetima mogu biti neutralni, u obliku kationa, aniona ili zwitter iona te često mogu imati bazična ili kisela svojstva. Farmaceutici se klasificiraju prema svojoj terapijskoj svrsi u različite skupine kao što su antibiotici, antipsihotici, analgetici, protuupalni lijekovi, sredstva za smirenje, hormoni i diuretici [11]. Za razliku od tradicionalnih kemijskih onečišćivala, lijekovi su bioaktivne komponente, dizajnirane da budu učinkovite kod vrlo niskih koncentracija, i one se kontinuirano odbacuju u prirodne ekosustave, potencijalno utjecajući na vodene vrste [64]. U današnje vrijeme su farmaceutici poznati kao mikroonečišćivala u okolišu. Najveća globalna potrošnja farmaceutskih proizvoda se uglavnom pripisuje SAD-u, EU-u,

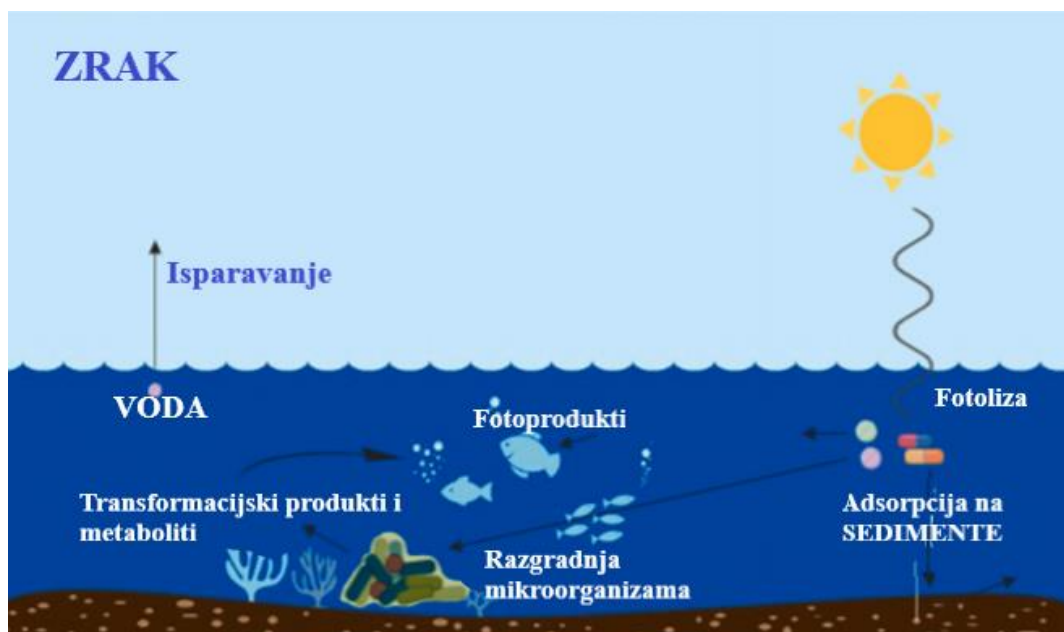
Japanu, Kanadi, Južnoj Koreji i Australiji. Suglasno s time, detekcija farmaceutika u morskom okolišu je pretežno prijavljena u razvijenom svijetu (SAD, EU, Japan i Australija). Prisutnost farmaceutika je proučavana u obalnim područjima diljem svijeta, uglavnom u ušćima, lukama, lagunama i ograđenim ili poluograđenim područjima. Otkriveno je da su najviše prisutni antibiotici, a zatim antipsihotici, analgetici i protuupalna sredstva. Spojevi koji su se najviše ponavljali su bili acetaminofen, ibuprofen, diklofenak, eritromicin, klaritromicin i sulfametoksazol. Uglavnom je nivo farmaceutika mjeren u morskom okolišu varirao od niskih ng/L do nekoliko mg/L [11]. Glavni način dospjevanja farmaceutika i njihovih metabolita u okoliš je ljudskim izlučivanjem. Ovisno o obliku primjene, oni se izlučuju u urinu, izmetu ili izdahnutom zraku. Uglavnom se izlučivanje izdahnutim zrakom ne smatra značajnim. U industrijaliziranim državama farmaceutici koji se najviše izlučuju bi trebali proći kroz postrojenje za pročišćavanje otpadnih voda prije ulaska u površinske vode [65]. Drugi bitni izvori su odlagališta smeća, akvakultura i hortikultura. Oni pružaju kontinuirani ulaz tih spojeva u okoliš i iako farmaceutici imaju visoku stopu transformacije/uklanjanja oni se kompenziraju stalnim dovođenjem u morske sustave [11]. Na slici 11. je shematski prikazan način dospijevanja farmaceutika u okoliš.



Slika 11. Izvori i putevi za ulaz farmaceutika i proizvoda za osobnu higijenu [66].

Biotički i abiotički procesi (tzv. transformacijski procesi) oblikuju sudbinu farmaceutika u okolišu. Najbitnije reakcije farmaceutika u morskom okolišu su biodegradacija, fotodegradacija i adsorpcija [67]. Dio farmaceutika će ishlapiti i završiti u zraku [68]. Transformacijski procesi su udruženi sa detoksikacijom onečišćivala pri čemu nastaju transformacijski produkti. Transformacijski procesi farmaceutika su shematski prikazani na

slici 12. Priroda tih produkata je neodređena, neki transformacijski produkti mogu biti više ili manje toksični od njihovih roditeljskih spojeva [67]. Tako na primjer transformacija virusnog lijeka aciklovira proizvodi dva toksična nusprodukta tijekom pročišćavanja otpadnih voda što je pokazalo smanjenu reprodukciju *Daphnia magne* za 40% i time je došlo do inhibicije rasta zelenih algi kojima se *Daphnia magna* hrani [69].



Slika 12. Prirodni procesi farmaceutika u okolišu [67].

Konvencionalna postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda su neučinkovita za potpuno uklanjanje farmaceutskih komponenata. To je izazvalo zabrinutost za njihove moguće rizike za morske organizme i ljude. Prisutnost farmaceutika je pronađena u različitim tkivima riba kao što su škrge, mišići, krvna plazma, jetra i mozak [68]. Primarni način na koji se farmaceutici unose u morske organizme je ingestija koja uključuje adsorpciju i asimilaciju. Adsorpcija je proces u kojem se tvar veže za stanični zid površina, a asimilacija je prijenos tvari kroz površinu tijela (preko zida probavnog trakta) u tijelo organizma te prijenos te tvari do drugih tkiva i organa. Farmaceutici imaju svojstvo bioakumulacije u organizmu, što može uzrokovati trovanje više morskih organizama putem prehrambenog lanca [70]. Prema literaturi, antibiotici poput ciprofloksacina, ofloksacina i metronidazola su reproduktivno toksični [71].

2.4.2. Pesticidi

Pesticidi se definiraju kao kemijska sredstva koja se koriste za uništavanje, smanjivanje ili odbijanje insekata, korova, glodavaca, gljivica i drugih organizama koji mogu prijetiti javnom

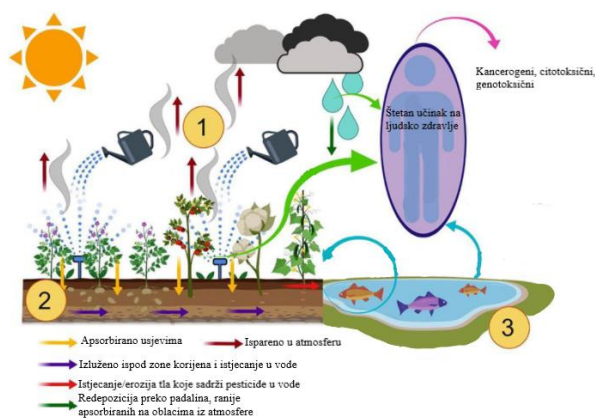
zdravstvu ili ekonomiji [11]. Dok su mnogi pesticidi toksični samo za ciljane vrste, mnogo ih nije visoko selektivno te oni mogu biti toksični i za neciljane vrste, uključujući ljude. Postoji nekoliko razreda pesticida sa različitim upotrebama, mehanizmima i toksičnim efektima [72]. Tablica 1. pokazuje klasifikaciju pesticida s obzirom na ciljane vrste. U svakom razredu postoji nekoliko podrazreda s različitim kemijskim i toksikološkim karakteristikama [73].

Tablica 1. Klasifikacija pesticida prema ciljanoj vrsti [74].

Razred pesticida	Ciljana vrsta	Primjeri kemijskih razreda
Insekticidi	Insekti	Organofosfati, Karbamati, Piretroidi, Neonikotinoidi
Sredstva protiv insekata	Insekti	DEET, Pikaridin
Herbicidi	Korov	Klorofenoksi spojevi, Triazini, Kloroacetanilidi, Glifosat,
Fungicidi	Gljivice, plijesni	Ditiokarbamati, Benzimidazoli
Rodenticidi	Glodavci	Antikoagulantni, Tioureje
Akaricidi	Grinje	Nekoliko spojeva
Moluskicidi	Puževi, ostali mekušci	Nekoliko spojeva
Pedikulociti	Uši	Piretroidi

Pesticidi spadaju u jedne od najkorištenijih skupina kemikalija u modernom svijetu i oni su osigurali neizmjerne koristi za čovječanstvo jačanjem proizvodnje hrane i poboljšanjem zdravlja prehranom [75]. Koriste se za zaštitu biljaka u poljoprivredi, u šumarstvu i hortikulturi te kao biocidni proizvodi [11]. Igraju veliku ulogu u kontroli vektorskih bolesti kao što su malarija i žuta groznica, njihovo korištenje u poljoprivredi omogućuje proizvodnju obilnog voća, povrća i žitarica, rješavaju problem gubitka usjeva insektima, gljivicama i glodavcima te

su korisni i u kućanstvima kod rješavanja problema insekata, korova, termita i drugih nametnika [75]. Prisutnost pesticida u obalnim područjima nije očekivana s obzirom da su glavna poljoprivredna područja smještena u obalnim ravninama i riječnim dolinama. Razine pronađene u morskoj vodi se obično kreću od niskih ng/L pa sve do nekoliko µg/L. Čak su i pesticidi koji su zabranjeni diljem svijeta (npr. diklor-difenil-trikloretana (DDT)) još uvijek prisutni u okolišu zbog njihove otpornosti prema degradaciji [32]. Na primjer, jednim istraživanjem provedenim 2013. je izmjereno do 96,6 ng/L DDT-a i njegovih metabolita u Gatun Locks (Panamski kanal), te do 285,4 ng/L klorodana i srodnih komponenata u Pago Pago i do 1213,1 ng/L kloriranog benzena u Cooks Bay, Moorea [32]. Tržište SAD-a čini oko jednu trećinu ukupnog svjetskog tržišta za pesticide. Klor i hipoklorit čine 50% pesticida korištenih u SAD-u, a slijede ih konvencionalni pesticidi (18%), sredstva za zaštitu drva (16%), posebni biocidi (7%) i drugi pesticidi (6%) [76]. Pesticidi ulaze u morski okoliš otjecanjem površinske vode [11], neopreznim odlaganjem praznih kontejnera [64] ili kao rezultat zanošenja pesticida pri prskanju. Ispiranje vode kroz zemlju također može odnijeti pesticide dolje do podzemnih voda, a mogu i ispariti iz zemlje u zrak [11] što je sve i prikazano na slici 13. Masivno korištenje pesticida je uz pozitivne rezultate donijelo i velik broj negativnih rezultata [75]. Ti negativni rezultati uključuju onečišćenje različitih okolišnih matrica, uključujući zrak, tlo i vodu. Posljedično, onečišćeni okoliš nepovoljno utječe na ljudsko zdravlje i neciljane životinjske vrste na različite načine [64].



Slika 13. Načini dostizanja pesticida u okoliš i različite posljedice pretjerane uporabe pesticida [64].

2.5. Adsorpcija

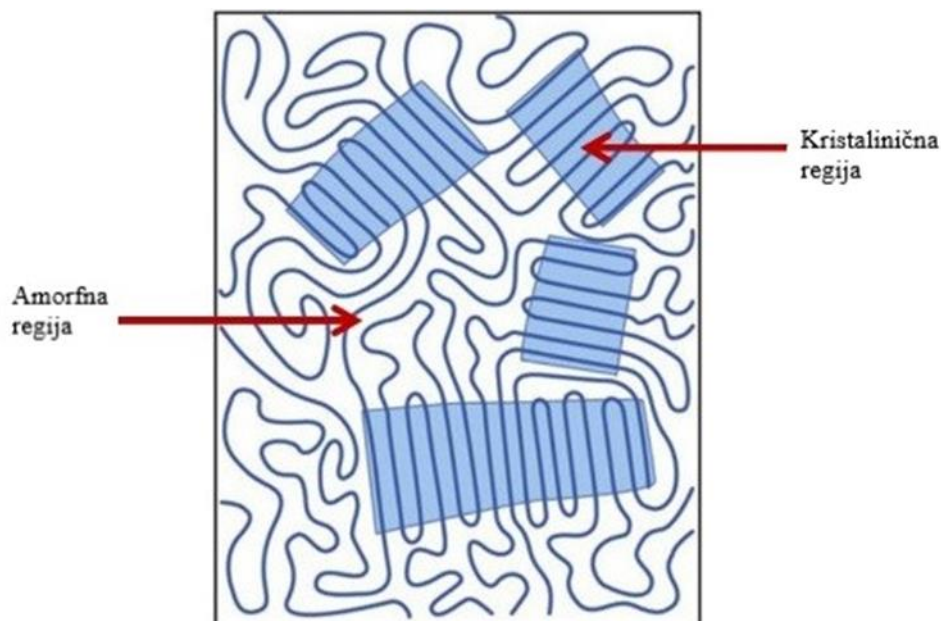
Adsorpcija se može definirati kao vezanje molekule plina, tekućine ili otopljenih krutina na neku površinu. Adsorbens je čvrsta površina na kojoj se akumulira otopljena tvar ili adsorbat. U proces adsorpcije su uključene i fizikalne i kemijske sile, pa tako imamo i dvije vrste adsorpcije: fizikalnu adsorpciju i kemijsku adsorpciju (kemisorpciju). Fizikalne sile uključuju van der Waalove sile (pregrađivanje) i elektrostatičke sile (izmjena iona), a kemijske sile uključuju mehanizme izmjene liganda, kovalentne veze i vodikove veze [76]. Opseg adsorpcije se postiže jednom kada se uspostavi ravnoteža između adsorbensa i otopine. U praksi adsorpcija jako ovisi o prijenosu mase tvari između otopine i površine adsorbensa te o brzini reakcije adsorpcije [64]. Postoje mnoge vrste adsorbensa poput aktivnog ugljena, silikagela i glinice. Čest način za prikaz ravnoteže adsorpcije je ravnotežna izoterma. Ona predstavlja raspodjelu adsorbata između adsorbensa i otapala kod stanja ravnoteže i definirana je kod određene temperature. Najčešći tipovi izoterma su Langmuirova, Freundlichova i BET-ova izoterma [77]. Kao što je već navedeno, mikroplastika u okolišu predstavlja rizik za žive organizme, jer ima toksična svojstva. Mikroplastika u kontaktu s tlom i vodom može na sebe adsorbirati različite onečišćujuće tvari koje se u tim medijima nalaze i time povećati štetno djelovanje na organizme. Na adsorpciju tvari na mikroplastiku uvelike utječe vrsta i veličina čestica mikroplastike. Svojstva otopina kao što su salinitet i pH-vrijednost te temperatura su također bitni parametri kod adsorpcije, posebice za adsorpciju onečišćujućih tvari na mikroplastiku [78]. Neke kemikalije, kao što su farmaceutici i pesticidi, mogu promijeniti svoja ionizirajuća svojstva s promjenom pH-vrijednosti. U istraživanju iz 2018. godine je objavljeno da je kod $\text{pH} > 8$ farmaceutik sulfametoksazol negativno nabijen te zbog toga dolazi do elektrostatskih odbijanja između njega i negativno nabijene polietilenske mikroplastike. Dakle, površine mikroplastike su također elektrostatski nabijene i zbog toga mehanizam adsorpcije ovisi o tim elektrostatskim privlačenjima između onečišćujućih tvari i mikroplastike. Suprotni naboji će povećavati privlačenja i adsorpciju, dok će ih istoimeni naboji smanjivati. Tako se promjenom pH u okolišu mijenja ionizacija onečišćujućih tvari, a samim time i njihova moć adsorpcije na mikroplastiku [56]. Na adsorpciju također može utjecati i salinitet. Taj učinak se može procijeniti promatranjem promjene koeficijenta raspodjele tvari promjenom saliniteta. Tako je brojnim istraživanjima pokazano da su koeficijenti raspodjele tvari različiti u morskoj i u običnoj vodi što potvrđuje utjecaj saliniteta na adsorpciju tvari na mikroplastiku. Još uvijek nije poznato da li dolazi do porasta ili smanjenja adsorpcije s promjenom saliniteta, za neke tvari je koeficijent raspodjele u morskoj vodi bio viši od onog u običnoj vodi, dok je za neke bio niži. Salinitet

također može povećati adsorpciju povećanjem elektrostatskih privlačenja između ioniziranih tvari te mikroplastike suprotnog naboja [56]. Promjenom temperature će se također mijenjati adsorpcija kemikalija na mikroplastiku. Istraživanjima je pokazano da za fenantren adsorpcijski kapacitet mikroplastike raste porastom temperature od 18 °C na 24 °C, ali je imao malo manju vrijednost kod 30 °C. Ostale hidrofobne organske kemikalije su pokazale sličan trend promjene adsorpcijskog kapaciteta mikroplastike [56].

3. PREGLEDNI DIO

3.1. Adsorpcija ksenobiotika na različite vrste mikroplastike

Prema brojnim literaturnim navodima, jedan od čimbenika koji može uvelike utjecati na adsorpciju onečišćujućih tvari na mikroplastiku smatra se vrsta mikroplastike te njena određena svojstva [79]. Ta svojstva uključuju površinu čestica mikroplastike, površinski naboj, raspored molekulskih lanaca, prisutne funkcionalne skupine te njihov kiselo-bazni karakter [80]. U istraživanju provedenom 2018. promatrala se adsorpcija fenantrena (često se koristi u proizvodnji pesticida) na tri vrste mikroplastike (PS, PVC i PE). Najveći adsorpcijski afinitet je imao PE, zatim PS, a najmanji afinitet za fenantren je imao PVC [80]. Takvi rezultati su i očekivani zbog toga što PE ima veću segmentnu pokretljivost te veći slobodan volumen u svojim molekulskim segmentima. Time je olakšana migracija tvari u matriks polimera. Suprotno PE-u, PS ima u svojoj strukturi prisutan benzenski prsten zbog kojeg je segmentna mobilnost smanjena pa tvari teže migriraju u matriks PS-a. PVC ima najmanji adsorpcijski afinitet od tih tri polimera jer se kod njega također smanjuje slobodni volumen iz razloga što je gustoća polimera velika zbog prisutnosti atoma klora u njegovoj strukturi [81]. Sve polimere možemo podijeliti s obzirom na stupanj kristaliničnosti. Tako razlikujemo kristalinično, polukristalinično te amorfno stanje polimera. Kod kristaliničnog stanja imamo pravilni raspored, a kod amorfne imamo nepravilan raspored molekulskih lanaca, slika 14. Polukristalinično stanje je kombinacija pravilnog i nepravilnog rasporeda molekulskih lanaca. Amorfno stanje uključuje i staklaste i gumenaste frakcije [82]. Staklasti polimeri imaju gustu strukturu sa malo praznog prostora, a gumeni polimeri imaju puno slobodnog volumena između molekula [10]. Zbog toga i stupanj kristaliničnosti mikroplastike može utjecati na afinitet tvari za mikroplastiku. Jednim istraživanjem je proučavana adsorpcija fenantrena i DDT-a na PE i PVC [83]. U pokusu su bili korišteni neplastificiran PVC koji se karakterizira kao staklasti polimer te UHMW PE ("ultra-high-molecular-weight" polietilen) koji se karakterizira kao gumeni polimer. Otkriveno je da je za obje tvari manji afinitet za PVC nego za PE. Dakle, to se može objasniti većom segmentnom mobilnošću PE-a, ali i time što je on gumeni polimer te ima puno slobodnog prostora za organske molekule koje se na njega adsorbiraju [83].



Slika 14. Struktura koja prikazuje kristaliničnu i amorfnu regiju polimera [28].

Iako PE ima veću mobilnost od PS-a, postoje slučajevi u kojima PS ima veći adsorpcijski afinitet [84]. Tako je prilikom proučavanja adsorpcije fenantrena, pirena te antracena na više različitih polimera najviše adsorbirao PS. Doduše, koncentracija adsorbirane tvari na PS-u nije bila puno veća od one na polimerima HDPE i LDPE [82]. Takav velik afinitet PS-a se može objasniti time što benzenski prsten u PS-u povećava udaljenost između susjednih lanaca, što onda može olakšati difuziju molekule u polimer [84]. Još jedno moguće objašnjenje je to da osim hidrofobnih interakcija koje su glavni pokretač adsorpcije hidrofobnih tvari na hidrofobnu površinu mikroplastike, pri adsorpciji na PS sudjeluju i π - π veze iz benzenskog prstena [85]. Kao što smo već spomenuli, postoje dvije vrste polietilena: HDPE i LDPE. Proučavana je adsorpcija fenantrena i antracena na oba PE-a i otkriveno je da je veći adsorpcijski afinitet imao LDPE. Takvi rezultati su i očekivani jer manja gustoća polimera omogućava lakšu difuziju tvari, Tablica 2 [86]. U tablici 3 dan je redoslijed adsorpcijskih afiniteta odabranih farmaceutika na različite tipove mikroplastike. Svi antibiotici navedeni u Tablici 3. su polarni i stoga se od njih očekuje da imaju jaki adsorpcijski kapacitet prema polarnoj mikroplastici zbog interakcije polarnog s polarnim [85]. Međutim, istraživanja pokazuju da to nije uvijek tako. U istraživanju iz 2018. godine su bili proučavani adsorpcijski kapaciteti antibiotika ciprofloksacina, trimetoprima i amoksicilina na pet različitih vrsta mikroplastike (PE, PVC, PS, PP i PA). [10]. Od navedenih polimera, jedino je polarni poliamid pokazivao značajno visoki kapacitet za antibiotike. Između amidne skupine poliamida i karbonilne skupine amoksicilina i ciprofloksacina se mogu tvoriti vodikove veze te je zbog toga njihov afinitet za PA jako visok.

Tablica 2. Prikaz redosljeda adsorpcijskih afiniteta odabranih pesticida na različite tipove mikroplastike.

Mikroplastika i veličina	Pesticidi	Metoda određivanja	Istaknuti rezultati	Literatura
PS, PE, PVC (100-150 µm)	Fenantren	GC-MS (plinska kromatografija-masena spektrometrija)	PE>PS>PVC	87
PS, HDPE, LDPE, PET, PVC (-)	Fenantren, piren, antracen	GC-MS, GCxGC/ToF-MS	PS najviše adsorbira, zatim HDPE i LDPE, a onda slijede PP, PET i PVC	88
PE, PVC (200-250 µm)	Fenantren, DDT	LSC (Liquid scintillation counting)	Bolja adsorpcija na PE za obje tvari	83
HDPE (4,2x4,7x2,8 mm), LDPE (4x4,4x2,0 mm)	Fenantren, antracen	GC-MS	Veći adsorpcijski afinitet za LDPE	86

Polarni PVC je pokazivao relativno slabi afinitet za te antibiotike što nam govori da polarnost nije jedino svojstvo mikroplastike koje utječe na adsorpciju antibiotika [10]. Kod pesticida je utvrđeno da je adsorpcija povezana s mobilnošću te kristaliničnošću mikroplastike. Ovdje je stupanj kristaliničnosti slijedio redosljed: PE>PP>PA≈PS>PVC. Taj redosljed nije odgovarao redosljedu adsorpcijskog kapaciteta. Kapaciteti ciprofloksacina i trimetoprima su bili viši kod PS-a nego kod PE-a [10]. Pretpostavlja se da je to, kao i kod pesticida, zbog π - π interakcija s benzenskim prstenom koje polistiren tvori uz van der Waalsove sile [85]. Kada se proučavala adsorpcija tilozina na 4 vrste mikroplastike, adsorpcijski kapacitet je slijedio redosljed: PVC>PS>PE. Ti kapaciteti se opet mogu povezati s time da je najbolja adsorpcija na PVC-u zbog njegove polarnosti i vodikovih veza, a sljedeći po redu je PS zbog doprinosa π - π interakcija [89]. Godine 2020. Bilo je provedeno istraživanje u kojem se gledala adsorpcija 5 vrsta antibiotika (enrofloksacin, ciprofloksacin, norfloksacin, propranolol i nadolol) na HDPE, LDPE, PP i PVC [82]. Prema teoriji je očekivan velik afinitet za PE zbog toga što je jedini polukristaliničan i ima veliki slobodni volumen, te za PVC-e zbog stvaranja vodikovih, π - π veza te van der Waalsovih interakcija. Međutim, takvo ponašanje nije bilo primjećeno ovdje što nam govori da svojstva mikroplastike vjerojatno nisu faktori koji uvelike utječu na adsorpciju tvari na mikroplastiku [82].

Tablica 3. Prikaz redosljeda adsorpcijskih afiniteta odabranih farmaceutika na različite tipove mikroplastike.

Mikroplastika i veličina	Farmaceutik	Metoda određivanja	Istaknuti rezultati	Literatura
PE, PVC, PS, PP, PA (75-180 μm)	a) Ciprofloksacin b) Trimetoprim c) Amoksicilin	HPLC (tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti)	a) PA>PP>PVC>PS>PE b) PVC>PA>PS>PE>PP c) PA>PVC>PP>PE	10
PE, PP, PS, PVC (10 μm)	Tilozin	HPLC	PVC>PS>PP>PE	89
HDPE, LDPE, PP, PVC (63-125 μm)	Enrofloksacin, ciprofloksacin, norfloksacin, propranolol, nadolol	HPLC-UV-Vis	PP>LDPE>PVC>HDPE	82

Veličina čestica mikroplastike je također jedan od parametara koji može utjecati na adsorpciju onečišćujućih tvari iako je ona i dalje nedovoljno istražena. Godine 2019. istražena je adsorpcija fenantrena i nitrobenzena na polistiren različitih veličina čestica: 170 μm, 102 μm, 50 μm, 30 μm, 800 nm, 235 nm i 50 nm (Tablica 4.).

Tablica 4. Prikaz ovisnosti log K_d o veličini čestica mikroplastike

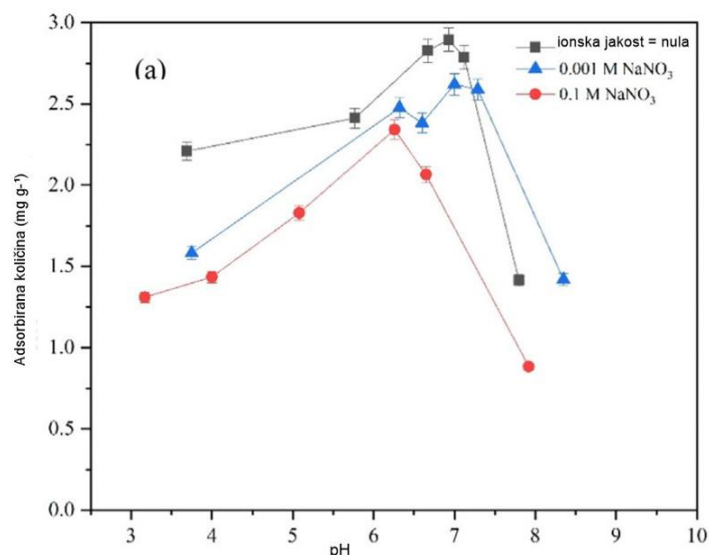
	Veličina čestica PS-a	log K_d		Veličina čestica PS-a	log K_d
Fenantren	170 μm	3,07	Nitrobenzen	170 μm	1,58
	120 μm	3,41		120 μm	2,08
	50 μm	3,73		50 μm	2,33
	30 μm	3,81		30 μm	2,43
	800 nm	4,13		800 nm	2,64
	235 nm	4,20		235 nm	3,14
	50 nm	4,07		50 nm	3,03

Vrijednost log K_d (K_d - koeficijent adsorpcije, proporcionalan s jačinom adsorpcije) za oba spoja je rasla sa smanjenjem veličine čestica od 170 μm do 235 nm. Međutim, vrijednost log K_d je za čestice veličine od 50 nm bila značajno manja od one za čestice veličine od 235 nm. To se

najvjerojatnije dogodilo zbog toga što je sakupljanje mikroplastike uvelike smanjilo efektivnu površinu dostupnu za adsorpciju kada se došlo u raspon nanočestica (veličine manje od 100nm). Prema tome je zaključeno da se adsorpcijsko ponašanje fenantrena i nitrobenzena mijenja u toj domeni [90].

3.2. Utjecaj pH-vrijednosti na adsorpciju ksenobiotika na mikroplastiku

Slakovodni sustavi obično imaju pH-vrijednost između 6.5 i 9.0, dok se pH vrijednost morske vode obično nalazi između 8.08 i 8.33. U tim vodenim sustavima je pH parametar koji uvelike utječe na kemijske i biološke reakcije [91]. Kao što je već spomenuto, elektrostatske interakcije su bitne u adsorpcijskim procesima između mikroplastike i onečišćujućih tvari. Zbog toga će adsorpcija ovisiti o pH-vrijednosti okoline jer se njegovom promjenom mijenjaju površinski naboji tvari i mikroplastike, a time i elektrostatske interakcije [12]. Kada se proučavao adsorpcijski kapacitet različitih antibiotika (ciprofloksacin, amoksicilin, trimetoprim) na različite vrste mikroplastike (PE, PVC, PS, PP), primijećeno je da taj kapacitet slijedi redoslijed: ciprofloksacin>amoksicilin>trimetoprim. Antibiotici su tvari koje se mogu ionizirati, ali ionizacijska konstanta ovisi o vrsti antibiotika zbog njihovih različitih funkcijskih skupina. Zbog toga će u specifičnim pH uvjetima različite tvari biti u različitim ionskim oblicima. Mogu biti u obliku kationa, aniona ili zwitteriona. Promjene ionskog oblika onda mogu utjecati na adsorpciju tvari. Od prethodno nabrojanih antibiotika se jedino ciprofloksacin djelomično nalazio u obliku kationa, dok su se ostala dva antibiotika nalazila samo u obliku zwitteriona. Zbog toga zaključujemo da su kationi ciprofloksacina poboljšali njegovu adsorpciju na negativno nabijenu površinu mikroplastike zbog elektrostatskih interakcija [10]. Kada se provodilo ispitivanje adsorpcije ciprofloksacina na PE, gledala se i ovisnost te adsorpcije o pH-vrijednosti [92]. Adsorpcijski kapacitet je postigao maksimum u rasponu pH-vrijednosti od 6,5 do 7,5. Pri niskim pH-vrijednostima (<6.1) je negativna površina PE protonirana, a ciprofloksacin se nalazi u obliku kationa te to dovodi do elektrostatskog odbijanja te dvije tvari. Kako pH postigne vrijednost od oko 6.5, površina mikroplastike postane negativnija, pri čemu su elektrostatske i hidrofobne sile između površine i ciprofloksacina jače te se povećava adsorpcija ciprofloksacina. Adsorpcijski kapacitet se iznad pH-vrijednosti od 7.5 značajno smanjuje zato jer se i ciprofloksacin i PE nalaze u negativno nabijenom obliku te se međusobno odbijaju (slika 15.) [32]. Prirodne vode su relativno neutralne te će se u njima ciprofloksacin vrlo lako adsorbirati na mikroplastiku i tako se transportirati dalje [10].



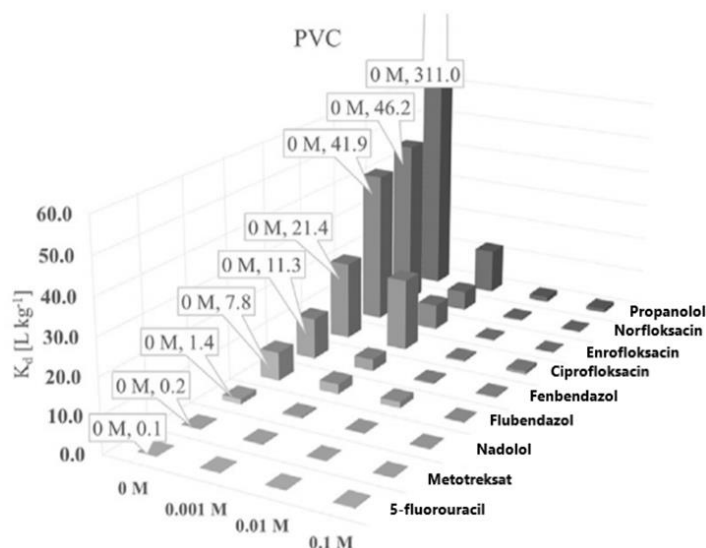
Slika 15. Ovisnost adsorbirane količine ciprofloksacina o pH-vrijednosti u otopinama različite ionske jakosti [92].

Nadalje, adsorpcija tilozina na PS-u se postepeno smanjivala kako se pH-vrijednost povećavala od vrijednosti 3.0 na vrijednost 7.0. Pri pH-vrijednostima manjim od 7.1 je tilozin pozitivno nabijen, a PS i PVC su negativno nabijeni te zbog toga dolazi do elektrostatskih privlačenja i jačanja adsorpcije [89]. Porastom pH-vrijednosti otopine elektronegativnost površine PS-a i PVC-a raste, što bi trebalo povećati adsorpciju tilozina. Međutim, udio pozitivno nabijenog tilozina se time smanjuje zbog čega onda molekularni tilozin postaje dominantan u otopini te se adsorpcija smanjuje. Takva pojava govori da učinak elektrostatskih privlačenja ima ograničenu ulogu u procesu adsorpcije. Elektrostatska privlačenja su se postepeno smanjila, a za adsorpciju su uglavnom zaslužne bile hidrofobne interakcije [89]. Utjecaj pH-vrijednosti na adsorpciju pesticida je isto bio proučavan. Primijećeno je da se za pesticide karbendazim i diptereks adsorpcijski kapaciteti na PE smanjuju kako pH-vrijednost raste s vrijednosti 3 na vrijednost 6 [13]. To je zbog toga što su karbendazim i diptereks stabilni u kiselim uvjetima, što i doprinosi adsorpciji tih tvari [93]. Adsorpcijski kapaciteti diflubenzurona i difenokonazola na PE su u početku rasli porastom pH-vrijednosti, a zatim su kod određenih pH-vrijednosti postali stabilni. Nadalje, PE ima pozitivan naboj kada se pH nalazi u području 3-6 te anioni difenokonazola lako adsorbiraju na pozitivnu mikroplastiku uz pomoć elektrostatskih privlačenja [13]. Ova istraživanja pokazuju da pH-vrijednost može utjecati na adsorpciju ksenobiotika tako da se smanjuju ili pojačavaju elektrostatska privlačenja između mikroplastike i ksenobiotika. Većina ovdje proučavanih tvari pokazuje relativno visoki adsorpcijski kapacitet

na mikroplastiku kod pH-vrijednosti koje odgovaraju onima od prirodnih voda, što nam govori da postoji veliki rizik da se te tvari adsorbiraju i transportiraju dalje u okoliš.

3.3. Utjecaj ionske jakosti na adsorpciju ksenobiotika na mikroplastiku

U prirodnim vodama na interakciju onečišćujućih tvari utječu i ioni otopljenih soli. Kao što je prikazano na slici 15., adsorpcijski kapacitet ciprofloksacina je bio smanjen s porastom ionske jakosti od 0,001 M na 0,1 M NaNO₃. Kada poraste količina iona u otopinu, Na⁺ ioni se elektrostatski vežu na negativno nabijen PE i time smanjuju broj mjesta na površini slobodnih za vezanje ciprofloksacina [92]. Takvo ponašanje govori da elektrostatske interakcije različitih vrsta u otopini i mikroplastike igraju važnu ulogu u procesu adsorpcije [89]. Tako je istraživanje pokazalo da se za antibiotike ciprofloksacin, enrofloksacin, norfloksacin i brojne druge zaista smanjuje adsorpcija porastom ionske jakosti vodenog medija (slika 16.). To bi značilo da će adsorpcija tih antibiotika biti najjača u vodenom mediju sa najmanjom ionskom jakosti, odnosno u destiliranoj vodi [82]. Kada se gledala adsorpcija antibiotika u morskim te u slatkovodnim sustavima, primijećeno je da je u morskoj vodi adsorpcija bila puno manja ili je čak za određene tvari nije ni bilo. To je i za očekivati jer morska voda ima veću ionsku jakost od slatkovodnih sustava. Međutim, na to smanjenje adsorpcije može utjecati i razlika u pH-vrijednostima tih dvaju sustava [10].



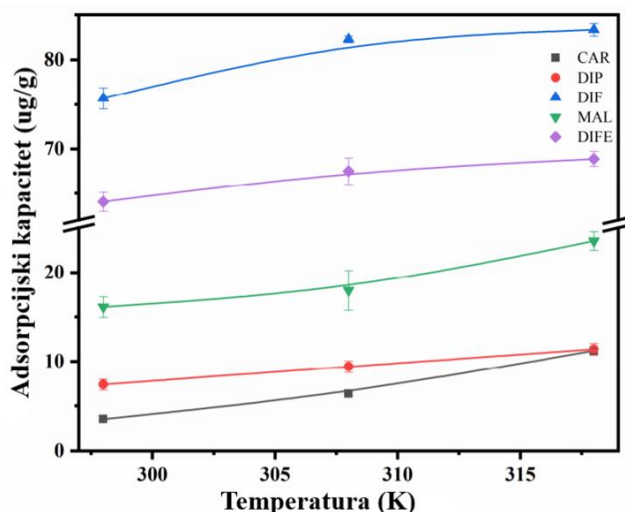
Slika 16. Utjecaj ionske jakosti na K_d za adsorpciju različitih vrsta antibiotika na PVC [82].

Istraživanja su pokazala da bi ionska jakost mogla utjecati na mogućnost agregacije plastičnih čestica, posebice kod nanoplastike. Porast koncentracije NaCl pojačava agregaciju PS tako da stanjuje ili čak eliminira dvostruki električni sloj te time smanjuje privlačne sile između čestica

mikroplastike i onečišćujućih tvari [94]. Efekt soljenja je također jedan faktor koji utječe na adsorpciju tvari kada su u otopini prisutni ioni [92]. Anorganske soli mogu smanjiti topljivost nepolarnih i slabo polarnih komponenata čime se povećava adsorpcija organskih komponenata. Taj efekt tako pojačava hidrofobne reakcije između organskih komponenata i mikroplastike [95]. To se pokazalo točnim kod adsorpcije pesticida karbendazima, diptereksa te difenokonazola na PE. Prisutnost Na^+ iona je smanjila topljivost tih pesticida te poboljšala njihovu adsorpciju [13]. Međutim, kod ciprofloksacina je poboljšanje adsorpcije zbog efekta soljenja bilo kompezirano smanjenjem adsorpcije zbog agregacije čestica [92]. Nekim istraživanjima je otkriveno da kada ionska jakost dođe do određenog nivoa, ona može uzrokovati dekompoziciju organskih tvari pri čemu bi se njihova koncentracija u vodi smanjila, a time bi i njihova adsorpcija bila manja [96]. Na temelju ovih istraživanja može se zaključiti da utjecaj ionske jakosti varira ovisno o vrsti adsorbensa, adsorbata i elektrolita [92].

3.4. Utjecaj temperature na adsorpciju ksenobiotika na mikroplastiku

Temperatura utječe na interakciju između mikroplastike i ksenobiotika tako što promjenom temperature dolazi do promjene površinske napetosti, topljivosti tvari te adsorpcijske termodinamike [97]. Brojna istraživanja izvještavaju da, kada je mikroplastika izložena visokim temperaturama, njena svojstva se mijenjaju, a time se i pojačava adsorpcija organskih i anorganskih tvari na mikroplastiku [12]. Na slici 17. vidljiva je ovisnost adsorpcije različitih pesticida na PE.



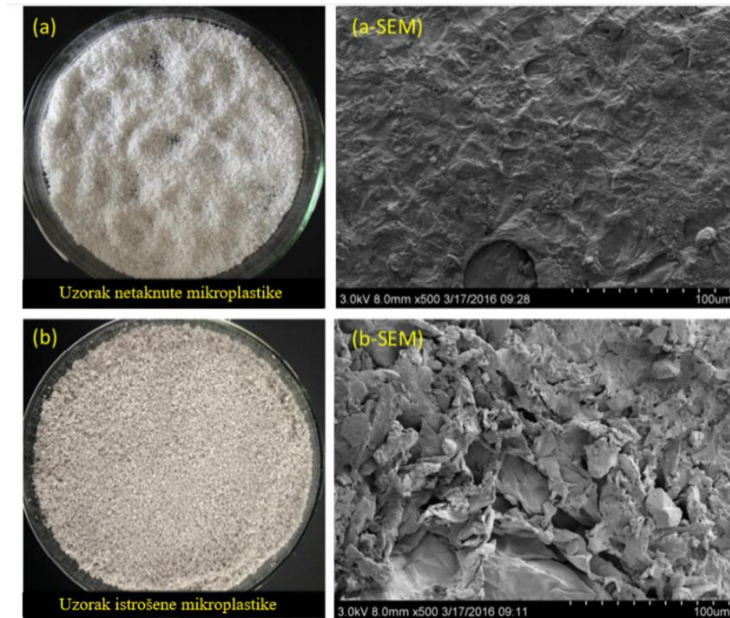
Slika 17. Utjecaj temperature na adsorpciju pet različitih pesticida na PE [13].

Iz slike možemo zaključiti da porastom temperature raste adsorpcijski kapacitet, odnosno adsorpcija tih pesticida [13]. Međutim, 2016. godine je u jednom istraživanju otkrivena negativna ovisnost adsorpcije tvari PCB77 (3,3',4,4'-tetraklorobifenil) na PP o temperaturi (raspon od 292 do 300 K) [98]. Postoje dva razloga koji bi to mogli objasniti. Porastom temperature dolazi do smanjenja površinske napetosti otopine čime će tvar imati manji afinitet za adsorpciju. Drugo moguće objašnjenje je to da topljivost tvari u otopini raste s porastom temperature zbog čega će ona onda biti zastupljenija u otopini i manje će se adsorbirati na mikroplastiku [98]. Istražena je adsorpcijska kinetika fluorantena i fenantrena na PE-u (100 μm) u prirodnoj vodi na 283 K i na 293 K. Prema rezultatima se adsorpcijski afinitet tih tvari povećao s povećanjem temperature. Međutim, adsorpcijski afinitet tvari na manje čestice PE-a (10 μm) se drugačije ponašao u ovisnosti o temperaturi, odnosno on se smanjio s porastom temperature [99]. Takvi kontradiktorni rezultati nam govore da je temperatura jedan od parametara koji može utjecati na adsorpciju tvari na mikroplastiku, ali se kod većeg raspona temperatura trebaju proučiti i brojni drugi parametri [97].

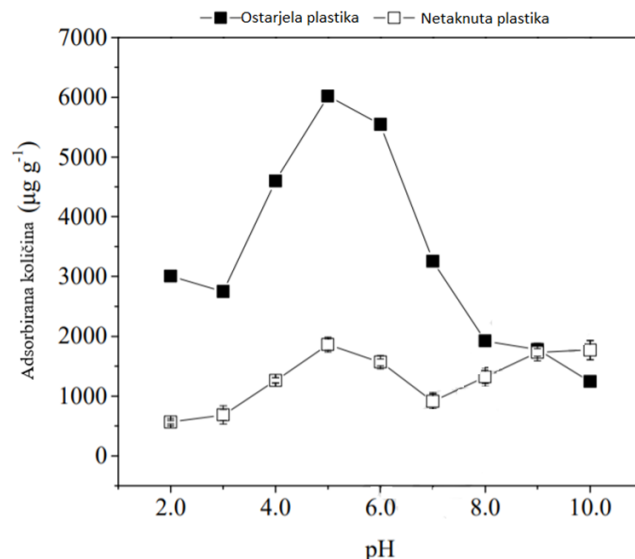
3.5. Utjecaj efekta starenja plastike na adsorpciju ksenobiotika na mikroplastiku

Netaknuta plastika je ona plastika koje je tek proizvedena i još nije doživjela nikakva oštećenja u okolišu. S druge strane, ostarjela plastika je ona koja je bila izložena raznim vremenskim utjecajima koji mijenjaju njenu površinu [100]. Ti vremenski utjecaji uključuju ultraljubičasto zračenje, biodegradaciju, kemijsku oksidaciju, [101], mehaničko trošenje i fotooksidaciju [102]. Takvi vremenski procesi uzrokuju trošenje mikroplastike i promjenu njezinih fizikalno-kemijskih svojstava. Mikroplastika se fragmentira, povećava se njena kristaliničnost, dolazi do formiranja funkcionalnih skupina sa kisikom te se mijenja boja mikroplastike [103]. Jedan primjer je dugoročna izloženost mikroplastike Suncu što dovodi do fotooksidacije. Fotooksidacijom površina plastike postaje gruba te se plastika degradira na čestice manjih veličina čime se povećava njena površina (slika 18.) [102]. Ostarjela plastika čak zna pokazivati i različite toksične učinke u odnosu na netaknutu mikroplastiku [104]. Na primjer, manje čestice mikroplastike nastale degradacijom će organizmi kao što su ličinke kamenica i nematode lakše progutati [105] te će uzrokovati visoku crijevnu toksičnost [106]. Promjena boje također može utjecati na konzumaciju mikroplastike od strane organizama. Na primjer, riba glavoč je vizualni predator i može zamijeniti mikroplastiku koja je obojena slično kao i njegov plijen [104]. Brojna istraživanja pokazuju da promjena svojstava mikroplastike uzrokuju promjenu brzine adsorpcije tvari, odnosno mijenja se adsorpcijski kapacitet mikroplastike [107]. Istraživanje iz

2018. je pokazalo da su vremenski utjecaji poboljšali adsorpciju oksitetraciklina jer je ostarjela plastika imala veću specifičnu površinu, veće mikropore i veći stupanj oksidacije tj. povećao se broj oksidacijskih grupa (slika 19.) [17].

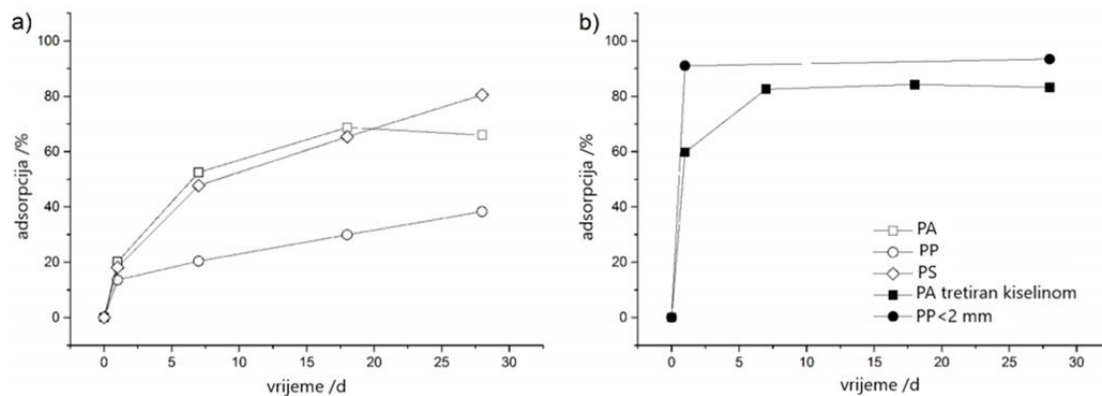


Slika 18. Fotomikrografski prikaz čestica netaknute i ostarjele polistirenske pjene i njihove mikroskopske površinske morfologije [17].



Slika 19. Grafički prikaz ovisnosti adsorbirane količine oksitetraciklina na netaknuti i ostarjeli PS pri različitim pH vrijednostima [17].

U istraživanju iz 2017. je također opažen porast adsorpcije metformina i difenokonazola (slika 20.) na PA, PP i PS sa starenjem te mikroplastike. Na netretiranu mikroplastiku Metfomin nije ni adsorbirao (Tablica 5.) [108].



Slika 20. Adsorpcija difenokonazola na : a) PA, PP i PS; b) PA tretiran kiselinom i PP < 2 mm u rasponu od 28 dana [108].

Međutim, jedno istraživanje iz 2018. je pokazalo da ostarjeli PS ima manji adsorpcijski kapacitet za naftalen nego netaknuta mikroplastika (Tablica 5.). To je najvjerojatnije zbog toga što je oksidacijska skupina ostarjelog PS-a zauzela udio adsorpcijskih mjesta, a i površinske kisikove skupine mogu stvarati vodikove veze s molekulama vode, što dodatno limitira adsorpciju tvari [109]. Antibiotik tetraciklin je značajno manje adsorbirao na PE tretiran huminskom kiselinom u odnosu na adsorpciju na netretiran PE (Tablica 5.). Huminska kiselina ima velik broj funkcijskih skupina te ona pokriva površinu mikroplastike i mijenja njezinu hidrofobnost. Zbog te izmjene na površini se javilo elektrostatsko odbijanje između tetraciklina i PE-a [110]. Ovakvi rezultati ukazuju da će promjena adsorpcije ksenobiotika starenjem mikroplastike ovisiti o uvjetima kojima je ta mikroplastika bila izložena.

Tablica 5. Prikaz ovisnosti adsorpcije odabranih ksenobiotika o starenju mikroplastike.

Adsorbat	Mikroplastika	Uvjeti starenja	Veličina mikroplastike	Rezultati	Literatura
Oksitetraciklin	Polistiren	Huminska i fulvinska kisellina	0,45-1 mm	Adsorpcija duplo veća za ostarjelu plastiku	17
Metformin difenokonazol	PA, PP, PS, PA tretiran kiselinom, PP manji od 2 mm	PP mljeven u kriogenom mlinu, PA tretiran mješavinom klorovodične kiseline i acetona	3-5 mm, osim PP manjeg od 2 mm	Porast adsorpcije s vremenom	108
Naftalen	PS	Fotooksidacija inducirana UV-zračenjem uz pomoć H ₂ O ₂	125-250 µm	Mali utjecaj UV zračenja na površinu, smanjanje adsorpcije starenjem PS-a	109
Tetraciklin	PE	Izlaganje huminskoj kiselini	150-250 µm	Značajno smanjenje kapaciteta adsorpcije	110

3.6. Toksičnost mikroplastike koja sadrži adsorbirane tvari

Adsorpcija ksenobiotika na mikroplastiku može postati prijetnja bioti putem ingestije. Otkriveno je da velik broj morskih životinjskih vrsta (npr. školjkaši i ribe) unosi u svoj organizam mikroplastiku s adsorbiranim tvarima. Te tvari onda mogu imati toksične učinke na te organizme, ali i na ljude koji ih unose prehranom tim organizmima. Zbog toga je važno procijeniti toksične efekte tih tvari adsorbiranih na mikroplastici [111]. Mikroplastika zajedno s organskim tvarima adsorbiranim na njih može promijeniti tkivo brojnih organizama. Uglavnom je istraživanjima otkriveno da su ksenobiotici štetniji kada su uneseni u organizam zajedno s mikroplastikom u odnosu na kada su uneseni sami [97]. U Tablici 6. navedeni su toksični učinci 4 vrsta ksenobiotika u kombinaciji s mikroplastikom na odabrane organizme.

Tablica 6. Zajednički toksični učinci ksenobiotika i mikroplastike na odabrane organizme

Onečišćujuća tvar	Životinjska vrsta	Medij	Vrijeme izlaganja	Toksični učinak kombinacije tvari i MP-e	Izvor
Piren (20 – 200 µg/L)	<i>Pomatoschistus microps</i>	Umjetna morska voda	96 h	Povećana akumulacija pirenskih metabolita u žuči riba, smrtnost riba, inhibicija enzima	112
Fluoranten (30 µg/L)	<i>Mytilus spp.</i>	Morska voda	14 d	Poveća se toksičnost u odnosu na pojedinačnu izloženost, toksičnost tkiva, povećana smrtnost hemocita	113
Roksitromicin (1-100 µg/L)	<i>Oreochromis niloticus</i>	Slatkovodni sustav	14 d	Poboljšana bioakumulacija roksitromicina, metabolički poremećaj kod riba	114
Karbamazepin (6,3 µg/L)	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Morska voda	96 h	DNA oštećenja, inhibicija ekspresije gena, onemogućava popravak žučnog staničnog tkiva	115

Zabilježeno je da karbamazepin u kombinaciji s mikroplastikom snižava regulaciju u ekspresiji nekih gena za biotransformaciju, uzrokuje DNA oštećenja i onemogućava popravak staničnog tkiva u žuči Mediteranskog školjkaša *Mytilus galloprovincialis* [115]. Štetan učinak pirena je ispitan na ribi glavočiču kaljužaru. Sve jedinke te vrste koje su bile izložene pirenu su relativno brzo uginule. Prisutnost mikroplastike je odgodila smrt na nekoliko sati, ali je

povećala koncentraciju metabolita pirena u žuči riba. Primijećeno je i smanjenje aktivnosti enzima acetilkolinesteraze izocitratne dehidrogenaze, štetni učinci u kolinergičkoj neurotransmisiji [112]. Učinak fluorantena u kombinaciji s mikroplastikom se ispitivao na školjkašu roda *Mytilus* ispitivao. Toksični efekti su se javili u tkivu školjkaša, na staničnoj i molekulskoj razini, te je došlo i do povećanja smrtnosti hemocita [113]. Kao i kod prethodno navedenih ksenobiotika, i kod roksitromicina je prisutnost mikroplastike poboljšalo njegovu bioakumulaciju u ribi tilapiji. Izlaganje kombinaciji roksitromicina i plastike je uzrokovalo metabolički poremećaj kod te vrste riba [114]. Iako ovi slučajevi pokazuju da kada su tvari adsorbirane na mikroplastiku, one pokazuju veću toksičnost, i dalje se ne može sa sigurnošću reći da prisutnost mikroplastike povećava sveukupnu toksičnost [12].

4. ZAKLJUČAK

Razvojem industrije i masovnom upotrebom plastičnog materijala u svakodnevnom životu se količina plastike u okolišu uvelike povećala te trenutno predstavlja rastući problem. Izdržljivost plastike je čini idealnim materijalom za svakodnevnu upotrebu, ali je također čini i otpornom na razgradnju, zbog čega je odlaganje plastičnog otpada problematično. Iako se neka plastika reciklira, većina završi u morima, slatkovodnim sustavima, tlu ili otpadnim vodama kao rezultat neadekvatnog zbrinjavanja. Ona se u okolišu razgrađuje na još sitnije čestice, odnosno na mikroplastiku čija daljnja razgradnja je gotovo nemoguća. Zbog povoljnih utjecaja na liječenje bolesti te uklanjanje nametnika se svakodnevno i u velikim količinama upotrebljavaju farmaceutici i pesticidi koji također, poput mikroplastike, najčešće završavaju u vodenom okolišu i tlu. Mikroplastika ima svojstva koja ju čine materijalom povoljnim za adsorpciju onečišćujućih tvari, uključujući prethodno navedenih ksenobiotika. Mikroplastika i ksenobiotici se oboje smatraju onečišćivalama i oni zasebno predstavljaju prijetnju okolišu zbog štetnih učinaka na žive organizme. Adsorpcijom ksenobiotika na mikroplastiku se omogućuje njihov transport te oni onda u nekim slučajevima imaju još veći štetni učinak na žive organizme. Proučavanje adsorpcijskih ponašanja između tih onečišćivala nam omogućava procjenu rizika koji zajednička izloženost tim tvarima predstavlja, što nam onda može dati informacije o tome kako najučinkovitije spriječiti štetne posljedice na ekosustav.

5. LITERATURA

1. Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S., Microplastics as contaminants in the marine environment: a review, *Marine Pollution Bulletin*, 62 (2011), 2588-2597.
2. Geyer, R., Jambeck, J. R., Law, K. L., Production, use, and fate of all plastics ever made, *Science Advances*, 3 (2017), e1700782.
3. Gewert, B., Plassmann, M.M., MacLeod, M., Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17 (2015), 1513-1521.
4. Zitko, V., Hanlon, M., Another source of pollution by plastics: skin cleaners with plastic scrubbers, *Marine Pollution Bulletin*, 22 (1991), 41-42.
5. Gregory, M. R., Plastic 'scrubbers' in hand cleaners: a further (and minor) source for marine pollution identified, *Marine Pollution Bulletin*, 32 (1996), 867-871.
6. Koelmans, A.A., Bakir, A., Burton, G.A., Janssen, C.R., Microplastic as a vector for chemicals in the aquatic environment: critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies, *Environmental Science & Technology*, 50 (2016), 3315-3326.
7. aus der Beek, T., Weber, F.A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., Küster, A., Pharmaceuticals in the environment-global occurrences and perspectives, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35 (2016), 823-835.
8. Agnihotri, N.P., Vijay, P., Kumar, T., Mohapatra, M., Salja, P., Organochlorine insecticide residues in Ganga river water near Farrukhabad, India [J], *Environmental Monitoring and Assessment*, 30 (1994), 105-112.
9. GESAMP, Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment; a Global Assessment, 90 (2015), 1-96.
10. Puckowski, A., Cwięk, W., Mioduszevska, K., Stepnowski, P., Białk-Bielińska, A., Sorption of pharmaceuticals on the surface of microplastics, *Chemosphere*, 263 (2021), 127976.
11. Álvarez-Muñoz, D., Llorca, M., Blasco, J., & Barceló, D., Contaminants in the Marine Environment. *Marine Ecotoxicology* (2016), 1–34.
12. Vieira, Y., Lima, E. C., Foletto, E. L., Dotto, G. L., Microplastics physicochemical properties, specific adsorption modeling and their interaction with pharmaceuticals and other emerging contaminants (2020).

13. Wang, T., Yu, C., Chu, Q., Wang, F., Lan, T., Wang, J., Adsorption behavior and mechanism of five pesticides on microplastics from agricultural polyethylene films, *Chemosphere*, 244 (2019)
14. Thompson, R. C., Napper, I. E., Plastic Debris in the Marine Environment: History and Future Challenges, *Global Challenges*, 4 (2020), 1-9.
15. Harshvardhan, K., Jha, B., Biodegradation of low-density polyethylene by marine bacteria from pelagic waters, Arabian Sea, India, *Marine Pollution Bulletin*, 77 (2013), 100-106.
16. Klein, S., Worch, E., Knepper, T. P., Occurrence and spatial distribution of microplastics in river shore sediments of the Rhine-Main Area in Germany, *Environmental Science and Technology*, 49 (2015), 6070-6076.
17. Endo, S., Takizawa, R., Okuda, K., Takada, H., Chiba, K., Kanehiro, H., Ogi, H., Yamashita, R., Date, T., Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: variability among individual particles and regional differences, *Marine Pollution Bulletin*, 50 (2005), 1103 -1114.
18. Zhu X, Guo Z, Cen W, Mao B., Ethylene polymerization using improved polyethylene catalyst, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19 (2011):52-66.
19. Davidson, J., *Multiscale modeling and simulation of crosslinked polymers* (2014), str. 4.
20. Kutz M., *Hand book of materials selection*, New York: John Wiley and Sons (2002) str. 347.
21. Francis V., *Modification of low linear polyethylene for improved photo and biodegradation*, Ph.D. Thesis, Faculty of Technology, Department of Polymer Science and Rubber, Technology, Kerala, India, (2012)
22. Agboola, O., Sadiku, R., Mokrani T., Amer, I., Imoru, A., *Polyolefins and the environment*, *Polyolefin Fibres* (2017), 89–133.
23. Kupolati, W. K., Sadiku, E. R., Ibrahim, I. D., Adeboje, A. O., Kambole, C., Ojo, O. O. S., Eze, A. A., Paige-Green, P., Ndambuki, J. M., *The use of polyolefins in geotextiles and engineering applications*, *Polyolefin Fibres* (2017), 497-516.
24. Andrady, A. L., *Plastics and the environment* (2003), 96-101.
25. Crawford, C. B., *Physiochemical properties and degradation*, *Microplastic Pollutants* (2017), 57–100.
26. Rinaldi, P.L. (2012), *Solution NMR*, *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (2012), 111–184.
27. Blass, C. R., *Polyvinylchloride in Biomedical Engineering*, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Second Edition) (2001), 7755-7757.

28. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/450383?lang=en®ion=HR>
(Pristup: 5. svibnja 2021.)
29. Begum, S. A., Rane, A. V., Kanny, K., Applications of compatibilized polymer blends in automobile industry, *Compatibilization of Polymer Blends* (2020), 563–593.
30. Thomas, D. J., Singh, D., 3D Printing in Medicine and Surgery: Applications in Healthcare (2021), 15-45.
31. <https://www.engineeringexchange.com/profiles/blogs/polyethylene-terephthalate-market-2018-global-industry-outlook?overrideMobileRedirect=1> (Pristup: 15. Travnja 2021.)
32. Kwokal Ž., Štefanović, B., Utjecaj nautičkog turizma na jadransko more i obalu (2009).
33. Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., Law, K.L., Plastic waste inputs from land into the ocean, *Science*, 347 (2015), 768–771.
34. Li, W. C., The Occurrence, Fate, and Effects of Microplastics in the Marine Environment, *Microplastic Contamination in Aquatic Environments* (2018), 133–173.
35. Free, C.M., Jensen, O.P., Mason, S.A., Eriksen, M., Williamson, N.J., Boldgiv, B., High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake, *Marine Pollution Bulletin*, 85 (2014), 156–163.
36. Lusher, A., Bergmann M., Gutow L., Klages M., Microplastics in the Marine Environment: Distribution, Interactions and Effects, *Marine Anthropogenic Litter* (2015), 245-307.
37. Isobe, A., Uchiyama-Matsumoto, K., Uchida, K., Tokai, T., Microplastics in the Southern Ocean, *Marine Pollution Bulletin*, 114 (2017), 623-626.
38. Llorca, M., Álvarez-Muñoz, D., Ábalos, M., Rodríguez-Mozaz, S., Santos, L. H. M. L. M., León, V. M., Campillo, J. A., Martínez-Gómez, C., Abad, E., Farré, M., Microplastics in Mediterranean coastal area: toxicity and impact for the environment and human health, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 27 (2020), e00090.
39. Ruiz-Orejón, L. F., Sardá, R., Ramis-Pujol, J., Floating plastic debris in the Central and Western Mediterranean Sea, *Marine Environmental Research*, 120 (2016), 136–144.
40. Tutman, P., Bojanić-Varezić, D., Prvan, M., Božanić, J., Nazlić, M., Integrirano planiranje u cilju smanjivanja utjecaja otpada iz mora – projekt DeFishGear, *Tehnoeko*, 67 (2017), 20-29.
41. Wright, S. L., Thompson, R. C., Galloway, T. S., The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review, *Environmental Pollution*, 178 (2013), 483-492.
42. Browne, M.A., Dissanayake, A., Galloway, T.S., Lowe, D.M., Thompson, R.C., Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L), *Environmental Science & Technology*, 42 (2008), 5026-5031.

43. Stamper, M. A., Spicer, C. W., Neiffer, D. L., Mathews, K. S., Fleming, G. J., Morbidity in a juvenile green sea turtle (*Chelonia mydas*) due to ocean-borne plastic, *J. Zoo, Wildlife Medicine*, 40 (2009), 196-198.
44. Boerger, C. M., Lattin, G. L., Moore, S. L., Moore, C. J., Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North, Pacific Central Gyre. *Marine Pollution Bulletin*, 60 (2010), 2275-2278.
45. Lenz, R., Enders, K., Nielsen, T. G., Microplastic exposure studies should be environmentally realistic, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113 (2016), 4121-4122.
46. Guo, J-J., Huang, X-P., Xiang, L., Wang, Y-Z., Li, Y-W., Li, H., Cai, Q-Y., Mo, C-H., Wong, M-H., Source, migration and toxicology of microplastics in soil, *Environment International*, 137 (2020), 105263.
47. Akdogan, Z., Guven, B., Microplastics in the Environment: A Critical Review of Current Understanding and Identification of Future Research Needs. *Environmental Pollution*, 254 (2019), 113011.
48. Jacques, O., Prosser, R. S., A probabilistic risk assessment of microplastics in soil ecosystems. *Science of The Total Environment*, 757 (2021), 143987.
49. Bergmann, M., Mützel, S., Primpke, S., Tekman, M. B., Trachsel, J., Gerdts, G., White and wonderful? Microplastics prevail in snow from the Alps to the Arctic, *Science Advances*, 5 (2019)
50. Scheurer, M., Bigalke, M., Microplastics in Swiss floodplain soils, *Environmental Science & Technology*, 52 (2018), 3591–3598.
51. Allen, S., Allen, D., Phoenix, V. R., Le Roux, G., Durántez Jiménez, P., Simonneau, A., Binet, S., Galop, D., Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment, *National Geoscience*, 12 (2019), 339–344.
52. Faure, F., Corbaz, M., Baecher, H., de Alencastro, L., Pollution due to plastics and microplastics in Lake Geneva and in the Mediterranean Sea, *Architectural Science*, 65 (2012), 157-164.
53. Imhof, H. K., Ivleva, N. P., Schmid, J., Niessner, R., Laforsch, C., Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles, *Current Biology*, 23 (2013), 867-868.
54. Dris, R., Imhof, H. K., Löder, M. G. J., Gasperi, J., Laforsch, C., Tassin, B., Microplastic Contamination in Freshwater Systems: Methodological Challenges, *Microplastic Contamination in Aquatic Environments* (2018), 51-93.

55. Wang, W., Ndungu, A. W., Li, Z., Wang, J., Microplastics pollution in inland freshwaters of China: a case study in urban surface waters of Wuha, China, *Science of Total Environment*, 575 (2017a), 1369-1374.
56. Mammo, F. K., Amoah, I. D., Gani, K. M., Pillay, L., Ratha, S. K., Bux, F., Kumari, S. Microplastics in the environment: Interactions with microbes and chemical contaminants. *Science of The Total Environment*, 743 (2020), 140518.
57. Raju S., Carbery M., Kuttykattil A., Senathirajah K., Subashchandrabose S. R., Evans G., Thavamani, P., Transport and fate of microplastics in wastewater treatment plants: implications to environmental health, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 17 (2018), 637–653.
58. Ou H., Zeng E. Y., Occurrence and Fate of Microplastics in Wastewater Treatment Plants, *Microplastic Contamination in Aquatic Environments* (2018), 317–338.
59. Horton, A. A., Walton, A., Spurgeon, D. J. , Lahive, E., Svendsen C., Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities, *Science of The Total Environment*, 586 (2017), 127-141.
60. Murray, O. M., Bisset, J. M., Gilligan, P. J., Hannan, M. M., Murray, J. G., Respirators and surgical facemasks for COVID-19: implications for MRI, *Clinical Radiology* (2020), 9–11.
61. Fadare, O. O., Okoffo, E. D., Covid-19 face masks: A potential source of microplastic fibers in the environment, *Science of The Total Environment*, 737 (2020)
62. World Health Organization (WHO), 2020. Shortage of personal protective equipment endangering health workers worldwide. March, 3., <https://www.who.int/news-room/detail/03-03-2020-shortage-of-personal-protective-equipment-endangering-healthworkers-worldwide> (Pristup: 20. Srpanj 2020.)
63. Knapp, J.S., Bromley-Challoner, K. C. A., Recalcitrant organic compounds, *Handbook of Water and Wastewater Microbiology* (2003), 559–595.
64. Chavoshani, A., Hashemi, M., Amin, M. M., Ameta, S., Micropollutants and Challenges: Emerging in the Aquatic Environments and Treatment Processes (2020), 35.-90.
65. Duffus, J., Worth, H. G. J., *Fundamental Toxicology* (2006), str. 675.
66. Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z., Yu, G., (2015). Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review, *Emerging Contaminants*, 1 (2015), 14-24.

67. Khan, H. K., Rehman, M. Y. A., Malik, R. N., Fate and toxicity of pharmaceuticals in water environment: An insight on their occurrence in South Asia, *Journal of Environmental Management*, 271 (2020), 111030.
68. Zhang, X., Song Y., Chen, J., Tyagi, R. D., Li, J., (2020)., Physical, chemical, and biological impact (hazard) of hospital wastewater on environment: presence of pharmaceuticals, pathogens, and antibiotic-resistance genes, *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (2020), 79–102.
69. Schlüter-Vorberg, L., Prasse, C., Ternes, T. A., Mückter, H., Coors, A., Toxification by transformation in conventional and advanced wastewater treatment: the antiviral drug acyclovir, *Environmental Science & Technology Letters*, 2 (2015), 342-346.
70. H. Jufer, L. Reilly, E.-R.E. Mojica, Antibiotics Pollution in Soil and Water: Potential Ecological and Human Health Issues, *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, (2019), 97-110.
71. A. Garrido-Maestu, M.-J. Chapela, E., Peñaranda, J. M., Vieites, A. G., Cabado, In-house validation of novel multiplex real-time PCR gene combination for the simultaneous detection of the main human pathogenic vibrios (*Vibrio cholerae*, *Vibrio parahaemolyticus*, and *Vibrio vulnificus*), *Food Control*, 37 (2014), 371-379.
72. Krieger, R. (Ed.), *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology*, Academic Press, San Diego (2010), str. 2342.
73. Costa, L. G., *The Basic Science of Poisons, Toxic effects of pesticides* (2013), 933-980.
74. Costa, L.G., *Reference Module in Biomedical Sciences, Toxicology of Pesticides* (2014)
75. Gupta, P.K., *Toxic effects of pesticides (agrochemicals), Fundamentals of Toxicology* (2016), 185–202.
76. Horsak, R. D., Bedient, P. B., Hamilton, M. C., Thomas, F. B., *Pesticides, Environmental Forensics* (2005), 143–165.
77. Sparks, D. L., *Sorption Phenomena on Soils, Environmental Soil Chemistry* (2003), 133–186.
78. Tien, C., *Introduction, Introduction to Adsorption* (2019), 1–6.
79. Inglezakis, V. J., Pouloupoulos, S., *Adsorption and Ion Exchange, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis* (2006), 243–353.
80. Fotopoulou, K. N., Karapanagioti, H. K., *Surface properties of beached plastic pellets. Marine Environmental Research*, 81 (2012), 70–77.

81. Dean, J.R., Tomlinson, W. R., Makovskaya, V., Cumming, R., Hetheridge, M., Comber, M., Solid-phase microextraction as a method for estimating the octanol–water partition coefficient, *Analytical Chemistry*, 68 (1996), 130–133.
82. Pascall, M.A., Zabik, M. E., Zabik, M. J., Hernandez, R. J., Uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs) from an aqueous medium by polyethylene, polyvinyl chloride, and polystyrene films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (2005), 164–169.
83. George, S.C., Thomas, S., Transport phenomena through polymeric systems. *Progress in Polymer Science*, 26 (2001), 985–1017.
84. Bakir, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C., Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 64 (2012), 2782–2789.
85. Rochman, C.M., Manzano, C., Hentschel, B.T., Simonich, S.L.M., Hoh, E., Polystyrene plastic: a source and sink for polycyclic aromatic hydrocarbons in the marine environment, *Environmental Science and Technology*, 47 (2013), 13976–13984.
86. Huck, C. W., Bonn, G. K., Recent developments in polymerbased sorbents for solid-phase extraction. *Journal of Chromatography*, 885 (2000), 51–72.
87. Fries, E., Zarfl, C., Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to low and high density polyethylene (PE), *Environmental Science and Pollution Research*, 19 (2012), 1296–1304.
88. Wang, W., Wang, J., Ecotoxicology and environmental safety different partition of polycyclic aromatic hydrocarbon on environmental particulates in freshwater: microplastics in comparison to natural sediment, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147 (2018), 648–655.
89. Kanda, M., Nakajima, T., Hayashi, H., Hashimoto, T., Kanai, S., Nagano, C., Matsushima, Y., Tateishi, Y., Yoshikawa, S., Tsuruoka, Y., Sasamoto, T., Takano, I., Multi-residue determination of polar veterinary drugs in livestock and fishery products by liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *Journal of Food and Drug Analysis*, 98 (2015), 230-247.
90. Guo, X., Pang, J., Chen, S., Jia, H., Sorption properties of tylosin on four different microplastics. *Chemosphere*, 209 (2018), 240-245.
91. Wang, J., Liu, X., Liu, G., Zhang, Z., Wu, H., Cui, B., Bai, J., Zhang, W., Size effect of polystyrene microplastics on sorption of phenanthrene and nitrobenzene, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 173 (2019), 331–338.

92. Marion, G.M., Millero, F.J., Camões, M.F., Spitzer, P., Feistel, R., Chen, C.-T.A., pH of seawater, *Marine Chemistry*, 126 (2011), 89–96.
93. Atugoda, T., Wijsekara, H., Werellagama, D. R. I. B., Jinadasa, K. B. S. N., Bolan, N. S., Vithanage, M., Adsorptive interaction of antibiotic ciprofloxacin on polyethylene microplastics: Implications for vector transport in water. *Environmental Technology & Innovation*, 19 (2020), 100971.
94. Paszko, T., Effect of pH on the adsorption of carbendazim in Polish mineral soils, *Science of The Total Environment*, 435-436 (2012), 222-229.
95. Wu, J., Jiang, R., Lin, W., Ouyang, G., Effect of salinity and humic acid on the aggregation and toxicity of polystyrene nanoplastics with different functional groups and charges, *Environmental Pollution*, 245 (2019), 836–843.
96. Alimi, O. S., Farner Budarz, J., Hernandez, L.M., Tufenkji, N., Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: Aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport, *Environmental Science & Technology*, 52 (2018), 1704–1724.
97. Malpass G. R., Miwa, D. W., Santos, R. L., Vieira, E. M., Motheo, A. J., Unexpected toxicity decreases during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl, *Environmental Chemistry Letters*, 10 (2012), 177-182.
98. Mei, W., Chen, G., Bao, J., Song, M., Li, Y., Luo, C., Interactions between microplastics and organic compounds in aquatic environments: A mini review, *Science of The Total Environment*, 736 (2020), 139472.
99. Zhan, Z., Wang, J., Peng, J., Xie, Q., Huang, Y., Gao, Y., Sorption of 3,3',4,4' - tetrachlorobiphenyl by microplastics: A case study of polypropylene. *Marine Pollution Bulletin*, 110 (2016), 559 –563.
100. Sørensen, L., Rogers, E., Altin, D., Salaberria, I., Booth, A.M., Sorption of PAHs to microplastic and their bioavailability and toxicity to marine copepods under co -exposure conditions, *Environmental Pollution*, 258 (2020), 113844.
101. Fred-Ahmadu, O. H., Bhagwat, G., Oluyoye, I., Benson, N. U., Ayejuyo, O. O., Palanisami, T., Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives, *Science of The Total Environment*, 706 (2019), 135978.
102. Andrady, A. L., Microplastics in the marine environment, *Marine Pollution Bulletin*, 62 (2011), 1596-1605.
103. Brennecke, D., Duarte, B., Paiva, F., Caçador, I., Canning-Clode, J., Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 178 (2016), 189-195.

104. Liu, P., Zhan, X., Wu, X., Li, J., Wang, H., Gao, S., Effect of weathering on environmental behavior of microplastics: Properties, sorption and potential risks. *Chemosphere*, 242 (2019), 125193.
105. Carlos de Sa, L., Luis, L.G., Guilhermino, L., Effects of microplastics on juveniles of the common goby (*Pomatoschistus microps*): confusion with prey, reduction of the predatory performance and efficiency, and possible influence of developmental conditions, *Environmental Pollution*, 527 (2015), 359–362.
106. Cole, M., Galloway, T.S., Ingestion of nanoplastics and microplastics by pacific oyster larvae, *Environmental Science & Technology*, 49 (2015), 14625–14632.
107. Jin, Y., Xia, J., Pan, Z., Yang, J., Wang, W., Fu, Z., Polystyrene microplastics induce microbiota dysbiosis and inflammation in the gut of adult zebrafish, *Environmental Pollution*, 235 (2018), 322–329.
108. Zhang, H., Jiaqing, W., Zhou, B., Zhou, Y., Dai, Z., Zhou, Q., Christie, P., Luo, Y., Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors, *Environmental Pollution*, 243 (2018), 1550-1557.
109. Goedecke, C., Mülow-stollin, U., Hering, S., Richter, J., Piechotta, C., Paul, A., Braun, U., A first pilot study on the sorption of environmental pollutants on various microplastic materials, *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 4 (2017), 1-8.
110. Hüffer, T., Weniger, A.-K., Hofmann, T., Sorption of organic compounds by aged polystyrene microplastic particles, *Environmental Pollution*, 236 (2018), 218 –225.
111. Shen, X.-C., Li, D.-C., Sima, X.-F., Cheng, H.-Y., Jiang, H., The effects of environmental conditions on the enrichment of antibiotics on microplastics in simulated natural water column, *Environmental Research*, 166 (2018), 377–383.
112. Tourinho, P. S., Kočí, V., Loureiro, S., van Gestel, C. A. M., Partitioning of chemical contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation, *Environmental Pollution*, 252 (2019), 1246-1256.
113. Oliveira, M., Ribeiro, A., Hylland, K., Guilhermino, L., Single and combined effects of microplastics and pyrene on juveniles (0+ group) of the common goby *Pomatoschistus microps* (Teleostei, Gobiidae), *Ecological Indicators*, 34 (2013), 641–647.
114. Zhang, S., Ding, J., Razanajatovo, R.M., Jiang, H., Zou, H., Zhu, W., Inactive effects of polystyrene microplastics and roxithromycin on bioaccumulation and biochemical status in the freshwater fish red tilapia (*Oreochromis niloticus*), *Science of The Total Environment*, 648 (2019), 1431–1439.

115. Brandts, I., Teles, M., Gonçalves, A.P., Barreto, A., Franco -Martinez, L., Tvarijonavičiute, A., Martins, M.A., Soares, A.M.V.M., Tort, L., Oliveira, M., Effects of nanoplastics on *Mytilus galloprovincialis* after individual and combined exposure with carbamazepine, *Science of The Total Environment*, 643 (2018), 775 –784.

