

Biorazgradnja mikroplastike u okolišu

Host, Ornella

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:149:445663>

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

Ornella Host

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ornella Host

BIORAZGRADNJA MIKROPLASTIKE U OKOLIŠU

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, poslijedoktorand

Zagreb, rujan 2020.



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

Ponajprije zahvaljujem svojoj mentorici, doc. dr. sc. Dajani Kučić Grgić na nesebičnoj pomoći, stručnim savjetima i strpljenju pri izradi ovog završnog rada.

Veliko hvala dugujem svojim roditeljima i obitelji koji su mi ovo omogućili i uvijek bili bezuvjetna podrška i sigurna luka.

I posljednje, no ne manje važno, hvala od srca svim prijateljima i kolegama koji su mi na bilo koji način uljepšali ove studentske dane, a posebno Mariji i Ivi koje su mi uvelike olakšale studiranje i bez kojih ovo ne bi bilo moguće.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. Sintetski polimerni spojevi	3
2.2. Vrste sintetskih polimernih spojeva	6
2.3. Biorazgradivi polimerni spojevi	10
2.4. Mikroplastika.....	12
2.4.1. Vrste mikroplastike	13
2.5. Prisutnost mikroplastike u okolišu	15
2.5.1. Mikroplastika u atmosferi.....	15
2.5.2. Mikroplastika u morima i oceanima.....	16
2.5.3. Mikroplastika u sedimentu	17
2.5.4. Mikroplastika u slatkim vodama	18
2.5.5. Mikroplastika u tlu	20
2.6. Utjecaj mikroplastike na ekosustav	21
2.7. Analitičke metode za praćenje biorazgradnje plastike	25
2.8. Razgradnja plastike u okolišu.....	27
3. PREGLEDNI DIO.....	28
3.1. Biorazgradnja mikroplastike u okolišu.....	28
3.1.1. Biorazgradnja polietilena.....	31
3.1.2. Biorazgradnja polipropilena	33
3.1.3. Biorazgradnja polistirena	35
3.1.4. Biorazgradnja poli(vinil-klorida).....	37
3.1.5. Biorazgradnja biorazgradivih polimernih materijala	38
4. ZAKLJUČAK	40
5. LITERATURA	41

SAŽETAK

Svjetska proizvodnja plastike trenutno iznosi oko 350 milijuna tona godišnje. Naglim porastom proizvodnje plastičnih materijala, raste i udio plastičnog otpada u okolišu. Proizvodnjom sitnih čestica i truenjem većih komada, plastika u okoliš dospijeva u obliku mikroplastike. Zbog svojih izuzetno malih dimenzija i rasprostranjenosti plastičnog otpada, mikroplastiku danas možemo naći širom svijeta, u morima i oceanima, u atmosferi i tlu, pa čak i u sedimentu. Mikroplastika ima negativan utjecaj na biljni i životinjski svijet, a zbog mogućnosti bioakumulacije može dospjeti i u ljudski organizam gdje potencijalno može učiniti štetu otpuštajući toksične tvari koje se često adsorbiraju na površinu sitnih čestica. Uklanjanje mikroplastike iz okoliša iznimno je težak zadatak, jer se zbog svoje veličine često ne zadržava na raznim filtrima za pročišćavanje, pa je iz tog razloga biorazgradnja jedan od potencijalnih rješenja problema današnjice. Biorazgradnja je prirodan proces u kojem neku organsku tvar mikroorganizmi (bakterije, plijesni, kvasci i njihovi enzimi) koriste kao izvor hrane i pritom ih prevode u jednostavnije spojeve, vodu, CO₂ i mineralne soli. Proces razgradnje mikroorganizmima postiže se različitim enzimatskim aktivnostima i cijepanjem veza u makromolekulama. Dosad je istražena nekolicina vrsta mikroorganizama koji imaju sposobnost biološke razgradnje sintetskih polimernih spojeva. Osim svojstava polimernih spojeva od koje je mikroplastika sačinjena, biorazgradnja uvelike ovisi i o vrsti mikroorganizama koji je razgrađuju te optimalnim uvjetima u kojima se ona provodi. Iz tog razloga biorazgradnja mikroplastike u tlu i odlagalištima otpada donekle je moguća, no problem se javlja kod biorazgradnje u morima i oceanima te sustavima pitke vode.

U ovom radu dati će se literaturni pregled postojanja mikroplastike u različitim sastavnicama okoliša kao i mogućnosti njene biorazgradnje u okolišu.

Ključne riječi: Mikroplastika; Biorazgradnja; Bakterije; Plijesni; Kvasci

ABSTRACT

World plastic production currently stands at about 350 millions of tons per year. With the high increase in the production of plastic materials, the share of plastic waste in the environment is also growing. By producing small plastic particles and crushing larger pieces, plastics enter the environment in the form of microplastics. Due to its extremely small dimensions and the prevalence of plastic waste, microplastics can be found all around the world, in the seas and oceans, in the atmosphere and soil, and even in sediment. Microplastics have a negative impact on flora and fauna, and due to the possibility of bioaccumulation it can reach the human body where it can potentially do damage by releasing toxic substances that are often adsorbed on the surface of small particles. Removing microplastics from the environment is an extremely difficult task, because of its size, it often passes through various purification filters, and for this reason biodegradation is one of the potential solutions to today's problems. Biodegradation is a natural process in which microorganisms (bacteria, moulds, yeasts and their enzymes) use organic substances as a food source and translate it into simpler compounds, water, CO₂ and mineral salts. The process of degradation by microorganisms is achieved by various enzymatic activities and bond breaking in macromolecules. So far, several types of microorganisms that have the ability to biodegrade synthetic polymer compounds have been investigated. Biodegradation largely depends on not only the properties of the polymer compounds but on the type of microorganisms that degrade it and the optimal conditions in which it is carried out. For this reason, biodegradation of microplastics in soil and landfills is somewhat possible, but the problem occurs with biodegradation in seas and oceans and drinking water systems.

This paper will provide a literature overview of the existence of microplastics in various ecosystems as well as the possibility of its biodegradation in the environment.

Keywords: Microplastics; Biodegradation; Bacteria; Mould; Yeasts

1. UVOD

Od pamtivijeka do danas čovjek je koristio razne sirovine u svom okruženju za izradu alata, izgradnju skloništa i poboljšanje učinkovitosti procesa. Od upotrebe kremenca za dobivanje vatre do stvaranja artefakata i posuđa od bronce i željeza, priroda nam je pružila obilje korisnih materijala. Ipak želeći poboljšati te materijale, stvorena je plastika, jedinstven ljudski proizvod koji u prirodi jednostavno ne postoji.[1] Naziv *plastika* odnosi se na grupu sintetskih polimernih spojeva naziva poliplasti.[2] Sintetski polimerni materijali proizvode se kemijskim reakcijama polimerizacije od monomera dobivenih uglavnom iz nafte i prirodnoga plina.[1] Slaganjem takvih monomera u lančane strukture dobivaju se materijali poput polietilena, polipropilena, polistirena, poliamida, poli(vinil-klorida) itd.

U samom začetku razvijanja industrije proizvodnje plastike, svjetska proizvodnja takvih materijala kretala se oko nekoliko stotina tona godišnje. Kasnije prošireni spektar primjene plastike i masovna proizvodnja, uzrokovali su progresivan pad troškova proizvodnje i učinili od plastike ono što je i danas, jeftin i dostupan materijal. Plastični materijali, nekada enigma, danas čine 65% ukupne svjetske proizvodnje organskih spojeva.[3] Nagli rast proizvodnje plastike daleko je nadmašio proizvodnju većine drugih sintetiziranih materijala. Kao rezultat, porastao je i maseni udio plastike u komunalnom otpadu, i to sa manje od 1% 1960.[4] na više od 10% 2018. godine [5], što je svakako valjani razlog da se razmotre načini razgradnje plastičnog otpada.

Proizvodi od plastike sve se više koriste u poljoprivredi, stočarstvu, industriji i svakodnevnom životu. Zamijenili su staklo, drvo i druge materijale zbog lakoće, praktičnosti i niske cijene. Međutim, veći plastični komadi sklone su fragmentaciji što dovodi do stvaranja sitnih čestica plastike, poznatih kao mikroplastika (MP).[6] Naziv mikroplastika predstavlja onečišćenje u obliku sitnih plastičnih čestica veličine od 5 mm pa sve do 1 μ m [1] i budi sve veću zabrinutost među znanstvenicima i u ljudskoj populaciji općenito, obzirom da su sveprisutna onečišćivala u morskom i kopnenom okolišu.[7] Zbog svoje izuzetno male veličine čestica, koja s vremenom može doći i do nano-razine, njihovog sastava i relativno velike specifične površine, pogoduje prijanjanju organskih onečišćenja i otpuštanju aditiva koji potencijalno mogu štetno djelovati na organizam. Razni toksini tako mogu ući u hranidbeni lanac te može doći do pojave bioakumulacije.[8]

Problem plastike i mikroplastike u okolišu može se riješiti na ekološki prihvatljiv način uz pomoć mikroorganizama iz tla i vode.

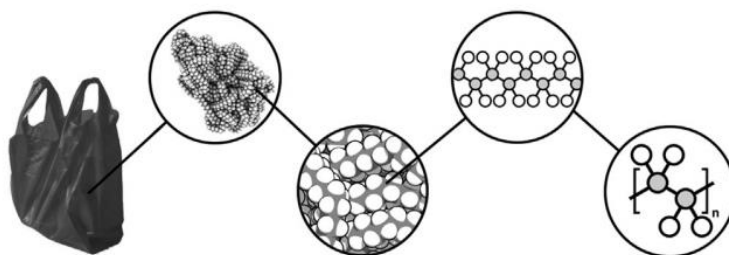
Biorazgradnja je prirodan proces u kojem neku organsku tvar, jednostavnu ili složenu, mikroorganizmi (bakterije, plijesni, kvasci i njihovi enzimi) koriste kao izvor hrane i pritom ih prevode u jednostavnije spojeve, vodu, ugljikov (IV) oksid i mineralne soli.[9] Biološka razgradnja polimera ovisi o njegovom kemijskom sastavu, jer služi kao izvor hranjivih tvari za mikroorganizme.[10] Uvjeti u kojima će se biorazgradnja odvijati ovisi o okruženju u kojemu se nalaze mikroplastika i organizmi. Proces biorazgradnje organske tvari može se na površini odvijati u aerobnim uvjetima, u sedimentu i odlagalištima otpada u anaerobnim, i djelomično aerobnim i djelomično anaerobnim uvjetima u tlu i kompostu.[11] Razgradnja polimera u anaerobnim uvjetima za produkte ima organske kiseline, H₂O i plinove (CH₄ i CO₂). U aerobnim uvjetima, produkti biorazgradnje su CO₂ i H₂O uz nastajanje stanične biomase.[10] Prirodno okruženje mikroorganizama, koji imaju potencijal da oštete kemijsku ili fizičku strukturu sintetskih polimera, obično se odnosi na mjesta tretiranja onečišćenja ili otpada iz vode, tla, postrojenja za obradu otpadnih voda ili druga područja kao npr. odlagališta otpada gdje se mogu pronaći razni mikro i makroorganizmi.[12]

2. OPĆI DIO

2.1. Sintetski polimerni spojevi

Sintetski polimerni spojevi zbog svojih svestranih i prilagodljivih značajki vrlo su rašireni u mnogim granama industrije. Međutim, može se reći da se ipak najviše koriste kao ambalaža raznih proizvoda, zatim u elektronici, građevini, prometu (što zračnom, što cestovnom i pomorskom) te u medicini i kozmetičkoj industriji.[1]

Polimeri su tvari građene od makromolekula koje su sastavljene od dijelova koji se ponavljaju, od tzv. monomernih jedinica (slika 1). Sintetski polimerni materijali proizvode se kemijskim reakcijama polimerizacije od monomera dobivenih uglavnom iz nafte i prirodnoga plina.[1] Sirova nafta crpi se i transportira do rafinerija kako bi se rafinirala i preradila u naftu, propan i butan. Prirodni plin zajedno s etanom također daje propan, iz kojeg se dobivaju kemijski poluproizvodi kao što su etilen, propilen, benzen i praksilen. To su glavni izvori za izradu različitih tipova plastike, koja može biti naknadno modificirana dodavanjem aditiva i sredstava za punjenje.[13]

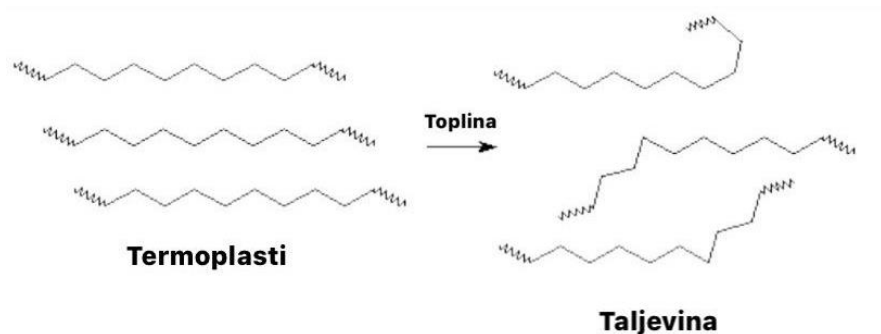


Slika 1. Polietilenska vrećica sastavljena iz mnoštva dugih polimernih lanaca, koji su u konačnici sastavljeni od ponavljajućih monomernih jedinica etilena. [1]

Reakcija nastajanja polimernih materijala (polimerizacija) jest reakcija u kojoj se velik broj monomera povezuje kovalentnim vezama. Reakcija se može provesti u otopini, emulziji, suspenziji, masi, plinskoj fazi, a prema reakcijskom mehanizmu i kinetici može biti lančana (adicijski polimeri) i stupnjevita (kondenzacijski polimeri).[14] Sintetski polimeri se mogu podijeliti na duromere (termosete), plastomere (termoplaste) i elastomere.[2] Prema tipu ponavljanih jedinica mogu biti homopolimeri i kopolimeri, a prema obliku makromolekule mogu biti ravnolančani, razgranati i umreženi.[15]

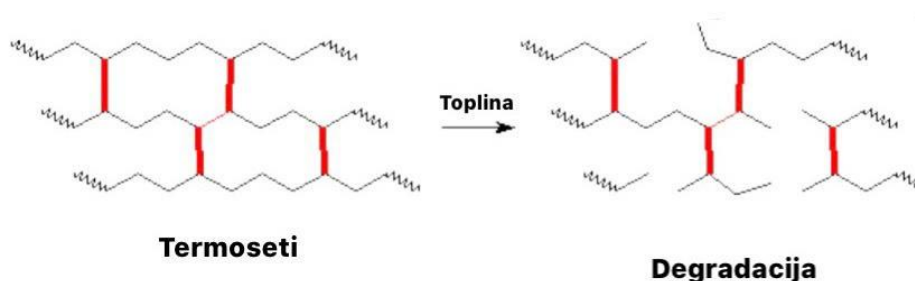
Plastomeri (termoplasti) ili jednostavnije plastika, prema strukturi lanca mogu biti linearni ili razgranati polimeri.

Upravo struktura i morfologija polimernih materijala definira kakva će imati svojstva. Višestrukim zagrijavanjem do temperature mekšanja i taljenja ne mijenjaju se kemijska svojstva, stoga se mogu taljenjem oblikovati u krajnji proizvod ili reciklirati nakon korištenja (slika 2). U ovu skupinu polimera ubrajaju se sljedeći najčešće korišteni polimeri: polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC), poli(etilen-tereftalat) (PET).[2]



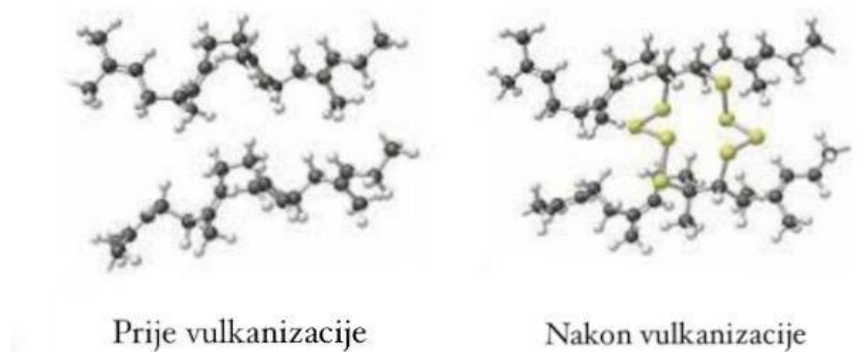
Slika 2. Prikaz termoplasta prije i nakon dovođenja topline. [2]

Termoseti (duromeri) ili termoreaktivne smole nastaju kondenzacijskom polimerizacijom. Prema strukturi lanaca mogu biti linearni, a češće su umreženi polimeri i ne mogu se taliti nakon procesa sinteze. Za duromere je karakteristično da se reakcija polimerizacije odvija istovremeno tijekom procesa oblikovanja proizvoda u kalupu gdje dolazi do kemijske reakcije monomera, preko krajnjih funkcionalnih skupina (-OH, -COOH), koje se povezuju u molekulu polimera i potom se umrežavaju. Dovođenjem topline dolazi do degradacije (slika 3), ali mogu se kemijski reciklirati i/ili energetske oporaviti. U ovu skupinu polimera ubrajaju se: poliesterske, poliakrilne, poliuretanske, polialkilne, epoksi te fenolne smole.[2]



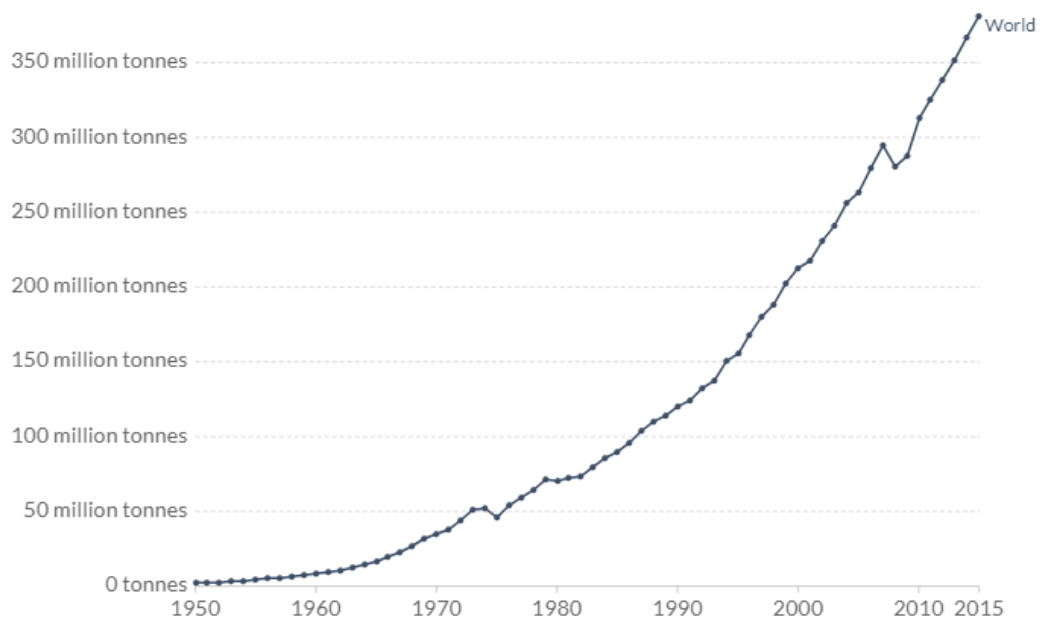
Slika 3. Prikaz termoseta prije i nakon dovođenja topline. [2]

Elastomeri obuhvaćaju sve materijale na bazi prirodnoga i sintetskoga kaučuka, te sintetske polimerne materijale sa svojstvima sličnima kaučuku (npr. polibutadien, kopolimeri stiren-butadien i etilen-propilen, silikonski i fluorirani kaučuk).[16] To su viskoelastični materijali, što znači da podnose velike deformacije uslijed djelovanja sile, a pritom ne dolazi do pucanja materijala, odnosno materijal u potpunosti poprima svoj prvobitni oblik nakon prestanka djelovanja sile.[17] Vulkanizacijom, tj. zagrijavanjem s prikladnim, posebno sumpornim spojevima, uz primješavanje različitih dodataka i punila (čade, oksida silicija, aluminija, titana i cinka), elastomeri se prevode u gumu i mnogobrojne gumene proizvode velike rastezne čvrstoće i elastičnosti.[16] Vulkanizacija ili umreživanje je kemijska reakcija (slika 4) kojom se linearne polimerne molekule kaučuka poprečno povezuju stvarajući makromolekulske umrežene strukture.[17]



Slika 4. Prikaz polimernih molekula kaučuka prije i nakon umrežavanja [17]

U samom začetku razvijanja industrije proizvodnje plastike, svjetska proizvodnja takvih materijala kretala se oko nekoliko stotina tona godišnje. Obzirom da je tada takva vrsta materijala bila skupa i rijetka, koristila se za proizvodnju manjih ukrasnih ili funkcionalnih proizvoda kao što su primjerice: češljevi za kosu, razne kopče, ručke i drške, okviri. S vremenom, otkriveno je da se plastika može i modificirati te su se razvili novi plastični proizvodi sa jedinstvenim reološkim, termičkim, mehaničkim i električnim svojstvima. Nadalje, prošireni spektar primjene plastike i masovna proizvodnja, uzrokovali su progresivan pad troškova proizvodnje i učinili od plastike ono što je i danas, jeftin i dostupan materijal. Plastični materijali, nekada enigma, danas čine 65% ukupne svjetske proizvodnje organskih spojeva.[3] Nagli rast proizvodnje plastike daleko je nadmašio proizvodnju većine drugih sintetiziranih materijala (slika 5).



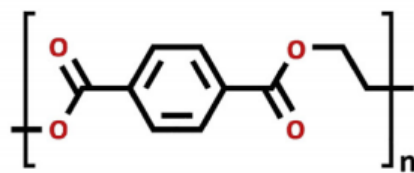
Slika 5. Globalna proizvodnja plastike izražena u milijunima tona, od 1950. do 2015. godine [18]

Kao rezultat, porastao je i maseni udio plastike u komunalnom otpadu, i to sa manje od 1% 1960.[4] na više od 10% 2018. godine [5], što je svakako valjani razlog da se razmotre načini razgradnje plastičnog otpada.

2.2. Vrste sintetskih polimernih spojeva

Kako je poznato da struktura i morfologija polimernih materijala određuje kakva će imati svojstva, modifikacijom struktura polimera dobivamo različite vrste sa svojevrsnim različitim mehaničkim i termičkim svojstvima. Svaki plastični proizvod negdje na sebi ima oznaku trokuta unutar kojeg se nalazi broj koji određuje vrstu plastike. Oznake vrste plastike su regulirane i čine sastavni dio Priloga VI Pravilnika o ambalaži i otpadnoj ambalaži (NN 88/2015, 116/2017). [19] Organizacija međunarodne klasifikacije plastičnih proizvoda, *Society of Plastics Industry* (SPI) plastiku svrstava u sedam skupina i to sljedećim redom: 1. poli(etilen-tereftalat) (PET), 2. polietilen visoke gustoće (HDPE), 3. polietilen niske gustoće (LDPE), 4. poli(vinil-klorid) (PVC), 5. polipropilen (PP), 6. polistiren (PS) i 7. ostali polimerni materijali (BPA, polikarbonat...). [19]

PET je jedan od najrasprostranjenijih polimera, a proizvodi se stupnjevito polimerizacijom tereftalne kiseline (ili njezinih estera) i etilen-glikola u taljevini. Reakcija se provodi u kapljevitoj fazi bez otapala, uz bazične katalizatore pri 250 °C. Dobivena polimerna taljevina ekstrudira se u granule ili vlakna. Poli(etilen-tereftalat) je proziran, kristalast, tvrd materijal visoka tališta (265 °C), sjajne površine, nepropustan za plinove i pare. Danas je to polimerni materijal s najvećim godišnjim porastom proizvodnje (> 15%). Koristi se kao sintetsko vlakno, kao konstrukcijski materijal u elektrotehnici i elektronici, za izradu filmova i folija, a najviše za ambalažu, posebice boca za vodu i ostala pića, ali i za druge prehrambene proizvode.[20]



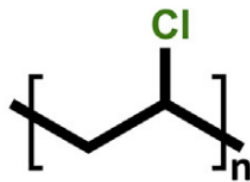
Slika 6. Strukturna formula monomera poli(etilen-tereftalat)-a [1]

PE najjednostavniji je polimer, ali i jedan od najpoznatijih polimera sa širokim spektrom primjene. Struktura nastalog PE uvjetovana je procesima proizvodnje, tako da obzirom na strukturu razlikujemo nekoliko vrsta: polietilen niske gustoće (kratica PE-LD, gustoća 0,910 do 0,925 g/cm³, temperatura omekšavanja 85 do 87 °C), linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD, 0,926 do 0,940 g/cm³) i polietilen visoke gustoće (PE-HD, 0,941 do 0,960 g/cm³, 127 °C), slika 7.[21] Mehanička i fizička svojstva koja se pripisuju polietilenu su žilavost, visoki modul elastičnosti te voskasti izgled. Povećanjem gustoće, odnosno kristalnosti dolazi i do povećanja modula elastičnosti, krutosti i tvrdoće površine, dok se udarna žilavost smanjuje. [22] Obzirom na njegove vodootporne karakteristike te gustoću nešto manju od vode, polietilen se često pronalazi plutajući na vodenim površinama.[23]



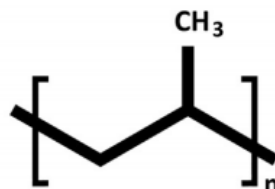
Slika 7. Strukturna formula monomera polietilena [1]

PVC dobiva se adicijskom polimerizacijom vinil-klorida, najčešće u vodenoj suspenziji, ali i u masi, emulziji i otopini, pri 50 do 70 °C, slika 8.[24] Svojstva PVC-a mogu se podešavati ugradnjom drugih monomera tijekom polimerizacije, pa tako dobivamo materijale širokog raspona svojstava. Dvije najpoznatije varijacije PVC-a su kruti i savitljivi. Porastom molekulske mase poboljšavaju se mehanička svojstva materijala dok se smanjuju porastom temperature. Dobrih je izolacijskih svojstava, no zbog polarosti molekule, ona su nešto lošija u odnosu na nepolarne polimere poput polietilena i polipropilena.[23] Koristi se u građevinarstvu za izradu prozorskih okvira i cijevi za vodu, u elektroindustriji za izolaciju električnih kabela, u proizvodnji ambalažnih folija, boca, posuda te u mnogim drugim područjima.



Slika 8. Strukturna formula monomera poli(vinil-klorida) [1]

PP smatra se jednim od najrasprostranjenijih polimera. Dobiva se polimerizacijom propilena, koji je plinoviti nusprodukt rafiniranja nafte, u prisutnosti katalizatora pod pažljivo kontroliranom temperaturom i tlakom, slika 9. Različitim povezivanjem propilena mogu se dobiti tri stereoizomera, od kojih svaki ima različite karakteristike. Temperatura tališta stoga varira od 147 °C do 170 °C. Polipropilen generalno ima niži postotak kristalnosti od polietilena, no ipak pokazuje veću čvrstoću i tvrdoću.[25] Otporan je na mnoge kiseline, lužine i otapala, niske gustoće no visoke čvrstoće, te je stabilan na relativno visokim temperaturama. Potražnja za polipropilenom u naglom je porastu pa je posljedično to jedna od najprisutnijih vrsta mikroplastike u okolišu.[23]



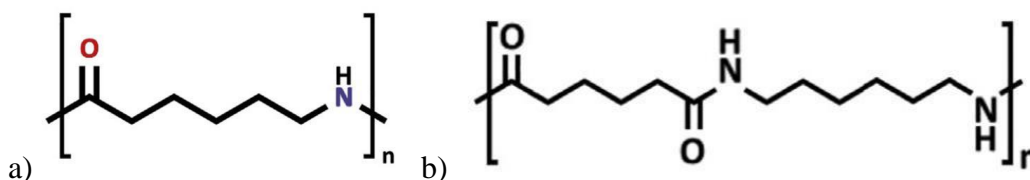
Slika 9. Strukturna formula monomera polipropilena [1]

PS je proziran, amorfan i nepolaran polimer dobiven adicijskom polimerizacijom monomera stirena (vinil-benzena), slika 10. Najvažnije su vrste obični, žilavi i pjenasti polistiren.[26] Odličan je električni izolator i rezistentan je na razrijeđene kiseline i baze. Upotreba je limitirana zbog osjetljivosti na organska otapala te na temperature više od 373K (100 °C).[27] Polistiren se može miješati sa hlapljivim organskim otapalima npr. pentanom. Kada se takva smjesa zagrije, pentan se širi te nastaju sitne kuglice polimera nama poznatog kao stiropor koji se koristi kao toplinski izolator ili ambalaža. Daljnjim širenjem pentana kuglice se mogu ekspanirati do 40 puta od svoje početne veličine. Stiropor i slične varijacije polistirena niske su gustoće stoga plutaju na vodi i često se nalaze na površinama vodenih ekosustava.[23]



Slika 10. Strukturna formula monomera polistirena [1]

Poliamidi su plastomerni materijali, kristalaste strukture u kojima monomeri sadrže alifatske ili aromatske segmente povezane amidnim vezama, slika 11. Alifatski poliamidi visokog su tališta, dobre vlačne čvrstoće, udarne žilavosti i otpornosti prema otapalima, abraziji i umoru materijala. Najznačajniji su poliamid 6,6 i poliamid 6, poznati pod komercijalnim nazivom *najlon*. Naziv najlon 6,6 potječe iz činjenice da oba monomera tog polimera (heksametilendiamin i adipinska kiselina), sadrže po 6 atoma ugljika. Vlakna najlona dobre su elastičnosti i robusnija su od PET vlakna. Osim kao vlakna za izradu odjeće, poliamidi služe kao konstrukcijski materijali za dijelove industrijskih uređaja, u automobilskoj industriji, elektroindustriji i elektronicima.[1]

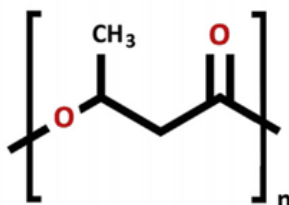


Slika 11. Strukturna formula monomera (a) poliamida 6 i (b) poliamida 6,6. [1]

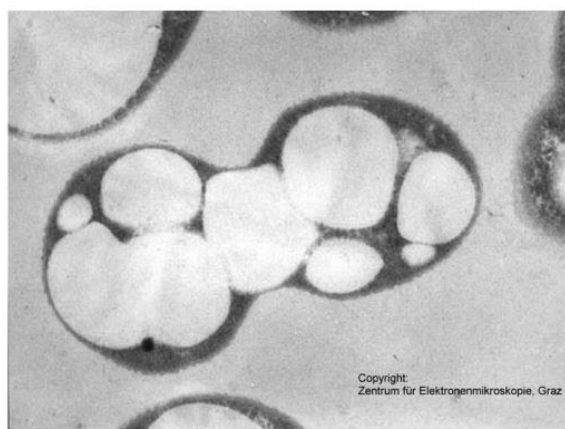
2.3. Biorazgradivi polimerni spojevi

U posljednjem se desetljeću, obzirom na kompleksnost razgradnje konvencionalne plastike, pažnja počela posvećivati razvijanju inovativnih biorazgradivih polimera. Do sada spomenuti polimerni spojevi u manjoj ili većoj mjeri nisu razgradivi, ili su za to potrebni posebni uvjeti.[28] Biorazgradivi polimerni spojevi dijele se na dvije vrste. Prva vrsta su polimeri koji su svojstveno biorazgradivi; njihova kemijska struktura omogućuje izravnu enzimsku razgradnju i često se nazivaju bioplastika. Primjer takvih polimera jesu škrob, celuloza i hitin. Druga vrsta biorazgradivih polimera su oni koje je prethodno potrebno izložiti foto-oksidaciji ili termo-oksidaciji zbog toga što u svom sastavu sadrže fotosenzibilizator koji će poticati biorazgradnju istih. Oni se još nazivaju i okso-biorazgradivi polimeri.[29]

Prvi od predstavnika biorazgradivih polimera, a ujedno i najpopularniji je poli(3-hidroksibutirat) (PHB), slika 12. PHB je biopolimer koji proizvode bakterije koje ga akumuliraju kao izvor ugljika i energije, nizanjem topljivih monomera pomoću enzima PHB polimeraze.[30] Najčešće se za sintezu koristi bakterija *Rastolnia eutropha* (raniji naziv *Alcaligenes eutropus*) zbog jednostavnog procesa sinteze i činjenice da akumulira velike količine PHB-a unutar stanica (oko 80 % mase stanice), slika 13.



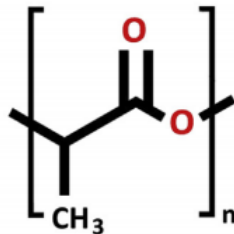
Slika 12. Strukturna formula monomera poli(3-hidroksibutirat)-a [1]



Slika 13. PHB u stanicama *Alcaligenes latus* [31]

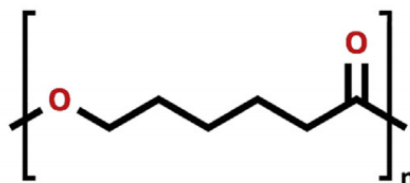
Zahvaljujući nekim toplinskim i mehaničkim svojstvima sličnim konvencionalnoj plastici, proizvodnji iz obnovljivih izvora, potpunoj biorazgradljivosti, biokompatibilnosti i neotrovnosti produkata razgradnje, PHB dobiva sve veću ekonomsku i ekološku važnost. Međutim, u odnosu na konvencionalnu plastiku PHB je izrazito krta kao posljedica visokog stupnja kristalichnosti, ima nisku toplinsku stabilnost pri temperaturama preradbe, te je skup.[32] PHB najveću primjenu pronalazi u medicini gdje se koristi kao nosač (matrica) za lijekove. Budući da je kompatibilan s ljudskom krvlju i tkivom, a njegov monomer je metabolit prisutan u krvi svih viših životinja, pa i u ljudskoj, PHB se može koristiti u rekonstrukcijskoj kirurgiji kao zamjena dijelova kostiju, zatim za fiksiranje kostiju i zglobova (vijci, šipke), kao kirurški konac itd. [32]

Polikaprolakton (PCL) je kristalasti linearni polimer, slika 14. Topljiv je u širokom rasponu otapala. Temperatura staklastog prijelaza PCL-a je oko $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, a temperatura taljenja $60 - 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, što ga čini prilično neprikladnim za korištenje na visokim temperaturama.[23] Međutim, često se koristi za miješanje s drugim polimerima radi poboljšanja otpornosti na kidanje materijala i adheziju. PCL je pogodan za kontrolirani prijenos lijekova zbog svoje visoke propusnosti na mnoge lijekove, biokompatibilnosti i sposobnosti da se potpuno izluči iz tijela nakon biorazgradnje. Njegova razgradnja je spora (2-3 godine) u usporedbi s drugim polimerima, pa je on zbog toga najpogodniji za dugoročno otpuštanje lijekova (duže od godine dana).[33]



Slika 14. Strukturna formula monomera polikaprolaktona [1]

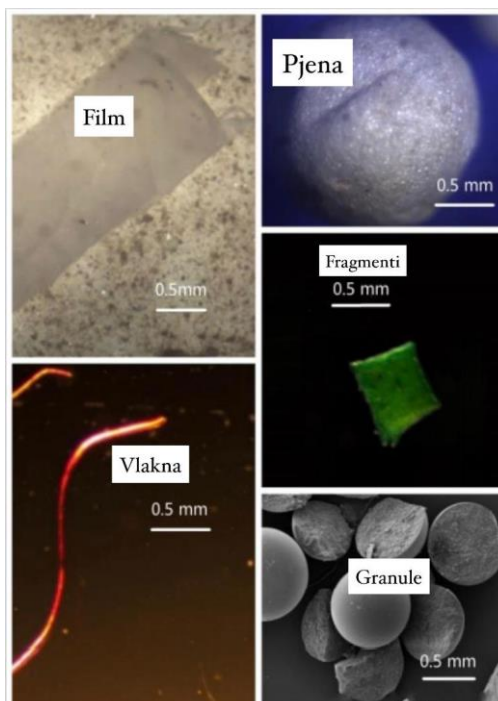
Polilaktična kiselina (PLA) sastoji se od monomera laktične (mliječne) kiseline koji se dobivaju iz obnovljivih izvora, šećera, glukoze i saharoze ili škroba dobivenog od kukuruza, riže, pšenice itd., slika 15. Temperatura staklastog prijelaza je $44-63\text{ }^{\circ}\text{C}$, te stoga nije prikladna za uporabu na višim temperaturama. PLA je druga po redu po najraširenijoj primjeni biorazgradivih polimernih spojeva. Primjenjuje se za proizvodnju ambalaže proizvoda, posuđa te kao sirovina za 3D printere. Osim toga zahvaljujući neškodljivosti produkata razgradnje (mliječna kiselina) široko se primjenjuje i u medicini. [23]



Slika 15. Strukturna formula monomera polilaktične kiseline [1]

2.4. Mikroplastika

Proizvodi od plastike sve se više koriste u poljoprivredi, stočarstvu, industriji i svakodnevnom životu. Zamijenili su staklo, drvo i druge materijale zbog lakoće, praktičnosti i niske cijene. Međutim, veći plastični komadi skloni su fragmentaciji što dovodi do stvaranja sitnih čestica plastike, poznatih kao mikroplastika (MP).[34] Naziv mikroplastika predstavlja onečišćenje u obliku sitnih plastičnih čestica različitih morfoloških oblika kao što su kuglice, fragmenti, vlakna ili filmovi veličine od 5 mm pa sve do 1 μ m [1], slika 16., i budi sve veću zabrinutost među znanstvenicima i u ljudskoj populaciji općenito, obzirom da su sveprisutna onečišćivala u morskom i kopnenom okolišu.[7]



Slika 16. Primjeri vrsta morfoloških oblika mikroplastike. [35]

Izvori nastanka mikroplastike danas su mnogobrojni, no ipak razlikujemo dvije vrste obzirom na prirodu nastanka: primarnu i sekundarnu. Primarnom mikroplastikom definiraju se sve plastične čestice koje su izvorno proizvedene u mikro-veličini, te ih takve i susrećemo u okolišu. Sekundarna mikroplastika nastaje raspadanjem, odnosno razgradnjom većih komada plastike kao što su vrećice, boce i ribarske mreže [16], djelovanjem slane vode i morskih turbulencija, UV zračenja te ostalih biotičkih i abiotičkih čimbenika.[36]

Zbog svoje izuzetno male veličine čestica, koja s vremenom može doći i do nano-razine, njihovog sastava i relativno velike specifične površine, pogoduje prijanjanju organskih onečišćenja i otpuštanju plastifikatora koji su smatrani toksičnima. Razni toksini tako mogu ući u prehrambeni lanac te može doći do njihove bioakumulacije u hranidbenom lancu.[8]

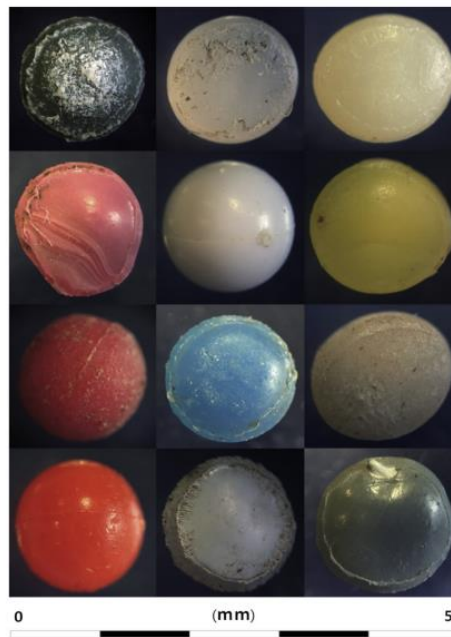
Još 1970. godine po prvi put je zabilježena prisutnost fragmenata plastike mikroskopske veličine u otvorenom moru [37], a istraživanja u proteklom desetljeću pokazuju da je ova vrsta onečišćenja danas široko rasprostranjena i sveprisutna u morskom okolišu.[38] Procjenjuje se da se dnevno po osobi u prirodu ispuštaju 2,4 mg mikroplastike iz različitih proizvoda. Istraživanja pokazuju da obrađene otpadne vode na području Europske Unije sadrže mikroplastiku u koncentraciji od 100 čestica po litri.[39]

Rast proizvodnje plastičnog otpada u industriji i kućanstvima dovodi do akumulacije istog i stvara ozbiljnu prijetnju okolišu i divljim životinjama neovisno o veličini komada plastike. Briga za okoliš stoga mora uključivati uklanjanje onečišćenja u vodi, zraku i tlu.[28]

2.4.1. Vrste mikroplastike

Primarnom mikroplastikom definiraju se sve plastične čestice koje su prvotno proizvedene u tipičnom sferičnom obliku dijametra manjeg od 5 mm (slika 17).[1] Takve mikrogranule koriste se u kozmetičkoj industriji, i to najviše u sredstvima za čišćenje lica i pilinzima, gdje su zamijenile tradicionalne prirodne sastojke kao što su mljeveni bademi, zob te ljuske oraha jer su isti nerijetko bili grubi za kožu lica. Primarna mikroplastika također se proizvodi za procese zračnog pjeskarenja, gdje se pokazala kao sredstvo puno boljih mehaničkih karakteristika nego do tada korišten pijesak. U procesu pjeskarenja služi za skidanje boja i lakova sa metalnih površina, primjerice strojeva, motora ili trupova brodova. Takve se čestice koriste nekoliko puta, sve dok se ne smanji njihova veličina i učinkovitost. Samim time one postaju onečišćene teškim metalima kao npr. kadmijem, olovom i kromom,[40] a zatim se nerijetko nemarno ispuštaju direktno u more.

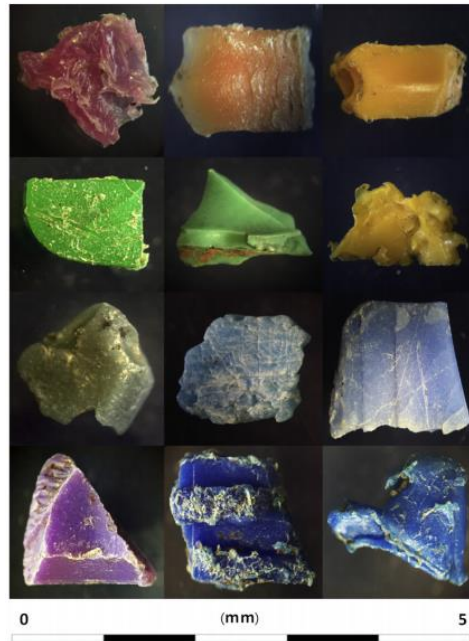
Još jedan primjer gdje mikroplastika ima važnu ulogu jest u industriji tekstila i odjeće, gdje se proizvode iznimno tanke sintetičke niti i vlakna. U prikupljenim uzorcima iz okoliša, sintetička vlakna jedna su od najzastupljenijih kategorija pronađenih mikroplastika. Ta informacija niti ne iznenađuje ako se uzme u obzir nedavno istraživanje [41] koje je pokazalo da se iz 1 m² tkanine može otpustiti 30 000 – 465 000 mikrovlakana odnosno 175 – 560 mikrovlakana/g. Pojedine vrste mikroplastika ponekad su toliko malih dimenzija da uspiju proći kroz brojne filtre u sustavima za pročišćavanje vode te tako dospijevaju u vodovodni sustav pitke vode.



Slika 17. Primarna mikroplastika prikupljena iz vodenog okoliša.[1]

Sekundarnom mikroplastikom smatraju se komadići mikroplastike koji su nenamjerno dobiveni kao rezultat degradacije većih komada plastike, kao što su vrećice, posude, konoplja i mreže, te automobilske gume (slika 18). Europska komisija procjenjuje da je između 69 i 81% mikroplastike u oceanima sekundarna mikroplastika. Tijekom vremena djelovanjem bioloških, fizičkih i kemijskih procesa smanjuje se strukturni integritet većih plastičnih komada te dolazi do fragmentacije.[1] Nakon određenog perioda vremena dolazi do degradacije, lomljenja, usitnjavanja i trušenja većih komada. Prvo sunčevo UV zračenje uzrokuje oksidaciju polimernih matrica što dovodi do nastajanja mikropukotina i oštećenja, a zatim mehaničko djelovanje valova i turbulencija pospješuje usitnjavanje.[42] Navedeni proces je ponavljajući što govori da mikroplastika može postati još sitnija, tzv. nanoplastika, međutim najsitnija za sad detektirana čestica plastike u oceanu promjera je 1,6 μm.[43]

Osim što se veličina sekundarne mikroplastike smanjuje, nužno je spomenuti da ona nije glatka i ujednačena kao što je to slučaj kod primarne mikroplastike. Zbog svoje nepravilne površine, veća je specifična (reakcijska) površina koja ima daleko veću učinkovitost adsorpcije toksičnih tvari. Prisustvo nano-čestica u morskom okolišu vjerojatno će u narednim godinama dobiti veći značaj, te znanstvenici već sada upućuju na utjecaj koji mikroplastika može imati na najniže slojeve prehrambene piramide u vodenom ekosustavu.[42]



Slika 18. Sekundarna mikroplastika prikupljena iz okoliša.[1]

2.5. Prisutnost mikroplastike u okolišu

2.5.1 Mikroplastika u atmosferi

Za razliku od onečišćenja morskih ekosustava, onečišćenje atmosfere mikroplastikom slabije je istraživano područje. Zbog svoje male veličine čestica te niske gustoće, mikroplastika se može naći u zraku te se lako prenosi vjetrom. Uspoređujući mikroplastiku iz mora koju ljudi većinom indirektno konzumiraju, onu iz zraka direktno i kontinuirano udišu te je rizik za zdravlje veći.[44]

Posljednjih godina razvijene su dvije metode uzorkovanja zraka. Jedna se odnosi na prikupljanje padajućih čestica kroz lijevak u staklenu bocu, a druga je propuhivanje zraka kroz filtre na kojima se zadržavaju čestice mikroplastike.[44]

Koristeći ove metode istraživane su koncentracije lebdeće mikroplastike u Parizu, Dungguanu, Šangaju i Hamburgu te na planinskim predjelima. Istraživanje u Parizu pokazalo je da je koncentracija mikroplastike u zatvorenom prostoru veća od koncentracije na otvorenom, a razlog tome je što namještaj i razne aktivnosti cijelo vrijeme proizvode mikroplastiku.[44] Rezultati su prikazani u tablici 1.

Tablica 1. Zastupljenost mikroplastike u nekim gradovima i regijama [44]

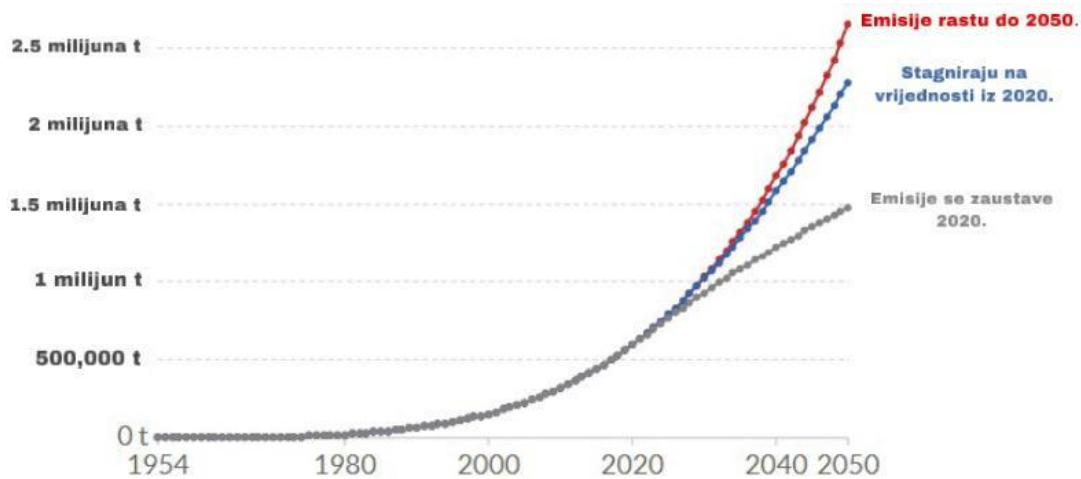
Lokacija	Prosječna koncentracija	Oblik	Veličina [μm]	Vrsta polimera
Pariz (2016)	110 \pm 96 n/m ² /dan (urbana područja)	Vlakna	50-5000	/
	53 \pm 38 n/m ² /dan (predgrađe), 29% MP			
Pariz (2017)	5,4 n/m ² (u zatvorenom)	Vlakna	50-3250	PA, PP
	0,9 n/m ² (na otvorenom), 33% MP			
Dongguan	36 \pm 7 n/m ² /dan	Vlakna, fragmenti, filmovi, pjena (PS)	0-4200	PE, PP, PS
Yantai	400 n/m ² /dan	Vlakna, fragmenti, filmovi, pjena (PS)	50-3000	PET, PE, PVC, PS
Šangaj	1,42 \pm 1,42 n/m ² /dan	Vlakna, fragmenti, granule	23-5000	PET, PE, PES, PAN
Hamburg	275 n/m ² /dan	Fragmenti, vlakna	63-5000	PE, PTFE, PET
Pireneji	365 n/m ² /dan	Vlakna, fragmenti, filmovi	50-2600	PS, PP, PE, PET

2.5.2. Mikroplastika u morima i oceanima

Mikroplastika se može pronaći diljem svijeta, duž obala, plaža, u morima i oceanima te sedimentu. Izvori mikroplastike u oceanima obuhvaćaju uglavnom izvore sa kopna (oko 80%), zatim obalni turizam, rekreaciju, ribolov, brodove i brodogradilišta, akvakulturu i naftna postrojenja.[45]

U nedavnom istraživanju *Lebreton i sur.* (2019) [46] postavili su model kojim se može kvantitativno procijeniti količina plutajuće plastike u oceanima i morima. Uzevši u obzir kumulativnu vrijednost proizvedene plastike od 1950. godine do danas, te razne druge populacijske faktore koji utječu na dospijevanje plastike u mora, također su postavili model koji pokazuje koliko će se mikroplastike nalaziti na površini mora i oceana do 2050. godine i to u tri slučaja. Prvi je ako se 2020. godine zaustavi emisija plastičnog otpada u mora i oceane, drugi je ako emisija zadrži istu vrijednost od 2020. na dalje, te treći ako stopa emisije plastičnog otpada dodatno bude rasla, u skladu s povijesnim podacima o proizvodnji plastike.[46]

Iz slike 19. možemo zaključiti da ukoliko emisije plastičnog otpada u okoliš nastave rasti, do 2050. godine u okolišu se može naći i do milijun tona plastičnog otpada više nego ako se emisije zaustave ove godine.



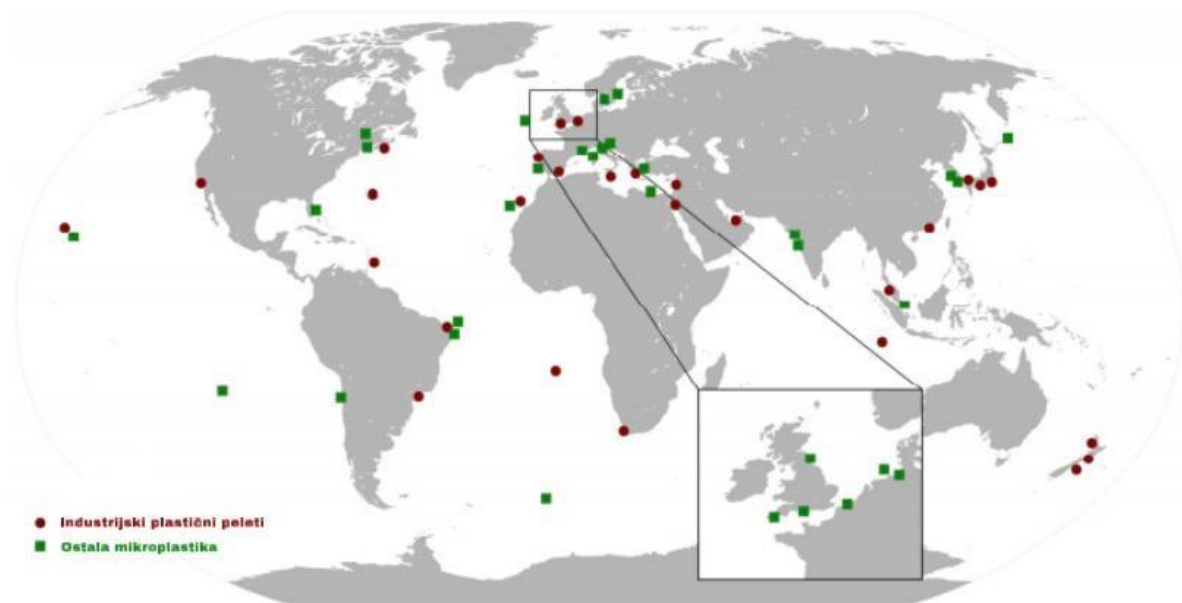
Slika 19. Mikroplastika na površini oceana izražena u milijunima tona od 1954. do 2050. godine, u tri moguća scenarija.[46]

2.5.3. Mikroplastika u sedimentu

U istraživanjima na području Kine i Koreje 2006. godine mikroplastika je pronađena na većim dubinama. Prema Programu Ujedinjenih naroda za okoliš (UNEP), 15% morskoga otpada pluta na površini mora, 15% lebdi u vodenom stupcu, a čak 70% nalazi se na morskome dnu. Prema Europskoj agenciji za okoliš, čestice mikroplastike se zbog djelovanja morskih struja, vjetra i Zemljine rotacije okupljaju i stvaraju vrtloge. Postoji pet takvih vrtloga: dva su u Atlantskom, dva u Tihom i jedan u Indijskom oceanu, a najveći je sjevernopacifički koji sadrži oko 3,5 milijuna tona smeća. Većina plastike u moru, oko 80%, dolazi s kopna.[39]

Mikroplastika različitih dimenzija zabilježena je u sedimentima diljem svijeta, pogotovo na plažama te u obalnim i plitkomorskim sedimentima, koji su najviše istraženi. Novija istraživanja obuhvaćaju i duboko more: sediment na dubini od 5000 metara sadrži do 2000 čestica po metru kvadratnom. Istraživanja sedimenta pokazala su da je onečišćenje plastikom u svijetu sve veće; primjerice, u posljednjih dvadeset godina na plažama u Belgiji taloženje čestica mikroplastike povećalo se tri puta.[39]

Rezultati dosadašnjih istraživanja nisu se mogli uspoređivati zbog toga što postoji nejednolikost u prikupljanju uzoraka i izboru promatranog područja, stoga je provedeno istraživanje [47] koje je obuhvatilo osamnaest područja na šest kontinenata, kojim je dokazan proporcionalan porast količine čestica mikroplastike s gustoćom naseljenosti. Tako je velika koncentracija zabilježena na području Sjevernog mora, Sredozemnog mora, Azije te na gusto naseljenoj obali Brazila, slika 20.



Slika 20. Istraživanja o mikroplastici u sedimentu (crvene točkice prikazuju prisutnost industrijskih plastičnih peleta, dok zeleni kvadratići prikazuju istraživanja ostale mikroplastike (krhotine, vlakna, mikrogranule))[47]

2.5.4. Mikroplastika u slatkim vodama

Glavnina čestica mikroplastike koja ulazi u slatke vode jest sekundarna mikroplastika koja potječe od jednokratnih pakiranja, guma te vlakana iz sintetičkih tkanina.[48] Ona ulazi u slatke vode preko poljoprivrednih površina ili izravnim odlaganjem otpada kao rezultat lošeg gospodarenja otpadom.[49] Ispuštanje otpadnih voda i obrađenih voda iz postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda identificirana su također kao potencijalni značajni izvor mikroplastike u slatkim vodama.[42]

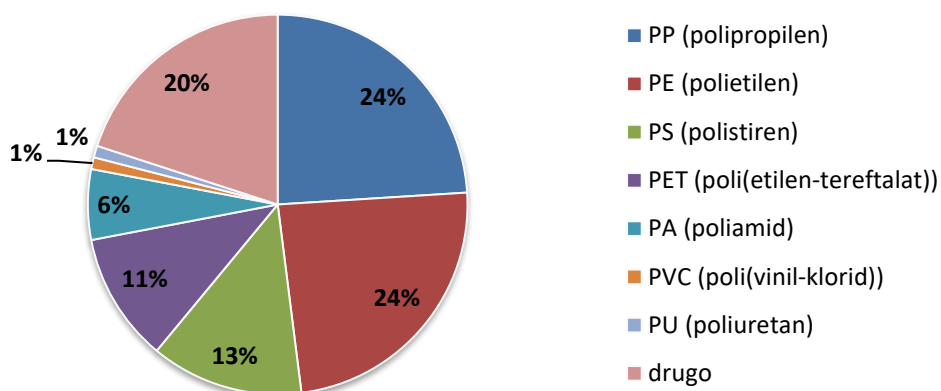
Panno i sur. (2019.) [50] u nedavnom su istraživanju istaknuli obilnu prisutnost mikroplastike u sustavu podzemnih voda što je alarmiralo na važnost podzemnih voda kao izvora pitke vode.

Samo krški vodonosnik u Illinoisu opskrbljuje 25% vode za piće u svijetu.[51] Rezultati njihovog istraživanja pokazali su da čak 16 od 17 uzoraka podzemne vode uzorkovane u Illinoisu sadrže mikroplastiku, a koncentracije su u rasponu od 6,4 – 16 čestica po litri.[50] *Mintenig i sur.* [52] proveli su 2019. godine FTIR analizu uzoraka podzemne i pitke vode iz uređaja za pročišćavanje pitke vode u pet različitih područja Njemačke, i pronađeno je da je čak 62% uzoraka onečišćeno mikroplastikom. *Yao i sur.* [53] prikupili su rezultate više istraživanja brojnih znanstvenika o onečišćenju većih svjetskih rijeka, te su ustanovili da je rijeka Yangtze najonečišćenija mikroplastikom na svijetu. U tablici 2 dan je popis deset najonečišćenijih rijeka mikroplastikom na svijetu gdje se može primjetiti da je većina smještena u državama i regijama u razvoju.

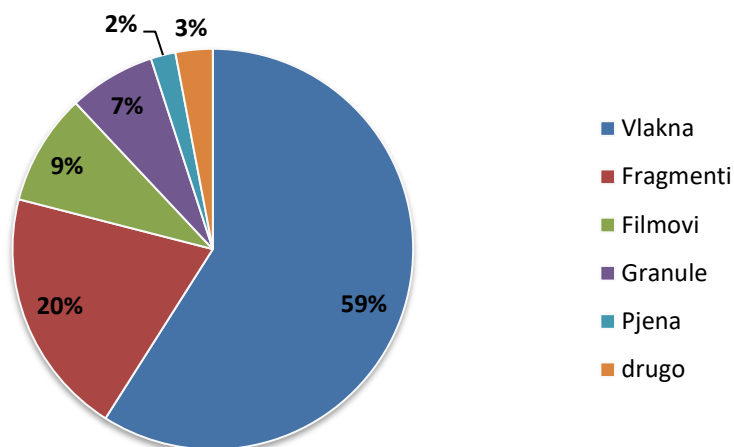
Tablica 2. Najonečišćenije rijeke mikroplastikom u svijetu [54]

Poredak	Rijeka	Država
1	Yangtze	Kina
2	Ganges	Bangladeš, Indija
3	Xi	Kina
4	Huangpu	Kina
5	Cross	Nigerija
6	Brants	Indonezija
7	Amazona	Brazil
8	Pasig	Filipini
9	Irrawaddy	Vijetnam
10	Solo	Indonezija

Što se tiče vrste plastike od koje je sačinjena mikroplastika te oblika i morfologije iste koja je pronađena u slatkim vodama, prema *Li i sur.* [55] sastav je prikazan grafički na slikama 21 i 22. Iz navedenih slika može se primjetiti da je gotovo polovina mikroplastike sačinjena od polipropilena i polietilena, dok su po morfološkim vrstama najbrojnija vlakna.



Slika 21. Sastav mikroplastike pronađen u uzorcima slatke vode [55]



Slika 22. Morfološka podjela mikroplastike pronađene u uzorcima slatke vode [55]

2.5.5. Mikroplastika u tlu

Izvori mikroplastike u tlu također su nešto manje istraživani od one u morskom okolišu. Najčešći izvori su odlagališta otpada, dodaci i dopune za zemlju, odlaganje aktivnog mulja pri obradi otpadnih voda, primjena obrađenih otpadnih voda za navodnjavanje, kompost i organsko gnojivo, ostatci filmova malča u poljoprivredi, trošenje guma i kočnica u cestovnom prometu, taloženje mikroplastike iz atmosfere itd.[45] Pristunost mikroplastike u tlu uvelike smanjuje njegovu kvalitetu. Širenje mikroplastike u tlu, pogotovo u jako onečišćenim područjima kao što su ona tla gdje se primjenjuje obrađena otpadna voda te gdje ima ostataka filmova malča, predstavlja veliku opasnost za ekosustav. Raspodjela mikroplastike u tlu ovisi o biocenozi, sastavu i poroznosti tla, veličini pora i postojanju pukotina te agronomskim praksama kao što su obrađivanje zemlje (oranje) i žetva.[45]

Migraciji mikroplastike u vodoravnom i vertikalnom smjeru pridonose biljke na način da širenjem svojeg korijenja kroz pore ispunjene zrakom prenose mikroplastiku u dublje dijelove, a na sličan način ju prenose i organizmi koji obitavaju u tlu (npr. crvi, ličinke i kralježnjaci).[45]

U posljednjim istraživanjima procjenjuje se da se na godišnjoj razini u Europi u tlo ispusti 63 000 do 430 000 tona mikroplastike, dok u Sjevernoj Americi taj broj iznosi 44 000 do 300 000. Rezultati nekolicine istraživanja mikroplastike u tlu obuhvaćeni su u tablici 3.[45]

Tablica 3. Srednje koncentracije mikroplastike na različitim lokacijama u svijetu [45]

Lokacija	Koncentracija (srednja vrijednost, mean)
Sydney, Australija, industrijsko područje	4191 mg kg ⁻¹
Švicarska, poplavna tla	5 mg kg ⁻¹
Campeche, Meksiko, gradski vrtovi	0,87 čestica kg ⁻¹
Šangaj, Kina, duboka zemlja	62,5 čestica kg ⁻¹
Šangaj, Kina, plitka zemlja	78 čestica kg ⁻¹
Yunnan, Kina, estuarij rijeke Cha	26410 čestica kg ⁻¹
Yunnan, Kina, Dangoujian	48960 čestica kg ⁻¹
Yunnan, Kina, Dunshang	27310 čestica kg ⁻¹
Yunnan, Kina, Anle	53090 čestica kg ⁻¹
Yunnan, Kina, Shangsuan	22610 čestica kg ⁻¹

2.6. Utjecaj mikroplastike na ekosustav

Zbog svoje dugotrajne razgradnje, mikroplastika može prouzročiti dugoročne posljedice na ekosustav. Mikroplastiku mogu slučajno progutati mnoge životinjske vrste (najviše morske) koje ju zamijene za prirodni plijen, a lako ulazi u morske organizme kroz usta ili škrge. Detektirana je u mnogim vrstama od riba, škampa, kornjača, školjkaša, zooplanktona i kitova. Jednom kada se mikroplastika nađe u njihovim organizmima može prouzročiti značajne fizičke i fiziološke poremećaje uključujući razne opstrukcije i upale, reduciran rast i razvoj, oksidativni stres te reproduktivne komplikacije.[44] Osim što djeluje na same organizme na nižim trofičkim razinama, važno je napomenuti pojavu bioakumulacije i biomagnifikacije mikroplastike ili toksičnih tvari vezanih na mikroplastiku.

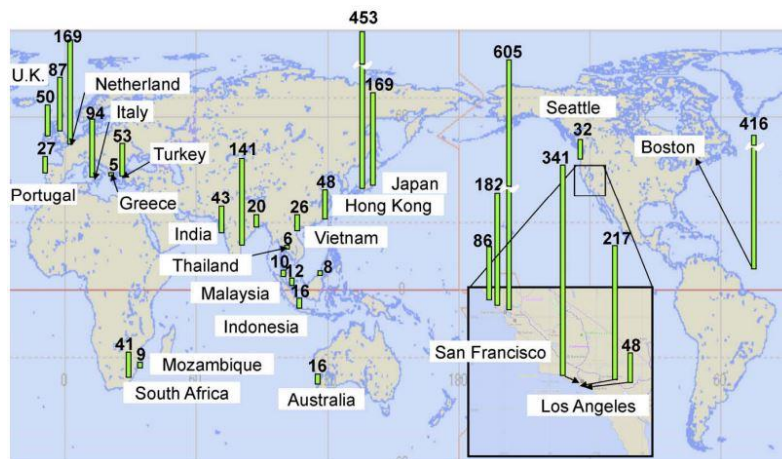
Tako konzumacijom hrane, udisanjem ili ispijanjem onečišćene vode mikroplastika dolazi u organizam čovjeka gdje predstavlja potencijalnu opasnost za ljudsko zdravlje, a putevi mikroplastike do čovjekovog organizma prikazani su na slici 23.



Slika 23. Grafički prikaz puta mikroplastike do ljudskog organizma.[45]

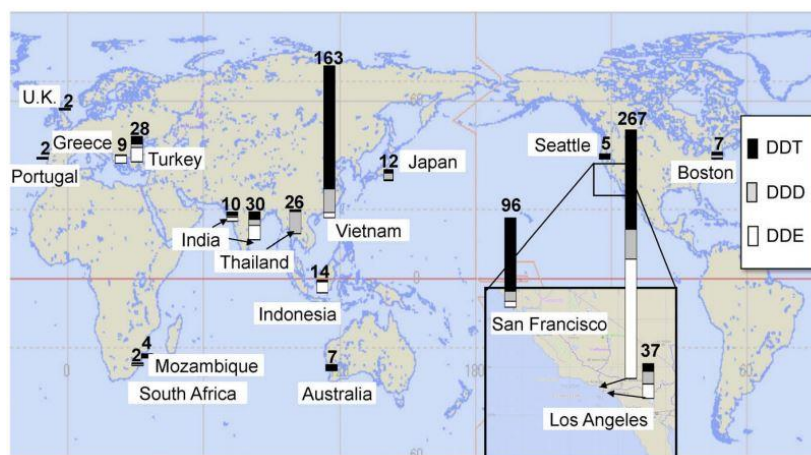
Osim posljedica koje sama mikroplastika može izazvati važno je ubrojiti i bitan korak u proizvodnji plastike, a to je i unos aditiva koji se dodaju kako bi se poboljšala svojstva plastike. Aditivi su podijeljeni u nekoliko kategorija: plastifikatori ili omekšivači, pojačivači, punila, boje, usporavala gorenja i modifikatori. Plastifikatori su aditivi koji čine plastiku mekšom, fleksibilnijom i trajnijom, a primjer su ftalati, esteri ftalatne kiseline i alifatskih alkohola. Jedan od poznatijih plastifikatora jest poliklorirani bifenil (PCB) i predstavljaju grupu sintetskih organskih kemikalija, a sastoje se od ugljika, vodika i klora. Primjena PCB-a bila je široka sredinom 20. stoljeća, međutim zbog visoke toksičnosti, postojanosti u okolišu (vrlo su stabilni spojevi) te sposobnosti bioakumulacije i biomagnifikacije,[41] prepoznati su kao organske onečišćujuće tvari i zabranjeni su u SAD-u odlukom kongresa 1979. te u svijetu Stockholmskom konvencijom o postojećim onečišćujućim organskim tvarima 2001. godine. Iako su davno zabranjeni i danas se prenose kroz hranidbeni lanac.[41] Još jedna vrsta posebno štetnih aditiva jesu usporavala gorenja. Oni se miješaju sa polimerima u udjelima i do 30% kako bi se spriječio nastanak plamena u procesima. Zbog njihovog lakog otpuštanja u okoliš i nakupljanja na česticama prašine te kancerogenog, neurotoksičnog i reprotoksičnog djelovanja [56], 2004. godine su zabranjeni pentabromirani i oktabromirani, a 2008. i dekabromirani difenil-eteri u plastici.[56]

U sklopu „*International Pellet Watch*“ programa analizirani su uzorci plastičnih peleta sakupljeni na 30 plaža u 17 država te su određivane koncentracije raznih postojanih organskih onečišćujućih tvari. Koncentracija polikloriranog bifenila (PCB) najviša je bila na obali Sjedinjenih Američkih Država, Japana i potom Europe, a nešto niža u tropskoj Aziji, južnoj Africi i Australiji, slika 24.[57]



Slika 24. Srednje koncentracije PCB-a u svijetu izražene u ng/g peleta.[57]

Osim PCB-a značajan je i diklorodifeniltrikloroetan (DDT). DDT se koristio kao pesticid u Drugom svjetskom ratu kada se smatralo da nije štetan za ljudsko zdravlje, te je korišten kao sredstvo protiv uši i tifusa. Kasnije je otkriveno njegovo mutageno i kancerogeno djelovanje te je krajem osamdesetih zabranjen u Europi dok se u nekim državama i dalje koristi, primjerice u Africi u borbi protiv komaraca koji prenose malariju.[58] Zbog njegove topljivosti u mastima pogodan je za bioakumulaciju u prehrambenom lancu te se i danas može pronaći u ljudskom tijelu, stoga je važno pratiti njegovu količinu adsorbiranu na mikroplastici, slika 25.[57]



Slika 25. Srednje koncentracije DDT-a u svijetu izražene u ng/ g peleta.[57]

Posljednje no ne i manje važno, treba napomenuti mogućnost sinergije i antagonizma nekih elemenata sa mikroplastikom, te moguće učinke na pojedine organizme. Kod svih vrsta mikroplastike primjećen je toksični učinak u kombinaciji sa barem nekim spojem ili elementom. U tablici 4 prikazani su toksični učinci samih kemijskih elemenata ili spojeva te doprinos mikroplastike u njihovom toksičnom djelovanju. Ta vrsta praćenja bitna je iz razloga što se, kako je već spomenuto, razni metali i spojevi lako adsorbiraju na mikroplastiku te ulaze u organizam. Vrste organizama na kojima je praćena toksičnost su *Daphnia magna*, europski brancin *Dicentrarchus labrax*, zebrafish *Danio rerio* i drugi. [59]

Tablica 4. Učinci mikroplastike u kombinaciji s organskim i anorganskim onečišćivalima adsorbiranih na njezinoj površini. [59]

Mikroplastika	Onečišćivalo	Vrsta organizma	Toksični efekt	Kombinacijski efekt
PS / PS-COOH	Ni	<i>Daphnia magna</i>	Anomalije, uključujući imobilizaciju i promjene u morfologiji	Test akutne toksičnosti pokazuje antagonistički učinak PS na Ni toksičnost, dok PS-COOH ima sinergijsko djelovanje
Flourescentne crvene mikrosfere	Hg	Europski brancin <i>Dicentrarchus labrax</i>	Akumulacija metala u mozgu i mišićima, uzrokujući neurotoksičnost, oksidativni stres i promjene u aktivnosti enzima kod mladunčadi ove vrste	Pojačana akumulacija Hg u tkivima
PS	Cu	Zebrafish <i>Danio rerio</i>	Akumulacija u tkivu i toksičnost za crijeva i jetru.	Mikroplastika i prirodne organske tvari pospješuju akumulaciju i toksičnost Cu
PE	PCB	Pjeskulja <i>Arenicola marina</i> (L)	Bioakumulacija i utjecaj na aktivnost hranjenja	Mikroplastika doprinosi bioakumulaciji
PVC	Kiralni antidepressiv venlafaksin i njegovi metaboliti	Piškorić <i>Misgurnus anguillicaudatus</i>	Akumulira se u tkivu i jetri ribe	Mikroplastika je olakšala prijenos i bioakumulaciju u jetri te odgodila metabolizam kontaminanata
PE, PS, PVC i PVC800	Triklosan (TCS)	Mikroalge <i>Skeletonema costatum</i>	Toksičnost mikroplastike uzrokovana je primarno fizičkim oštećenjima, dok je triklosan inhibirao rast	Kombinacija pokazuje antagonizam što je veća koncentracija adsorbiranog triklosana
Fluorescentna mikroplastika	Trajni organski zagađivači (POP)	<i>Artemia nauplii</i> i <i>Danio rerio</i>	Desorpcija u crijevima i prijenos u crijevni epitel i jetru	Mikroplastika služi za prijenos do viših trofičkih razina
PS	C-fenantren	<i>Daphnia magna</i>	Doprinosi bioakumulaciji ostataka derivata fenantrena i inhibira disipaciju i transformaciju fenantrena u mediju	Povećanjem kapaciteta adsorpcije povećava se i toksičnost kombinacije

2.7. Analitičke metode za praćenje biorazgradnje plastike

Različite tehnike mogu se primijeniti u kombinaciji kako bi se kvantificirale aktivnosti biorazgradnje sintetičkih polimera. One uključuju mikrobiološke i fizikalno-kemijske analize.

Gravimetrijsko određivanje gubitka mase često je korištena metoda u praksi biorazgradnje polimera. Ova metoda nema direktan dokaz razgradnje, posebno u slučaju biorazgradnje plastike koja sadrži velike količine aditiva, kada se smanjenje mase može dogoditi zbog otpuštanja aditiva ili otapanja topljivih komponenti. Štoviše, gubitak mase trebao bi se interpretirati sa oprezom obzirom da se može pojaviti zbog kemijske hidrolize i dezintegracije plastike, posebice kod oštećenih ili praškastih polimera jer u konačnici može dovesti do prevelike procjene postotka gubitka mase.[60] I posljednje, gubitak mase obično je prilično malen, te rezultati mogu biti neprecizni, zato je najbolje uvijek ovu tehniku kombinirati sa ostalima kako bi se pravilno procijenile i karakterizirale eventualne aktivnosti biorazgradnje.[60]

Termogravimetrijska analiza (TGA) mjeri termalnu stabilnost polimera. Smanjenje takve stabilnosti može biti indikacija razgradnje polimera. Pažnju treba obratiti na plastike koje sadrže velike količine aditiva općenito, a posebno one gdje su aditivi zapravo termalni stabilizatori plastike kao kod npr. plastičnog PVC filma. U ovom slučaju rezultati biorazgradnje mogu se razmotriti ako uzorak pokaže manju termalnu stabilnost od odgovarajućeg kontrolnog uzorka koji je potvrđen abiotskom razgradnjom.[61]

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je metoda termičke analize kod koje se toplinski efekti registriraju kao funkcija temperature. To je korisna tehnika za procjenu različitih termičkih svojstava materijala i određivanje tališta, vrelišta, temperature kristalizacije, te temperature polimorfnih prijelaza. Temperatura staklastog prijelaza (T_g) veličina je koja je povezana sa biorazgradnjom. Naime, snižavanje temperature staklastog prijelaza često je povezana sa smanjenjem stabilnosti polimernog materijala, što je rezultat njegove razgradnje.[62]

Gel-propusna kromatografija (GPC) daje informaciju o prosječnoj molekularnoj masi (M_n) i distribuciju molekularne mase polimera. Smanjenje molekularne mase polimera dokaz je smanjenja glavnog lanca, odnosno mikrobiološke razgradnje.[61, 63] Nedostatak ove tehnike jest u tome što je niske osjetljivosti jer se analiza odvija u masi polimera, te neće detektirati biorazgradnju u inicijalnom stadiju obzirom da se ona prvo pojavljuje na površini.[60]

Metoda infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama (FTIR) često se primjenjuje za otkrivanje kemijskih modifikacija polimerne strukture, te za monitoring kemijskih promjena u polimernim filmovima. Omogućuje detekciju formiranih funkcionalnih grupa koje nastaju kao rezultat biološke razgradnje.[62] Nedostatak je što se kod polimera sa velikim količinama aditiva teško raspoznaju funkcionalne grupe koje su nastale razgradnjom. Također potrebno je potpuno uklanjanje biofilma razvijenog na materijalnu kako bi se izbjeglo zavaravanje u interpretaciji/identifikaciji funkcionalnih skupina, tj. da bi bili sigurni da promatramo funkcionalne skupine koje odgovaraju strukturalnim promjenama polimera a ne staničnim fragmentima.[60]

Tehnika mikroskopskog promatranja površine polimernih materijala evaluira se na temelju promjena fizikalnih svojstava kao što su npr. nastajanje pukotina i rupica ili formiranje biofilma koje odražava mikrobiološku kolonizaciju.[64] Stereomikroskopska zapažanja mogu biti prvi korak u analizi, za kojim slijedi skenirajući (rasterski) elektronski mikroskop (SEM). Koristeći SEM pretraživanje slike, moguće je detektirati mikrobiološke kolonizacije na polimernim površinama. Kolonizacija na površini polimera ne vrijedi uvijek kao valjan dokaz biorazgradnje obzirom da bakterije mogu iskoristiti površinu materijala samo za formiranje biofilma. Stoga je potrebno obaviti i dodatne analize.[60]

Što se tiče standardiziranih metoda za praćenje biorazgradnje, one su uglavnom razvijene od strane različitih organizacija poput ISO (Međunarodna organizacija za standardizaciju), CEN (Europski odbor za normizaciju) i ASTM (Američko društvo za testiranje i materijale).[65] Takvi standardizirani testovi uglavnom se baziraju na mjerenju nastalog plina nakon određene inkubacije. Kod biorazgradnje sintetičkih polimera koji su porijeklom nastali iz naftnih derivata, nastaje izrazito malo plina, a nastali plin može biti i rezultat razgradnje ostalih sastojaka matrice u kojoj se odvija biorazgradnja (kompost, tlo, itd.) stoga se ne mogu koristiti, a do danas još uvijek nisu razvijene robusne standardizirane metode za evaluaciju biorazgradnje u vodenim ekosustavima.[66]

2.8. Razgradnja plastike u okolišu

Svaka fizikalna ili kemijska promjena koja nastaje u polimeru kao rezultat djelovanja okolišnih faktora kao što su svjetlost, toplina, vlaga, kemijski uvjeti ili biološka aktivnost spada u pojam razgradnje plastike. Procesi koji uključuju promjene svojstava polimernih spojeva (najčešće smanjenje funkcionalnosti) koji zbog kemijskih, fizičkih ili bioloških djelovanja uzrokuju kidanje veza u molekulama polimera, kategorizirani su kao razgradnja.

Razgradnja se očituje kao promjena mehaničkih, optičkih i električnih karakteristika, kao pojava promjene boje ili obezbojenja, manjih ili većih pukotina, erozije, separacije faza ili delaminacije.[11] Proces razgradnje plastike u okolišu odvija se u četiri stupnja:

1. Fotorazgradnja
2. Termooksidativna razgradnja
3. Hidroliza
4. Biološka razgradnja.

Fotorazgradnja koja se odvija pomoću Sunčevog zračenja inicijalni je proces koji priprema materijal za sljedeći proces, a to je termooksidativna razgradnja. Kao rezultat navedenih procesa plastika postaje krhka te se polako raspada na sve manje fragmente dok ne dosegne molekularnu veličinu. Takvu razgrađenu plastiku mogu metabolizirati razni mikroorganizmi koristeći ugljik iz lanaca polimera koji onda ugrađuju u biomolekule, ili ga oksidiraju u CO₂. Ovaj proces prilično je spor, te za pjenastu jednokratnu čašu traje 50 godina, za plastičnu jednokratnu čašu 400 godina, a za ribarski najlon za pecanje čak 600 godina. Najveći problem postojanosti plastike je u oceanima zbog ograničene dostupnosti kisika i zagrijavanja vode. [67]

3. PREGLEDNI DIO

3.1. Biorazgradnja mikroplastike u okolišu

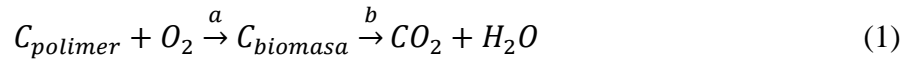
Biorazgradnja je prirodan proces u kojem neku organsku tvar, jednostavnu ili složenu, mikroorganizmi (bakterije, gljivice, kvasci i njihovi enzimi) koriste kao izvor hrane i pritom ih prevode u jednostavnije spojeve, vodu, ugljikov (IV) oksid i mineralne soli. [32]. Proces razgradnje mikroorganizmima postiže se različitim enzimatskim aktivnostima i cijepanjem veza u makromolekulama. Prema *Nguyen* (2008) [68] i *Ng i sur.* (2018) [69] biorazgradiva plastika sadrži heteroatome O, N i S u glavnom lancu koji služe kao mete za hidrolitičke i enzimatske procese. Nakon tih procesa mikroplastika je usitnjena u produkte manje molekularne mase te se može odviti asimilacija mikroorganizmima. Međutim kod ne-biorazgradive plastike koju nalazimo u okolišu kao što su PP, PE, PS, PET i PVC problem je što je njihov osnovni lanac otporan na hidrolitičke i enzimatske procese, te ima hidrofobnu površinu i veliku molekulsku masu što otežava proces biorazgradnje.[70] Shodno navedenom takve polimere potrebno je prethodno podvrgnuti kemijskoj, fizičkoj ili foto-degradaciji kako bi se lakše i uspješnije odvila asimilacija mikroorganizmima. Proces biorazgradnje plastike tako se odvija u četiri stupnja, i to:

1. BIO-RASPADANJE (mijenjanje kemijskih i fizičkih značajki polimera)
2. BIO-FRAGMENTACIJA (razgradnja enzimskim cijepanjem)
3. ASIMILACIJA (redukcija molekula mikroorganizmima)
4. MINERALIZACIJA (proizvodnja oksidiranih metabolita → CO₂, CH₄, H₂O) [10]

Proces biorazgradnje organske tvari može se odvijati u okolišu aerobnim uvjetima, u sedimentu i odlagalištima otpada u anaerobnim, i djelomično aerobnim i djelomično anaerobnim uvjetima u tlu i kompostu.[11] Razgradnja polimera u anaerobnim uvjetima za produkte ima organske kiseline, H₂O i plinove (CH₄ i CO₂). U aerobnim uvjetima, produkti biorazgradnje su CO₂ i H₂O uz nastajanje stanične biomase. Slično, u sulfidogenim uvjetima kao produkti dobivaju se H₂S, CO₂ i H₂O.[10]

Pojam vezan za biorazgradnju je i biomineralizacija. Biološka mineralizacija je proces pretvorbe organskih tvari (ugljika) u anorganske tvari (mineral). Proces mineralizacije se također može odvijati u aerobnim i anaerobnim uvjetima.[10]

Prema *Chinaglia i sur.* (2018.) [71] tipična reakcija biorazgradnje može se prikazati jednadžbom 1:



gdje je $C_{polimer}$ ugljik iz polimera koji je u reakciji a konvertiran u $C_{biomasa}$, ugljik u biomasi, koji je zatim reakcijom b konvertiran u ugljikov (IV) oksid i vodu. Prema tome, reakcija a može se uzeti kao biorazgradnja dok je reakcija b mineralizacija. Budući da još uvijek nije razvijena pouzdana metoda za praćenje biomase u eksperimentima biorazgradnje, jedino se može računati doseg biorazgradnje iz sljedeće jednadžbe (2):

$$Biorazgradnja (\%) = \frac{C_{dobiven\ kao\ CO_2}}{C_{polimer}} \cdot 100 \quad (2)$$

Biorazgradnja čvrstih materijala kao što je plastika, koji generalno nisu topljivi u vodi, heterogena je reakcija koja se odvija na granici faza čvrsto-kapljevito. U tom slučaju mikrobnim enzimima zaduženim za razgradnju u doticaju su samo sa dostupnom površinom čvrstih čestica. Kako makromolekule u unutrašnjim dijelovima nisu dostupne za reakciju, u njoj ni ne sudjeluju, stoga gornja jednadžba poprima novi oblik, jednadžba (3):

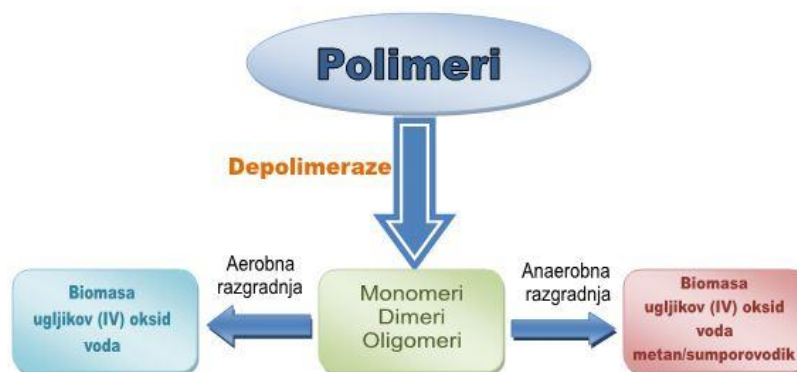
$$Biorazgradnja (\%) = \frac{C_{dobiven\ kao\ CO_2}}{dostupni\ C_{polimer}} \cdot 100 \quad (3)$$

Važno je napomenuti da proces biorazgradnje polimernih spojeva rijetko može dosegnuti 100%, a razlog tome je što dio polimera bude ukomponiran u mikrobiološku biomasu, humus i ostale prirodne produkte.[11]

Bakterije i plijesni široko su rasprostranjene grupe mikroorganizama koje imaju važnu ulogu u razgradnji polimernih spojeva u okolišu. Dominantna skupina mikroorganizama koji će se baviti razgradnjom određena je okolišnim uvjetima. Prianjanje mikroorganizama na površinu mikroplastike i naknadno stvaranje biofilma preferirani je način rasta mikroorganizama. U nekim slučajevima kada se na površini polimera formira biofilm, mikroorganizmi biofilma luče biosurfaktante koji pomažu u internalizaciji oligomera. U odsustvu biofilma dolazi do sekvencijalne razgradnje mikroplastike u uobičajene metabolite tzv. ciklusa trikarboksilne kiseline (TCA). [10]

Ciklus trikarboksilne kiseline služi kao jedan od glavnih metaboličkih načina za stvaranje energije iz većine organskih spojeva. U TCA ciklusu, acetil koenzim A (acetil-CoA) djeluje kao ključni međuprodukt i koristi se u staničnim aktivnostima poput stvaranja CO₂ procesom oksidacije, formiranja acetata ili u biosintezi. Glavna uloga TCA ciklusa je stvaranje ATP-a koji osigurava energiju u stanicama mikroorganizama. Dvije molekule ATP-a sintetiziraju se oksidacijom 2 mola acetata, dok se 34 mola ATP-a sintetizira lancem prijenosa elektrona u fosforilaciji. Metabolizam i učinkovitost procesa proizvodnje energije, tj. razgradnje varira ovisno o mikrobiološkim uvjetima rasta. Aerobne bakterije mogu metabolizirati ugljikohidrate, međutim jedna trećina početne energije nije iskorištena i gubi se u obliku topline; dok se preostala energija biokemijski skladišti. Tijekom procesa obrade otpadnih voda, reaktori s aktivnim muljem gube mnogo energije u obliku topline. U takvim uvjetima, potrošnja ATP-a je povećana i manje energije je dostupno za rast i metabolizam. Svejedno su aerobni procesi učinkovitiji od anaerobnih, obzirom da se u anaerobnim uvjetima zbog manjka kisika, koji služi kao elektron akceptor, dobiva manje energije.[10]

Enzimi odgovorni za razgradnju polimera kategoriziraju se u dvije vrste: izvanstanična i unutarstanična depolimeraza. Egzozoenzimi uglavnom su uključeni u razgradnju kompleksnim spojeva do monomera ili dimera, a kasnije ih mikroorganizmi iskorištavaju kao izvor ugljika i energije. Osnovni princip razgradnje polimera prikazan je na slici 26.



Slika 26. Biorazgradnja polimera u aerobnim i anaerobnim uvjetima.[10]

Biorazgradnja sintetskih polimera u velikoj mjeri ovisi o kemijskim i fizikalnim svojstvima materijala. Svojstva kao što su kemijska struktura, molekulska masa polimera, temperatura taljenja, stupanj kristalnosti, elastičnost, hidrofilnost i hidrofobnost površina, veličina površine, abiotički i biotički faktori okoliša samo su neki od čimbenika koji utječu na razgradnju plastike.[72] Primjerice, poliesteri s manje bočnih lanaca podložniji su bakterijskoj asimilaciji nego oni sa više bočnih lanaca.

Općenito vrijedi da se mogućnost biološke razgradnje polimera smanjuje sa povećanjem molekulske mase polimernog spoja.[72] Porastom molekulske mase naglo se smanjuje topivost polimera, a bakterije mogu adsorbirati samo otopljene supstrate koji prolaze kroz njihovu membranu.[11]

Plastični materijali s višom temperaturom taljenja imaju manju sposobnost biorazgradnje. Stupanj kristalnosti ključni je faktor za biorazgradnju polimera jer enzimi zaslužni za razgradnju uglavnom napadaju amorfne dijelove polimera. U amorfnim dijelovima, molekule su rjeđe pakirane pa ih to čini pogodnijima za razgradnju. Važno je spomenuti da površinski uvjeti poput hidrofilnosti i hidrofobnosti uvelike utječu na mehanizam biorazgradnje. [72] Hidrofobne plastike (kao što je PE) nisu podložne bakteriološkoj razgradnji jer ne omogućuju pristup hidrolitičkim enzimima. Hidrofilne plastike poput PE obogaćenog škrobom omogućuju stvaranje kolona bakterija. Na njihovim hidrofilnim dijelovima moguća je hidrolitička razgradnja.[73]

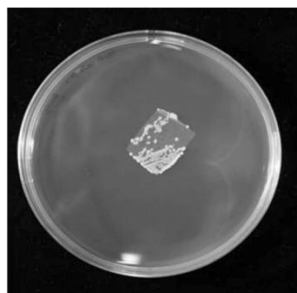
Uz navedena kemijska i fizikalna svojstva polimernih materijala, važnu ulogu pri biorazgradnji plastike imaju i karakteristike samih mikroorganizama. Značajke mikroorganizama i njihovih enzima podrazumijevaju rasprostranjenost i zastupljenost različitih vrsta u okolišu, kao i njihove optimalne uvjete rasta. Jedni od uvjeta rasta mogu biti pH, temperatura, sadržaj vlage u materijalu, dostupnost kisika i nutrijenata itd. Biorazgradljivost i zastupljenost mikroorganizama koji razgrađuju polimere može varirati ovisno o okolišu (tlo, more, kompost, aktivni mulj i dr.), stoga je bitno istražiti distribuciju i populacije tih organizama u različitim ekosustavima.[72] Zbog prirodnih uvjeta koji vladaju u različitim staništima, biorazgradljivost polimera bi se trebala promatrati u okolišu za koji se očekuje da je pogodan za razgradnju; poput kompostišta ili odlagališta otpada.

3.1.1. Biorazgradnja polietilena

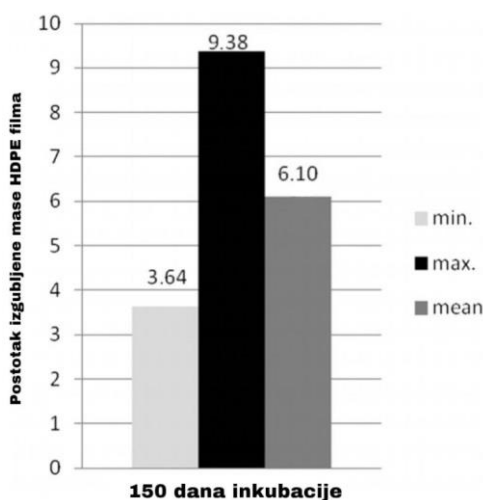
Proizvodi načinjeni od polietilena široko su rasprostranjeni u svakodnevnom životu, poljoprivredi i industriji zbog praktičnosti i niske cijene. Međutim polietilen je jedan od polimernih materijala koji je izuzetno otporan na razgradnju. Mogućnost biorazgradnje polietilena testira se još od 1970.-ih u okolišnim i laboratorijskim uvjetima.

Prema rezultatima istraživanja *Zheng i sur.* (2005) [74] indicirano je da je polietilen prije biorazgradnje bio podvrgnut ili foto-razgradnji ili kemijskoj razgradnji. *Ei-Shafei i sur.* [75] istražili su sposobnost fungi i bakterijskih sojeva vrste *Streptomyces* da razgrade polietilenske vrećice koje sadrže u sebi 6% škroba.

U istraživanje je bilo uključeno osam različitih sojeva *Streptomyces* i dvije plijesni: *Mucor rouxii* NRRL 1835 i *Aspergillus flavus*. Nakon 10 dana tretiranja toplinom, polietilenski filmovi su inkubirani na 30 °C pri 125 okretaja/min, u mediju sa 0,6% ekstrakta kvasca (pH 7,5) za *Streptomyces* i 3% ekstrakta kvasca (pH 5,5) za plijesni. Dobiveni rezultati su pokazali prisutnost aktivnih enzima te je potvrđena biorazgradnja testiranjem mehaničkih svojstva kao što su vlačna čvrstoća i postotno produljenje.[75] Yamada-Onodera i sur. (2001) [76] istražili su biorazgradnju polietilena bez dodanih aditiva pomoću soja plijesni *Penicillium simplicissimum* YK. Također su ga tretirali prije biorazgradnje u nitratnoj kiselini na 80 °C tijekom 6 dana prije kultivacije. Rezultati su pokazali smanjenje molekulske mase sa 4000-28000 na 500 nakon tri mjeseca kultivacije, što je dokaz biorazgradljivosti polietilena. Biorazgradljivost polietilena visoke gustoće (HDPE) koji je izuzetno otporan na biorazgradnju, ispitali su Kowalczyk i sur. (2016) [12] bakterijskim sojem *Achromobacter xylosoxidans*, a uzorak je bila tanka folija polietilena, slika 27. Nakon 150 dana inkubacije, folija je izgubila i do 9% početne mase, slika 28.

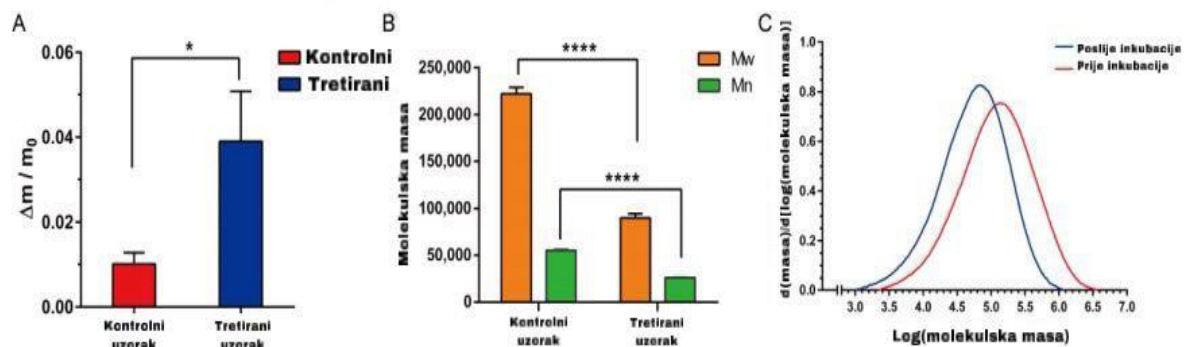


Slika 27. Film folije polietilena visoke gustoće (HDPE) s kolonijama *A.xylosoxidans* nakon tri dana od inokulacije.[12]



Slika 28. Postotni gubitak mase HDPE tijekom inkubacije od 150 dana [12]

Nadalje, *Zhang i sur.*(2019) [77] testirali su biorazgradljivost polietilena visoke i niske gustoće, pomoću plijesni izoliranih iz ličinki velikog voskovog moljca (*Galleria mellonella*). Među 25 izoliranih sojeva, soj *Aspergillus flavus* PEDX3 pokazao se kao najučinkovitiji jer je razgradio polietilen i visoke i niske gustoće (HDPE i LDPE). Pratili su promjene u masi i u molekulskoj masi tijekom 28 dana inkubacije. Kao rezultat dobili su postotak pada mase za $3,9025 \pm 1,18\%$ te je masa pala za 132,202 Da, a molekulska masa za 29,069 Da.[77] Rezultati su grafički prikazani na slici 29.



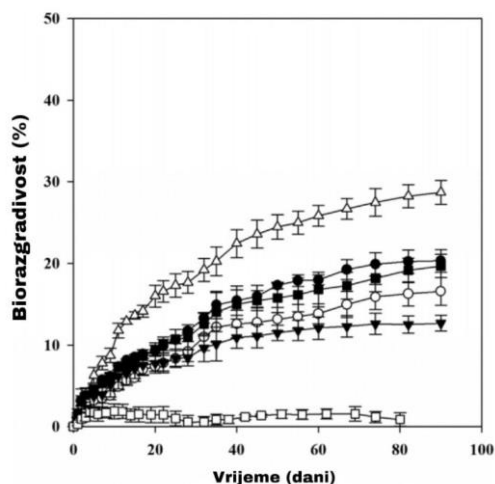
Slika 29. Gubitak mase i distribucija gubitka mase mikroplastičnih čestica polietilena visoke gustoće nakon 28 dana inkubacije sa sojem PEDX3 [77]

Ostale vrste mikroorganizama i plijesni koje su pokazale sposobnost biorazgradnje polietilena su *Pseudomonas chlororaphi* [74], *Brevibacillus borstelensis* [78], *Rhodococcus ruber* [79], *Bacillus subtilis* [80], *Bacillus pumilus* [80], *Kocuria palustris* [80], *Enterobacter asburiae* YT1 [81] i *Bacillus sp.* YP1 [81], te plijesni *Penicillium simplicissimum* YK [76] i *Curvularia Senegalensis*. [82]

3.1.2. Biorazgradnja polipropilena

Zbog svojih izvrsnih mehaničkih svojstava i lakoće obrade, polipropilen također ima vrlo široku primjenu. Često se koristi kao ambalaža, te mu primjena varira od jednokratnih proizvoda do proizvoda dugotrajne trajnosti. Polipropilen, baš kao i polietilen, sastoji se od ugljikovodika i jako je hidrofoban. Osim toga, nema funkcionalnih grupa za hidrolizu ili napad mikroorganizama stoga je proces biorazgradnje u prirodi izuzetno spor. *Jeon i sur.* (2016) [83] ispitali su biorazgradnju polipropilena bakterijom *Stenotrophomonas panacihumi* tijekom 90 dana te su zaključili da što je veća molekulska masa, učinkovitost biorazgradnje je manja.[83]

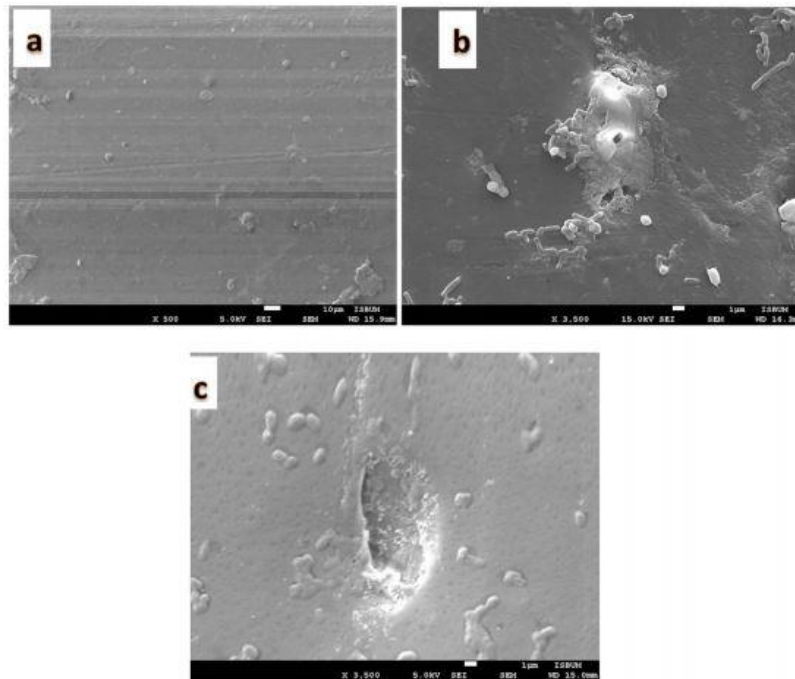
Rezultati su grafički prikazani na slici 30., gdje vidimo da je učinkovitost biorazgradnje polietilena niske gustoće (prazni trokutići) mnogo viša nego kod polipropilena visoke gustoće koji ima veću molekulsku masu (ispunjeni trokutići).



Slika 30. Biorazgradivost PP i PE sa *S. panacihumi* PA3-2. Polipropilen male molekulske mase (LMWPP-1) predstavljaju ispunjeni kružići, LMWPP-2 prazni kružići, polipropilen velike molekulske mase (HMWPP) ispunjeni trokutići, LMWPE-1 prazni trokutići, LMWPE-2 ispunjeni kvadratići, a prazni kvadratići LMWPE-1 kada je mjerena količina CO₂ nastala iz steriliziranog komposta ispunjenog sa LMWPE-1 bez bakterijske inokulacije.[83]

U istraživanju koje su proveli *Jeyakumar i sur.* (2013) [84] provedene su dvije strategije predobrade: prva koja je uključivala termalnu predobradu uzorka na 100 °C tijekom 10 dana, a druga izloženost UV zračenju uzorka tijekom 10 dana. Korištene su plijesni *Phanerochaete chrysosporium* i *Engyodontium album*, te je zabilježen gubitak mase od 18,8% i 9,42% i gubitak termogravimetrijske mase pri 400°C od 79% i 57%. [84]

Auta i sur. (2018) [85] testirali su biorazgradnju polipropilenske mikroplastike sa bakterijama izoliranim iz mangrovog sedimenta, i to *Bacillus sp.* soj 27 and *Rhodococcus sp.* soj 36, uz inkubaciju od 40 dana. Rezultati su pokazali smanjenje mase u iznosu od 6,4% kod biorazgradnje vrstom *Rhodococcus sp.* soj 36, i nešto manje smanjenje u iznosu od 4% kod biorazgradnje sa *Bacillus sp.* soj 27. Koristeći FTIR i SEM analizu, potvrđena je biorazgradnja po zamijećenim strukturnim, morfološkim i kemijskim promjenama što je prikazano na slici 31.[85]



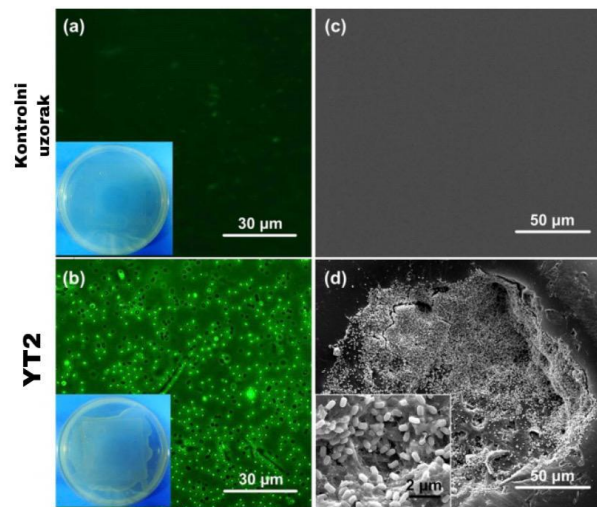
Slika 31. SEM mikrograf mikroplastike polipropilena: (a) ne-inokulirani (kontrolni) uzorak mikroplastike polipropilena, (b) uzorak inokuliran sa *Bacillus sp.* soj 27, (c) uzorak inokuliran s *Rhodococcus sp.* soj 36 [85]

3.1.3. Biorazgradnja polistirena

Ekspandirani polistiren, komercijalnog naziva stiropor, polimer je dobiven iz naftnih derivata, a najčešće se koristi za proizvodnju pjena koje štite proizvod unutar pakiranja. Budući da je polistiren sintetički, hidrofobni polimer visoke molekulske mase, nije lako biorazgradiv. Značajan dio koristi se samo jednom te se nakon toga odbacuje, a prikupljanje i zbrinjavanje vrlo je teško i nije ekonomično. Usprkos tome, danas se provode istraživanja o biorazgradivosti polistirena (PS).[86]

Chen i sur. (2019) [87] proveli su eksperiment *in situ* biorazgradnje mikroplastike u kanalizacijskom mulju metodom hipertermofilnog kompostiranja (hTC). Temeljni mehanizmi takve biorazgradnje testirani su u laboratorijskom mjerilu, biorazgradnjom polistirenske mikroplastike. hTC inokulum razgradio je 7,3% PS mikroplastike tijekom 56 dana na 70 °C, što je 6,6 puta više od konvencionalnog kompostiranja pri 40 °C. Analize molekularne mase i fizikalno-kemijskih svojstava pokazale su da su termofilne bakterije (dominantne su bile *Thermus*, *Bacillus*, i *Geobacillus*) ubrzale proces biorazgradnje izvrsnim bio-oksidacijskim performansama. Ubrzanje procesa biorazgradnje polistirena dodatkom škroba u omjerima 70:30 i 80:20 istražili su *Pushpadass i sur.* 2010. godine [86] u laboratorijskim uvjetima.

Nakon 39 dana kompostiranja otkriveno je da je škrob potpuno razgrađen, te da je pjena polistirena dezintegrirana i vlaknasta stoga su zaključili da će i biorazgradnja samog polimera teći brže nego bez dodatka škroba. Godine 2015. *Yang i sur.* [63] ispitivali su ulogu probavnih mikroorganizama ličinki brašnara (*Tenebrio molitor Linnaeus*) u biorazgradnji stiropora. Bakterija *Exiguobacterium sp.* soja YT2 izolirana iz crijeva ličinki, nakon 28 dana formirala je biofilm koji je smanjivao hidrofobnost i polarnost polistirena što je prikazano na slici 32. Tijekom inkubacije od 60 dana, suspenzija *Exiguobacterium sp.* soja YT2 (koncentracije 10^8 stanica/mL) uspjela je razgraditi $7,4 \pm 0.4\%$ komadića polistirena (koncentracije 2500 mg/L).



Slika 32. Formiranje biofilma i topografija filma polistirena nakon inkubacije od 28 dana sa sojem YT2. (a i b) Fluorescentna mikroskopska slika biofilma koji pokazuje prisutnost stanične aktivnosti nakon 28 dana inkubacije. Žive stanice su zelene boje, a mrtve su crvene, (c i d) topografija površine PS filma neinokuliranog i inokuliranog uzorka dobivene SEM analizom. [63]

U jednom od novijih istraživanja, *Peng i sur.* (2020) [88] pokazali su da su ličinke *Zophobas atratus*, poznate i kao „supercrvi“ (eng. „superworms“) sposobne jesti ekspanzirani polistiren (EPS), tj. stiropor. U svom istraživanju procjenjivali su moć biorazgradnje EPS-a ličinki iz Kine (soj G), i iz Ujedinjenih Američkih država (soj M) pri 25°C. U roku od 33 dana soj G kozumirao je EPS kao jedini izvor prehrane sa stopama potrošnje od 61.5 ± 1.6 mg 100 ličinki⁻¹ d⁻¹, dok je soj M zahtijevao dodatak prehrani (mekinje ili kupus) i imao stopu potrošnje od 30.3 ± 7.7 mg 100 ličinki⁻¹ d⁻¹. [88]

3.1.4. Biorazgradnja poli(vinil-klorida)

Samo je nekoliko izvještaja dostupno o biorazgradnji PVC-a. *Ali i sur.* (2014) [89] izvjestili su o izolaciji četiri vrste plijesni nakon ukopavanja tankog filma PVC-a u steriliziranom tlu natopljenim kanalizacijskim muljem nakon 10 mjeseci. Izolirane vrste su *Phanerochaete chrysosporium*, *Lentinus tigrinus*, *Aspergillus niger* i *Aspergillus sydowii*, koje su bile sposobne rasti u mediju mineralnih soli te razgraditi PVC polimer nakon 7 tjedana inkubacije. Također je izvješteno o biorazgradnji plastificiranog PVC-a pomoću bakterijskih sojeva *Pseudomonas aeruginosa* i *Achromobacter sp.* izoliranih iz tla onečišćenog s ugljikohidratima.[90] Naposljetku, jedno od nedavnih istraživanja provedenog od strane grupe *Giacomucci i sur.* (2019) [61], čisti sojevi *Pseudomonas* i *Bacillus* su uspjeli biorazgraditi PVC film što je prikazano na slici 33. Analiza je pokazala redukciju u molekularnoj masi do 10% nakon 90 dana, ukazujući da obje vrste bile kadre pocijepati glavni lanac polimera, uzrokujući fragmentiranje filma. Štoviše, *P. citronellolis* mogao je razgraditi PVC otpad korišten za pakiranje voća i povrća; nakon 30 dana inkubacije došlo je do gravimetrijskog gubitka mase između $13.07 \pm 0.36\%$, te $18.58 \pm 0.01\%$ kod PVC filma. Za usporedbu, kod abiotičke razgradnje maksimalni gravimetrijski gubitak mase iznosio je $8.39 \pm 1.10\%$.



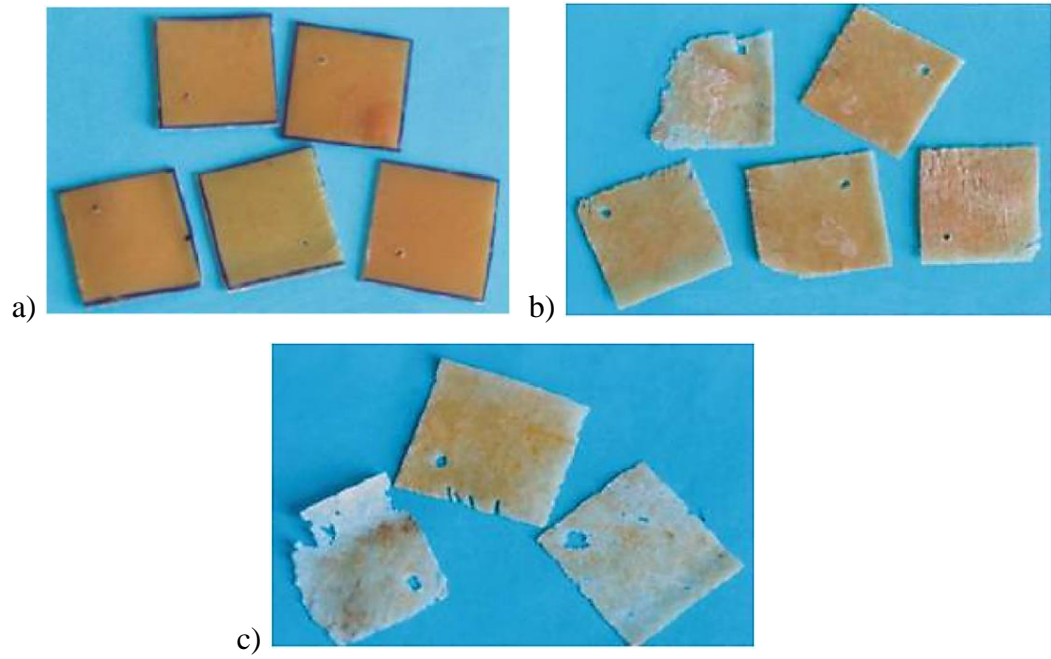
Slika 33. Inkubirani PVC film (a), sa *P. citronellolis* (b) i *B. flexus* (c) nakon 70 dana.[61]

Ostali mikroorganizmi za koje je poznato da imaju sposobnost razgradnje PVC-a jesu *Ochrobactrum* TD [91], *Thermomonospora fusca* [92], *Pseudomonas fluorescens* B-22 [92], *Pseudomonas putida* AJ [93].

3.1.5. Biorazgradnja biorazgradivih polimernih materijala

Obzirom da biorazgradivi polimerni materijali pronalaze sve veću primjenu u svakodnevnom životu i industriji te medicini, potrebno je istražiti u koliko se brzo razgrađuju u različitim uvjetima. Tako su *Yagi i sur.* 2013. [94] godine proveli istraživanje termofilne anaerobne biorazgradnje nekolicine biorazgradivih polimera u mulju pri 55°C. Rangiranje stopa anaerobne biorazgradnje bioplastike redom su od najveće PHB > PCL > PLA. Biorazgradivost PHB-a, PCL-a i PLA 90% u 14 dana, 80% u 50 dana, odnosno 75% u 75 dana. Suvremenim tehnikama lančane reakcije polimeraze otkrivene su eubakterije koje su sudjelovale u biorazgradnji. Anaerobna razgradnja PHB-a odvijala se pomoću mikroorganizama *Peptococcaceae bacterium* Ri50, *Bacteroides plebeius*, i *Catenibacterium mitsuokai*. Mikroorganizmi zaslužni za razgradnju PCL-a, zbog male podudarnosti s bazom poznatih mikroorganizama nisu identificirani, dok je *Ureibacillus sp.* zaslužna za razgradnju PLA u anaerobnim uvjetima. Iduće godine, *Yagi i sur.* [95] istražili su mezofilnu anaerobnu biorazgradnju u vodenim uvjetima pri temperaturi od 37 °C. U pogledu stope anaerobne biorazgradnje, bioplastika je rangirana PHB >> PCL > PLA. Biorazgradivost PHB, PLA i PCL bila je 90% u 9 dana, 29% i 49% u 277 dana, te 3% i 22% u 277 dana. Eubakterije odgovorne za anaerobnu razgradnju PHB-a su *Arcobacter thereius* i *Clostridium sp.*, a za razgradnju PLA *Mesorhizobium sp.* i *Xanthomonadaceae bacterium*. Anaerobna razgradnja PCL-a provedena je uz pomoć *Arcobacter thereius* te još pet neidentificiranih bakterijskih vrsta. *Bucci i sur.* [96] usporedili su biorazgradivost PHB-a sa PP-om i to fizikalnim testom (vizualnom analizom te svjetlosnom transmisijom) tijekom 60 dana. Rezultati su pokazali brzu razgradnju PHB-a u različitim okruženjima i uvjetima, što je povoljna kvaliteta tog materijala obzirom da je ultimativni cilj smanjiti količinu plastičnog otpada u okolišu. U kompostu od stajskog gnojiva biološka razgradnja bila je postupna i ujednačena, no mnogo sporija nego u septičkom spremniku (slika 34).

S druge strane, PP ambalaža nije pokazala laku biorazgradnju, uzrokujući akumulaciju u okolišu. PHB se pokazao kao obećavajući materijal za ambalažu hrane zbog nepropuštanja UV spektra svjetlosti.[96]



Slika 34. Uzorci PHB-a: a) prije početka biorazgradnje, b) nakon 180 dana razgradnje u stajskom gnojivu te c) nakon 60 dana razgradnje u septičkom spremniku.[96]

4. ZAKLJUČAK

Činjenice i rezultati brojnih istraživanja pokazuju da zbog masovne proizvodnje i upotrebe, plastika predstavlja suvremeni problem i sve veću prijetnju okolišu. Zbog velike količine plastičnog otpada koje čovječanstvo proizvodi iz dana u dan, izdržljivosti i otpornosti plastike kao materijala te skupe i dugotrajne razgradnje, otkrivena je pojava mikroplastike koja budi sve veći interes javnosti. Osim što mikroplastika ima poznate negativne utjecaje na biljni i životinjski svijet, postoji mogućnost bioakumulacije u hranidbenom lancu te tako može dospjeti i u ljudski organizam gdje može potencijalno narušiti zdravlje. Jednom kad dospije u okoliš, mikroplastiku teško je ukloniti jer se zbog svojih malih dimenzija često ne zadržava u sustavima za filtraciju, a s mikroplastikom mogu se ukloniti i neki mikroorganizmi te se može stvoriti još veća šteta u ekosustavu. Jedno od rješenja je biološka razgradnja, razgradnja pomoću mikroorganizama ili fungi. Iako je danas poznato da nekoliko vrsta mikroorganizama imaju moć biorazgradnje mikroplastičnih čestica u tlu, znanstvenicima i dalje predstavlja problem biorazgradnja mikroplastike u sustavima pitke vode te u morskom okolišu. Iz tog razloga te zbog održivog ekološkog i gospodarskog razvoja potrebno je za početak krenuti malim koracima poput smanjivanja upotrebe plastičnih proizvoda, zatim ponovnog korištenja uporabljivih i u konačnici recikliranjem iskorištenih proizvoda kako bi stvorili bolji i zdraviji okoliš za nas i buduće generacije.

5. LITERATURA

- [1] Blair, C., Crawford B. Q.: Microplastic Pollutants 1st Edition, 2016, str 7., 66.-77., 85.,86.
- [2] Hrnjak Murgić Z., Zbrinjavanje polimernog otpada, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [3] S. H. Pinner, W. G. Simpson: Plastics: Surface and Finish, 1971., str. 9.
- [4] Geyer R., Jambeck J.R. and Lavender Law K.: Production, use, and fate of all plastics ever made, Science Advances, 3, (2017.), 1-6.
- [5] <https://www.statista.com/statistics/1016712/share-plastic-waste-municipal-solid-waste-globally-by-region/>(pristup 28. lipnja 2020.)
- [6] Xu, B., Liu, F., Brookes, P. C., & Xu, J. Microplastics play a minor role in tetracycline sorption in the presence of dissolved organic matter. Environmental Pollution, 240, (2018), 87–94.
- [7] Dioses-Salinas D. C., Pizarro-Ortega C. I., De-la-Torre G. E.: A methodological approach of the current literature on microplastic contamination in terrestrial environments: Current knowledge and baseline considerations, Universidad San Ignacio de Loyola, Lima, Peru (2020.)
- [8] Teuten, E.L., Saquing, J.M., Knappe, D.R.U., Barlaz, M.A., Jonsson, S., Björn, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C., Galloway, T.S., Yamashita, R., Ochi, D., Watanuki, Y., Moore, C., Viet, P.H., Tana, T.S., Prudente, M., Boonyatumanond, R., Zakaria, M.P., Akkhavong, K., Ogata, Y., Hirai, H., Iwasa, S., Mizukawa, K., Hagino, Y., Imamura, A., Saha, M., Takada, H., 2009. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences 364, 2027–2045.
- [9] Paić, A., Određivanje toplinskih karakteristika mješavina poli(3-hidroksibutirat) /poli(etilen-oksida), diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2010.
- [10] Pathak, V.M., and Navneet, Review on the current status of polymer degradation: a microbial approach, Bioresour. Bioprocess. 2017; 4:15: 1-25
- [11] Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., & Ahmed, S., 2008., Biological degradation of plastics: A comprehensive review. Biotechnology Advances, 26(3), 246–265
- [12] Kowalczyk, A., Chyc, M., Ryszka, P., Latowski, D., *Achromobacter xylosoxidans* as a new microorganism strain colonizing high-density polyethylene as a key step to its biodegradation, Environmental science and pollution research international, 2016; 23:11349, 11352-11355.

- [13] https://atlas.geog.pmf.unizg.hr/e_skola/geo/mini/pet_ambalaza/plastika.html (pristup 22. lipnja 2020.)
- [14] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49180> Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020. (pristup 30. lipnja 2020.)
- [15] Marijana Hranjec, predavanje: Sintetski polimeri, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2020.
- [16] <https://www.europarl.europa.eu>(pristup 30. lipnja 2020.)
- [17] Kratofil Krehula Lj., Elastomeri, 1. Predavanje 2016./2017., Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [18] <https://ourworldindata.org/faq-on-plastics>(pristup 28. lipnja 2020.)
- [19] <https://www.hzjz.hr/sluzba-zdravstvena-ekologija/materijali-ipredmeti-koji-dolaze-u-neposredan-dodir-s-hranom/pristup> (2. srpnja 2020.)
- [20] <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=49147> Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020. (pristup 6. srpnja 2020.)
- [21] <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=49145> Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020. (pristup 6. srpnja 2020.)
- [22] Kratofil Krehula Lj., 3. predavanje DiMP, Modifikacije polimera, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2020.
- [23] Crawford, C. B., & Quinn, B., Physiochemical properties and degradation, Microplastic Pollutants, 2017., 57–100
- [24] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49251> Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020. (pristup 6. srpnja 2020.)
- [25] Maier, C., & Calafut, T.: Chemistry; Polypropylene, 1998., 3–9.
- [26] Kirk M. Cantor and Patrick Watts: Plastics Materials, 2011., 1-4.
- [27] Wypych, G.: PS polystyrene. Handbook of Polymers, (2012). 541–547
- [28] M, Kannahi & T, Thamizhmarai: Biodegradation of Plastic by *Aspergillus* sp. International Journal of Trend in Scientific Research and Development. Volume-2., 2018., 683-690.
- [29] Sivan, A., 2011., New perspectives in plastic biodegradation. Current Opinion in Biotechnology, 22(3), 422–426.
- [30] Shima, M., 2001., Biodegradation of plastics. Current Opinion in Biotechnology, 12(3), 242–247.
- [31] <http://biomer.de/ProductionE.html> (pristup 12.07.2020.)

- [32] Paić, A., Određivanje toplinskih karakteristika mješavina poli(3-hidroksibutirat)/poli(etilen-oksida), diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2010.
- [33] Stanojević, M., Utjecaj celuloze na razgradnju pcl/pla mješavina, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
- [34] Xu, B., Liu, F., Brookes, P. C., & Xu, J.: Microplastics play a minor role in tetracycline sorption in the presence of dissolved organic matter. *Environmental Pollution*, 240, 2018., 87–94.
- [35] C. Li, R., 2020., Busquets and L.C. Campos, Assessment of microplastics in freshwater systems: A review, *Science of the Total Environment*
- [36] He, D., Luo, Y., Lu, S., Liu, M., Song, Y., Microplastics in soils: analytical methods, pollution characteristics and ecological risks, *Trends in Analytical Chemistry*, 2018., 109
- [37] Carpenter, E.J., Smith, K.L., Plastics on the sargasso sea surface. *Science* 175, 1972., 1240–1241.
- [38] Rands, M.R.W., Adams, W.M., Bennun, L., Butchart, S.H.M., Clements, A., Coomes, D., Entwistle, A., Hodge, I., Kapos, V., Scharlemann Jr., P.W. Sutherland, W.J., Vira, B., 2010. Biodiversity conservation: challenges beyond 2010. *Science* 329, 1298–1303.
- [39] Guić, R., Mikroplastika u morskom okolišu. Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2016.
- [40] Derraik, J.G.B., 2002. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Marine Pollution Bulletin* 44, 842–852.
- [41] <https://www.bioinstitut.hr/blog/kemija/poliklorirani-bifenili-pcb-97/>(pristup 11. srpnja 2020.)
- [42] M. Cole, P. Lindeque, C. Halsband, T. S. Galloway; Microplastics as contaminants in the marine environment: A review, *Marine Pollution Bulletin* 62, 2011., 2588–2597.
- [43] Galgani, F., Fleet, D., Franeker, J.V., Katsanevakis, S., Maes, T., Mouat, J., Oosterbaan, L., Poitou, I., Hanke, G., Thompson, R., Amato, E., Birkun, A., Janssen, C., Task group 10 report: marine litter. In: Zampoukas, N. (Ed.), *Marine Strategy Framework Directive*. JRC, IFREMER & ICES., 2010.
- [44] Chen G, Feng Q, Wang J. Mini-review of microplastics in the atmosphere and their risks to humans. *The Science of the Total Environment*. (veljača 2020.)
- [45] Guo, J.-J., Huang, X.-P., Xiang, L., Wang, Y.-Z., Li, Y.-W., Li, H, Cai, Q.-Y., Mo, C.-H., Wong, M.-H., 2020., Source, migration and toxicology of microplastics in soil. *Environment International*, 137, 105263.

- [46] Lebreton L., Egger M. & Slat B., 2019., A global mass budget for positively buoyant macroplastic debris in the ocean. *Nature Scientific Reports*.
- [47] Van Cauwenberghe L., Devriese L., Galgani F., Robbins J., Janssen C. R., 2015., Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects. *Marine Environmental Research* 111, 5-17.
- [48] Horton, A.A., Svendsen, C., Williams, R.J., Spurgeon, D.J., Lahive, E., 2017. Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK – abundance, sources and methods for effective quantification., *Marine pollution bulletin*. 114, 218–226.
- [49] Free, C.M., Jensen, O.P., Mason, S.A., Eriksen, M., Williamson, N.J., Boldgiv, B., 2014. Highlevels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake., *Marine pollution bulletin*. 85, 156–163
- [50] Panno, S.V., Kelly, W.R., Scott, J., Zheng, W., McNeish, R.E., Holm, N., Hoellein, T.J., Baranski, E.L., 2019. Microplastic contamination in karst groundwater systems. *Groundwater* 57, 189–196
- [51] Wong, K. H. J., Lee, K. K., Tang, K. H. D., & Yap, P.-S., 2020., Microplastics in the freshwater and terrestrial environments: Prevalence, fates, impacts and sustainable solutions. *Science of The Total Environment*, 137512
- [52] Mintenig, S.M., Löder, M.G.J., Primpke, S., Gerdt, G., 2019. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources., *The Science of the total environment*. 648, 631–635
- [53] Yao, L., Hui, L., Yang, Z., Chen, X., & Xiao, A., 2019., Freshwater Microplastics Pollution: Detecting and Visualizing Emerging trends Based on Citespace II. *Chemosphere*, 125627
- [54] Lebreton LCM, Van der Zwet J, Damsteeg JW, et al., 2017, River plastic emissions to the world’s oceans. *Nature Communications* 8:15611
- [55] C. Li, R. Busquets and L.C. Campos, Assessment of microplastics in freshwater systems: A review, *Science of the Total Environment*, 2019.
- [56] Browne, M. A., Niven, S. J., Galloway, T. S., Rowland, S. J., & Thompson, R. C., 2013., Microplastic Moves Pollutants and Additives to Worms, Reducing Functions Linked to Health and Biodiversity. *Current Biology*, 23(23), 2388–2392
- [57] Ogata, Y., Takada, H., Mizukawa, K., Hirai, H., Iwasa, S., Endo, S., Thompson, R. C. (2009). International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Marine Pollution Bulletin*, 58(10), 1437–1446

- [58] D. J. Martins, DDT and malaria, Swara, travanj-lipanjan 2003., 14.
- [59] Hui, M., Shengyan, P., Shibin, L., Yingchen, B., Mandal, S., & Baoshan, X., 2020., Microplastics in aquatic environments: Toxicity to trigger ecological consequences. Environmental Pollution
- [60] Raddadi, N., & Fava, F., 2019., Biodegradation of oil-based plastics in the environment: Existing knowledge and needs of research and innovation. Science of The Total Environment
- [61] Giacomucci, L., Raddadi, N., Soccio, M., Lotti, N., Fava, F., 2019a. Polyvinyl chloride biodegradation by *Pseudomonas citronellolis* and *Bacillus flexus*. New Biotechnology 52, 35–41.
- [62] Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F., Nava-Saucedo, J.E., 2008. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques. Chemosphere 73, 429–442
- [63] Yang, Y., Yang, J., Wu, W.-M., Zhao, J., Song, Y., Gao, L., Jiang, L., 2015., Biodegradation and Mineralization of Polystyrene by Plastic-Eating Mealworms: Part 2. Role of Gut Microorganisms. Environmental Science & Technology, 49(20), 12087–12093.
- [64] Mohanrasu, K., Premnath, N., Siva, Prakash, G., Sudhakar, M., Boobalan, T., Arun, A., 2018., Exploring multi potential uses of marine bacteria; an integrated approach for PHB production, PAHs and polyethylene biodegradation. Journal of photochemistry and photobiology.185, 55–65
- [65] Ho, B.T., Roberts, T.K., Lucas, S., 2018., An overview on biodegradation of polystyrene and modified polystyrene: the microbial approach, Critical reviews in biotechnology 38, 308–320
- [66] Harrison, J.P., Boardman, C., O'Callaghan, K., Delort, A.M., Song, J., 2018. Biodegradability standards for carrier bags and plastic films in aquatic environments: a critical review. Royal Society open science 5
- [67] J.Rhodes C. Plastic pollution and potential solutions. Science Progress. 2018; 101(3): 219-253
- [68] Nguyen, T.Q., 2008., Polymer stabilization and degradation. Handbook of polymer reaction and engineering
- [69] Ng W., Ting Y., 2018., Bacterial surface charge in “layers”: revealed by wash buffers of different ionic strength. PeerJ Preprints
- [70] F.K. Mammo, I.D. Amoah, K.M. Gani, et al., Microplastics in the environment: Interactions with microbes and chemical contaminants, Science of the Total Environment, 2020.

- [71] Chinaglia, S., Tosin, M., Degli -Innocenti, F., 2018., Biodegradation rate of biodegradable plastics at molecular level. *Polymer degradation and stability* 147, 237 -244
- [72] Tokiwa Y, Calabia B. P., Ugwu C. U., Aiba S. Biodegradability of plastics. *International Journal of Molecular Sciences*. 2009;10: 3722 – 3742
- [73] Orhan Y, Hrenović J, Büyükgüngör H. Biodegradation of plastic compost bags under controlled soil conditions, *Acta Chimica Slovenica*. 2004;51: 579 – 588.
- [74] Zheng, Y., Yanful, E. K., & Bassi, A. S., 2005., A Review of Plastic Waste Biodegradation. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25(4), 243–250
- [75] El-Shafei, H., El-Nasser, N. H. A., Kansoh, A. L., and Ali, A. M. 1998. Biodegradation of disposable polyethylene by fungi *Streptomyces* species. *Polymer Degradation and Stability*. 62: 361–365
- [76] Yamada-Onodera, K., Mukumoto, H., Katsuyaya, Y., Saiganji, A., and Tani Y., 2001., Degradation of polyethylene by a fungus. *Penicillium simplicissimum* YK. *Polymer Degradation and Stability*. 72: 323–327
- [77] Zhang, J., Gao, D., Li, Q., Zhao, Y., Li, L., Lin, H., Zhao, Y., 2019., Biodegradation of polyethylene microplastic particles by the fungus *Aspergillus flavus* from the guts of wax moth *Galleria mellonella*. *Science of The Total Environment*, 3-30
- [78] Hadad D, Geresh S, Sivan A. Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis*. *Journal of Applied Microbiology* 2005;98:1093–100
- [79] Gilan I, Hadar Y, Sivan A. Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2004;65:97–104.
- [80] Harshvardhan K, Jha B. Biodegradation of low-density polyethylene by marine bacteria from pelagic waters, Arabian Sea, India. *Marine Pollution Bulletin* 2013;77:100–6.
- [81] Yang R, Jing C, Zhang Q, Wang Z, Wang Y, Li Y, Jiang G. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and mercury in fish from lakes of the Tibetan Plateau. *Chemosphere* 2011;83:862–7
- [82] Howard GT. Biodegradation of polyurethane. *International Biodeterioration and Biodegradation* 2002;49:213
- [83] Jeon, H. J., & Kim, M. N., 2016., Isolation of mesophilic bacterium for biodegradation of polypropylene. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 115, 244–249
- [84] Jeyakumar, D., Chirsteen, J., & Doble, M., 2013., Synergistic effects of pretreatment and blending on fungi mediated biodegradation of polypropylenes. *Bioresource Technology*, 148, 78–85

- [85] Auta, H. S., Emenike, C. U., Jayanthi, B., & Fauziah, S. H., 2018., Growth kinetics and biodeterioration of polypropylene microplastics by *Bacillus* sp. and *Rhodococcus* sp. isolated from mangrove sediment. *Marine Pollution Bulletin*, 127, 15–21.
- [86] Pushpadass, H. A., Weber, R. W., Dumais, J. J., & Hanna, M. A., 2010., Biodegradation characteristics of starch–polystyrene loose-fill foams in a composting medium. *Bioresource Technology*, 101(19), 7258–7264
- [87] Chen, Z., Zhao, W., Xing, R., Xie, S., Yang, X., Cui, P., Zhou, S., 2019., Enhanced in situ biodegradation of microplastics in sewage sludge using hyperthermophilic composting technology. *Journal of Hazardous Materials*, 121271
- [88] Peng, B.-Y., Li, Y., Fan, R., Chen, Z., Chen, J., Brandon, A. M., ... Wu, W.-M., 2020., Biodegradation of low-density polyethylene and polystyrene in superworms, larvae of *Zophobas atratus* (Coleoptera: Tenebrionidae): Broad and limited extent depolymerization. *Environmental Pollution*, 115206
- [89] Ali, M.I., Ahmed, S., Robson, G., Javed, I., Ali, N., Atiq, N., Hameed, A., 2014. Isolation and molecular characterization of polyvinyl chloride (PVC) plastic degrading fungal isolates, *Journal of basic microbiology* 54, 18–27
- [90] Das, G., Bordoloi, N.K., Rai, S.K., Mukherjee, A.K., Karak, N., 2012. Biodegradable and biocompatible epoxidized vegetable oil modified thermostable poly(vinyl chloride): thermal and performance characteristics post biodegradation with *Pseudomonas aeruginosa* and *Achromobacter* sp, *Journal of hazardous materials*, 209-210, 434–442
- [91] Mogil'nitskii GM, Sagatelyan RT, Kutishcheva TN, Zhukova SV, Kerimov SI, Parfenova TB. Disruption of the protective properties of the polyvinyl chloride coating under the effect of microorganisms. *Protection of Metals* 1987;23(Engl. Transl.):173–5.
- [92] Kleeberg I, Hetz C, Kroppenstedt RM, Muller RJ, Deckwer WD. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters by *Thermomonospora fusca* and other thermophilic compost isolates. *Applied and Environmental Microbiology* 1998;64:1731–5
- [93] Anthony SD, Meizhong L, Christopher EB, Robin LB, David LF. Involvement of linear plasmids in aerobic biodegradation of vinyl chloride. *Applied and Environmental Microbiology* 2004;70:6092–7
- [94] Yagi, H., Ninomiya, F., Funabashi, M., & Kunioka, M. (2013). Thermophilic anaerobic biodegradation test and analysis of eubacteria involved in anaerobic biodegradation of four specified biodegradable polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, 98(6), 1182–1187

- [95] Yagi, H., Ninomiya, F., Funabashi, M., & Kunioka, M. (2014). Mesophilic anaerobic biodegradation test and analysis of eubacteria and archaea involved in anaerobic biodegradation of four specified biodegradable polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, 110, 278–283
- [96] Bucci, D. Z., Tavares, L. B. B., & Sell, I., 2007., Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. *Polymer Testing*, 26(7), 908–915