

Remedijacija otpadnih voda onečišćenih mikroplastikom

Žitković, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:469726>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana Žitković

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana Žitković

REMEDIJACIJA OTPADNIH VODA ONEČIŠĆENIH MIKROPLASTIKOM
ZAVRŠNI RAD

Mentor: dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. dr. sc. Lidija Furač, v. pred.
2. prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum
3. doc. dr. sc. Matija Cvetnić

Zagreb, rujan 2023.

SAŽETAK

Svrha ovog rada je pružiti pregled tehnika i tehnologija koje se trenutno koriste u remedijaciji otpadnih voda onečišćenih mikroplastikom (MP). Mikroplastika, su čestice sitne plastike manje od 5 mm, predstavlja ozbiljan ekološki problem jer može onečišćivati vodne ekosustave i negativno utjecati na živi svijet. U ovom radu dan je pregled biogeokemijskog ciklusa mikroplastike od njenog nastajanja i njenih izvora, metode njene identifikacije i detekcije u otpadnim vodama, tehnike uklanjanja iz otpadnih voda u postrojenjima za obradu otpadnih voda. Istraživanja ukazuju da postrojenja za obradu otpadnih voda imaju važnu ulogu u otpuštanju mikroplastike u okoliš.

Ključne riječi: remedijacija, mikroplastika, otpadne vode, postrojenja za obradu otpadnih voda, okoliš

ABSTRACT

The purpose of this paper is to provide an overview of techniques and technologies currently used in the remediation of wastewater contaminated with microplastics (MPs). Microplastics are tiny plastic particles smaller than 5 mm, they pose a serious ecological problem as they can pollute aquatic ecosystems and have negative impacts on the environment. This paper presents a comprehensive review of the biogeochemical cycle of microplastics, from their formation and sources, methods of identification and detection in wastewater, removal techniques from wastewater in wastewater treatment plants. Research indicates that wastewater treatment plants play a significant role in the release of microplastics into the environment.

Keywords: remediation, microplastics, wastewater, wastewater treatment plants, environment

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. IZVORI MIKROPLASTIKE	3
3. TIPOVI MIKROPLASTIKE I NJIHOVA PODLOŽNOST PRIRODNOJ DEGRADACIJI.....	6
3.1 Plastike s C-C vezom u glavnom lancu.....	8
3.1.1 Polietilen (PE) i polipropilen (PP).....	8
3.1.2 Polistiren (PS).....	8
3.1.3 Polivinil klorid (PVC)	9
3.2 Plastika s heteroatomima u glavnom lancu	9
4. TEHNIKE DETEKCIJE MIKROPLASTIKE U POSTROJENJIMA ZA OBRADU OTPADNIH VODA	11
4.1 Prikupljanje uzorka.....	11
4.2 Predobrada uzorka.....	15
4.3 Karakterizacija mikroplastike.....	16
5. MIKROPLASTIKA U OTPADNOJ VODI.....	20
6. MIKROPLASTIKA U POSTROJENJIMA ZA OBRADU OTPADNIH VODA	24
6.1 Uklanjanje mikroplastike u postrojenjima za obradu otpadnih voda	24
6.1.1 Predobrada i primarna obrada	25
6.1.1.1 Sita.....	26
6.1.1.2 Rešetke	26
6.1.1.3 Primarna sedimentacija	27
6.1.1.4 Flotacija.....	27
6.1.2 Sekundarna obrada	27
6.1.2.1 Procesi s aktivnim muljem	29
6.1.2.2 Procesi s biofilmom.....	30
6.1.2.3 Procesi s membranskim bioreaktorom (MBR).....	31
6.1.3 Tercijarna obrada	32
6.2 Tehnologije usmjerene na obradu otpadnih voda od mikroplastike	33
7. ZAKLJUČAK	35
8. LITERATURA	36

1. UVOD

Remedijacija otpadnih voda onečišćenih mikroplastikom je složen proces koji zahtijeva primjenu različitih tehnika i tehnologija. Mikroplastika, koja se sastoji od sitnih čestica plastike manjih od 5 mm, predstavlja ozbiljan ekološki problem jer može zagađivati vodne ekosustave i negativno utjecati na živi svijet. Granica koja dijeli mikroplastiku od nanoplastike je još uvijek nedefinirana. [1] Tako neki autori navode da je donja granica 100nm, dok drugi navode 1 μ m. [2,3]

Pojam mikroplastika prvi put se javlja tek 2004. godine u Thomssonovom radu. [4]. Od prve sinteze plastike na bazi polistirena 1839. godine objavljene su mnoge studije vezane za plastiku, poboljšanje svojstava i napredne tehnologije u proizvodnji plastike.

Povećana upotreba plastičnih proizvoda i njihovo nepravilno zbrinjavanje dovodi do sveprisutnosti mikroplastike u vodenim sustavima kao što su rijeke, jezera, estuariji, obale i morskom ekosustavu. [5] Upravo ta prisutnost mikroplastike u vodenim sustavima se smatra jednom od najvećih ekoloških prijetnji u zadnjih par desetljeća. Mikroplastika zbog svoje veličine predstavlja velik problem u hranidbenom lancu. Različite vrste organizama mogu je lagano unositi u svoj organizam. Toliki unos mikroplastike, pogotovo u vrstama koje su niže u hranidbenom lancu, uzrokuje akumulativne i nepovoljne posljedice na sam prehrambeni lanac. Prema istraživanju Burgess i Ho iz 2017. [6], zabilježeno je da se više od 690 morskih vrsta susrelo s otpadom, a od toga čak 92% otpada je bilo načinjeno od plastike. Većina plastike koja završi u vodenim sustavima je otporna na biodegradaciju i fotodegradaciju u prirodnom okolišu te će se tako samo nastaviti povećavati količina mikroplastike. Dosada je zabilježeno da čak 60% plutajućeg otpada u moru i oceanima načinjeno od plastike. [7]

U procesu proizvodnje plastike dodaju se različiti aditivi kako bi se poboljšala njena svojstva (primjerice dugoročnost i izdržljivost). Ti aditivi su većinom kemikalije koje su opasne za okoliš. Zbog relativno velike površine i bogatih funkcionalnih grupa čestice mikroplastike imaju potencijal da na sebe adsorbiraju organske onečišćivače i teške metale iz okružujućeg vodenog okoliša i prenesu ih u hranidbeni lanac. Mikroplastika ne predstavlja akutne kobne efekte za žive organizme, ali bi mogla predstavljati problem kronične toksičnosti koja se smatra ključnim problemom pri dugoročnoj izloženosti. Mikroplastika može u živim organizmima izazvati mnoge fizikalne i toksične efekte kao što su smanjenje brzine rasta, oksidativni stres i lažnu zasićenost. [1] [8] Dodatno, prema istraživanju Zhanga iz 2020. mikroplastika je

detektirana i u ljudskoj hrani, primjerice u kuhinjskoj soli, vrećicama za čaj i pitkoj vodi, te kao takva predstavlja opasnu prijetnju ljudskom zdravlju. [9] Stoga ključno je da se u skorije vrijeme izglasaju zakoni vezani za regulaciju plastike i njeno zbrinjavanje, te da se razviju efektivne strategije za kontrolu i sprječavanje onečišćenja uzrokovanog mikroplastikom.

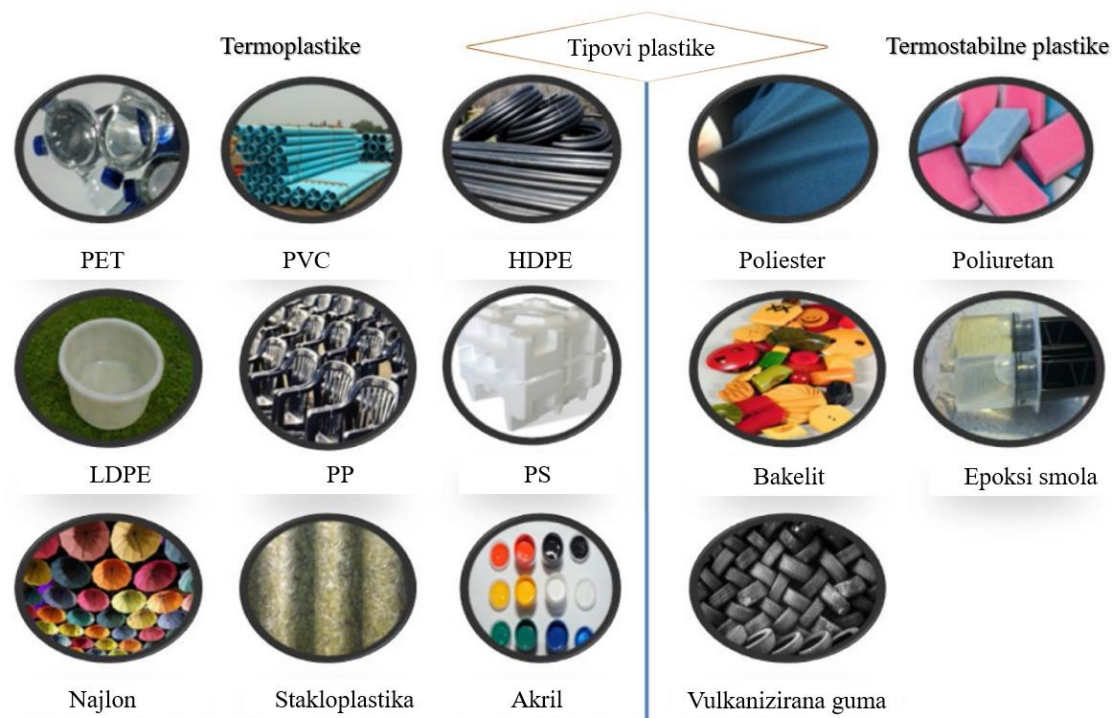
Svrha ovog rada je pružiti pregled tehnika i tehnologija koje se trenutno koriste u remedijaciji otpadnih voda onečišćenih mikroplastikom (MP). Mikroplastika, su čestice sitne plastike manje od 5 mm, predstavlja ozbiljan ekološki problem jer može onečišćivati vodne ekosustave i negativno utjecati na živi svijet. U ovom radu dan je pregled biogeokemijskog ciklusa mikroplastike od njenog nastajanja i njenih izvora, metode njene identifikacije i detekcije u otpadnim vodama, tehnike uklanjanja iz otpadnih voda u postrojenjima za obradu otpadnih voda. Istraživanja ukazuju da postrojenja za obradu otpadnih voda imaju važnu ulogu u otpuštanju mikroplastike u okoliš.

2. IZVORI MIKROPLASTIKE

Prema načinu proizvodnje mikroplastiku svrstavamo u dvije vrste, primarnu i sekundarnu. [10] [11] Primarna mikroplastika je ona koja se proizvodi zbog svoje komercijalne održivosti, a manja je od 5mm. Ona ima različite svrhe u društvu, primjerice proizvodnja malih mikroznca koja se koriste u kozmetici, osobnoj higijeni, deterdžentima, medicinskoj dijagnostici, farmaceuticima, tintama, bojama, betonu, polimernom cementu, premazima, proizvodnji papira, proizvodnja sintetičkih vlakana za odjeću, obrada otpadnih voda, odvodnja kanalizacijskog mulja, sredstvima za poliranje, primjesama, agrokulturi i hortikulturi. [12] Mikroznca se u kozmetiku i sredstva za osobnu higijenu dodaju primarno zbog kontroliranja viskoznosti, formacije filma i estetskog izgleda. Industrija plastike također proizvodi male obojane plastične pelete koji se potom koriste za proizvodnju većih artefakata. Opsežna upotreba primarne mikroplastike rezultira njenim velikim otpuštanjem u komunalne otpadne vode, primjerice korištenjem sredstava za čišćenje lica i paste za zube, čestice mikroplastike direktno se otpuštaju u otpadnu vodu. Također, i odjeća koja je napravljena od sintetičkih vlakana poput najlona i poliestera tijekom procesa pranja otpušta tisuće vlakana u otpadne vode. [13]

Sekundarna mikroplastika nastaje pod utjecajem ultraljubičastog zračenja, vremenskih uvjeta i fizičke abrazije gdje se veći komadi plastike, primjerice plastične vrećice, boce, odjeća, cijevi, plastični omoti, užad, mreža, guma i tako dalje, fragmentiraju u manje krhotine i posljedično u mikroplastiku. [14] Primjerice plastične trake će proizvesti mikroplastiku tek nakon osam tjedana izloženosti slanoj marsi zbog površinske erozije koja je uzrokovana mehaničkom abrazijom i mikrobiološkom degradacijom. [15] Formacija mikroplastike je podložna geološkim faktorima, primjerice intenzivnom ultraljubičastom zračenju na kopnu i u plitkoj vodi, te utjecaju valova na obali, ti faktori uvelike utječu na razinu fragmentacije, u oštrijim uvjetima veća je i ozbiljnija razina fragmentacije. Osim abiotičkih utjecaja, neke životinje mogu doprinijeti formaciji sekundarne mikroplastike mljevenjem progutane mikroplastike. [2, 13, 16]

Plastiku također možemo klasificirati na termoplastiku i termostabilnu plastiku. [17] Termostabilna plastika je vrsta plastike koja se ne može ponovno oblikovati nakon što se stvrdne. Kada se zagrije, termostabilna plastika neće se ponovno omekšati i može se raspasti. Ova vrsta plastike se često koristi kada je potrebna izdržljivost na visoke temperature, kao što su električni izolatori ili dijelovi motora.

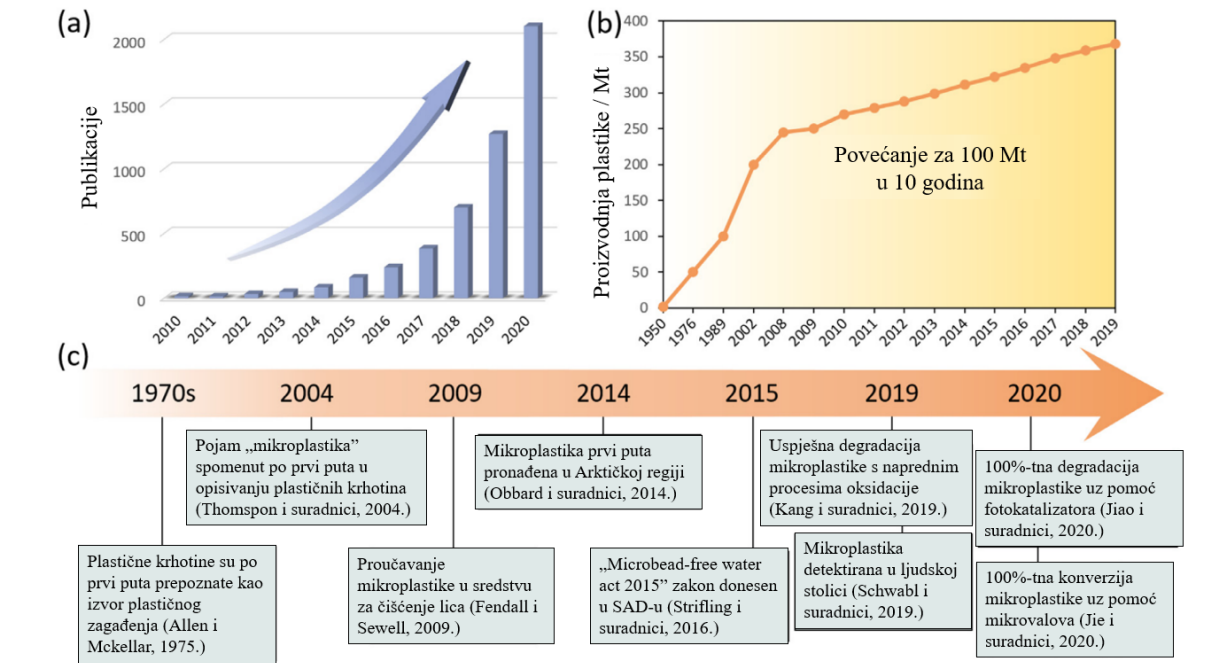


Slika 1. Tipovi plastike koji se često koriste u komercijalne svrhe [13]

S druge strane, termoplastika je vrsta plastike koja se može ponovno oblikovati kada se zagrije. Kada se termoplastika zagrije, postaje mekana i fleksibilna, što omogućuje oblikovanje i preoblikovanje. Ova vrsta plastike se često koristi u ambalaži, automobilske industriji i medicinskim uređajima. U termoplastiku pripadaju polivinil klorid (PVC), polistiren (PS), polietilen tereftalat (PET), polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), polipropilen (PP), poliamid (najlon) i akril. U termoreaktivnu plastiku ubrajamo bakelit, poliestere, poliuretane i epoksi smolu. Te vrste plastike možemo vidjeti na slici 1. [18]

Najveću potrošnju plastike vidimo u graditeljstvu i proizvodnji ambalaže. Između različitih tipova plastike, polietilen (PE), polipropilen (PP) i polivinil klorid (PVC) su najviše korištene vrste.

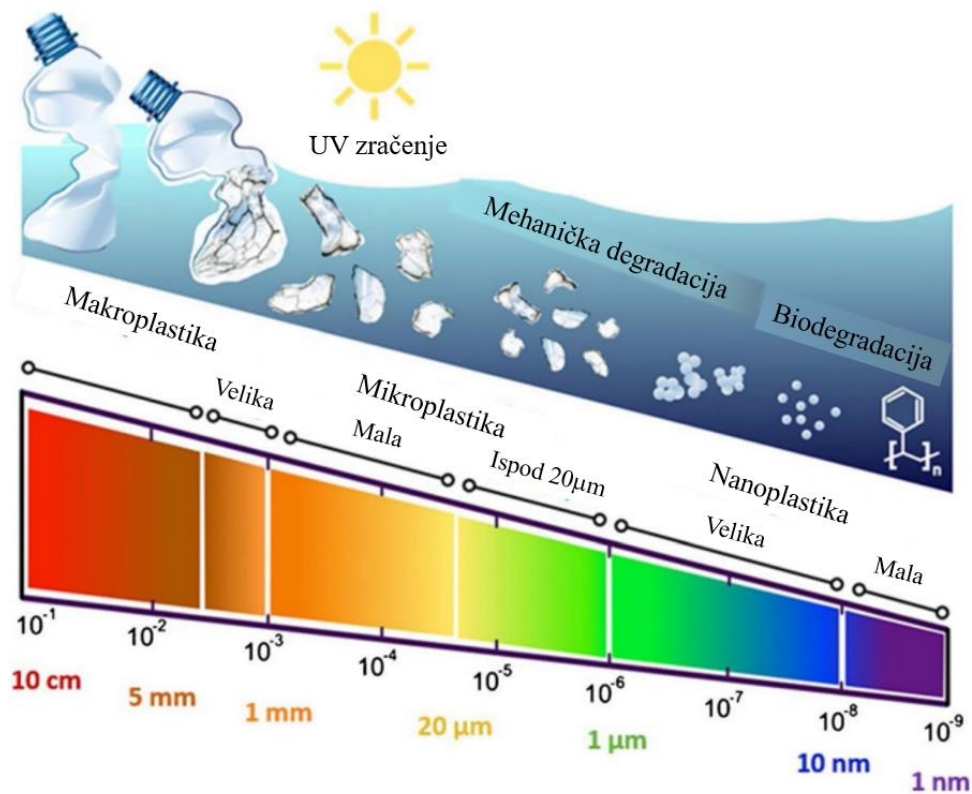
Na slici 2.a vidljivo je da su od prve sinteze plastike objavljene mnoge studije vezane za plastiku, poboljšanje svojstava i napredne tehnologije u proizvodnji plastike. Na slici 2.b možemo vidjeti kako se povećala proizvodnja plastike s 1.5 milijuna tona u 1950. do 368 milijuna tona u 2019, a predviđa se da će proizvodnja plastike dosegnuti rekordnih 33 milijardi tona do 2050. godine. Na slici 2.c prikazana je lenta vremena s istraživanjima vezanim uz mikroplastiku.



Slika 2. (a) Publikacije s temama „mikroplastika“ ili „nanoplastika“ u bazi podataka mrežne stranice Web of Science, (b) količina globalne proizvodnje plastike u milijunama tona (Mt), i (c) vremenska crta istraživanja vezanih uz mikroplastiku [4]

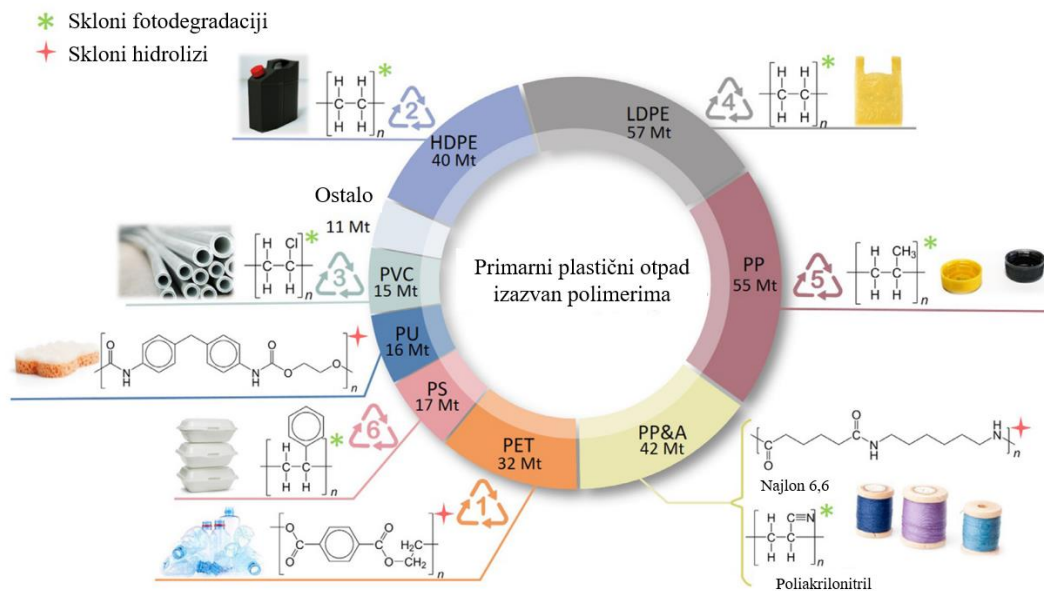
3. TIPOVI MIKROPLASTIKE I NJIHOVA PODLOŽNOST PRIRODNOJ DEGRADACIJI

Degradacija mikroplastike može biti biotična i abiotična. Pod biotičnu degradaciju spada razgradnja biorazgradive plastike u manje dijelove djelovanjem mikroorganizama kao što su bakterije, gljivice, bakterijske zajednice, biofilmovi i insekti. Kod abiotičke degradacije veći komadi plastike se raspadaju u manje dijelove djelovanjem topline, fotooksidacije i mehaničkih sila. Nadalje, mikroplastika može proći kroz dodatna trošenja i fragmentaciju koja mijenja njene fizikalno-kemijske značajke (primjerice boju, veličinu, površinu) te ispušta aditive i derivate, koji su često više toksični od same mikroplastike. Degradacija je prikazana na slici 3. [13]



Slika 3. Fragmentacija i degradacija plastike u manje veličine [13]

Prema izvješću PlasticsEurope iz 2020. godine, preko 80% proizvedene plastike u 2019. godini sastoji se od PE, PP, PVC, PET, PS i PU. [4] U nedavnom istraživanju Sobhani i suradnici iz 2020. godine te Sun i suradnici iz 2019. godine, zapaženo je da najviše identificirane mikroplastike iz okoliša pripada najlonu, poliesteru i akrilu. [3, 5] Druge vrste mikroplastike, za koje se manje ili rijetko izvještava ili zbog njihove male kvantitete ili zbog ograničenja procesa identifikacije, uključuju polisulfone (PSU), akrilonitril butadien stiren kopolimer (ABS), polikarbonat (PC), biorazgradiva plastika (primjerice poliaktična kiselina (PLA) i polivinil acetat (PVA)). Količina otpada koju proizvode različite vrste plastike prikazana je na slici 4. [13]



Slika 4. Različiti polimeri koji se često spominju u istraživanjima o mikroplastici i njihov doprinos primarnom plastičnom otpadu u 2015. godini; Skraćenice: LDPE – polietilen niske gustoće, HDPE – polietilen visoke gustoće, PP&A – poliester, poliamid i akril [4]

Ove plastike možemo podijeliti u dvije grupe; plastike sa polimernim C-C vezama (PE, PP, PS, PVC i akril) koje su više sklone fotodegradaciji, i plastike koje imaju heteroatome u svom glavnom lancu (PA, PES, PET i PU) te imaju bolju termalnu stabilnost, ali su sklone hidrolitičkom cijepanju primjerice amidnih ili esterskih veza.

3.1 Plastike s C-C vezom u glavnom lancu

Za plastike koje u polimernom lancu sadrže samo C-C vezu, prirodna degradacija uključuje tri procesa: inicijaciju, propagaciju i terminaciju. Tijekom inicijacije ultraljubičasto zračenje razara C-H veze i generira slobodne radikale koji reagiraju s kisikom i proizvode ROO^\cdot u fazi propagacije. To dovodi do autoksidacije te u konačnici do cijepanja lanca ili do unakrsnog vezanja. Na kraju će lančana reakcija biti terminirana kada se spoje dva radikala i formiraju intertan produkt. Smanjenje molekulske mase prilikom fotooksidacije povećava lomljivost plastike te ju tako čini podložnijom fragmentaciji u mikroplastiku.

3.1.1 Polietilen (PE) i polipropilen (PP)

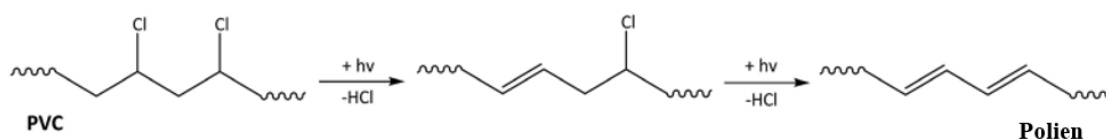
Polietilen i polipropilen su u fazi inicijacije otporni na fotooksidaciju zbog nedostatka nezasićenih kromofornih grupa koje apsorbiraju svjetlost, ali vanjske nečistoće ili strukturalne greške dopuštaju inicijaciju prirodne fotodegradacije. U usporedbi s PE, za PP je zabilježeno da je manje stabilna i da ima viši stupanj trošenja u morskom okruženju zbog toga što tercijarni C atomi (C atom koji je povezan s još tri C atoma) više podložni abiotičkom napadu. Tijekom fotodegradacije se stvaraju peroksilni radikali i ekološki postojani slobodni radikali koji dalje oksidiraju polimer. Nakon foto-uzrokovane oksidacije, javlja se termooksidacija uz prisutstvo kisika. Međutim, zbog odsutnosti funkcionalnih grupa i visoke molekulske mase, biodegradacija je ograničena bez foto-inicijacije. Stoga je fotooksidacija ključna u formiranju mikroplastike u okolišu koja nastaje od PE i PP.

3.1.2 Polistiren (PS)

PS ima nisku postojanost na vanjske vremenske uvjete jer se energija pobude uzrokovana ultraljubičastim zračenjem u fenilnom prstenu može prenijeti na susjednu C-H vezu što rezultira cijepanjem vodika i za produkt ima polimerni radikal. U skupini termoplastika, PS ima najveću otpornost prema biodegradaciji. Ultraljubičasto zračenje značajan je uzrok formiranja mikroplastike.

3.1.3 Polivinil klorid (PVC)

PVC je najviše podložan fotodegradaciji zbog svoje velike osjetljivosti prema ultraljubičastom zračenju. Sunčeva svjetlost uzrokuje dekloriranje te kao produkt nastaje HCl i dvostruka C=C veza, koji nisu stabilni pod svjetlosnim zračenjem i uzrokuju pucanje okosnice na manje fragmente. Brzina dekloriranja je povećana pri aerobnim uvjetima u prisutnosti HCl-a. PVC je otporan na biodegradaciju zbog toga što u svojoj strukturi ima halogene elemente, posebice klor koji povećava otpornost na aerobnu biodegradaciju. Abiotička degradacija koja rezultira dekloriranjem (prikazano na slici 5.) prethodi biodegradaciji.



Slika 5. Dekloriranje PVC-a [7]

3.2 Plastika s heteroatomima u glavnom lancu

Za plastiku koja u glavnom lancu sadrži heteroatome fotodegradacija, biodegradacija (uzrokovana gljivicama, bakterijama i enzimima) i hidroliza mogu uzrokovati razgradnju plastike u morskom okolišu. Na primjeru poliuretana; fotodegradacija se može dogoditi na poziciji α -metilena, hidroliza se može odvijati na esterskoj vezi, ali također i na vezama uree i uretana sporijom brzinom. Tijekom biodegradacije mikroorganizmi će razgraditi veze uretana i dijelove poliola (poliesterske ili polieterske) te će kao produkt nastati molekule s malom molarnom masom kao što su karboksilna kiselina, alkohol, karbaminska kiselina, amini i ugljikov dioksid.

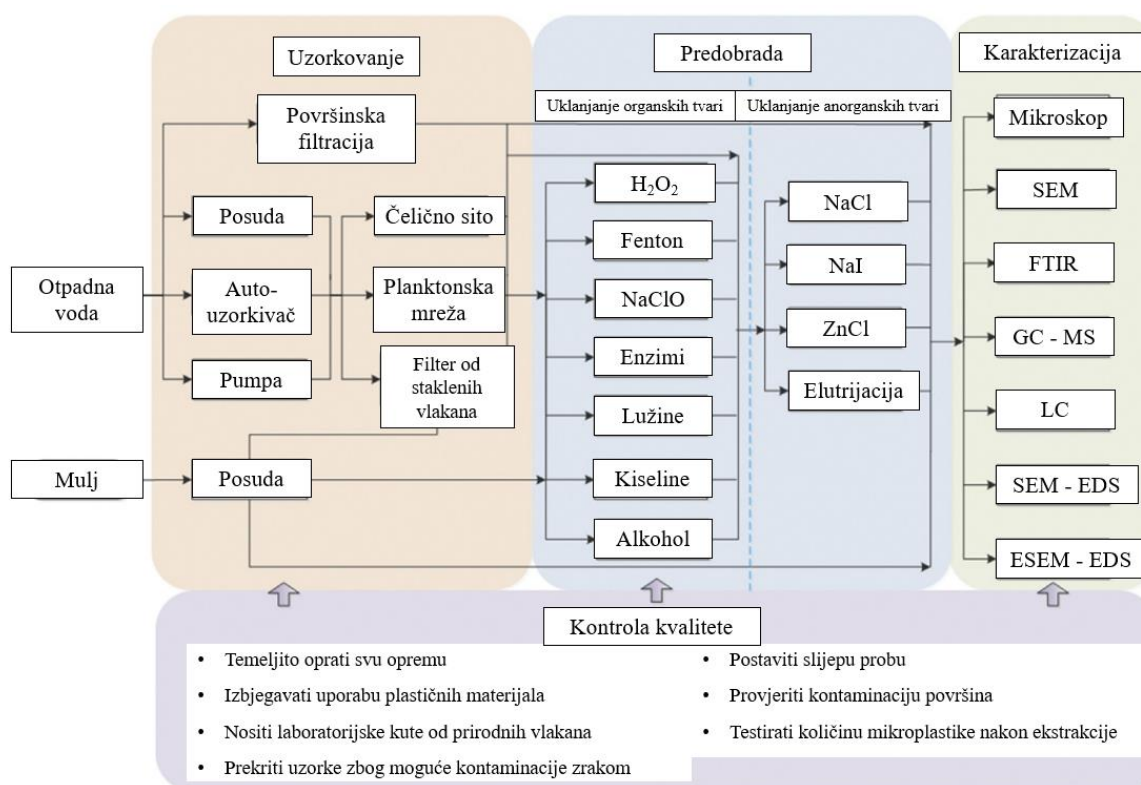
Na sličan način je i poliamid (najlon) vrlo podložan fotodegradaciji te se može lako istrošiti, erodirati i degradirati. Polietilentereftalat (PET) je sklon fotooksidaciji i hidrolitičkoj oksidaciji koje uzrokuju cijepanje esterskih veza te formaciju vinilnih skupina i karboksilne kiseline. Redukcija molarne mase linearno smanjuje vlačnu čvrstoću materijala te tako povećava potencijal da se plastika fragmentira u mikroplastiku. Zbog svoje jako kompaktne strukture i toga što je manje amorfan PET nije podložan biodegradaciji u okolišu. Stoga su abiotičke aktivnosti poput ultraljubičastog zračenja poželjne za plastiku prije biodegradacije.

Kada mikroplastika uđe u vodeni okoliš primarni faktor koji utječe na njenu distribuciju je gustoća. Primjerice, mikroplastike kao što su PE, PP i PS koji imaju manju gustoću od slatke vode i slane vode su skloni tome da plutaju na površini vode i na obalama, ali su rijetke u srednje dubokoj i dubokoj vodi. Naspram njih, mikroplastike kao što su PVC, PET i PP&A koji imaju veću gustoću od vode, te ju nalazimo u sedimentima, na plažama, podzemnim vodama i duboko u moru ili morskom dnu.

Različite vrste plastike imaju različite puteve razgradnje u prirodnim uvjetima i uzrokuju raznolike ekološke efekte na organizme koji žive u vodi i čak i na organizme koji žive u tlu i sedimentu. [4,8]

4. TEHNIKE DETEKCIJE MIKROPLASTIKE U POSTROJENJIMA ZA OBRADU OTPADNIH VODA

Detekcija mikroplastike u postrojenjima za obradu otpadnih voda se sastoji od tri koraka, to su prikupljanje uzorka, predobrada uzorka te karakterizacija i kvantifikacija mikroplastike kao što je pokazano na slici 6.



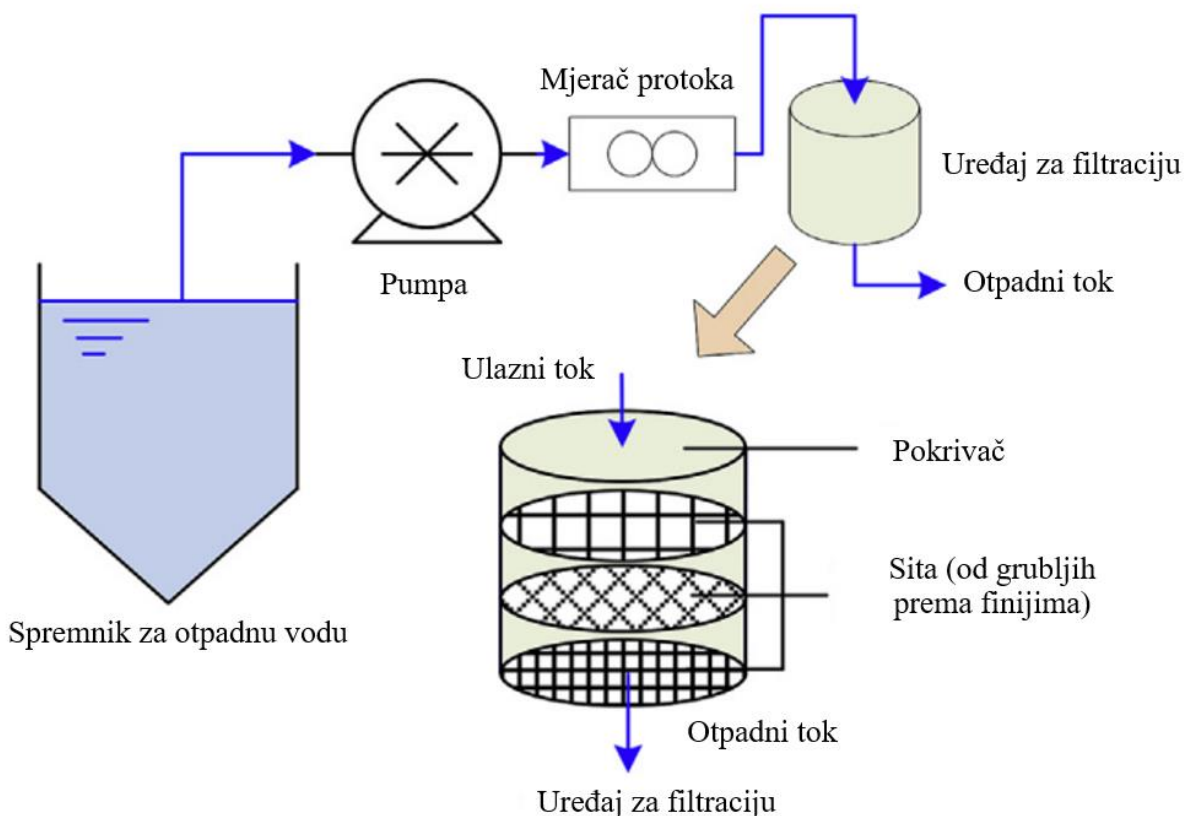
Slika 6. Dijagram toka koji prikazuje sažetak koraka i tehnika korištenih za detekciju mikroplastike u postrojenjima za obradu otpadnih voda [5]

Metode koje se koriste u tim procesima zasada nisu standardizirane. Mogu se primjenjivati različite tehnike jer se mikroplastika može nalaziti u otpadnim vodama, ali i u kanalizacijskom mulju. Također tehnike za identifikaciju mikroplastike mogu dati različite povratne informacije o dimenzijama u završnoj analizi. [5]

4.1 Prikupljanje uzorka

Mikroplastika u otpadnoj vodi se može prikupljati na različite načine, glavni načini uključuju skupljanje posudom [15,19,20], automatski uzorkivač [21,22], odvojeno pumpanje i

filtraciju [22,23,24,25] i površinsku filtraciju. [26] Prikupljanje uzoraka s posudom i automatskim uzorkivačem je vrlo jednostavno za korištenje, ali nedostatak je što se na taj način dobiva limitiran volumen uzorka otpadne vode koji većinom iznosi do par litara po uzorkovanju. Takav način prikupljanja uzorka je pogodniji za ulazni tok otpadne vode u postrojenje koja sadrži veliku količinu organske tvari i čvrstih tvari, jer nakon njega slijedi proces filtracije. Odvojenost sistema za pumpanje i filtraciju može učinkovito povećati volumen uzorkovanja sa stotina litara ili na tisuće kubičnih metara, ovisno o karakteristikama otpadne vode i veličine rešetke/mrežice uređaja za filtriranje. Za takav proces uzorkovanja otpadna voda se uz pomoć pumpe dovodi na uređaj za filtriranje gdje se presreće i sakuplja mikroplastika. Ta metoda, koja se često koristi za sakupljanje mikroplastike iz otpadnih voda, prikazana je na slici 7.



Slika 7. Sakupljanje mikroplastike pomoću odvojene pumpe i uređaja za filtraciju koji se sastoji od seta sita [26]

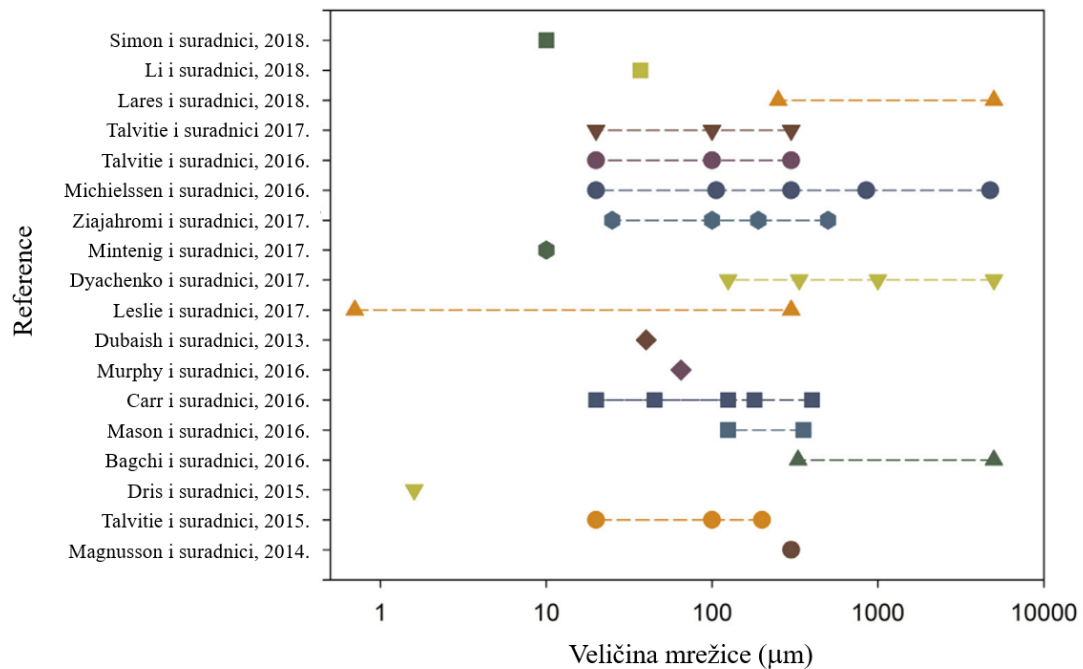
Carr i suradnici 2016. godine dizajnirali su sklop za filtriranje površine vode na zadnjoj lokaciji u postrojenju za obradu otpadnih voda, slika 8. [26] Ovom metodom se volumen uzorkovanja povećava na tisuće kubičnih metara, ali metoda je imala nedostatke u praktičnoj primjeni. Ova metoda se može primijeniti samo na vodu koja u svom toku ima pad. Također pošto je sklop postavljen u otvorenom vanjskom sustavu mora se uzeti u obzir kontaminacija mikroplastike koja bi mogla doći zrakom, a teško ju je izbjeći. Navedene probleme potrebno je uzeti u obzir prilikom kvantifikacije mikroplastike u uzorku. Metoda bi, također, mogla procijeniti količinu mikroplastike koja nije realna zbog toga što filtriranjem samo površine vode se riskira da će se presresti samo ona mikroplastika koja ima malu gustoću.



Slika 8. Sakupljanje mikroplastike pomoću sklopa s površinskim filtriranjem, Carr i suradnici, 2016. [26]

Treba obratiti posebnu pozornost na reprezentativnost uzorka zbog relativno niske koncentracije mikroplastike te njene neujednačene vremenske i prostorne raspodjele u otpadnim vodama. Kao pokušaj da se dobije što bolji reprezentativni uzorak Mason i suradnici, 2016.godine te Talvitie i suradnici, 2016. godine pokušali su povećati volumen uzorka i kontinuirano uzimati uzorke u razdoblju od 24 sata. [23,22]

Sakupljeni uzorci otpadnih voda se filtriraju kako bi se povećala koncentracija mikroplastike u uzorku. Stoga veličine rešetke i pora igraju ključnu ulogu u količini prikupljene mikroplastike. Zasada veličine rešetke i pora nisu standardizirane te njihova veličina varira u nedavnim istraživanjima. Veličine mrežice variraju od oko 1 μ m do 500 μ m, što možemo vidjeti na slici 9.



Slika 9. Veličine mrežice korištene u različitim istraživanjima vezanim uz mikroplastiku u postrojenjima za obradu otpadne vode [5]

Također u mnogim istraživanjima za filtraciju je korišten set sita, takva metoda povećava ukupni volumen za filtraciju i omogućuje raspodjelu veličina čestica što uvelike olakšava identifikaciju i kvantifikaciju mikroplastike. Ali i tehnike s mrežicom tijekom filtracije se smatraju i više nego dovoljno točnima. Michielssen i suradnici 2016. godine uočili su da neke čestice mikroplastike nisu mogle proći kroz sito zbog svog nepravilnog oblika čak i ako su bile dovoljno malene da prođu,. Isto tako je vlaknima njihova morfologija dopuštala da uzdužno prođu kroz sita. Mikroplastika se *in situ* može razdvojiti od površine vode uz pomoć planktonske mreže i manta mreža. Te metode su uspješno korištene za sakupljanje i separaciju mikroplastike iz slatke i slane vode, ali još nisu primijenjene u postrojenjima za obradu otpadnih voda. [5]

4.2 Predobrada uzorka

Uzorci prikupljeni iz otpadnih voda često sadrže velike količine organske i anorganske tvari, zato se za njihovo pročišćavanje i ekstrakciju mikroplastike koriste različite metode. Te metode se koriste kako bi se kasnije olakšao proces kvantifikacije i identifikacije mikroplastike. Za kemijsku identifikaciju mikroplastike ključno je da se uklone organske tvari iz prikupljenog uzorka.

Katalitička peroksidacija metoda je koja se često koristi za uklanjanje organskih tvari iz uzoraka otpadnih voda. H_2O_2 , NaClO i Fentonov reagens su tvari koje se koriste za oksidaciju organskih tvari. Ova metoda koristi se za predobradu uzoraka slane vode, slatke vode i sedimenta koji u sebi sadrže čestice mikroplastike. [5,27,28] Većina plastičnog otpada ostane nepromijenjena tijekom obrade katalitičkom peroksidacijom, osim polietilena (PE) i polipropilena (PP) kojima se promijeni veličina. [29,30] Tagg i suradnici 2015. godine [15] pokazali su, uz pomoć infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR), da se čak 83% organske tvari može uspješno ukloniti iz uzorka koji sadrži mikroplastiku, jer se FTIR spektar tog uzorka nije promijenio nakon što je uzorak bio izložen 30%-tnoj otopini H_2O_2 tijekom sedam dana. Nedostatak ove metode je što nije primjenjiva za uzorke s većim volumenom (volumenom preko jedne litre) ili za uzorke s povećanom količinom organske tvari. Fentonov reagens može u kratkom vremenu razgraditi organske tvari u uzorku bez da utječe na mikroplastiku. [15] Nacionalna agencija za istraživanje oceana i atmosfere je metodu Fentonovog reagensa preporučila za analizu mikroplastike u morskom okolišu. [5]

Enzimatska razgradnja je još jedan od načina za pročišćavanje mikroplastike od organskih tvari. Tijekom procesa razgradnje uzorci mikroplastike su uronjeni u smjesu enzima kao što su lipaza, amilaza, proteaza, celulaza i hitinaza. [5,31] Proteini, lipidi i ugljikohidrati mogu biti uklonjeni bez utjecaja na mikroplastiku. 2017. godine Mintenig i suradnici primijenili su analizu u više koraka u kojoj su enzimatskim namakanjem tretirali uzorak mikroplastike bez utjecaja na plastiku. [24] U toj metodi korišteni su enzimi (proteaze, lipaze i celulaze) s 5%-tnim natrijevim dodecil sulfatom (sodium dodecyl sulphate, SDS) i 35%-tni H_2O_2 , za cijeli proces razgradnje organskih tvari adsorbiranih na mikroplastiku potrebno je 13 dana. Löder i suradnici 2017. godine ponovno su dokazali učinkovitost enzimatske razgradnje organskih tvari adsorbiranih na mikroplastici, modificirali su protokol optimizacijom uvjeta inkubacije, povećali su koncentraciju SDS-a, promijenili sastav pufera i nadodali još dva enzima za uzorke mikroplastike s većom koncentracijom organske tvari. [31] Takav modificirani protokol je

poboljšao učinkovitost enzimatskog pročišćavanja i uklanjanje polisaharida i lipida s mikroplastike.

Tretiranje lužinama ili kiselinama su alternativne metode za uklanjanje organskih tvari iz otpadnih voda. [25] Primjena ovih metoda zahtijeva dodatnu pozornost. Coles i suradnici 2014. godine pronašli su da jaki uvjeti (10M NaOH pri 60°C) oštećuju mikroplastiku. Također jake oksidirajuće kiseline kao što su sumporna kiselina i dušična kiselina oštećuju i degradiraju polimere koji ne podnose dobro niske pH vrijednosti (primjerice poliamid, polistiren). Tretiranje kiselinom se obično provodi pri povišenoj temperaturi od oko 110-120°C, ali neka mikroplastika se topi već pri 90°C. [5]

Anorganski materijali u otpadnim vodama se uobičajeno uklanjaju na temelju njihove gustoće koristeći otopine soli. Zasićena otopina natrijevog klorida (NaCl, $\rho=1,2$ kg/L) se najčešće koristi zbog svoje niske cijene i netoksičnosti. [32, 33] Mikroplastike s velikom gustoćom, kao što su primjerice polivinil klorid (PVC) ($\rho=1,14-1,56$ kg/L) i polietilen tereftalat (PET) ($\rho=1,32-1,41$ kg/L) mogu se istaložiti kako bi se lakše uklonile, što može prividno umanjiti količinu mikroplastike u uzorku. Stoga kako bi se razdvojila sva plastika u otpadnim vodama moraju se koristiti otopine soli koje imaju veću gustoću, primjerice NaI ($\rho=1,6-1,8$ kg/L) ili ZnCl ($\rho=1,5-1,7$ kg/L). [24,25,34] Carr i suradnici 2016. godine razdvojili su mikroplastiku iz ulaznog toka otpadne vode koristeći tehniku elutriacije, koju je razvio Claessens sa suradnicima 2013. godine za ekstrakciju mikroplastike iz sedimenata. [26,35] Uspjeli su izolirati mikroplastiku na temelju njene plovnosti i na kombinaciji protoka vode i prozračivanja.

4.3 Karakterizacija mikroplastike

Analizu mikroplastike možemo podijeliti na fizikalnu karakterizaciju i kemijsku karakterizaciju. Pod fizikalnu karakterizaciju svrstavamo određivanje raspodjele veličine čestica, njenu veličinu i boju. Kemijskom karakterizacijom određujemo sastav mikroplastike.

Za fizikalnu karakterizaciju najčešće se koristi stereomikroskop, koji omogućava trodimenzionalni pregled uzorka. Može se koristiti kako bi se odredila veličina, morfologija i broj čestica mikroplastike. Vizualna identifikacija mikroplastike ima svoje nedostatke, a jedan od najvećih je teška ponovljivost rezultata jer očitavanje ovisi o rukovatelju stereomiskroscopa, te

relativno malen faktor uvećanja. Procjenjuje se da je ljudska pogreška u ovakvim očitajima i do 70%, te je zapaženo da se pogreška povećava što su sitnije promatrane čestice mikroplastike. [36] Primjerice, teško je razaznati razliku između sintetičkih i prirodnih vlakana. [19] Velike su mogućnosti da se neke čestice ili uopće ne pribroje ili da se pribroje više od jednom zbog velike količine mikroplastike u uzorku. Stoga se poduzimaju različite mjere kako bi se izbjegle potencijalne pogreške. Kako bi se olakšalo brojanje čestica, Carr i suradnici 2016. godine koristili su Petrijevu zdjelicu s rešetkom. [26] Kako bi razlikovali sintetička od prirodnih vlakana, postavljeni su navedeni kriteriji:

- I. sintetička vlakna moraju biti podjednake debljine cijelom svojom dužinom
- II. sintetička vlakna ne bi trebala biti u potpunosti ravna jer to sugerira na prirodno podrijetlo
- III. da bi vlakno smatrali mikroplastikom ne bi na njemu trebale biti vidljive nikakve stanične ili organske strukture
- IV. prozirna i zelena vlakna treba promatrati s većim uvećanjem da bi se potvrdilo njihovo podrijetlo [36,37]

Magnusson i Noren 2014. godine koristili su alkoholni plamenik za razlikovanje sintetičkih od prirodnih vlakana. [19] Naime, sintetička vlakna se tope pod utjecajem topline, a prirodna ne. Također, kako se ne bi precijenio broj mikroplastike u uzorku, koristi se test bojanjem, za taj test koristi se Rose Bengal otopina koja prirodna vlakna oboji ružičasto što omogućuje vizualnu separaciju plastičnih i neplastičnih čestica. [38] Uz pomoć mjera i kriterija navedenih prethodno može se poboljšati točnost i preciznost određivanja mikroplastike u uzorku uz pomoć stereomikroskopa. Nedostatak ove metode je što se ne može razlučiti između različitih tipova polimera i vrlo je dugotrajna pošto nema mogućnosti za automatizaciju.

Kemijska karakterizacija mikroplastike može povećati točnost njene identifikacije i dalje istražiti njen sastav. Trenutne metode kemijske analize možemo podijeliti na destruktivne, kao što su plinska kromatografija povezana s masenom spektroskopijom (engl. *gas chromatography–mass spectrometry, GC-MS*), uključujući i pirolizu – GC – MS i termalnu ekstrakciju desorpcijom – GC – MS i tekućinsku kromatografiju (engl. *liquid chromatography, LC*), ostale metode su nedestruktivne spektroskopske metode kao što su FTIR spektroskopija i Raman spektroskopija. [30,39] Spektroskopske metode su najraširenije u analizi mikroplastike u uzorcima prikupljenim iz okoliša. Ovim tehnikama zbog ograničenja instrumenata teško je identificirati sitnu mikroplastiku, koja je manja od 1 μm .

Najčešće korištena tehnika za analizu mikroplastike dobivene iz postrojenja za obradu otpadnih voda je FTIR spektroskopija. U ovoj tehnici čestice mikroplastike izložene su infracrvenom zračenju, a kao rezultat se dobiva spektar s karakterističnim pikovima koji odgovaraju određenim kemijskim vezama među atomima. Dobiveni spektar se uspoređuje s referentnim spektrima iz zbirke spektara te se tako identificira sastav uzorka. Međutim za referentne spektre su snimani vrlo čisti i idealni uzorci koji se kao takvi ne nalaze u okolišu te je teško raditi usporedbe. [20] Stoga nužno je stvoriti zbirku spektara koji prikazuju netipične referentne plastike uzete iz različitih izvora, uključujući i postrojenja za obradu otpadnih voda, koja bi onda omogućila usporedbu s okolišni relevantnijim uzorcima. Nedostatak FTIR-a je što zahtjeva predobradu svjetlosnim mikroskopom jer se mikroplastika prvo mora odabrati i tek se onda može svaka pojedina čestica analizirati kako bi dobila svoj spektar. [40] Nedavni razvoj mikro-FTIR slika baziranih na niti žarišne ravnine omogućuje poboljšanu procjenu spektra pojedinačnih čestica u uzorku što je rezultiralo povećanim obujmom analiziranja mikroplastike u uzorku. [31] Mintenig i suradnici 2017. godine koristili su tu metodu za identificiranje mikroplastike iz otpadne vode i mulja. [24] Međutim mikro-FTIR slike baziranih na niti žarišne ravnine i dalje ima svoja ograničenja. Saznali su da je metoda razvučena do svojih granica prilikom identifikacije vlakana. Također bočna rezolucija mikro-FTIR spektroskopije je uvijek ograničena na raspon difrakcije od $10\mu\text{m}$ na 1000cm^{-1} te uzorci koji su veličine $10\mu\text{m}$ do $20\mu\text{m}$ jedva da mogu biti analizirani. [33]

Raman spektroskopija također je jedna od često korištenih spektroskopskih metoda za identifikaciju mikroplastike. To je vibracijska spektroskopija koja se bazira na neelastičnom raspršenju svjetlosti, Pruža informacije o molekulskim vibracijama u obliku vibracijskog spektra i omogućuje identifikaciju sastava komponenata prisutnih u uzorku. [41] U usporedbi s FTIR-om, Raman spektroskopija pokazuje bolju prostornu rezoluciju (skroz do $1\mu\text{m}$). Također ima veću osjetljivost na nepolarne funkcionalne skupine i zanemaruje signale vode i atmosferskog CO_2 . Međutim Raman spektroskopija je sklona fluorescencijskoj interferenciji koja dolazi od mikroorganizama, te organskih i anorganskih tvari u uzorku. Stoga se pažljivo treba provesti pročišćavanje uzoraka kako bi se izbjegle neželjene modifikacije uzorka prije Raman analize. [42] Također korištene su i fluorescentne boje, poput nilsko crvene, za predobradu uzoraka mikroplastike za brzu i točnu Raman detekciju. Do sada samo jedno istraživanje, Laresa i suradnika iz 2018. godine, koristilo je Raman spektroskopiju za detektiranje mikroplastike u sistemima otpadnih voda. [43]

Mikroplastika se, također, može analizirati pretražnom elektronskom mikroskopijom (engl. *scanning electron microscope, SEM*). Tradicionalna SEM analiza proizvodi slike mikroplastike tako što skenira površinu s fokusiranim snopom elektrona, tu tehniku su koristili Mahon i suradnici 2017. godine za karakterizaciju morfologije površine mikroplastike u kanalizacijskom mulju. Također za karakterizaciju morfologije površine mikroplastike i utvrđivanje sastava polimera moglo bi se koristiti SEM – energijski raspršujuće X-zrake spektroskopija (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS*) (SEM – EDS) i ekološkom pretražnom elektronskom mikroskopijom – EDS (ESEM – EDS). [5]

GC – MS tehnike i LC tehnike mogu biti korištene za brzu identifikaciju plastike u uzorku. GC – MS tehnika se uobičajeno koristi u kombinaciji s termoanalitičkim tehnikama koje identificiraju mikroplastiku analizirajući maseni spektar nakon termalne razgradnje. LC tehnike mogu biti izvedene na način kromatografije isključivanja po veličini, koja razdvaja otopljene analite od njihovog hidrodinamičkog volumena kao funkciju efektivne veličine molekula. [42] Obje metode mogu analizirati vrste polimera te mogu dati dobre kvantitativne rezultate uz pravilnu kalibraciju, što olakšava procjenu onečišćenja plastikom promatranog ekosistema. Za razliku od spektroskopskih metoda, kromatografske metode nemaju nikakav uvjet za veličinu čestica mikroplastike prilikom analize, jer nam ne govore direktne informacije o veličini i broju čestica. Također ove metode su još uvijek u razvitku za analizu uzoraka iz okoliša te nisu primijenjene na analizu mikroplastike prikupljene iz postrojenja za obradu otpadnih voda. [5]

5. MIKROPLASTIKA U OTPADNOJ VODI

U gradovima sve vrste mikroplastike završe u kanalizacijskoj mreži zbog upotrebe u kućanstvu (primjerice pranje rublja), otjecanja kiše i pranja cesta. Postrojenja za obradu otpadnih voda su jedna od vodećih mjesta gdje se sakuplja mikroplastika. Fizikalno – kemijske karakteristike mikroplastike koja ulazi u postrojenja za obradu otpadnih voda se razlikuju u veličini, obliku, boji i vrsti polimera i variraju od postrojenja do postrojenja, kao što je vidljivo na slici 10.

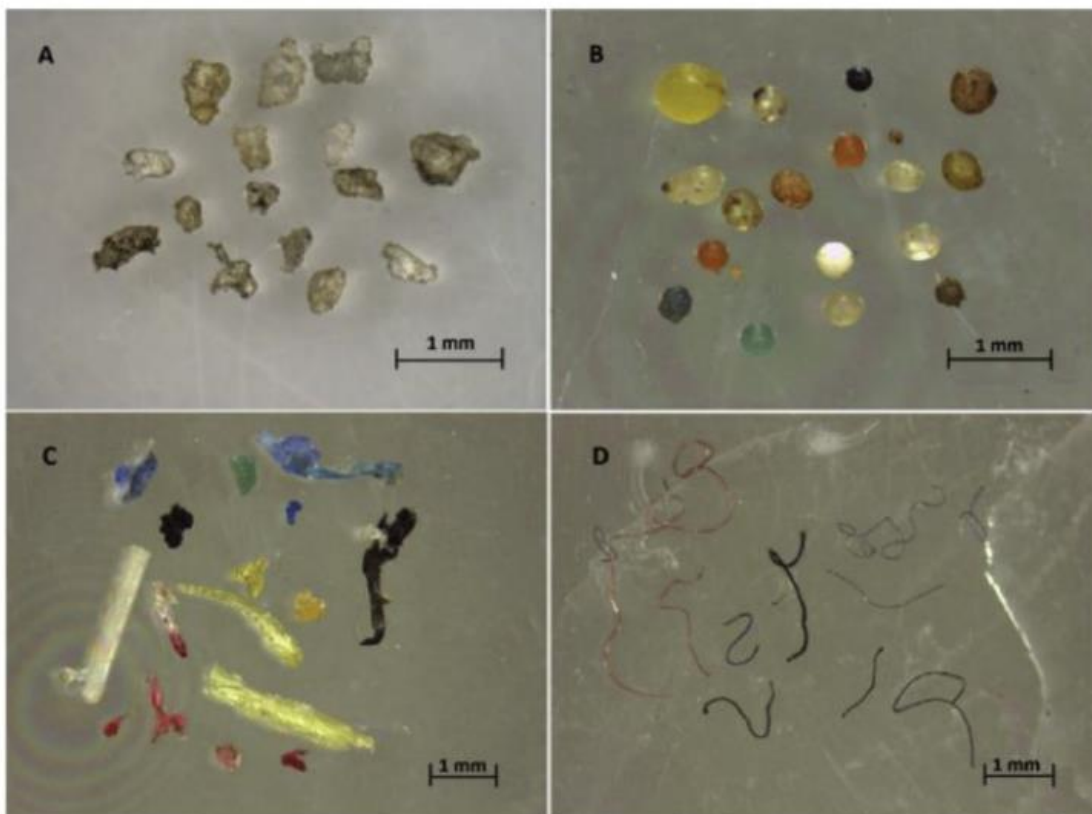


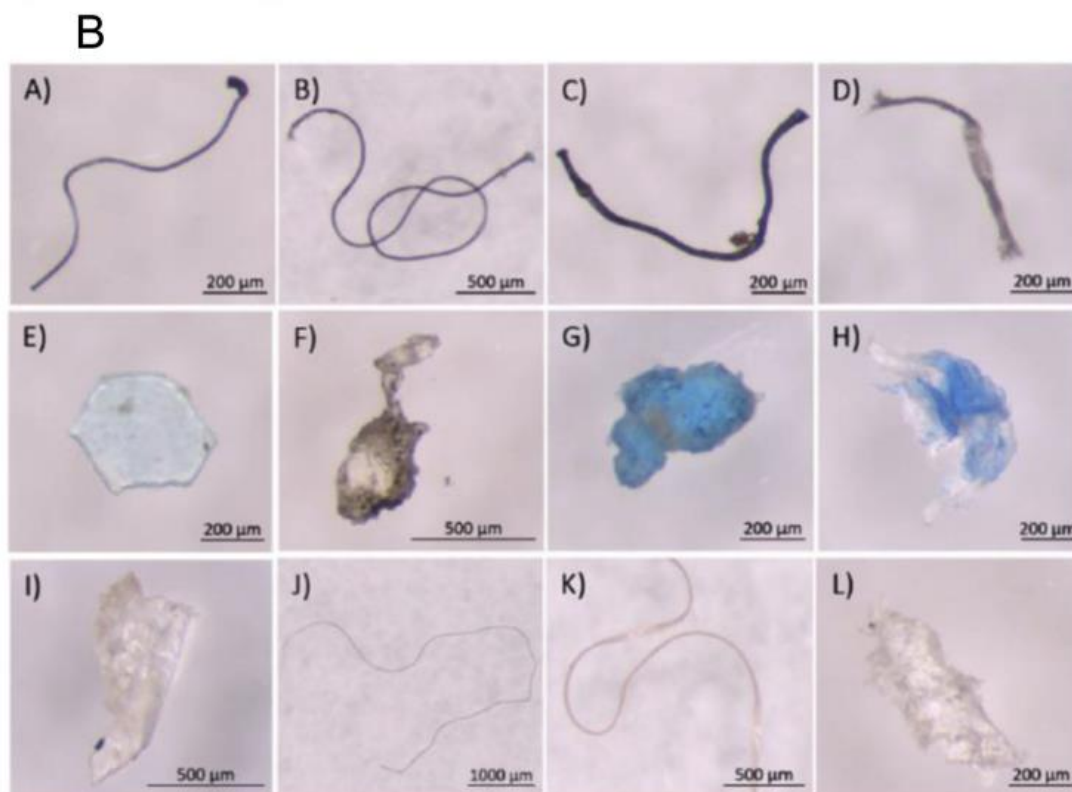
Slika 10. Karakteristične mikroplastike u postrojenjima za obradu otpadnih voda [13]

Mikroplastika je detektirana i u ulaznom i u izlaznom toku otpadne vode u postrojenjima za njihovu obradu, njihovi izgledi prikazani su na slici 11. Koncentracija mikroplastike u ulaznom toku otpadne vode iznosila je od 1 do 10044 čestica/L, izmjerene koncentracije u izlaznom toku su bile puno manje te su iznosile 0 – 447 čestica/L. Mogući uzroci velikog raspona u koncentracijama mikroplastike su različiti načini prikupljanja uzoraka, različita predobrada i metoda analize koja je primijenjena u istraživanju. Izlazni tok, koji sadrži mikroplastiku, ulijeva se u vodene površine te tako kontaminira vodeni okoliš. Ukoliko se i

otpadni mulj, dobiven u postrojenjima za obradu otpadnih voda, koji sadrži mikroplastiku, nepropisno odloži na tlo te dolazi do akumulacije mikroplastike u tlu i ekosistemu. [44,45,46] Također u istraživanjima koja je sadrže kemijsku karakterizaciju velika je mogućnost pristranosti, pogotovo kad je riječ o razlikovanju prirodnih i sintetičkih vlakana. Stoga kako bi bolje i lakše mogli uspoređivati različita istraživanja vezana uz koncentracije mikroplastike potrebna je standardizacija metoda za njihovo uzorkovanje i analizu. [5]

A





Slika 11. (A) Primarna i sekundarna mikroplastika sakupljena iz postrojenja za obradu otpadnih voda [22]. (B) Tipičan izgled različitih polimera detektiranih u otpadnoj vodi i jezerima identificiranih mikro-FTIR ili mikro-Ramanom [42]

U mnogim uzorcima sirove otpadne vode nalaze se fragmenti, vlakna, filmovi, mikrozrnca, pjena, granule, peleti te sferični i nepravilni oblici. Najveći udio u oblicima imaju vlakna i fragmenti. [47,48] Postoji različitost u zabilježenim proporcijama vlakana i fragmenata koji dolaze iz kućne kanalizacije. Tako su primjerice Gies i suradnici 2018. godine zabilježili 65,6% vlakana i 28,1% fragmenata, dok su Lv i suradnici godinu kasnije procijenili da fragmenata ima 65%, a vlakana 21%. [49,50] Liu i suradnici su 2019. godine zabilježili da se vlakna kreću u rasponu od 33,5% do 56,7% i fragmenti u rasponu od 30,4% do 45,6%. [48] Mikroplastike od PET i poliesteru uglavnom potječu od praonica rublja, dok PE i PP mikroplastike potječu od proizvoda za osobnu higijenu i kućanskih proizvoda. [50]

Iz ulaznog toka otpadnih voda uglavnom su identificirani PE, PP, PA, PS i PES. To upućuje da mikroplastika koja završava u otpadnim vodama ima različite izvore kao što su

komunalne, industrijske i oborinske vode. Komunalna otpadna voda dolazi od kućanstava, kućanstva najčešće mikroplastiku otpuštaju tijekom pranja. Mason i suradnici su 2016. godine proveli statističku analizu u više od 17 postrojenja za obradu otpadnih voda u Sjedinjenim Američkim Državama i rezultati su pokazali pozitivnu korelaciju između stanovništva i ukupnim česticama mikroplastike u otpadnoj vodi. Međutim Mintenig i suradnici slično istraživanje proveli su 2017. godine u Njemačkoj te su rezultati pokazali da nema značajne korelacije između promatranog broja mikroplastike ($<500\mu\text{m}$) u otpadnoj vodi i stanovništva. [24] S obzirom da su istraživanja dala oprečne rezultate trebalo bi istražiti koncentraciju mikroplastike u otpadnim vodama iz područja s različitim ekonomskim statusom i različitim načinima života.

poboljšale flokulaciju mikroplastike koja se potom sedimentira. Tehnologije uklanjanja uključuju predobradu, primarnu obradu, procese s aktivnim muljem, koagulaciju, flokulaciju, disk filtere, pješčane filtere, flotacija otopljenog zraka i membranske filtracije. Tijekom biološke degradacije bakterije, alge i gljivice razgrađuju polimere u jednostavnije monomere.

6.1.1 Predobrada i primarna obrada

Uklanjanje se u ovoj fazi provodi pomoću pjeskolova i mastolova za mikroplastiku koja se skuplja pri površini, te se također provodi pomoću rešetke i gravitacijske sedimentacije za mikroplastiku koja se nalazi u obliku čvrstih flokula. [5] Postupci predobrade i primarne obrade mogu uspješno ukloniti većinu mikroplastike iz otpadne vode. Uspješnost uklanjanja mikroplastike u ovoj fazi uvelike ovisi o fizikalnim karakteristikama mikroplastike (gustoća, veličina i oblik) kao i o samoj otpadnoj vodi (koncentracija suspendiranih čvrstih čestica). Zabilježeno je da se tijekom predobrade ukloni 35% - 59% mikroplastike, a tijekom primarne obrade čak 50% - 98% mikroplastike. [5]

Predobrada može učinkovito ukloniti samo veću mikroplastiku. Dris i suradnici 2015. godine otkrili su da se udio velikih čestica mikroplastike (1000 μm – 5000 μm) drastično smanjio s 45% na 7% nakon primarne obrade. [37] Što se tiče oblika mikroplastike, istraživanja pokazuju da predobrada uspješnije uklanja vlakna od ostalih oblika mikroplastike u otpadnoj vodi. Razlog tomu bi mogao biti to što se vlakna lakše zarobe u flokule te su tako uklonjena sedimentacijom. [19,22,25] Murphy i suradnici 2016. godine zabilježili su da se mikroznaca (građena od PE) vrlo uspješno uklanjaju iz otpadnih voda sakupljanjem s površine jer plivaju na površini vode ili masti te se lako prikupljaju s površine. [20] Slične rezultate su dobili Michelssen i suradnici (2016. godina) te Sutton i suradnici (2016. godine) oba istraživanja su pokazala da nema mikroznaca u izlaznom toku vode iz postrojenja za obradu otpadnih voda. [21, 53] Naspram toga, istraživanje Schneidermana iz 2015. godine [5] koje je provedeno u New Yorku, Sjedinjene Američke Države, pokazalo je da čak 4 od 10 postrojenja za obradu otpadnih voda u svom izlaznom toku otpušta mikroznaca. Ova razlika se može pripisati različitom sastavu ulja i masti u otpadnim vodama, pa ako ih ima manje teže se mikroplastika veže na njih.

6.1.1.1 Sita

S obzirom na promjer otvora na situ, možemo ih podijeliti na gruba sita (promjer 50 – 100 mm), srednja sita (promjer 10 – 40 mm) te fina sita (promjer 2,5 – 10 mm). S obzirom da pod mikroplastiku smatramo plastiku manju od 5mm, vidljivo je da gruba i srednja sita ne mogu ukloniti mikroplastiku. Fina sita mogu ukloniti čestice veće od 2,5 mm.

Membranski bioreaktor se smatra vrlo učinkovitim i djelotvornom tehnologijom jer daje izlazni tok velike kvalitete, stoga se membranski bioreaktori koriste kao nadogradnja u postrojenjima za obradu otpadnih voda. Da bi se spriječilo onečišćenje membrane, ispred nje se stavlja ultrafino sito (promjera 0,2 – 2 mm) umjesto primarne sedimentacije. Stoga bi se mikroplastika veća od 0,2 mm mogla ukloniti iz otpadne vode uz korištenje ultrafinog sita. Međutim neka mikroplastika koja je veća od 0,2 mm bi i dalje mogla proći kroz sito zbog svog nepravilnog oblika.

6.1.1.2 Rešetke

Rešetka je dizajnirana za uklanjanje onečišćenja velike gustoće ($\geq 1,5$ g/mL) kao što su pijesak i pepeo ($\rho \sim 2,65$ g/mL). Gustoća većine mikroplastike je između 0,8 i 1,6 g/mL. Alkidna smola i polistiren imaju gustoću koja varira od 1,2 do 2,0 ili 2,3 g/mL, i politetrafluoretilen (PTFE) koji ima gustoću 2,1 – 2,3 g/mL te se mogu ukloniti rešetkama.

Postoje dvije vrste rešetke koje se najviše koriste u otpadnim vodama, horizontalna i aerirana. Uklanjanje mikroplastike ovisi o brzini protoka (V) vode i duljini puta vode (D). Mikroplastike će se ukloniti iz otpadne vode kada je vrijeme taloženja manje od D/V , inače mikroplastika zaostaje u izlaznom toku iz rešetke. Pojedinačna mikroplastika se adsorbira na pijesak i taloži se skupa s njim u rešetku te se na taj način uklanja. U većini postrojenja cilj rešetke je da ukloni pijesak i pepeo u okvirima ekonomske učinkovitosti. Čestice koje imaju gustoću manju od 2,6 g/mL neće biti učinkovito uklonjene iz ulaznog toka otpadne vode. Gustoće alkidne smole, PS i PTFE su niske u usporedbi s gustoćama pijeska i pepela. Neka istraživanja pokazuju da je uklanjanje mikroplastike tijekom prolaska kroz rešetku čak manje od 6%. [9,54]

Kod aerirane rešetke bit će uklonjena čak i mikroplastika koja ima gustoću malo veću ili malo manju od vode. Međutim moguće je da se mikroplastika koja je adsorbirana na pijesak

otpadne s njega zbog areacije, što bi kao rezultat imalo povećanje mikroplastike u vodi. Istraživanja su pokazala da je oko 60% mikroplastike uklonjeno aeriranom rešetkom. [55] Općenito u otpadnim vodama je mali udio mikroplastike velike gustoće i jedino se detektira PS.

6.1.1.3 Primarna sedimentacija

Primarna sedimentacija kontroliranjem brzine protoka vode uklanja suspendirane čestice iz vode, uz zahtjev je da je vrijeme taloženja suspendiranih čestica kraće nego vrijeme putovanja vode u spremniku. Ciljana skupina suspendiranih čestica koja se uklanja primarnom sedimentacijom su suspendirane čestice niske gustoće ($\geq 1,1$ g/mL i $\leq 1,5$ g/mL) ili male veličine, ali visoke gustoće ($\geq 1,5$ g/mL). Najobilnija mikroplastika u vodi je PET, koju slijede PE i PP. Gustoća PET je između 0,96 i 1,45 g/mL, predviđa se da bi primarna sedimentacija uklonila PET mikroplastiku. Međutim, PE i PP se teško uklanjaju jer imaju gustoću manju od vode. Stoga očekuje se da bi otpadna voda koja se sastoji od velike količine mikroplastike umjerene gustoće imala veliku učinkovitost uklanjanja tijekom primarne obrade.

6.1.1.4 Flotacija

U nekim postrojenjima uvodi se flotacija nakon procesa primarne sedimentacije. Tijekom areacije stvaraju se mjehurići u spremniku za flotaciju. Nečistoće kao što su ulje i male suspendirane čestice se adsorbiraju na generirane mjehuriće i s njima plutaju do površine gdje su uklonjeni sakupljanjem s površine, PE i PP su mikroplastike koje se pojavljuju u velikom udjelu u otpadnoj vodi. Njihove gustoće su oko 0,89 g/mL. Istraživanja pokazuju da se fina plastika može uvelike ukloniti selektivnom flotacijom. Stoga može se pretpostaviti da je flotacija učinkovit proces za uklanjanje mikroplastike.

6.1.2 Sekundarna obrada

Sekundarna obrada, koja se sastoji od biološke obrade i pročišćivanja, uspije smanjiti količinu mikroplastike za od 0,2% do 14%. Tijekom ove faze flokule mulja ili bakterijski izvanstanični polimeri u areacijskom spremniku pomažu u akumulaciji mikroplastike koja se onda taloži u sekundarnom spremniku. Kemikalije poput željezovog (III) sulfata ili drugih

flokulanata koje se koriste tijekom sekundarne obrade mogle bi imati pozitivan utjecaj na uklanjanje mikroplastike jer uzrokuju agregaciju suspendiranih čestica u flokule. [20] Zasada je još uvijek nejasna interakcija između mikroplastike i mikrobnih ili kemijskih flokula te u kojoj mjeri utječe na učinkovitost uklanjanja mikroplastike iz otpadne vode. Također postoji mogućnost da se neka mikroplastika veže na nestabilne flokule koje se ne istalože pravilno, što dovodi do dinamičke redistribucije tih čestica u vodenu fazu gdje mogu izbjeći uklanjanje tijekom taloženja. [26]

Faktor koji je također značajan u uklanjanju mikroplastike tijekom sekundarne obrade je vrijeme kontakta mikroplastike i otpadne vode. Carr i suradnici su 2016. godine otkrili da duže vrijeme kontakta povezano s povećanim potencijalom za stvaranje površinskog biofilma na mikroplastici. [26] Takvi biofilmovi služe kao sredstva za močenje, modificiraju svojstva površine ili relativne gustoće mikroplastike. Takve promjene dovode do mjerljivog utjecaja na učinkovitost uklanjanja mikroplastike, jer mikroplastika koja je ne pluta može izbjeći procese sakupljanja s površine vode.

Za razliku od predobrade, sekundarna obrada uklanja više fragmentiranih čestica neko vlakana. Više istraživanja je dokazalo da se relativna obilnost fragmenata mikroplastike smanjila, a vlakana povećala nakon sekundarne obrade. [22,25] Jedan od mogućih razloga za to je da vlakna koja su lako istaložila ili su lako pokupljena s površine su uklonjena u procesu predobrade.

U smislu veličina, velike čestice mikroplastike se mogu nadalje ukloniti u sekundarnoj obradi što rezultira njihovom malom prisutnosti u sekundarnom izlaznom toku. Istraživanja pokazuju da mikroplastika veća od 500 μm je bila skoro u potpunosti uklonjena nakon sekundarne obrade. [24,25] Talvitie i suradnici 2016. godine otkrili su da udio mikroplastike koja je veća od 300 μm nakon sekundarne obrade bio 8%. [22] Za razliku od toga Dris i suradnici 2015. godine otkrili su da je udio mikroplastike veličine 500 μm - 1000 μm nakon sekundarne obrade bio čak 43%. [37] Razlog ove nesukladnosti nije jasan. Moguće je da je povezan s posebnim načinima uklanjanja mikroplastike u sekundarnoj obradi.

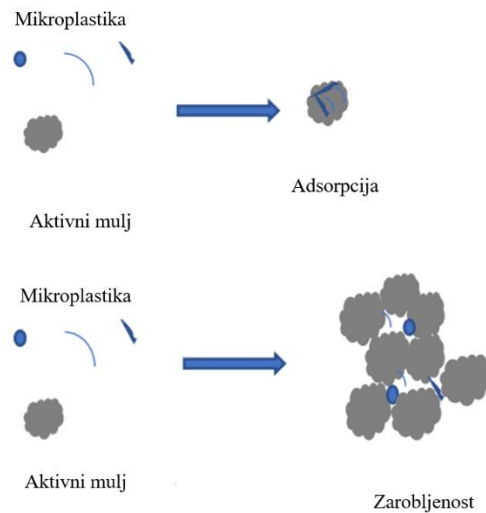
Istraživanja su pokazala da biološki procesi mogu ukloniti mikroplastiku u rasponu od 2% do 55%. [50,55] Biološka obrada uključuje dva procesa, proces aktivnim muljem i proces s biofilmom. Proces s aktivnim muljem uključuju tradicionalne procese s aktivnim muljem i neke modificirane procese kao što su anaeroban i aeroban oksični proces (A2O), oksidacijski

jarak, sekvencijski šaržni reaktor. Procesi s biofilmom uključuju rotirajući biološki kontraktor, biološki filter, biološki protočni filter, biološki fluidizirani sloj i biološki reaktor s pokretnim slojem. Osim ta dva najpopularnija procesa postoje i neke novo razvijene tehnologije kao što su membranski bioreaktor (MBR), anaerobni reaktor za oksidaciju amonijaka (ANAMMOX) te nitrifikacija i denitrifikacija prečacem.

6.1.2.1 Procesi s aktivnim muljem

Procesi s aktivnim muljem omogućuju miješanje otpadne vode, mulja i kisika u jednom reaktoru. Mulj sadrži mješovitu kulturu mikroorganizama, a onečišćenja u otpadnoj vodi su zapravo hrana za te mikroorganizme. Degradacija uključuje dva koraka: adsorpciju i degradaciju. Mikroorganizmi izlučuju izvanstanične polimerne tvari (IPT) koje na sebe adsorbiraju organske tvari, dušik i fosfor te potom mikroorganizmi razgrađuju dostupna onečišćenja. Zabilježeno je da procesi s aktivnim muljem mogu pridonijeti uklanjanju mikroplastike iz otpadne vode za 3,6% - 42,9%. [23,26,43] Liu i suradnici procijenili su uspješnost uklanjanja mikroplastike tijekom A2O procesa na 16,6%. [48] Uspješnost uklanjanja ovisi o vrsti (vlakno, fragment, film, mikrozrnca) mikroplastike u otpadnoj vodi. Oblik filma koji ima sličnu veličinu kao i suspendirane čestice u otpadnoj vodi (manje od 20 μm) i vlakna mikroplastike se lako adsorbiraju na izvanstanične polimerne tvari i talože s muljem u sekundarnoj sedimentaciji te se tako uklanjaju iz potoka vode. Bilo koji oblik mikroplastike može biti omotan flokulama mulja i biti uklonjen tijekom sedimentacije. Zabilježeno je da se oko 17% mikrozrnaca i 13% pjene uklone s aktivnim muljem. Glavni načini uklanjanja mikroplastike tijekom procesa s aktivnim muljem su adsorpcija i agregacija s flokulama mulja.

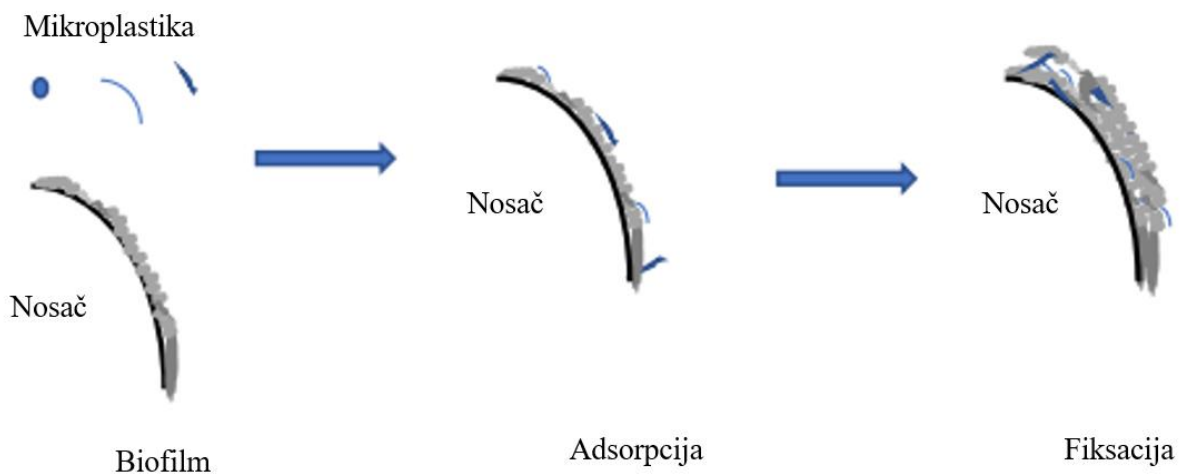
Tijekom procesa s aktivnim muljem najviše uklonjene mikroplastike je bilo ispod veličine od 300 μm . [48] Međutim Lares i suradnici zabilježili su da je najviše uklonjene mikroplastike bilo u rasponu veličina od 1 mm do 5 mm. [43] Do te razlike u veličinama može doći zbog razlika u oblicima vlakana. Kada vlakna imaju veliki udio u mikroplastici u otpadnoj vodi učinkovitost ovog procesa je velika, inače je mala.



Slika 13. Uklanjanje mikroplastike u procesu s aktivnim muljem [9]

6.1.2.2 Procesi s biofilmom

Biofilm je sloj mikroorganizama koji rastu na nosaču. Iz vani prema unutra mikroorganizmi su aerobni, anoksični i anaerobni. Biofilm prolazi kroz tri faze: faza rasta, stacionarna faza te faza guljenja, nakon faze guljenja nastaje novi biofilm koji igra ulogu u otklanjanju nečistoća iz otpadne vode. Biofilm izlučuje izvanstaničnu polimernu tvar pošto je on zajednica mikroorganizama. Kao i u procesu s aktivnim muljem, adsorpcija je jedan od puteva uklanjanja mikroplastike, pri čemu je smanjena njena pokretljivost jer se fiksira na površinu. Mikroplastika nakon adsorpcije na IPT postaje nosač za podržavanje rasta biofilma te na taj način ostaje fiksirana u biofilmu. Mogući put uklanjanja mikroplastike je ilustriran na slici 14.



Slika 14. Uklanjanje mikroplastike u procesu s biofilmom [9]

Nakon što se biofilm iscrpi postoji vjerojatnost da on padne i istječe s tretiranom vodom iako se ne odvija proces povratnog ispiranja. Povratno ispiranje (provodi se, ali ne često) uzrokuje guljenje biofilma koji se onda otpušta zajedno s vodom za povratno ispiranje. Mikroplastika iz tretirane vode i vode za povratno ispiranje potom taloži i ostaje u mulju. Moguće je da se mikroplastika koja je pričvršćena u biofilmu otpusti u otpadnu vodu koja se generira tijekom povratnog ispiranja. Nanovo suspendirana mikroplastika će se vratiti u glavni obradni tok i proći ponovno kroz postrojenje. Zabilježeno je da je učinkovitost uklanjanja mikroplastike manja u procesu s biofilmom nego u procesu s aktivnim muljem. Nadalje zabilježeno je da biofilm uklanja veličinom manje čestice nego aktivni mulj. [56] To dovodi do pretpostavke da su adsorpcija i fiksacija glavni razlozi za uklanjanje mikroplastike jer se manje čestice lakše adsorbiraju nego veće čestice. Kada je reaktor s biofilmom bio prepun medija (mala veličina pore) hvatanje mikroplastike je bilo puno veće nego kada je bio labavo punjen s medijem. To je zato što medij ujedno ima i funkciju filtra jer se mikroplastika zadržavala u porama nosača.

6.1.2.3 Procesi s membranskim bioreaktorom (MBR)

Postrojenja za obradu otpadnih voda su započela s poboljšanjem svojih procesa zbog novog zakona o Standardu o integriranom ispuštanju otpadnih voda u Kini. Stoga, da bi se zadovoljile zakonske regulative krenule su se razvijati nove tehnologije. Membranski bioreaktor je najčešće korišten proces u poboljšanju obrade otpadnih voda. Membrane koje se koriste u membranskom bioreaktoru su mikrofiltracijska i ultrafiltracijska membrana. [9]

Veličina pore mikrofiltracijske membrane (MF) je 0,1 – 50 μm , dok je kod ultrafiltracijske membrane (UF) 0,001 – 0,1 μm . Pretpostavka je da bi većina mikroplastike bila uklonjena s MF membranom dok bi gotovo sva mikroplastika bila uhvaćena s UF membranom. Baresel i suradnici 2019. godine [57] zabilježili su da je učinkovitost uklanjanja mikroplastike s UF membranom, nominalne veličine 0,2 μm , bila 100%.

U usporedbi s drugim procesima obrade, MBR je pokazao velike prednosti. Talvitie i suradnici 2017. godine usporedili su uklanjanje mikroplastike različitim procesima. Pronašli su da MBR proces ukloni skoro 99,9% mikroplastike iz primarnog izlaznog toka bez ikakve tercijarne obrade. Međutim konvencionalni aktivni mulj iza kojeg slijedi tercijarna obrada je imao maksimum uklanjanja od 98,5%. Također je zabilježeno da MBR (MF) smanjuje količinu

mikroplastike s 57600 MP/m^3 na 400 MP/m^3 , a konvencionalni aktivni mulj smanjuje na količinu od 1000 MP/m^3 . [43] To nam ukazuje da je MBR učinkovitiji od procesa s aktivnim muljem. Na slici 15. prikazan je membranski bioreaktor tvrtke ADI Systems.



Slika 15. Membranski bioreaktor tvrtke ADI Systems

6.1.3 Tercijarna obrada

Tercijarna obrada može osigurati dodatno poboljšanje u procesu uklanjanja mikroplastike, jer može smanjiti udio mikroplastike na 0,2% - 2% u odnosu na otpadnu vodu u ulaznom toku. Učinkovitost uklanjanja mikroplastike ovisi o procesima koji se primjenjuju tijekom obrade, procesi s membranama pokazuju najveću učinkovitost. Talvitie i suradnici 2017. godine uspoređivali su učinkovitost uklanjanja različitih tercijarnih obrada kao što su diskfilter (DF), brzi procjeđivač (BP) i flotacija otopljenog zraka za obradu sekundarnih otpadnih voda, te također membranski bioreaktor (MBR) za obradu primarnih otpadnih voda. Zabilježili su da najveću učinkovitost ima MBR sa 99,9%, slijede ga DF i BP s učinkovitosti od 97% i 95%. Učinkovitost uklanjanja s DF-om varira između 40% i 98,5%. [5] Slično tome, u gore navedenoj studiji provedenoj na postrojenjima za obradu otpadnih voda u New Yorku, zabilježeno je da dva postrojenja s membranskim filterima u svom izlaznom toku nisu ispuštala mikroznca dok ostala četiri postrojenja s naprednim filterima (primjerice brzi pročišćivač, kontinuirano povratno ispiranje te 2 nespecifična filtera) su ispuštala mikroznca.[5]

Ziajahromi i suradnici 2017. godine zabilježili su da se koncentracija mikroplastike značajno smanjila nakon procesa ultrafiltracije i obrnute osmoze. [25] Međutim Mason i suradnici 2016. godine pronašli su da granularna napredna filtracija nije smanjila količinu mikroplastike u otpadnoj vodi. Nadalje biološki aktivni filter i ribnjak za sazrijevanje nisu značajno utjecali na količinu mikroplastike mjerenu u postrojenjima za obradu otpadnih voda u Nizozemskoj i Njemačkoj. [22, 24] Potrebno je napomenuti da koncentracija mikroplastike u ulaznom i izlaznom toku tercijarne obrade može biti jako mala (< 1 čestica/L u većini slučajeva) te se kao rezultat dobiva ograničena količina uzorka za obradu koji onda može dati lažne rezultate (lažna nula). Stoga potrebni su veće količine uzorka za pouzdanu procjenu učinkovitosti uklanjanja mikroplastike tercijarnom obradom.

Najmanje veličine mikroplastike (20 – 100 μm i 100 – 900 μm) su se pokazale najobilnijima nakon tercijarne obrade. [25] Također moguće je povećanje relativne količine vlakana u završnom izlaznom toku u nekim slučajevima u usporedbi sa sekundarnim izlaznim tokom. Ovo se vjerojatno događa jer vlakna mogu po svojoj dužini proći kroz filtere i membrane. Navedeno naglašava potrebu za tehnologijama završne faze koje će omogućiti uklanjanje posebno malih veličina mikroplastike i one mikroplastike koja se nalazi u obliku vlakana iz izlaznog toka. Čvrste čestice koje su uklonjene povratnim ispiranjem filtera te uobičajeno šalju natrag na početak postrojenja za obradu otpadnih voda. Stoga mikroplastika koja se prikupi u tercijarnoj obradi možda neće biti uklonjena iz otpadne vode i mogla bi biti nadodana na opterećenje otpadne vode. [21] S povećanjem vremena kontakta ovaj dio mikroplastike bi se mogao ukloniti kroz predobradu ili sekundarnu obradu. Međutim povratak mikroplastike u otpadnu vodu mogao bi povećati vjerojatnost da mikroplastika bude otpuštena iz procesa obrade.

6.2 Tehnologije usmjerene na obradu otpadnih voda od mikroplastike

Iako se mikroplastika iz otpadnih voda može ukloniti procesima kao što su sakupljanje s površine, sedimentacija i tercijarna filtracija, niti jedan od tih procesa nije zapravo namijenjen uklanjanju mikroplastike. Kao rezultat toga i dalje značajna količina mikroplastike bi mogla biti otpuštena iz postrojenja te tako ući u sustav primanja vode. Također pošto se većina mikroplastike iz postrojenja za obradu otpadnih voda zadržava u otpadnom mulju, još više mikroplastike bi moglo biti otpušteno u okoliš kroz njegovo odlaganje na tlo nego što se otpušta kroz izlazni tok vode. Međutim zasada u niti jednom postrojenju nije primijenjen niti jedan

proces koji za cilj ima uklanjanje mikroplastike iz otpadne vode te je tehnologija koja je usmjerena na obradu otpadnih voda od mikroplastike još uvijek u početnoj fazi istraživanja. [5]

Beljanski i suradnici 2016. godine dizajnirali su filtracijski sistem koji pokreće gravitacija namijenjen uklanjanju mikroplastike iz sekundarnog izlaznog toka u postrojenjima za obradu otpadnih voda. [58] Slično kao i brzi procjeđivač, ovaj sistem može raditi na dva načina, način filtracije koji filtrira mikroplastiku iz otpadne vode i način povratnog ispiranja koji ispire mikroplastiku iz sistema. Testirani su učinci filtracijskog materijala, tlaka vode, brzine protoka i oporavka mikroplastike te je zabilježeno da se najbolji rezultati dobiju s 3D filterom i niskim tlakom vode (1,68 kPa). Međutim sistem je bio testiran samo s umjetnom otpadnom vodom i njegova učinkovitost na realnim uzorcima nije ocijenjena. Li i suradnici su 2018. godine razmatrali učinkovitost dinamične membrane za uklanjanje mikroplastike iz otpadne vode i predložili su da se ova tehnologija može dalje razvijati tako da uklanja mikroplastiku na energetski učinkovit način. Međutim za korištenje dodatne jedinice namijenjene uklanjanju mikroplastike trebalo bi napraviti procjenu troškova izgradnje i operativnih troškova.

7. ZAKLJUČAK

Postrojenja za obradu otpadnih voda se smatraju važnim putem kojim mikroplastika ulazi u prirodni vodeni sustav. U ovom završnom radu napravljen je pregled detekcije, učestalosti pojavljivanja i načini uklanjanja mikroplastike u postrojenjima za obradu otpadnih voda.

Metode za uzorkovanje i detekciju mikroplastike u postrojenjima za obradu otpadnih voda uvelike variraju u dosadašnjim istraživanjima, što rezultira otežanom usporedbom rezultata različitih istraživanja. Uzimanje uzoraka kroz odvojeno crpljenje i filtraciju može učinkovito povećati volumen uzorka s manje ograničenja. Zasada mikro – FTIR ili Raman tehnologije se nude kao najbolje opcije za karakterizaciju mikroplastike u kompleksnim uzorcima jer pružaju sveobuhvatne informacije o analiziranim česticama, kao što su količina, veličina i kemijski sastav.

Mikroplastika se detektira u ulaznom i u izlaznom toku vode iz postrojenja za obradu otpadnih voda, zabilježene koncentracije u ulaznom toku su između 1 i 10044 čestica/L te u izlaznom toku 0 – 447 čestica/L. Najčešće detektirani polimeri u postrojenjima za obradu otpadnih voda su poliester, polietilen, polietilentereftalat i poliamid. Najčešće detektirani oblik mikroplastike bila su vlakna. Unatoč relativno niskoj koncentraciji mikroplastike u izlaznom toku iz postrojenja za obradu otpadnih voda, medijan količine ukupno ispuštene mikroplastike bio je vrlo visok.

Mikroplastika se učinkovito uklanja u postrojenjima za obradu otpadnih voda, od čega se najviše uklanja prilikom mastolova. Stoga bi upravo mastolov mogao biti cilj budućih optimizacija za uklanjanje mikroplastike te bi potencijalno prevenirao veliku količinu mikroplastike u otpadnom mulju ako se mast tretira posebno. Tehnologija membranske filtracije je najučinkovitija u smanjenju količine mikroplastike u završnom izlaznom toku.

8. LITERATURA

- [1] Horton, A. A.; Walton, A.; Spurgeon, D. J.; Lahive, E.; Svendsen, C. Microplastics in Freshwater and Terrestrial Environments: Evaluating the Current Understanding to Identify the Knowledge Gaps and Future Research Priorities, *Science of The Total Environment*, **586**(2017)127–141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>
- [2] Nguyen, B.; Claveau-Mallet, D.; Hernandez, L. M.; Xu, E. G.; Farner, J. M.; Tufenkji, N. Separation and Analysis of Microplastics and Nanoplastics in Complex Environmental Samples, *Acc. Chem. Res.*, **52** (4)(2019)858–866. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00602>
- [3] Sobhani, Z.; Zhang, X.; Gibson, C.; Naidu, R.; Megharaj, M.; Fang, C. Identification and Visualisation of Microplastics/Nanoplastics by Raman Imaging (i): Down to 100 Nm, *Water Research*, **174**(2020)115658. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115658>
- [4] Hu, K.; Tian, W.; Yang, Y.; Nie, G.; Zhou, P.; Wang, Y.; Duan, X.; Wang, S. Microplastics Remediation in Aqueous Systems: Strategies and Technologies, *Water Research*, **198**(2021)117144. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117144>
- [5] Sun, J.; Dai, X.; Wang, Q.; Van Loosdrecht, M. C. M.; Ni, B.-J. Microplastics in Wastewater Treatment Plants: Detection, Occurrence and Removal, *Water Research*, **152**(2019)21–37. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.050>
- [6] Burgess, R. M.; Ho, K. T.; Mallos, N. J.; Leonard, G. H.; Hidalgo-Ruz, V.; Cook, A.-M.; Christman, K. Microplastics in the Aquatic Environment-Perspectives on the Scope of the Problem, *Environ Toxicol Chem*, **36** (9)(2017)2259–2265. <https://doi.org/10.1002/etc.3867>
- [7] Gewert, B.; Plassmann, M. M.; MacLeod, M. Pathways for Degradation of Plastic Polymers Floating in the Marine Environment, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **17** (9)(2015)1513–1521. <https://doi.org/10.1039/C5EM00207A>
- [8] Auta, H. S.; Emenike, C. U.; Fauziah, S. H. Distribution and Importance of Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Sources, Fate, Effects, and Potential Solutions, *Environment International*, **102**(2017)165–176. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.02.013>

- [9] Zhang, X.; Chen, J.; Li, J. The Removal of Microplastics in the Wastewater Treatment Process and Their Potential Impact on Anaerobic Digestion Due to Pollutants Association, *Chemosphere*, **251**(2020)126360. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126360>
- [10] Cole, M.; Lindeque, P.; Halsband, C.; Galloway, T. S. Microplastics as Contaminants in the Marine Environment: A Review, *Marine Pollution Bulletin*, **62 (12)**(2011)2588–2597. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>
- [11] Laskar, N.; Kumar, U. Plastics and Microplastics: A Threat to Environment. *Environmental Technology & Innovation*, **14**(2019)100352. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100352>
- [12] Fan, C.; Huang, Y.-Z.; Lin, J.-N.; Li, J. Microplastic Constituent Identification from Admixtures by Fourier-Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy: The Use of Polyethylene Terephthalate (PET), Polyethylene (PE), Polypropylene (PP), Polyvinyl Chloride (PVC) and Nylon (NY) as the Model Constituents, *Environmental Technology & Innovation*, **23**(2021)101798. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101798>
- [13] Reddy, A. S.; Nair, A. T. The Fate of Microplastics in Wastewater Treatment Plants: An Overview of Source and Remediation Technologies, *Environmental Technology & Innovation*, **28**(2022)102815. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102815>
- [14] Reisser, J.; Shaw, J.; Wilcox, C.; Hardesty, B. D.; Proietti, M.; Thums, M.; Pattiaratchi, C. Marine Plastic Pollution in Waters around Australia: Characteristics, Concentrations, and Pathways, *PLoS ONE*, **8 (11)**(2013)e80466. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0080466>
- [15] Tagg, A. S.; Sapp, M.; Harrison, J. P.; Sinclair, C. J.; Bradley, E.; Ju-Nam, Y.; Ojeda, J. J. Microplastic Monitoring at Different Stages in a Wastewater Treatment Plant Using Reflectance Micro-FTIR Imaging, *Front. Environ. Sci*, **8**(2020)145. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00145>
- [16] Barnes, D. K. A.; Galgani, F.; Thompson, R. C.; Barlaz, M. Accumulation and Fragmentation of Plastic Debris in Global Environments, *Phil. Trans. R. Soc. B*, **364 (1526)**(2009)1985–1998. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>

- [17] Wu, Z.-W.; Liu, G.-F.; Song, S.-X.; Pan, S.-B. Regeneration and Recycling of Waste Thermosetting Plastics Based on Mechanical Thermal Coupling Fields, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, **15** (12)(2014)2639–2647. <https://doi.org/10.1007/s12541-014-0638-9>
- [18] *Microplastic Pollutants*; Elsevier, 2017. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-04315-5>
- [19] Magnusson, K., & Norén, F., Screening of microplastic particles in and down-stream a wastewater treatment plant. (2014.) <https://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?dswid=1177&pid=diva2%3A773505>
- [20] Murphy, F.; Ewins, C.; Carbonnier, F.; Quinn, B. Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment, *Environ. Sci. Technol.*, **50** (11)(2016)5800–5808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>
- [21] Michielssen, M. R.; Michielssen, E. R.; Ni, J.; Duhaime, M. B. Fate of Microplastics and Other Small Anthropogenic Litter (SAL) in Wastewater Treatment Plants Depends on Unit Processes Employed, *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, **2** (6)(2016)1064–1073. <https://doi.org/10.1039/C6EW00207B>
- [22] Talvitie, J.; Mikola, A.; Koistinen, A.; Setälä, O. Solutions to Microplastic Pollution – Removal of Microplastics from Wastewater Effluent with Advanced Wastewater Treatment Technologies, *Water Research*, **123**(2017)401–407. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.005>
- [23] Mason, S. A.; Garneau, D.; Sutton, R.; Chu, Y.; Ehmann, K.; Barnes, J.; Fink, P.; Papazissimos, D.; Rogers, D. L. Microplastic Pollution Is Widely Detected in US Municipal Wastewater Treatment Plant Effluent, *Environmental Pollution*, **218**(2016)1045–1054. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.056>
- [24] Mintenig, S. M.; Int-Veen, I.; Löder, M. G. J.; Primpke, S.; Gerdt, G. Identification of Microplastic in Effluents of Waste Water Treatment Plants Using Focal Plane Array-Based Micro-Fourier-Transform Infrared Imaging, *Water Research*, **108**(2017)365–372. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.015>
- [25] Ziajahromi, S.; Neale, P. A.; Rintoul, L.; Leusch, F. D. L. Wastewater Treatment Plants as a Pathway for Microplastics: Development of a New Approach to Sample Wastewater-Based Microplastics, *Water Research*, **112**(2017)93–99. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.042>

- [26] Carr, S. A.; Liu, J.; Tesoro, A. G. Transport and Fate of Microplastic Particles in Wastewater Treatment Plants, *Water Research*, **91**(2016)174–182. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>
- [27] Erni-Cassola, G.; Gibson, M. I.; Thompson, R. C.; Christie-Oleza, J. A. Lost, but Found with Nile Red: A Novel Method for Detecting and Quantifying Small Microplastics (1 Mm to 20 Mm) in Environmental Samples, *Environ. Sci. Technol.* **51** (23)(2017)13641–13648. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04512>
- [28] Karami, A.; Golieskardi, A.; Choo, C. K.; Romano, N.; Ho, Y. B.; Salamatinia, B. A High-Performance Protocol for Extraction of Microplastics in Fish, *Science of The Total Environment* **578**(2017)485–494. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.213>
- [29] McCormick, A.; Hoellein, T. J.; Mason, S. A.; Schlupe, J.; Kelly, J. J. Microplastic Is an Abundant and Distinct Microbial Habitat in an Urban River, *Environ. Sci. Technol.*, **48** (20)(2014)11863–11871. <https://doi.org/10.1021/es503610r>
- [30] Nuelle, M.-T.; Dekiff, J. H.; Remy, D.; Fries, E. A New Analytical Approach for Monitoring Microplastics in Marine Sediments, *Environmental Pollution*, **184**(2014)161–169. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.027>
- [31] Löder, M. G. J.; Kuczera, M.; Mintenig, S.; Lorenz, C.; Gerdt, G. Focal Plane Array Detector-Based Micro-Fourier-Transform Infrared Imaging for the Analysis of Microplastics in Environmental Samples, *Environ. Chem.*, **12** (5)(2015)563. <https://doi.org/10.1071/EN14205>
- [32] Leslie, H. A.; Brandsma, S. H.; Van Velzen, M. J. M.; Vethaak, A. D. Microplastics En Route: Field Measurements in the Dutch River Delta and Amsterdam Canals, Wastewater Treatment Plants, North Sea Sediments and Biota, *Environment International*, **101**(2017)133–142. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.01.018>
- [33] Li, J.; Liu, H.; Paul Chen, J. Microplastics in Freshwater Systems: A Review on Occurrence, Environmental Effects, and Methods for Microplastics Detection, *Water Research*, **137**(2018)362–374. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.056>

- [34] Duis, K.; Coors, A. Microplastics in the Aquatic and Terrestrial Environment: Sources (with a Specific Focus on Personal Care Products), Fate and Effects, *Environ Sci Eur*, **28** (1)(2016)2. <https://doi.org/10.1186/s12302-015-0069-y>
- [35] Claessens, M.; Van Cauwenberghe, L.; Vandeghechuchte, M. B.; Janssen, C. R. New Techniques for the Detection of Microplastics in Sediments and Field Collected Organisms, *Marine Pollution Bulletin*, **70** (1–2)(2013)227–233. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.009>
- [36] Hidalgo-Ruz, V.; Gutow, L.; Thompson, R. C.; Thiel, M. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification, *Environ. Sci. Technol.*, **46** (6)(2012)3060–3075. <https://doi.org/10.1021/es2031505>
- [37] Dris, R.; Gasperi, J.; Rocher, V.; Saad, M.; Renault, N.; Tassin, B. Microplastic Contamination in an Urban Area: A Case Study in Greater Paris, *Environ. Chem.*, **12** (5)(2015)592. <https://doi.org/10.1071/EN14167>
- [38] Liebezeit, G.; Liebezeit, E. Synthetic Particles as Contaminants in German Beers, *Food Additives & Contaminants: Part A*, **31** (9)(2014)1574–1578. <https://doi.org/10.1080/19440049.2014.945099>
- [39] Fries, E.; Dekiff, J. H.; Willmeyer, J.; Nuelle, M.-T.; Ebert, M.; Remy, D. Identification of Polymer Types and Additives in Marine Microplastic Particles Using Pyrolysis-GC/MS and Scanning Electron Microscopy, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **15** (10)(2013)1949. <https://doi.org/10.1039/c3em00214d>
- [40] Harrison, J. P.; Ojeda, J. J.; Romero-González, M. E. The Applicability of Reflectance Micro-Fourier-Transform Infrared Spectroscopy for the Detection of Synthetic Microplastics in Marine Sediments, *Science of The Total Environment*, **416**(2012)455–463. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.078>
- [41] Schymanski, D.; Goldbeck, C.; Humpf, H.-U.; Fürst, P. Analysis of Microplastics in Water by Micro-Raman Spectroscopy: Release of Plastic Particles from Different Packaging into Mineral Water, *Water Research*, **129**(2018)154–162. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.011>

- [42] Elert, A. M.; Becker, R.; Duemichen, E.; Eisentraut, P.; Falkenhagen, J.; Sturm, H.; Braun, U. Comparison of Different Methods for MP Detection: What Can We Learn from Them, and Why Asking the Right Question before Measurements Matters?, *Environmental Pollution*, **231**(2017)1256–1264. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.074>
- [43] Lares, M.; Ncibi, M. C.; Sillanpää, M.; Sillanpää, M. Occurrence, Identification and Removal of Microplastic Particles and Fibers in Conventional Activated Sludge Process and Advanced MBR Technology, *Water Research*, **133**(2018)236–246. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.049>
- [44] Mahon, A. M.; O’Connell, B.; Healy, M. G.; O’Connor, I.; Officer, R.; Nash, R.; Morrison, L. Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment., *Environ. Sci. Technol.*, **51** (2)(2017)810–818. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04048>
- [45] Lusher, A.; Hurley, R.; Vogelsang, C.; Nizzetto, L.; Olsen, M. Mapping Microplastics in Sludge. (2018.) <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.25277.56804>
- [46] Bretas Alvim, C.; Mendoza-Roca, J. A.; Bes-Piá, A. Wastewater Treatment Plant as Microplastics Release Source – Quantification and Identification Techniques., *Journal of Environmental Management*, **255**(2020)109739. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109739>
- [47] Abbasi, S. Prevalence and Physicochemical Characteristics of Microplastics in the Sediment and Water of Hashilan Wetland, a National Heritage in NW Iran, *Environmental Technology & Innovation*, **23**(2021)101782. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101782>
- [48] Liu, X.; Yuan, W.; Di, M.; Li, Z.; Wang, J. Transfer and Fate of Microplastics during the Conventional Activated Sludge Process in One Wastewater Treatment Plant of China, *Chemical Engineering Journal*, **362**(2019)176–182. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.033>
- [49] Gies, E. A.; LeNoble, J. L.; Noël, M.; Etemadifar, A.; Bishay, F.; Hall, E. R.; Ross, P. S. Retention of Microplastics in a Major Secondary Wastewater Treatment Plant in Vancouver, Canada, *Marine Pollution Bulletin*, **133**(2018)553–561. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.006>
- [50] Lv, X.; Dong, Q.; Zuo, Z.; Liu, Y.; Huang, X.; Wu, W.-M. Microplastics in a Municipal Wastewater Treatment Plant: Fate, Dynamic Distribution, Removal Efficiencies, and Control

Strategies, *Journal of Cleaner Production*, **225**(2019)579–586.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.321>

[51] Vuori, L.; Ollikainen, M. How to Remove Microplastics in Wastewater? A Cost-Effectiveness Analysis, *Ecological Economics*, **192**(2022)107246.

<https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2021.107246>

[52] Tang, K. H. D.; Hadibarata, T. Microplastics Removal through Water Treatment Plants: Its Feasibility, Efficiency, Future Prospects and Enhancement by Proper Waste Management, *Environmental Challenges*, **5**(2021)100264. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100264>

[53] Sutton, R.; Mason, S. A.; Stanek, S. K.; Willis-Norton, E.; Wren, I. F.; Box, C. Microplastic Contamination in the San Francisco Bay, California, USA, *Marine Pollution Bulletin*, **109** (1)(2016)230–235. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.077>

[54] Blair, R. M.; Waldron, S.; Gauchotte-Lindsay, C. Average Daily Flow of Microplastics through a Tertiary Wastewater Treatment Plant over a Ten-Month Period, *Water Research*, **163**(2019)114909. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114909>

[55] Yang, L.; Li, K.; Cui, S.; Kang, Y.; An, L.; Lei, K. Removal of Microplastics in Municipal Sewage from China's Largest Water Reclamation Plant, *Water Research* **155**(2019)175–181. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.046>

[56] Hidayaturrehman, H.; Lee, T.-G. A Study on Characteristics of Microplastic in Wastewater of South Korea: Identification, Quantification, and Fate of Microplastics during Treatment Process, *Marine Pollution Bulletin* **146**(2019)696–702.

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.071>

[57] Baresel, C.; Harding, M.; Fång, J. Ultrafiltration/Granulated Active Carbon-Biofilter: Efficient Removal of a Broad Range of Micropollutants, *Applied Sciences*, **9** (4)(2019)710.

<https://doi.org/10.3390/app9040710>

[58] Beljanski, A., Cole, C., Fuxa, F., Setiawan, E., & Singh, H. Efficiency and effectiveness of a low-cost, self-cleaning microplastic filtering system for wastewater treatment plants. In *NCUR Proceedings. 30th National Conference on Undergraduate Research (NCUR)*, (2016.) 1388-1395