

Uklanjanje smjese organskih onečišćivala kombinacijom adsorpcije na mikroplastici s reverznom osmozom

Brenko, Aleksandra

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:149:641017>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-28**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



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

Aleksandra Brenko

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2024

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Aleksandra Brenko**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 19. veljače 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Krešimir Košutić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Danijela Ašperger, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Lidija Furač, v. pred., Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Marica Ivanković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 22. veljače 2024.

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

Aleksandra Brenko

**UKLANJANJE SMJESE ORGANSKIH ONEČIŠĆIVALA KOMBINACIJOM
ADSORPCIJE NA MIKROPLASTICI S REVERZONOM OSMOZOM**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Krešimir Košutić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Danijela Ašperger

v. pred. dr. sc. Lidija Furač

Zagreb, 2024

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

Sažetak

Cilj ovog istraživanja je odrediti učinkovitost procesa uklanjanja organskih onečišćujućih tvari iz otpadne vode kombinacijom adsorpcije na mikroplastici s reverznom osmozom. Korištene su niskoenergetske (XLE) reverzno osmotske membrane za bočatu vodu i mikroplastika nastala usitnjavanjem uobičajenog ambalažnog materijala (polipropilen i polietilen tereftalat). Postupak pročišćavanja proveden je i za onečišćujuće tvari u destiliranoj vodi radi usporedbe. Odabrana je po jedna onečišćujuća tvar iz grupe farmaceutika, pesticida i industrijskih nusproizvoda. To su mebendazol - široko rasprostranjeni antiparazitik, klotianidin - insekticid iz skupine neonikotinoidea, i *N*-nitrozodipropilamin - jednostavan i čest nusprodukt industrijskih procesa koji može imati toksičan efekt na ljude i životinje. Istražen je utjecaj veličine čestica mikroplastike na adsorpciju. Testirane su dvije frakcije, 100 - 300 μm i 300 - 500 μm . Za određivanje koncentracije onečišćujućih tvari korištena je HPLC analitička metoda. Postignute su visoke (> 97,8 %) stope uklanjanja svih komponenti kombiniranom metodom adsorpcije i reverzne osmoze.

Ključne riječi: mikroplastika, onečišćujuće tvari, reverzna osmoza, mebendazol, klotianidin, *N*-nitrozodipropilamin

Abstract

This research is focused on water purification technology via adsorption on microplastics combined with reverse osmosis. Low-energy (XLE) brackish water membranes were used, as well as microplastics formed by chafing of commonplace packaging material (polypropylene and polyethylene terephthalate). The purification process was conducted in distilled water as well, for comparison. One substance has been chosen out of each of these groups: pharmaceuticals, pesticides and industrial byproducts. These are mebendazole - a widely used antiparasitic, clothianidin - an insecticide belonging to the group of neonicotinoids, and *N*-nitrosodipropylamine - a simple and common byproduct of industrial processes that can have a toxic effect on humans and animals. The influence of particle size on adsorption was explored. Two fractions were tested, 100 - 300 μm and 300 - 500 μm . HPLC analytical method was used to determine the pollutant concentrations. High removal rates ($> 97,8 \%$) were achieved for all compounds using the combined method of adsorption and reverse osmosis.

Key words: microplastics, micropollutants, reverse osmosis, mebendazole, clothianidin, *N*-nitrosodipropylamine

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Mikroplastika.....	3
2.1.1. Polietilen tereftalat.....	4
2.1.2. Polipropilen.....	5
2.2. Nove onečišćujuće tvari.....	5
2.2.1. Mebendazol.....	6
2.2.2. Klotianidin.....	8
2.2.3. N-nitrozodipropilamin.....	9
2.3. Interakcija mikroplastike i onečišćujućih tvari.....	11
2.4. Membranski procesi.....	11
2.4.1. Reverzna osmoza.....	13
2.5. HPLC metoda analize.....	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	16
3.1. Kemikalije.....	16
3.2. Laboratorijsko posuđe i aparatura.....	16
3.3. Instrumenti.....	17
3.3.1. Uređaj za pripremu ultračiste vode.....	17
3.3.2. Uređaj za usitnjavanje plastike.....	17
3.3.3. Uređaj za odvajanje frakcija.....	17
3.3.4. Analitička vaga.....	18
3.3.6. Uređaj za reverznu osmozu.....	19
3.3.6.1. Karakteristike membrane.....	19
3.3.7. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti u kombinaciji s detektorom s diodnim nizom (HPLC-DAD).....	20
3.4. Izvedba eksperimenata.....	21

3.4.1. Priprema mikroplastike.....	21
3.4.2. Priprema otopina.....	22
3.4.3. Adsorpcija.....	22
3.4.4. Reverzna osmoza.....	22
3.4.5. Prikupljanje uzoraka.....	22
3.4.6. HPLC analiza.....	24
4. REZULTATI.....	25
4.1. Apsorpcijski spektri.....	25
4.3. Obrada signala.....	26
4.3.1 Vrijeme zadržavanja.....	27
4.3.2. Određivanje granica metode.....	27
4.4. Adsorpcija na mikroplastiku.....	30
4.5. Obrada vode reverznom osmozom.....	31
4.6. Statistička analiza.....	33
4.7. Učinkovitost (selektivnost) membrana.....	34
4.8. Učinkovitost kombiniranog procesa.....	35
5. RASPRAVA.....	36
5.1. Uklanjanje mebendazola.....	36
5.2. Uklanjanje klotianidina.....	36
5.3. Uklanjanje <i>N</i> -nitrozodipropilamina.....	37
5.4. Adsorpcija na mikroplastiku.....	38
5.5. Blokiranje membrane.....	38
6. ZAKLJUČAK.....	39
LITERATURA.....	40
POPIS SIMBOLA I KRATICA.....	46

1. UVOD

Pitka voda kritičan je faktor za održavanje ljudskog života. Prema procjeni UNESCO-a, oko 10 % svjetske populacije [1] konzumira vodu koja nije ispravna za piće prema EU standardima, a predviđa se da će se stanje pogoršati kao posljedica globalnog zatopljenja. Prema modelima IPCC-a iz 2022.-e, u nadolazećim desetljećima može se očekivati porast ekstremnih uvjeta, poput suša i poplava, koji narušavaju dostupnost pitke vode i kvalitetu [2].

Osim prirodnih katastrofa, izvore pitke vode izravno ugrožava ljudska aktivnost. Neizbježna posljedica upotrebe pesticida i farmaceutika je ispušt aktivnih tvari u tlo i podzemne vode. Nedostatak ili nepoštivanje regulativa za očuvanje okoliša, industrijske havarije i neprepoznati rizici u planiranju izgradnje gradova i tvornica dovode do dodatnog narušavanja kvalitete vode na mnogim područjima.

Kako bi onečišćena vode ponovo postala sigurna za upotrebu, ona se podvrgava mehaničkoj, kemijskoj i biološkoj obradi. Za dobivanje pitke vode potrebni su dodatni, tercijarni, stupnjevi obrade.

Postoje dvije metode obrade vode kojima se može povratiti kvaliteta vode do razine da je primjerena za piće - fazne promjene vode (destilacija) i selektivni prijenos (membranska obrada, ionski izmjenjivači). Obrada faznim promjenama vode zahtijeva velike investicijske troškove i utrošak toplinske energije. Ionsko-izmjenjivačke membrane selektivno uklanjaju onečišćujuće tvari i nisu primjerene za sve vrste onečišćenja [3]. Selektivni prijenos odvija se brže od destilacije i zahtijeva manji utrošak energije [4].

Membranska obrada reverznom osmozom smatra se najisplativijim procesom dobivanja čiste vode. Jedina prednost destilacijskih procesa je da mogu iskoristavati otpadnu toplinu, na primjer od proizvodnje električne energije u elektranama, dok reverzna osmoza zahtijeva usmjerenu električnu energiju. Kada se uzme u obzir mogućnost iskorištavanja otpadne topline, investicijski troškovi, operativni troškovi i troškovi održavanja, reverzno osmotsko postrojenje najčešće je ekonomski isplativije od destilacijskog [5]. U najvećem postrojenju za desalinizaciju vode na svijetu u Saudijskoj Arabiji, primjenjuju se obje tehnologije: višestupanjska *flash* destilacija (engl. *Multi-Stage Flash Distillation*, MSF) i desalinacija putem reverzne osmoze (RO) [6].

RO vrlo učinkovito pročišćava veliku većinu organskih onečišćivala. S obzirom na fizikalno kemijske karakteristike RO membrana, odbacivanje (engl. *rejection*) membrane ovisi o naboju čestica, i razlici u topljivosti i difuzivnosti materijala membrane i otopine. Za niskomolekulske tvari nije moguće sa sigurnošću predvidjeti učinkovitost uklanjanja putem RO membrana. Kako tehnologija brzo napreduje, tako raste i broj novih spojeva koji se svakodnevno ispuštaju u okoliš. Potrebno je odrediti učinkovitost komercijalnih tehnologija u uklanjanju novih onečišćujućih tvari, a znanstvena istraživanja često kaskaju za realnim problemima.

Kada se želi odrediti stupanj uklanjanja određene onečišćujuće tvari koji se mora postići da bi se dobila zadovoljavajuća kvaliteta vode, tada se razmatra i njen potencijalno štetan utjecaj na prirodnu ravnotežu i žive organizme. Pri tome se misli na štetnost neke tvari izražen mjerom ekotoksičnosti, te se poziva na rezultate ekotoksikoloških ispitivanja.

Kako bismo procijenili utjecaj onečišćujuće tvari na okoliš, osim prisutnosti i učinka organskih tvari, potrebno je uzeti u obzir da one mogu međusobno stupati u interakciju i tvoriti nove spojeve. Mikroonečišćivala mogu stupiti u interakciju s drugim tvarima koje se nalaze u vodi, kao što su sitne čestice plastike, reda veličine nekoliko mikrona.

Površinske vode su pune plastike iz antropogenih izvora. Mikroplastika potencijalno djeluje kao adsorbens, vezujući hidrofobne tvari na svoju površinu. Njenim kontinuiranim izlaganjem suncu i atmosferskim uvjetima, dolazi do stvaranja novih funkcionalnih skupina i pritom se povećava sklonost plastike za vezivanje hidrofilnih tvari na svoju površinu [7].

Ovo svojstvo mikroplastike nezgodno je iz perspektive organizama koji tu plastiku pojedu, popiju ili udahnu. To znači da uz mikroplastiku, koja po sama sebi može izazvati probleme u organizmu, unose i druge štetne organske tvari.

No, s druge strane, mikroplastika prisutna u vodi može poslužiti kao predobrada u procesima pročišćavanja vode, time što smanjuje koncentraciju organskih tvari otopljenih u vodi. U svrhu ovog rada istražena je obrada otpadne vode komercijalno dostupnom XLE RO membranom za preradu bočate vode, uz predobradu adsorpcijom na mikroplastici, na primjeru jednog farmaceutika (mebendazol), jednog pesticida (klotianidin) i jednog rasprostranjenog proizvodnog nusprodukta (*N*-nitrozodipropilamin).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Mikroplastika

Mikroplastikom se nazivaju čestice plastike manje od 500 mikrometara. Najveći dio mikroplastike nastaje pranjem odjeće od sintetičkih materijala u perilici za rublje (~ 35 %) i habanjem automobilskih guma na cesti (~ 28 %) [8]. U prirodi dolazi do degradacije plastičnog ambalažnog materijala i njegovog lomljenja u sitnije i sitnije čestice, do nastajanja mikro i nanoplastike ($d < 100 \mu\text{m}$).

Iako postoje mikroorganizmi koji mogu razgraditi plastiku, te da postoje indikacije da će se bakterije s vremenom prilagoditi na nove uvjete [9], biološka razgradnje plastike u prirodi trenutnom brzinom može trajati 50 do 100 godina [10]. Usitnjene čestice plastike dugo kruže u okolišu, i prodiru u prirodne vode. Čestice manje od $100 \mu\text{m}$ mogu putovati kroz korijen biljke pa tako dopijevaju i u ljudsku hranu [11]. Napolarna priroda mikro i nanoplastike omogućava joj taloženje u tkivu životinja, gdje uzrokuje smetnje i oksidativni stres [12]. Aditivi prisutni u plastičnim materijalima često su toksični i/ili uzrokuju disrupciju endokrinog sustava [13].

Kada dospije u prirodne tokove, mikroplastika uzrokuje probleme vodenim beskralježnjacima (smanjen rast i razmnožavanje, problemi s hranjenjem, povećana potrošnja kisika i proizvodnja reaktivnih vrsta) i ribama (oboljenje jetre, crijeva, mozga i škrge te smetnje u metabolizmu, u ponašanju i plodnosti) [14]. Veće životinje podložne su bioakumulaciji mikroplastike, to jest, gomilanju plastike u svojem organizmu. Studije na miševima i štakorima pokazuju da mikroplastika uzrokuje biokemijsku i strukturalnu štetu i značajno narušava funkcioniranje jetre, crijeva i reproduktivnih organa [14].

Mikroplastika u zemlji uzrokuje porast pH i može služiti kao vektor za prijenos metala, surfaktanata, farmaceutika, pesticida itd. [15]. Na taj način se uništava poljoprivredni potencijal zemlje i može doći do zagađenja podzemnih i površinskih voda tvarima iz udaljenih izvora.

Mikroplastika se u pročišćivačima može ukloniti pješčanim filterima [16], membranskim procesima, biološkim procesima (MBR, fitoremedijacija) [17, 18], kemijskim procesima poput koagulacije i naprednih oksidacijskih procesa (foto-Fenton, elekto-Fenton) [19],

adsorpcijom na aktivnom ugljenu [20] i zeolitu [21], i magnetskom separacijom [22]. Filtracija se za sada smatra najboljom dostupnom tehnologijom [23].

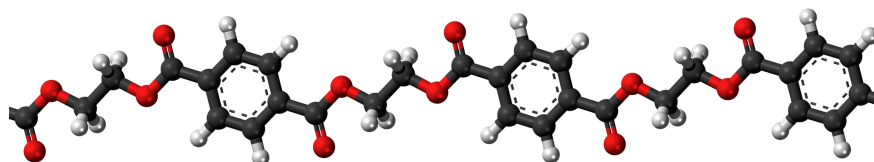
U onečišćenom okolišu, živa bića unose u svoj organizam čestice plastike s vezanim onečišćujućim tvarima koje se nalaze u okolišu. Te tvari se mogu u njihovom organizmu desorbirati, promjenom okolišnih uvjeta unutar organizma, i negativno djelovati na njihove stanice.

2.1.1. Polietilen tereftalat

Polietilen tereftalat (PET), u tekstilnoj industriji poznat kao poliester, spada u skupinu termoplasta, grupe polimera koji se pri visokim temperaturama smekšaju i lako oblikuju [24]. Biološki je inertan, čvrst i otporan. Ova svojstva ga čine jednim od najpopularnijih plastičnih materijala i najvećim izvorom plastičnog otpada [25].

Tablica 1. Fizikalno-kemijske karakteristike PET-a [24, 26].

Molekulska formula	$(C_{10}H_8O_4)_n$
Kontaktni kut s vodom (°)	145
pH suspenzije (u vodi pH 6)	8,66
Gustoća (g cm⁻¹)	1,3 - 1,4
Struktura	polukristalna
Temperatura staklastog prijelaza (°C)	65 - 80
Temperatura taljenja (°C)	280 - 310



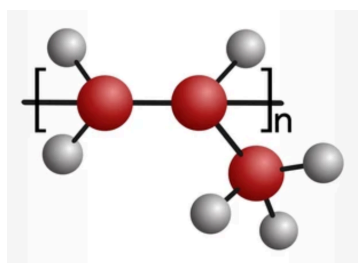
Slika 1. Molekulska struktura PET-a.

2.1.2. Polipropilen

Polipropilen (PP) je termoplastični materijal koji se često koristi za proizvodnju tekstilnih vlakana, ambalaže, plastičnih kućišta i raznih drugih proizvoda. Lagan je, čvrst i otporan na toplinu [27]. Polipropilen je drugi najobilniji tip mikroplastike u Mediteranskom moru (16,5 %) [28].

Tablica 2. Fizikalno-kemijske karakteristike PP-a [26, 27].

Molekulska formula	$(C_3H_6)_n$
Kontaktni kut s vodom (°)	136
pH suspenzije (u vodi pH 6)	8,82
Gustoća (g cm⁻¹)	0,9 - 0,91
Struktura	kristalna
Temperatura staklastog prijelaza (°C)	- 10
Temperatura taljenja (°C)	200 - 300



Slika 2. Molekulska struktura PP-a.

2.2. Nove onečišćujuće tvari

Nove onečišćujuće tvari ili mikroonečišćivala (engl. *contaminants of emerging concern* ili *micropollutants*) spojevi su koji nastaju kao proizvod ljudskog djelovanja, ne pojavljuju se spontano u prirodi, a njihova koncentracija u okolišu raste. Njihovi učinci su nepoznati i predstavljaju potencijalnu prijetnju vodenim ekosustavima [28]. Postoji više načina na koje ove molekule mogu narušiti prirodnu ravnotežu ili postati zdravstvena prijetnja za ljude i životinje.

Glavna karakteristika novih onečišćujućih tvari je to što se sporo razgrađuju. Na Zemlji ne postoje evoluirani sustavi za efikasnu razgradnju jer se do sada nisu imali poticaja razviti. Neke tvari su postojane unutar bioloških organizama te se njihova koncentracija u životinjama povećava prema vrhu hranidbenog lance. Posljedično, predstavljaju rastući problem u ljudskoj prehrani.

Neke su vrlo toksične same po sebi i uzrokuju razaranje komponenti stanice i disrupciju metaboličkih procesa. Nastala šteta može biti kronična ili akutna, dok se kronični efekti najčešće pojavljuju tek nakon duže izloženosti.

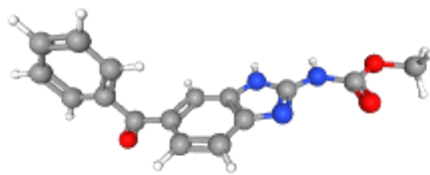
Neka mikroonečišćivala nisu toksična ali služe kao prethodnici (prekursori) toksičnih spojeva koji nastaju kemijskim ili metaboličkim transformacijama u vodi i vodenim organizmima. Nadalje, neke organske molekule, kao i mikroplastika, mogu služiti kao vektori za prijenos teških metala [29].

Onečišćujuće tvari ne moraju biti toksične da bi predstavljale prijetnju ljudima. Prisutnost farmaceutika u okolišu problematična je iz razloga što u malim koncentracijama omogućuje bakterijama i parazitima da stvore otpornost na njih, po principu cjepiva [30]. Time lijekovi gube na efektivnosti u liječenju bolesti za koje su namijenjene, kao što je to slučaj kod mebendazola.

2.2.1. Mebendazol

Tablica 3. Generalne i fizikalno-kemijske karakteristike mebendazola [31].

IUPAC naziv	metil <i>N</i> -(6-benzoil-1 <i>H</i> -benzimidazol-2-il)karbamat
Molekulska formula	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₃
CAS broj	31431-39-7
Molekulska masa (g mol⁻¹)	295,29
LogK_{ow} (25 °C)	2,83
Topljivost u vodi (20 °C, mgL⁻¹)	7,13 * 10
pK_a (20 °C)	11,09



Slika 3. Grafički prikaz strukture Mebendazola.

Mebendazol, poznat po komercijalnim nazivima *Vermox*, *Emverm*, *Ovex* itd., spada u skupinu benzimidazola u funkciji antihelmintika - sredstva protiv helminta, crvolikih nametnika kao što su gliste i trakavice. [32]. U istu skupinu spadaju i albendazol, levamisol i pirantel pamoat [33]. Mebendazol se pojavio na tržištu 1971. kao veterinarski antihelmintik, i koristio se za održavanje zdravlja stoke [34]. Ubrzo nakon, odobren je i za ljudsku upotrebu. Infekcije helmintima najčešće su u zemljama u razvoju, gdje su higijenski uvjeti i sanitacija na niskoj razini [35].

Mebendazol djeluje na helminte na način da sprječava nastajanje mikrotubula i time mu onemogućava polimerizaciju tubulin dimera potrebnih za izgradnju stanica probavnog sustava [36]. Parazit se stoga ne može hraniti, razmnožavati ni kretati, i brzo umire.

Trenutačno velika količina mebendazola dospijeva u tlo, najčešće kroz probavu uzgojenih životinja. Mebendazol je nepolaran i slabo topljiv u vodi. Sklon je adsorpciji na hidrofobnu površinu mikroplastike te tim putem može završiti u prirodnim vodama.

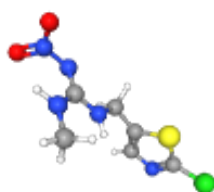
Mebendazol destruktivno djeluje na ljudske stanice, odnosno pokazuje citotoksična svojstva. Zahvaljujući ovom svojstvu, zanimljiv je znanstvenicima koji istražuju metode borbe protiv tumora. Naime, njegova se citotoksična aktivnost može pojačati izlaganjem ionizirajućem zračenju i kemoterapeutskim agentima [37], što omogućuje ciljano napadanje stanica raka. Također, u postupku istraživanju je mogućnost korištenja mebendazola za liječenje autosomno dominantne policistične bolesti bubrega [38]. Upotreba mebendazola za liječenje drugih bolesti mogla bi dovesti do povećanja njegove koncentracije u komunalnim otpadnim vodama.

Jedan od problema koje prouzrokuje prisutnost mebendazola u okolišu je povećanje mikrobiološke otpornosti. Paraziti koji su izloženi mebendazolu u malim koncentracijama s vremenom razvijaju prilagodbe koje ih čine rezistentnima na štetno djelovanje tvari, što za posljedicu ima smanjenje efikasnost lijeka [39]. Procjenjuje se da ekonomska šteta za stočarsku industriju prouzročena razvojem mikrobiološke otpornosti iznosi 38 milijuna dolara godišnje [40].

2.2.2. Klotianidin

Tablica 4. Generalne i fizikalno-kemijske karakteristike klotianidina [41].

IUPAC naziv	1-[(2-kloro-1,3-tiazol-5-yl)metil]-3-metil-2-nitroguanidin
Molekulska formula	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S
CAS broj	210880-92-5
Molekulska masa (g mol⁻¹)	249,68
LogK_{ow} (25 °C)	0,7
Topljivost u vodi (20 °C, mgL⁻¹)	327
pK_a (20 °C)	11,09



Slika 4. Grafički prikaz strukture klotianidina.

Klotianidin spada u skupinu neonikotinoida, insekticida koji su originalno uvedeni kao ekološki prihvatljivija alternativa organokloridima, organofosfatima i nikotinu. Za razliku od nikotina, koji se koristio kao pesticid preko 200 godina, neonikotinoidi dovoljno su selektivni za upotrebu na velikim površinama, i dugo ostaju aktivni u okolišu [42], što odgovara

poljoprivrednicima. U međuvremenu je otkriven negativan efekt koji neonikotinoide imaju na pčele. Pokazalo se da izloženost neonikotinoide uzrokuje povećanje njihove stope smrtnosti, poremećaje u ponašanju, smanjeno oprašivanje, smanjen rast i razmnožavanje, i kaskadnim efektom, disrupciju ekosustava [43]. Potvrđeno je i negativno djelovanje na razne male životinje, kao što su ptice i vodeni beskralježnjaci [44-46]. 2018. Europska unija zabranila je uporabu određenih neonikotinoide, uključujući klotianidin, za vanjsku upotrebu [47].

Neonikotinoide na nametnike djeluju na način da se vežu na nikotinske acetilkolinске receptore (nAChR), zajedničke mnogim životinjskim vrstama, a i ljudima. Disfunkcija nAChR-a u ljudima povezana je s razvojem alzheimerove i parkinsonove bolesti [48].

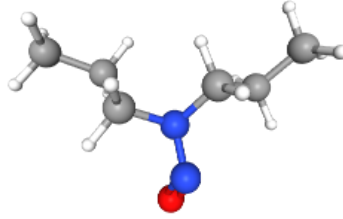
Prilikom primjene pesticida na bazi neonikotinoide, oko 90 % aktivne komponente završava u tlu. Eksperimenti u kontroliranim uvjetima pokazali su malu efikasnost razgradnje komponente (16.5 %) biološkim organizmima koji su prirodno prisutni. No, Yu et al. pokazali su da ta efikasnost može narasti i do 95 % u vanjskim uvjetima [49].

Ono što bakterije ne stignu razgraditi, zahvaljujući dobroj topljivosti neonikotinoide u vodi (tablica 4), završava u slivnim tokovima [43].

2.2.3. *N*-nitrozodipropilamin

Tablica 5. Generalne i fizikalno-kemijske karakteristike *N*-nitrozodipropilamina [50].

IUPAC naziv	<i>N,N</i> -dipropilnitroso amin
Molekulska formula	C ₆ H ₁₄ N ₂ O
CAS broj	621-64-7
Molekulska masa (g mol⁻¹)	130,19
Log_{o/w} (25 °C)	1,360
Topljivost u vodi (25 °C)	1,3 * 10 ⁴
pK_a (20 °C)	-3,18 +- 0,7



Slika 5. Grafički prikaz strukture N-nitrozodipropilamina.

N-nitrozodipropilamin spada u skupinu nitrozamina, jednostavnih dušičnih spojeva koji često nastaju kao nusproizvod proizvodnih procesa [51] i oksidacijskih procesa pročišćavanja voda [52]. Mogu nastati i kao rezultat dezinfekcije vode kloriranjem.

Nitrozamini nisu stabilni u u prirodi te je njihovo vrijeme poluraspada u redu veličine nekoliko minuta pod utjecajem UV-zračenja.

Nitrozamini mogu nastati i u organizmu, kao rezultat metaboličkih transformacija amina i njihovih interakcija s natrijevim solima. Sami nitrozamini nisu toksični, ali u organizmu reagiraju na način da nastaju visokoreaktivni karbonij ioni, koji potom uzrokuju alkilaciju susjednih makromolekula. U slučaju da karbonijevi ioni nastaju u susjedstvu genetskih makromolekula, dolazi do mutagenog i/ili kancerogenog efekta. Prema tome, nitrozaminima se možemo trovati bez izravnog unosa tvari u sustav.

Toksičan metabolički efekt nitrozamina otkriven je prvi put u Norveškoj, kada je njihove krave naglo zahvatila epidemija bolesti jetre [53]. Uzrok tome bila je kombinacija riblje hrane, pune amina, i natrijevog nitrita, koji je služio kao konzervans. Njihovom reakcijom nastaju nitrozamini. Nitrozamini i njihovi prekursori su u međuvremenu nađeni u kozmetici, industrijski obrađenom mesu, alkoholnim pićima i dimu od cigareta [51].

Sve životinje podložne su negativnim efektima nitrozamina, uključujući ljude. U velikim dozama nitrozamini uzrokuju nekrozu jetre i unutarnja krvarenja. 75 - 80 % nitrozamina koji su do danas podvrgnuti istraživanjima uzrokuju rak na sisavcima kroničnim izlaganjem u malim dozama.

Različiti nitrozamini se razlikuju u toksičnosti, s time da nitrozamini s dugim lancima funkcionalnih skupina pokazuju jači kancerogeni efekt. Dok se dimetili i dietili povezuju s tumorom jetre, dibutil se povezuje s tumorom mjehura, a svi navedeni uzrokuju probleme s

bubrezima, uključujući rak. Pokazalo se da nitrozamini s propilnom skupinom dugotrajnim izlaganjem uzrokuju rak jetre, nosne šupljine i dušnika u majmunima, miševima, štakorima i hrčcima, a kratkotrajnim izlaganjem oštećuju i uzrokuju nekrozu jetre [54]. EPA (U.S. *Environmental Protection Agency*) je karakterizirala nitrozodipropilamine kao vjerojatni kancerogenik za ljude.

2.3. Interakcija mikroplastike i onečišćujućih tvari

Onečišćujuće tvari, pogotovo organske, mogu se adsorbirati na površinu plastike. Efekt ove sinteze nije lako predvidjeti. Mikroplastika i onečišćujuće tvari, ponekad u kombinaciji s teškim metalima, mogu stvoriti nove komplekse s nepoznatim svojstvima.

Stupanj adsorpcije onečišćujuće tvari ovisi o više faktora. Najbolji prediktor adsorpcije jest polarnost molekule. Hidrofobna površina plastike na sebe veže hidrofobne molekule. Hidrofobnost površine se mijenja sa stupnjem degradacije plastike. Naime, u okolišu dolazi do tkz. starenja (engl. *weathering*) plastike, promjena karakteristika površine, uzrokovanim abrazijom materijala i djelovanjem ultraljubičastog dijela spektra sunčeve svjetlosti. Posljedica su nove funkcionalne skupina na površini plastike koje omogućavaju stvaranje veza s polarnim molekulama [7].

Nadalje, stupanj adsorpcije ovisi o koncentraciji tvari i kontaktnoj površini. Od okolišnih faktora, najveći utjecaj imaju temperatura i pH vrijednost [55]. Više pH vrijednosti u pravilu pogoduju adsorpciji organskih molekula.

Ostali faktori koji mogu utjecati na adsorpciju su prisutnost surfaktanata i ostalih molekula, ionska snaga i salinitet otopine.

2.4. Membranski procesi

Membranski procesi najučinkovitije su i ekološki održive tehnologije pročišćavanja vode. Temeljni princip separacije je prolazak otapala (vode) kroz selektivne polupropusne (permiselektivne) membrane.

Membrane se mogu klasificirati prema mehanizmu separacije:

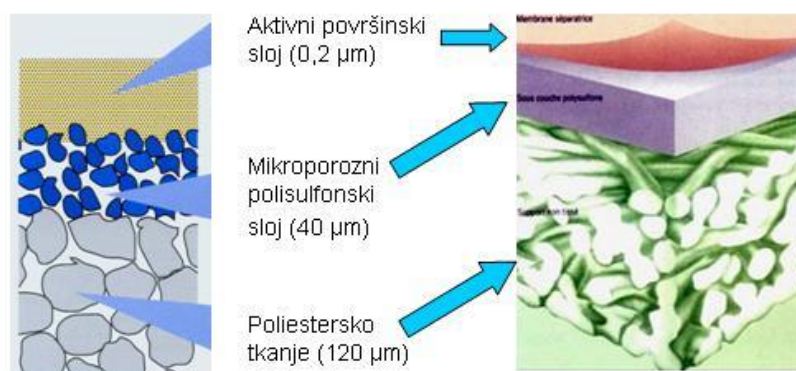
- a) na temelju veličine čestica
- b) na temelju razlike u topljivosti i difuzivnosti
- c) na temelju razlike u naboju čestica

Prilikom mikrofiltracije (MF), ultrafiltracije (UF), nanofiltracije (NF) i dijalize prevladava separacijski mehanizam na temelju razlike u veličini čestica. Membrane se međusobno razlikuju u veličini pora.

Separacija koja se temelji na razlici u topljivosti i difuzivnosti dominantan je efekt kod gustih (engl. *dense*) membrana. Guste membrane koriste se prilikom sljedećih operacija: permeacija plina, pervaporacija i reverza osmoza.

Kod elektrodijalize i Donnanove dijalize prevladava elektrokemijski učinak. Naboj čestica utječe i na pročišćavanje putem NF i RO.

Membrane se mogu klasificirati prema kemijskoj prirodi materijala. Asimetrične membrane pripremljene su od jednog materijala. Kompozitne membrane najčešće se sastoje od tri različita materijala (slika 6). Za izradu membrana najčešće se koriste organski polimeri poput celuloze i celuloznih derivata, aromatskih poliamida, polisulfona, poliaktilnitrila, politetraflouretilena, itd. Ovisno o obliku i primjeni, membrane se mogu izrađivati od anorganskih materijala poput stakla, metala ili keramike.



Slika 6. Shematski prikaz kompozitne membrane u tankom sloju (TFC).

Osim asimetričnih i kompozitnih membrana, postoje i dinamički formirane membrane, koje mogu podržati visoke protoke ali slabije separiraju onečišćujuće tvari, i membrane od šupljih vlakana koje imaju odlična svojstva separacije ali male protoke i lako se blokiraju.

Prema geometriji, membrane se mogu klasificirati u dvije skupine: ravne membrane u obliku plahte (engl. *flat sheet*) i cilindrične membrane.

Membranski procesi imaju mnoge prednosti nad konkurentnim tehnologijama obrada voda. Pažljivim odabirom membrana možemo postići optimalno uklanjanje željenih tvari. Dizajn opreme omogućava pouzdano i učinkovito pročišćavanje, a zahvaljujući modularnim komponentama, promjena kapaciteta može se izvesti bez puno komplikacija. Proces se mogu automatizirati i raditi neprekidno. Zahvaljujući sustavu samopročišćavanja, održavanje je jednostavno. Iz perspektive troškova, prednost im je niska nabavna cijena opreme i mogućnost uštede energije pri nižim tlakovima. Tehnologiju najčešće prati otporna i čvrsta konstrukcija koja ne zahtjeva puno popravaka i dolazi s dugom garancijom.

Iz perspektive zaštite okoliša najvažnija prednost membranskih procesa je minimalni utrošak kemikalija u usporedbi s drugim tehnologijama. Također, za razliku naprednih oksidacijskih procesa, tijekom primjene membranskih procesa ne dolazi do nastajanja nepoželjnih nusprodukata [56-58].

2.4.1. Reverzna osmoza

Reverzna osmoza koristi se za dobivanje ultračiste vode. Standardnim metodama obrade vode ne mogu se ukloniti određene vrste organskih onečišćenja (pesticida, farmaceutika, petrokemikalija, sredstva za osobnu higijenu, itd.) i anorganskih tvari (teški metali, sulfati, fosfati, itd.). Nakon RO, dobivena voda pročišćena je do razine da zadovoljava propisane parametre za pitku vodu. Pitka voda u Hrvatskoj definirana je Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju [59], Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe [60] i Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće [61], u kojoj su definirane maksimalne dopuštene koncentracije kemijskih i mikrobioloških parametara.

Osim za vodu za piće, RO i NF koriste se i za dobivanje vode s visokim zahtjevima kvalitete za upotrebu u industriji i laboratorijskim istraživanjima. Predobrada tehničke vode RO sprječava nastajanje kamenca, usporava koroziju konstrukcijskih materijala i omogućava proizvođačima garantiranje visoke kvalitete proizvoda [4]. NF je jeftinija i češće se koristi u navedene svrhe, ali za razliku od RO, ne uklanja monovalentne ione.

RO membrane su guste i stvaraju veliki hidrodinamički otpor prolasku otapala, a permeabilne su samo za vodu i niskomolekulske tvari. Separacija se temelji na veličini molekula i afinitetu membrane prema otapalu i otopljenoj tvari. RO zahtjeva operaciju pri visokim tlakovima na ulaznoj strani membrane (20 - 60 bar), jer treba prevladati hidrodinamički otpor, kao i osmotski tlak koji nastaje ovisno o sustavu otopine.

Selektivnost ili učinkovitost membrane u uklanjanju određene tvari izražava se stupnjem separacije R (1) koji se određuje preko koncentracije ulazne struje (engl. *feed*, c_f) i koncentracije permeata (c_p):

$$(1) R = 1 - \frac{c_p}{c_f} .$$

Stupanj separacije membrane može se izraziti u postotku (2):

$$(2) R_{\%} = 100 - \frac{c_p}{c_f} * 100 .$$

Kod RO, karakteristike materijala od kojeg je izrađena membrana određuju učinkovitost separacije. Postoje različiti materijali i izvedbe RO membrana. Prve komercijalne membrane izrađene su 1963. od acetilceluloze (CA) [62]. Stupanj separacije CA membranama može doseći 99,5 % za NaCl.

1972. pojavile su se TFC membrane, koje su se pokazale boljima od CA membrana što se tiče stupnja separacije i protoka. Također, TFC membrane stabilne su u većem pH rasponu i rasponu temperatura, i mogu učinkovito separirati i neke niskomolekulske organske tvari. S druge strane, TFC membrane su osjetljive na klor, zbog čega ulazna struja često zahtjeva specijalnu predobradu natrijevim bisulfitom. Danas su u upotrebi i razne druge vrste membrana, koje imaju poboljšanu energetska učinkovitost (engl. *energy saving polyamide*, ESPA) ili su otporne na blokiranje (engl. *low fouling composite*, LFC).

Najčešći problem koji se javlja pri upotrebi RO tehnologije je blokiranje membrana, to jest fenomen blokiranja na površini ili u porama membrane tvarima s kojim membrana dolazi u kontakt. Uzrok blokiranja može biti nastajanje biofilma (engl. *biofouling*), anorgansko taloženje (engl. *scaling*), organsko taloženje (engl. *organic fouling*) uslijed adsorpcije organskih tvari ili blokiranje koloidnim česticama. Blokiranje se može spriječiti predobradom pojne kapljevine (npr. MF/UF filtracija, mekšanje vode), dodavanjem pomoćnih tvari u ulaznu struju (npr. dezinficijens protiv biološkog blokiranja) i redovitim čišćenjem membrana.

2.5. HPLC metoda analize

Visokotlačna tekućinska kromatografija (engl. *High-Pressure Liquid Chromatography*, HPLC) brza je i najčešće korištena metoda analize vode. Temelji se na različitim afinitetima tvari prema tekućoj i krutoj fazi.

Tekuća faza, skupa s analitom, prolazi kroz kolonu (kruta faza) pod visokim tlakom. Čestice s većim afinitetom prema tekućoj fazi putovati će kroz kolonu brže i biti će detektirane ranije. Tekuća faza može se sastojati od više komponenti, to jest biti kombinacija organske i anorganske faze. Omjer organske i anorganske faze utječe na topljivost tvari, a time i na vrijeme izlaska tvari iz kolone. Vrijeme izlaska iz kolone i apsorpcijski spektar tvari informacije su na temelju kojih se vrši identifikacija i kvantifikacija tvari.

Detekcija na izlazu iz kolone vrši se spektrometrijski, pomoću foto-diodnog detektora s deuterijskom lampom (engl. *diode-array detector*, DAD). Izlazni signal prikazuje se u obliku kromatograma, na kojemu svaki vrh (engl. *peak*) predstavlja pojavu jedne supstance (u idealnim uvjetima kada ne dolazi do preklapanja vrhova, to jest nepotpunog odvajanja supstanci). Na temelju površine *peak*-a možemo izračunati i koncentraciju supstance.

Koncentraciju određujemo uz pomoć kalibracijskog pravca koju smo pripremili tako da mjerimo signal uzoraka poznatih koncentracija unutar očekivanog područja, u matrici vjernoj analitu. Na temelju kalibracijskog pravca određujemo ovisnost koncentracije tvari i izlaznog signala.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

U eksperimentima su korištene kemikalije prikazane u tablici 6.

Tablica 6. Porijeklo i čistoća korištenih kemikalija.

	Čistoća	Proizvođač	Zemlja porijekla
Mebendazol	≥ 97,5 %	ACROS Organics	Belgija
Klotianidin	99 %	Sigma-Aldrich	Njemačka
N-nitrozodipropilamin	99,9 %	Supelco	SAD
Acetonitril	≥ 99,9 %	J.T.Baker	SAD

3.2. Laboratorijsko posuđe i aparatura

Laboratorijski pribor koji je korišten tijekom eksperimentalnog rada:

- Büchnerov lijevak - za vakuumsku filtraciju otopina s mikroplastikom nakon adsorpcije, to jest, prije RO uređaja.
- Za pripremu otopina korištene su velike staklene boce s brušenim grlom i pipkom.
- Termometar - za praćenje temperature tijekom RO procesa.
- Staklene kapaljke - za prikupljanje uzoraka.
- Staklene vialice s plastičnim čepom - za skladištenje uzoraka i analizu na HPLC uređaju.
- Plastični filteri (PTFE, veličina pora 45 μm) - za filtraciju pojne kapljevine i retentata.
- Plastične šprice - za filtraciju PTFE filterima.

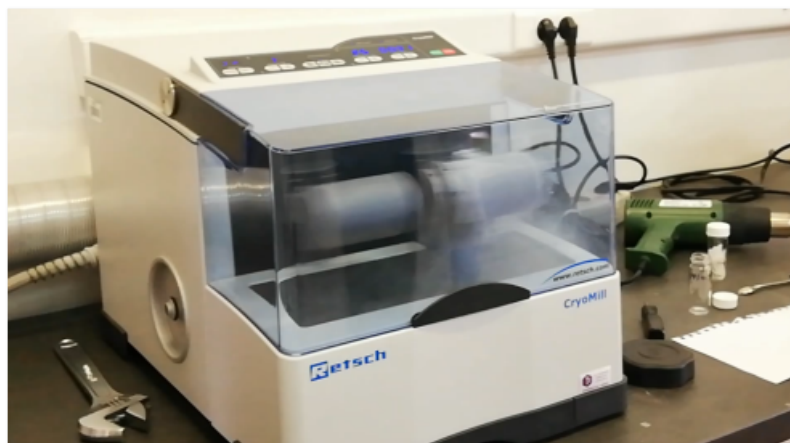
3.3. Instrumenti

3.3.1. Uređaj za pripremu ultračiste vode

Za pripremu vode visokog stupnja čistoće (destilirane vode) korišten je Mili-Q® (Reagent Grade Water System, Millipore Corporation, SAD) uređaj za pročišćavanje vode.

3.3.2. Uređaj za usitnjavanje plastike

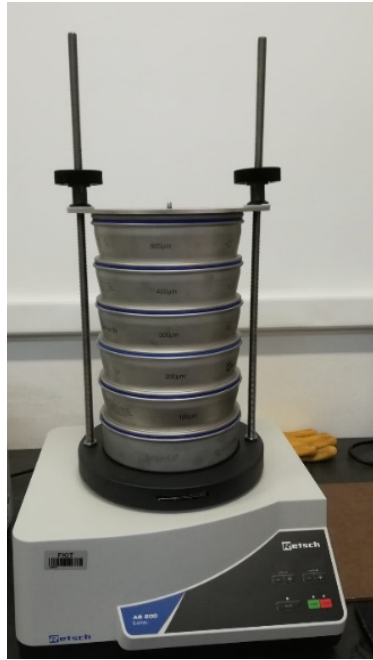
Mikroplastika (MP) je pripremljena usitnjavanjem kombiniranog ambalažnog materijala, pomoću kriomlina (CryoMill Criogenic mill, Retsch, Njemačka) (slika 7). Kriomlin usitnjava materijal tako da ga trese u čeličnom cilindru s čeličnom kuglom. Kako ne bi došlo do pretjeranog zagrijavanja materijala, nakon svakog ciklusa usitnjavanja slijedi ciklus hlađenja. Kao rashladni medij koristi se struja dušika.



Slika 7. Kriomlin u radu.

3.3.3. Uređaj za odvajanje frakcija

Frakcije MP traženih promjera čestica su izdvojene pomoću stupnjevitog laboratorijskog sita s tresilicom (Analytical Sieve Shaker AS 200 basic/digit/control, Retsch GmbH, Njemačka) (slika 8).



Slika 8. Sito s tresilicom.

3.3.4. Analitička vaga

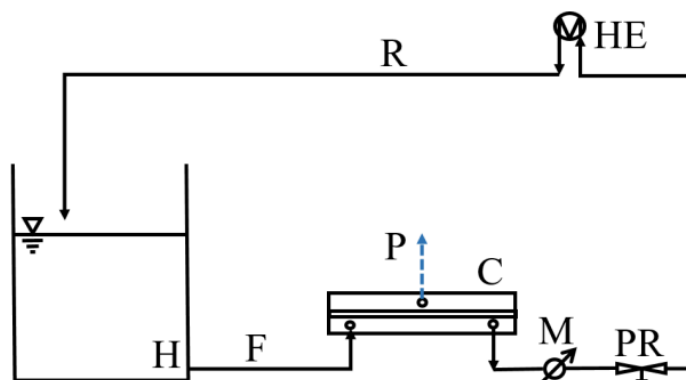
Onečišćivala od interesa vagana su na analitičkoj vazi XA105 DualRange, Mettler Toledo (slika 9).



Slika 9. Analitička vaga.

3.3.6. Uređaj za reverznu osmozu

Ispitivanja su provedena korištenjem membranske jedinice s ukriženim tokom SEPA CF II (Sterlitech Corporation, SAD) (slika 10). Ova jedinica može zaprimiti membranu površine 0,0138 m² unutar kanala dimenzija 14,5 x 9,5 x 0,02 cm³ (duljina x širina x visina).



Slika 10. Shematski prikaz Sterlitech SEPA CF II membranske jedinice: spremnik (H), manometar (M), izmjenjivač topline (HE), tlačni ventil (PR), membranska jedinica (C).

F, P i R predstavljaju redom: pojnu kapljevину, permeat i retent.

Za protiskivanje pojne otopine iz spremnika korištena je pumpa Hydracell DO3SASGSSSCA s motorom varijabilne brzine (Wanner engineering inc., SAD).

3.3.6.1. Karakteristike membrane

Korištena je komercijalna RO membrana za obradu bočatih voda DOW FILMTEC™ XLE (engl. *extra low energy*) (Dow Water & Process Solutions, Dupont, USA). Karakteristike membrane prikazane su u tablici 5. Kompozitna membrana sastoji se od sloja poliamida, polisulfona i poliesterskog tkanja.

Tablica 7. Nazivne karakteristike membrane.

Tip membrane	Poliamidna kompozitna membrana (engl. <i>thin film composite</i> , TFC)
Stupanj separacije NaCl-a (<i>R</i>) / %	99,0 (500 ppm NaCl, 25 °C, 6,9 bar)
Maksimalna radna temperatura / °C	45
Maksimalni radni tlak (<i>P</i>) / bar	41
Permeabilnost vode (<i>F</i>) / Lm²h⁻¹bar⁻¹	6,5 - 8,1
Indeks gustoće mutnoće (engl. <i>silt density index</i> , SDI)	< 5
Radni pH raspon	2 - 11
Tolerancija na klor / ppm	< 0,1

3.3.7. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti u kombinaciji s detektorom s diodnim nizom (HPLC-DAD)

Analiza koncentracije onečišćujućih tvari provedena je na HPLC-DAD uređaju (Varian, ProStar, SAD) (Slika 11) s kromatografskom kolonom dimenzija 250 mm, 4,6 mm i veličine stacionarne faze 5 μm (InterSustain C18, GL Sciences, Japan). Odziv je praćen preko programa STAR 5.2. na spojenom računalu.



Slika 11. HPLC uređaj: ProStar 330 detektor s nizom dioda, ProStar 230 tercijarne pumpe, ProStar 410 za automatsko dodavanje uzoraka, ProStar 500 termostatorirani držač kolone i računalo.

3.4. Izvedba eksperimenata

3.4.1. Priprema mikroplastike

MP je pripremljena usitnjavanjem plastičnog ambalažnog materijala (PET i PP) kriomlinom. Pomoću sita su izdvojene dvije frakcije:

- Frakcija 1 (F1) - 100 do 300 μm
- Frakcija 2 (F2) - 300 do 500 μm

3.4.2. Priprema otopina

Otopine onečišćivala pripremljene su u destiliranoj i otpadnoj vodi, volumena 5 L, koncentracije 3 mg L⁻¹. Otpadna voda dobivena je filtriranjem otpadnog aktivnog mulja iz lokalnog postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda koje koristi biološku obradu vode.

3.4.3. Adsorpcija

Pripremljene otopine koje su sadržavale različite frakcije MP miješale su se 24 sata na magnetskoj mješalici. Nakon adsorpcije, uzorci s MP filtrirani su Buchnerovim lijevkom uz filter papir plava vrpca (celuloza, debljina 0,16 mm) kako bi se uklonila MP te spriječilo njezino potencijalno zaostajanje u dijelovima RO uređaja, poglavito u izmjenjivaču topline.

3.4.4. Reverzna osmoza

Pojna otopina je potiskivana iz spremnika (5 L) kroz membransku jedinicu pri volumnom protoku 1,5 L min⁻¹. Eksperimenti su provedeni na tlaku od 10 bara (membrane su prethodno kompaktirane 2 h na 20 - 40 % većem tlaku). Svi eksperimenti izvedeni su na sobnoj temperaturi (24,5 ± 3 °C). Protok vode kroz membranu određen je skupljanjem i vaganjem permeata. Izračunati protoci korigirani su na 25,0 °C korištenjem relativne viskoznosti i gustoće čiste vode.

3.4.5. Prikupljanje uzoraka

U svakom eksperimentu (tablica 8) prikupljeni su sljedeći uzorci: početna otopina uzorkovana neposredno prije početka RO procesa (0) i permeat uzorkovan nakon 30, 60 i 90 minuta RO procesa. Oznake F1 i F2 odnose se na različite frakcije mikroplastike. Oznaka DI označava destiliranu vodu, dok OV označava otpadnu vodu.

Ulazna otopina i retentat dodatno su filtrirani 45 µm PTFE filterima neposredno prije određivanja koncentracije onečišćivala HPLC uređajem.

Tablica 8. Pregled eksperimentalnih uzoraka

	Oznaka	Matrica	MP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	d_{MP} (μm)	c_{KLO} (ppm)	c_{NDPA} (ppm)	c_{MEB} (ppm)	Izvor
1	DI F1 0	DI voda	400	100 - 300	3	3	3	pojna smjesa
2	DI F1 30	DI voda	400	100 - 300	3	3	3	permeat _(30min)
3	DI F1 60	DI voda	400	100 - 300	3	3	3	permeat _(60min)
4	DI F1 90	DI voda	400	100 - 300	3	3	3	permeat _(90min)
5	DI F2 0	DI voda	400	300 - 500	3	3	3	pojna smjesa
6	DI F2 30	DI voda	400	300 - 500	3	3	3	permeat _(30min)
7	DI F2 60	DI voda	400	300 - 500	3	3	3	permeat _(60min)
8	DI F2 90	DI voda	400	300 - 500	3	3	3	permeat _(90min)
9	OV F1 0	Otpadna voda	400	100 - 300	3	3	3	pojna smjesa
10	OV F1 30	Otpadna voda	400	100 - 300	3	3	3	permeat _(30min)
11	OV F1 60	Otpadna voda	400	100 - 300	3	3	3	permeat _(60min)
12	OV F1 90	Otpadna voda	400	100 - 300	3	3	3	permeat _(90min)
13	OV F2 0	Otpadna voda	400	300 - 500	3	3	3	pojna smjesa
14	OV F2 30	Otpadna voda	400	300 - 500	3	3	3	permeat _(30min)
15	OV F2 60	Otpadna voda	400	300 - 500	3	3	3	permeat _(60min)
16	OV F2 90	Otpadna voda	400	300 - 500	3	3	3	permeat _(90min)
17	DI 0	DI voda	/	/	3	3	3	pojna smjesa
18	DI 30	DI voda	/	/	3	3	3	permeat _(30min)
19	DI 60	DI voda	/	/	3	3	3	permeat _(60min)
20	DI 90	DI voda	/	/	3	3	3	permeat _(90min)
21	OV 0	Otpadna voda	/	/	3	3	3	pojna smjesa
22	OV 30	Otpadna voda	/	/	3	3	3	permeat _(30min)
23	OV 60	Otpadna voda	/	/	3	3	3	permeat _(60min)
24	OV 90	Otpadna voda	/	/	3	3	3	permeat _(90min)

3.4.6. HPLC analiza

Pokretna faza sastojala se od dvije pokretne faze, A i B, čiji se omjer mijenjao prema određenom gradijentu prikazanom u Tablici 9. Pokretna faza A sadržavala je mravlju kiselinu u vodi, dok je pokretna faza B sadržavala mravlju kiselinu u organskom otapalu, acetonitrilu (ACN). Protok mobilne faze iznosio je 0,5 mL min⁻¹. Prije i nakon analize uzoraka kolona je ispirana 65%-tnim ACN-om pri istom protoku sat vremena.

Tablica 9. Gradijent mobilne faze.

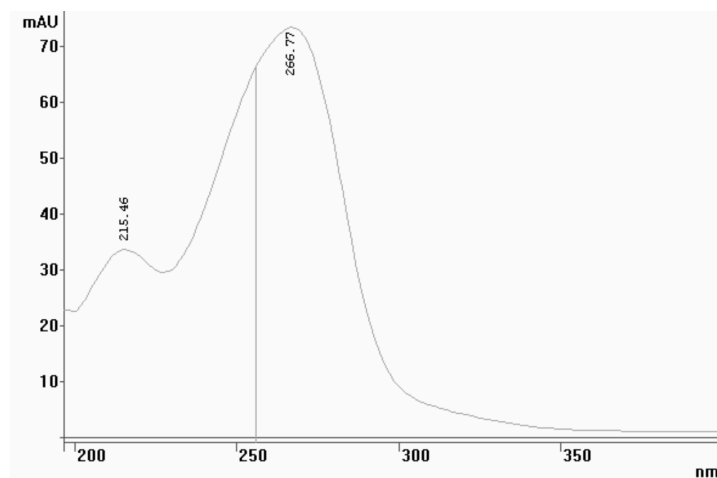
Vrijeme (min)	Faza A (V/V) / %	Faza B (V/V) / %
0,00	100	0
2,30	92	8
6,00	90	10
11,00	70	30
15,00	40	60
18,00	5	95
28,00	5	95
28,06	100	0
30,00	100	0

Svaki uzorak injektiran je tri puta, a volumen injektiranja iznosio je 30 µL. Tlak kroz kolonu iznosio je 20 – 25 atm, a temperatura 20 – 25 °C.

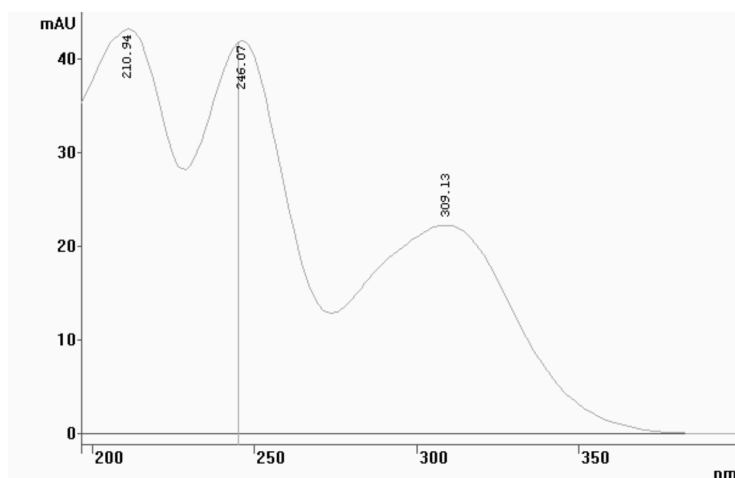
4. REZULTATI

4.1. Apsorpcijski spektri

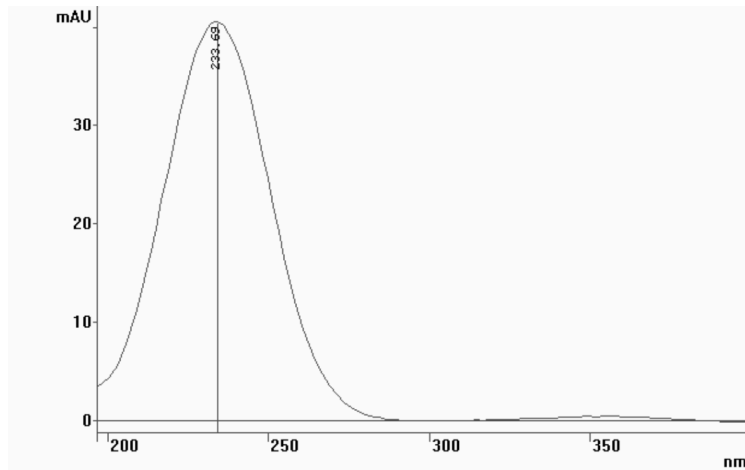
Na slikama 12, 13 i 14 prikazani su adsorpcijski spektri klotianidina (KLO), *N*-nitrozodipropilamina (NDPA) i mebendazola (MEB) dobiveni HPLC-DAD analizom. Maksimum apsorpcije detektiran je na valnim duljinama od 265 nm (KLO), 232 nm (NDPA), i 245 nm (MEB).



Slika 12. Apsorpcijski spektar KLO.



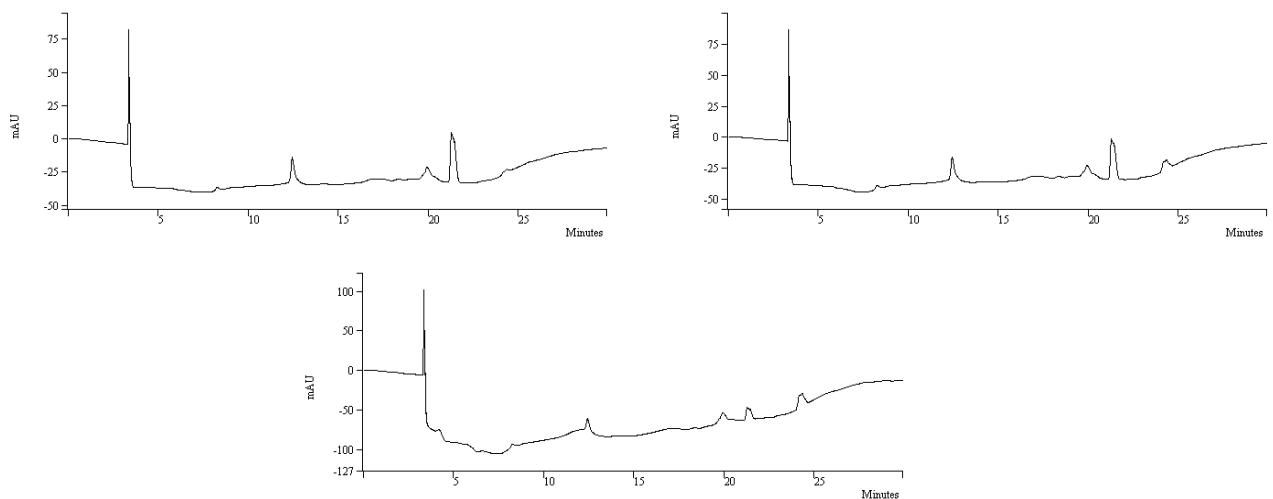
Slika 13. Apsorpcijski spektar MEB.



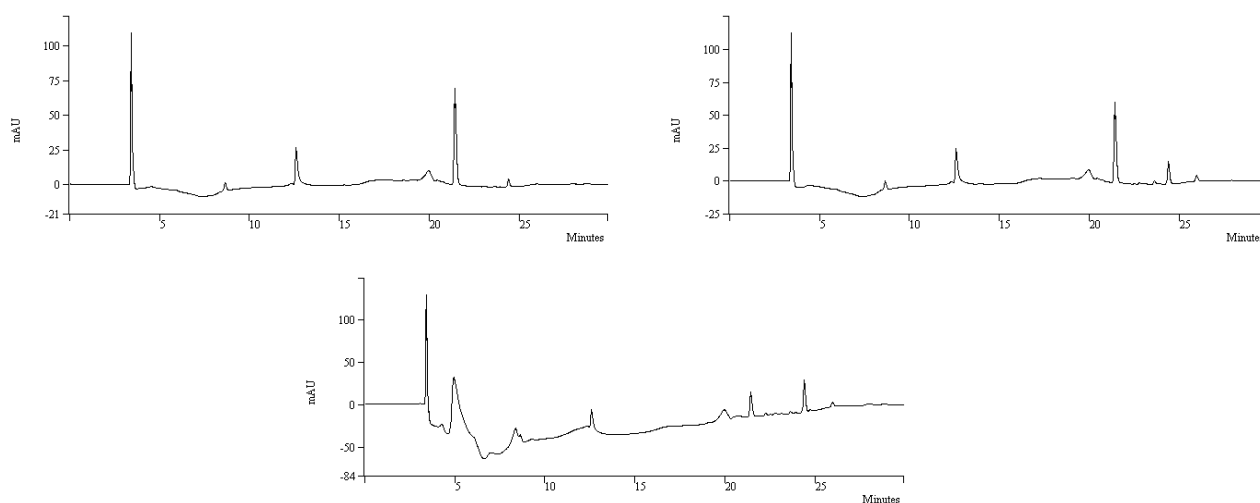
Slika 14. Apsorpcijski spektar NDPA.

4.3. Obrada signala

Pomoću programa STAR 5.2. određena je površina ispod krivulje signala pri maksimumu apsorpcije za svaku od mjerenih komponenti. Izlazni signal iz HPLC uređaja registrira se u obliku (mili)adsorbancijskih jedinica. Izlazni signal analize uzoraka destilirane i otpadne vode prikazan je na slikama 15 i 16 u obliku kromatograma.



Slika 15. Kromatogram uzorka destilirane vode pri valnoj duljini od 264 nm (gore desno), 254 nm (gore lijevo) i 232 nm (dolje).



Slika 16. Kromatogram uzorka otpadne vode pri valnoj duljini od 264 nm (gore desno), 254 nm (gore lijevo) i 232 nm (dolje).

4.3.1 Vrijeme zadržavanja

Vrijeme zadržavanja na izlazu iz kolone iznosilo je oko 23,0 min za KLO, 21,4 min za NDPA i 24,3 min za MEB.

4.3.2. Određivanje granica metode

Određene su granice metode iz kalibracijskih pravaca prema ICH Q2(R1) smjernicama (engl. *International Conference on Harmonisation*) [63].

Granice detekcije (engl. *Limit of detection*, LOD) i kvantifikacije (engl. *Limit Of Quantification*) određene su prema sljedećim formulama:

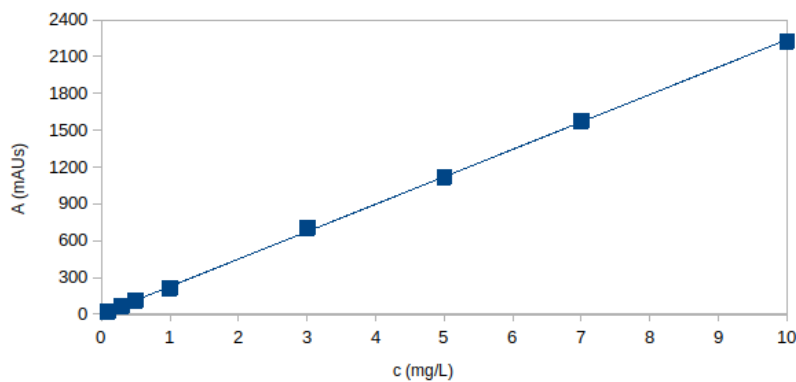
$$(1) LOD = 3,3 \cdot SD/k,$$

$$(2) LOQ = 10 \cdot SD/k,$$

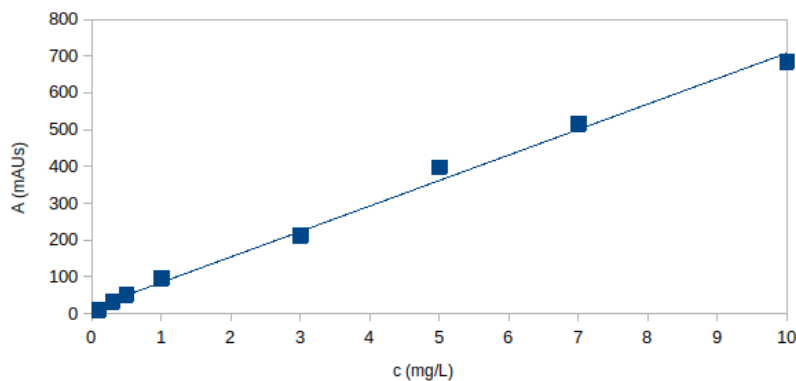
pri čemu je “*SD*” standardna devijacija odsječka na *y*-osi, a “*k*” nagib kalibracijskog pravca. Za određivanje granica metode korištena je regresijska krivulja točaka niže koncentracije, od 0,1 do 1 ppm, kao što je preporučeno u literaturi [64,65].

Nagib kalibracijskog pravca i standardna devijacija odsječka na *y*-osi određene su pomoću funkcije Data -> Statistics -> Regression u programu Libreoffice Calc 7.3.7.2. Vrijedi napomenuti da korišteni program, kao i Microsoft Excel, pogrešno označava *SD* odsječka na *y*-osi kao standardnu pogrešku procjene (*SE*) [65].

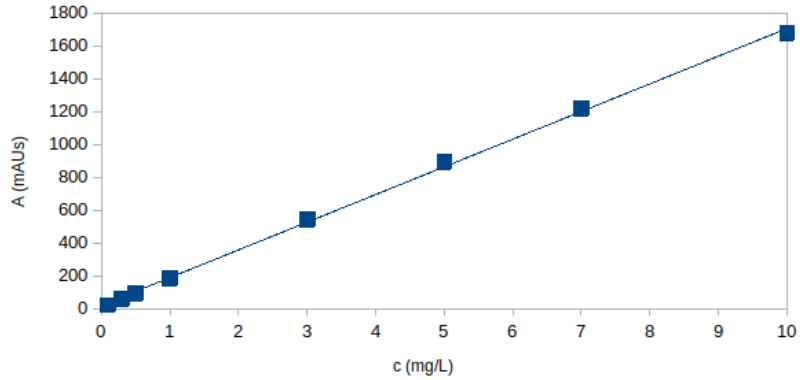
Ako promotrimo grafove linearnosti na temelju kojih su izrađene krivulje ovisnosti signala o koncentraciji (slike 17, 18 i 19), vidimo da se računski dobivene granice slažu s grafičkom procjenom. Radi provjere vjerodostojnosti signala nižih koncentracija, izračunali smo koeficijent korelacije između točaka 0,1 i 1 ppm ($n = 4$) i ustanovili da iznosi $> 0,999$ za sve tvari.



Slika 17. Kalibracijski pravac KLO.



Slika 18. Kalibracijski pravac MEB.



Slika 19. Kalibracijski pravac NDPA.

Tablica 10. Vrijednosti granice detekcije i kvantifikacije uz standardnu devijaciju izračunatu po formulama (1) i (2) izražene u ppm.

	LOD	LOQ
KLO	0,01	0,02
NDPA	0,02	0,07
MEB	0,04	0,11

S obzirom na početnu koncentraciju ulazne otopine i granice detekcije za pojedinu tvar, “potpuno uklanjanje” ili “uklanjanje do ispod granice detekcije” odnosi na učinkovitost uklanjanja prikazanu u tablici 11.

Tablica 11. Granice učinkovitost uklanjanja onečišćujuće tvari izražena u postotku (%).

	DI	OV
KLO	99,8	99,8
MEB	99,2	99,4
NDPA	99,0	98,8

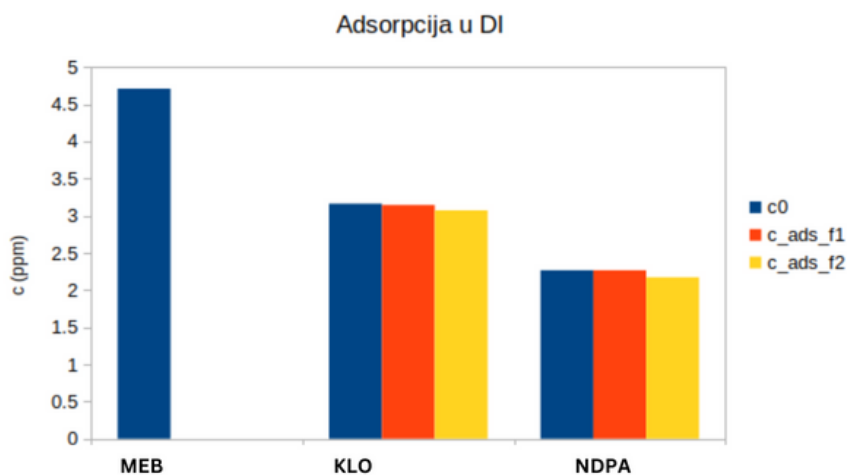
4.4. Adsorpcija na mikroplastiku

Udio adsorbirane tvari, izražen u postotku, prikazan je u Tablici 12. Vrijednosti su izračunate kao omjer koncentracije nakon 24 sata kontakta s MP i u trenutku pripreme otopine, izražen u postotku. U slučaju da je vrijednost koncentracije nakon 24 sata manja od graničnih vrijednosti metode, vrijednost je izražena kao maksimalni postotak uklonjene tvari koji možemo odrediti s 95 %-tnom sigurnošću (prema definiciji granica metode).

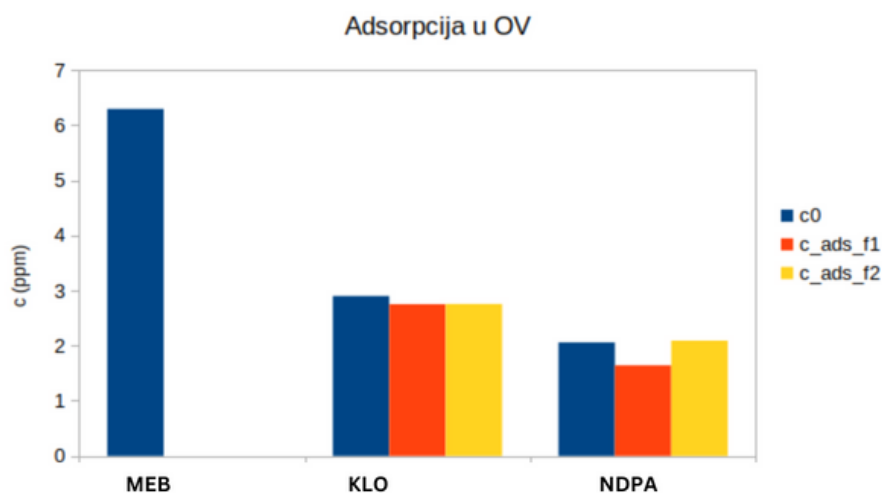
Tablica 12. Postotak adsorbirane tvari nakon 24 sata miješanja.

	DI F1 (%)	DI F2 (%)	OV F1 (%)	OV F2 (%)
KLO	2,8	0,6	5,2	5,0
MEB	> 99,2*	> 99,2*	> 99,4*	98,2 - 99,4*
NDPA	4,2	0,0	20,2	0,0

* Koncentracija tvari ispod je granice kvantifikacije/detekcije.



Slika 20. Grafički prikaz koncentracija prije (c_0) i nakon adsorpcije (c_{ads}) na MP F1 i F2 u destiliranoj vodi.



Slika 21. Grafički prikaz koncentracija prije (c_0) i nakon adsorpcije (c_{ads}) na MP F1 i F2 u otpadnoj vodi.

4.5. Obrada vode reverznom osmozom

Koncentracije ispod granice detekcije označene su s “ND” (engl. *Not Detected*), a koncentracije iznad granice detekcije, a ispod granice kvantifikacije, označene su s “< LOQ”.

Izmjerene su koncentracije onečišćujućih tvari u ulaznoj struji i permeatu nakon 30, 60 i 90 minuta na kraju procesa RO. Prikazane su vrijednosti u destiliranoj i otpadnoj vodi, bez MP i za različite frakcije MP (tablice 13, 14 i 15).

Tablica 13. Koncentracije KLO u uzorcima izražene u mg L^{-1} .

Vrijeme (min)	KLO					
	DI	F1 DI	F2 DI	OV	F1 OV	F2 OV
0	3,161	3,071	3,143	2,901	2,751	2,756
30	0,116	0,137	0,188	0,076	0,062	0,066
60	0,119	0,138	0,200	0,068	0,058	/
90	0,126	0,132	0,192	0,067	0,068	/

Tablica 14. Koncentracije MEB u uzorcima izražene u mg L⁻¹.

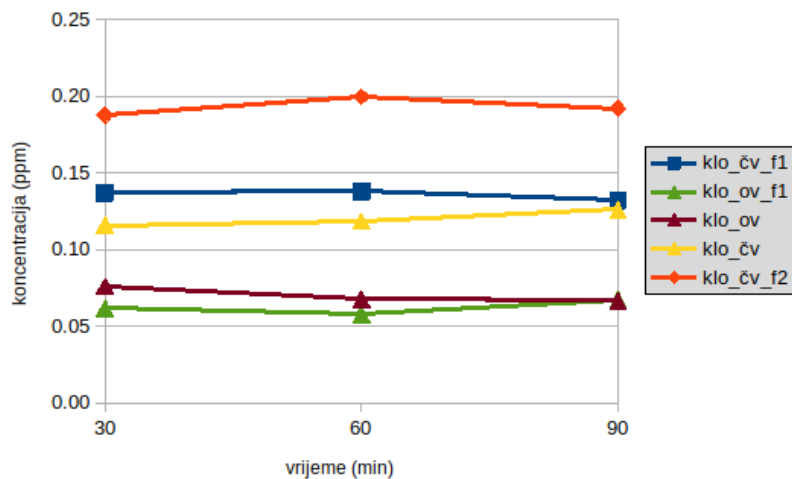
Vrijeme (min)	MEB					
	DI	F1 DI	F2 DI	OV	F1 OV	F2 OV
0	4,707	ND	ND	6,295	ND	< LOQ
30	ND	ND	ND	ND	ND	< LOQ
60	ND	ND	ND	ND	ND	/
90	ND	ND	ND	ND	ND	/

Tablica 15. Koncentracije NDPA a u uzorcima izražene u mg L⁻¹.

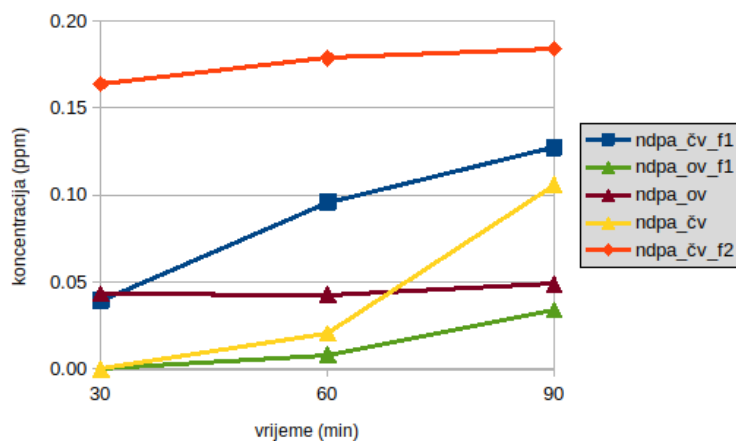
Vrijeme (min)	NDPA					
	DI	F1 DI	F2 DI	OV	F1 OV	F2 OV
0	2,265	2,170	2,265	2,057	1,643	2,090
30	ND	< LOQ	0,164	< LOQ	ND	ND
60	ND	0,096	0,179	< LOQ	ND	/
90	0,106	0,127	0,184	< LOQ	< LOQ	/

4.6. Statistička analiza

Analizom varijance (ANOVA, Libreoffice Calc 7.3.7.2.) utvrđeno je da među grupama podataka prikupljenim u istom trenutku procesa (30, 60 i 90 minuta) nema statistički značajne razlike (KLO $p = 0,999$, $n = 5$; NDPA $p = 0,494$, $n = 5$).



Slika 22. Promjena koncentracije KLO u permeatu s vremenom.



Slika 23. Promjena koncentracije NDPA u permeatu s vremenom.

4.7. Učinkovitost (selektivnost) membrana

Učinkovitost RO membrana određena je kao udio koncentracije tvari u permeatu i koncentracije tvari u ulaznoj struji. Koncentracije ulazne struje različite su za svaku tvar i svaku otopinu, što je uzeto u obzir prilikom izračuna učinkovitosti membrana za svaki uzorak (tablice 16 i 17). Koncentracija MEB u ulaznoj struji bila je ispod granice detekcije tako da za njega ne možemo odrediti učinkovitost membranskog procesa.

Tablica 16. Stupanj separacije KLO kroz vrijeme izražena u postotku.

Vrijeme (min)	KLO					
	DI	F1 DI	F2 DI	OV	F1 OV	F2 OV
30	96,3	95,7	94,1	97,4	97,9	97,7
60	96,2	95,6	93,7	97,7	98,0	/
90	96,0	95,8	93,9	97,7	93,9	/

Tablica 17. Stupanj separacije NDPA kroz vrijeme izražena u postotku.

Vrijeme (min)	NDPA					
	DI	F1 DI	F2 DI	OV	F1 OV	F2 OV
30	>99,0	96,8-99,0	92,8	96,5-98,8	>98,8	>98,8
60	>99,0	95,8	92,1	96,5-98,8	>98,8	/
90	95,3	94,4	91,9	96,5-98,8	96,5-98,8	/

S obzirom da između koncentracije nakon 30 minuta i 90 minuta nema značajne promjene (4.7.), varijacije kroz vrijeme su zanemarene i rezultati su iskazani u obliku maksimalne postignute selektivnosti (Tablica 18).

Tablica 18. Stupanj separacije komercijalne XLE membrane izražena u postotku.

	DI	DI F1	DI F2	OV	OV F1	OV F2
KLO	96,3	95,7	94,0	97,7	97,8	97,6
NDPA	>98,6	95,6-98,6	92,8	95,6-98,6	>98,6	>98,6

4.8. Učinkovitost kombiniranog procesa

Učinkovitost sveukupnog procesa određena je kao omjer konačne koncentracije permeata (srednja vrijednost uzoraka permeata) i početne koncentracije pripremljene otopine prije adsorpcije (tablica 19).

Tablica 19. Učinkovitost procesa izražena u postotku.

	DI	DI F1	DI F2	OV	OV F1	OV F2
KLO	96,3	95,8	94,1	97,7	98,0	97,7
MEB	>99,2	>99,2	>99,2	>99,4	>99,4	98,2-99,4
NDPA	>99,0	96,8-99,0	92,8	96,5-98,8	>98,8	>98,8

5. RASPRAVA

Kombinacijom RO s adsorpcijom na MP postignute su visoke vrijednost uklanjanja MEB, KLO i NDPA iz otpadne vode.

5.1. Uklanjanje mebendazola

U sustavima bez mikroplastike MEB se uklanja do ispod granice detekcije ($> 99,2\%$; $> 99,4\%$ (tablica 11)) unutar prvih 30 minuta RO procesa (tablica 14). MEB se pri RO uklanja mehanizmom isključenja po veličini [66]. Niska topljivost u vodi i visoka vrijednost $pK_{o/w}$ (tablica 3) ukazuju na tendenciju MEB da se iskristalizira ili adsorbira membrani. Stoga, postoji sumnja na potencijalno stvaranje interakcija na površini membrane. U istraživanju koje su proveli Babić i sur. (2019) provedena je FTIR (engl. *fourier transform infrared spectrometry*) analiza membrane nakon RO procesa uklanjanja mebendazola [66]. Nisu nađeni znakovi prisutnosti MEB na membranama. Babić i sur. (2022) odredili su stopu odbacivanja MEB $> 97,7\%$ u destiliranoj vodi RO XLE membranama [67]. Perković A. (2020) u svojem istraživanju su pokazali rezultat uklanjanja XLE membranama od $96,0\%$ [68]. Morović i sur. (2021) dobili su istim membranama vrijednosti odbacivanja $> 90\%$ [69]. Rezultati ovog rada konzistentni su s rezultatima iz literature.

5.2. Uklanjanje klotianidina

KLO je uklonjen iz svih otopina s minimalnom učinkovitosti od $94,1\%$ (tablica 19). Maksimalni postotak uklonjene tvari iznosi $97,8\%$ kombiniranim procesom s mikroplastikom. Proces bez MP pokazao je sličnu učinkovitost ($97,7\%$), dok je učinkovitost procesa s MP u destiliranoj vodi primjetno manja ($96,3\%$; $95,8\%$; $94,1\%$) (tablica 19). Racar i sur. (2020) postigli su potpuno uklanjanje ($> 99,9\%$) KLO XLE RO membranama pri malim ulaznim koncentracijama (nakon MBR obrade) u otpadnoj vodi [70]. Morović i sur. (2021) u svojem istraživanju su pokazali separaciju $> 90\%$ u destiliranoj vodi [69]. Najmanja dobivena vrijednost separacije KLO na RO membranama dobivena našim eksperimentom je $93,9\%$, te nije primjetan utjecaj MP. Nije uočena promjena u selektivnosti membrane tijekom 90 minuta procesa. Glavni mehanizam separacije KLO izgledno je isključenje po veličini.

Zbog njegove hidofilnosti, ne očekujemo adsorpciju na membrane. U prilog tome ide istraživanje Grbin (2019), koji su FTIR analizom dokazali da KLO nije prisutan na membranama nakon RO [71].

5.3. Uklanjanje *N*-nitrozodipropilamina

Rezultati pokazuju učinkovito uklanjanje NDPA putem RO (tablica 15) i slabu uklanjanje adsorpcijom (tablica 12), što je u skladu s rezultatima iz literature [72]. Membranski procesi s otpadnom vodom rezultirali su uklanjanjem NDPA do ispod granica metode (>96,5 %) (tablica 17). U eksperimentu s destiliranom vodom i F2, dobivena je slabija separacija (92,8 %) nego u ostalim eksperimentima. U ostalim slučajevima, stupanj separacije u destiliranoj vodi usporediv je sa stupnjem separacije u otpadnoj vodi.

Prema Miyashita (2007) uklanjanje NDPA Seahan RO membranama rezultiralo je uklanjanjem od > 95,5 % [73]. Steinle-Darling i sur. (2007) postigli su uklanjanje NDPA ESPA3, LFC3 i BW30 membranama > 98 % [72]. Prema Fujioka i sur. (2013), stopa separacije većine nitrozamina RO je puno je niža (4 % za neke nitrozamine) od rezultata koje smo dobili za NDPA [74]. U njihovom eksperimentu korištene su TFC-HR i ESPA2 membrane, a od ispitanih tvari najučinkovitije se uklonio *N*-nitrozomorfolin (81 - 84 %).

Učinkovitosti uklanjanja membranskim procesima veoma je varijabilna među nitrozaminima, a učinkovitost je pozitivno korelirana s minimalnom projekcijskom površinom [75].

U usporedbi s ostalim nitrozaminima, NDPA pokazuje konzistentno visoku stopu separacije (> 90 %), kao i u ovom eksperimentu, s time da nikada ne dosegne 100 % separacije nego ostaje prisutan u permeatu u tragovima. Stvaranje taloga na membranama povećava stopu separacije nitrozamina [76], ali je utjecaj značajniji kod spojeva niske molekulske mase, te nije nužno primjetan kod NDPA. Nije uočena promjena u selektivnosti membrane prema NDPA tijekom 90 minuta procesa.

5.4. Adsorpcija na mikroplastiku

MEB se u potpunosti adsorbirao na MP tijekom 24 sata (> 99,2 %; > 99,4%) (tablica 12). To je u skladu s očekivanjima jer je MEB iznimno hidrofoban (tablica 3), što ga čini sklonim vezanju za hidrofobnu površinu plastike. Moguće je da dobiveni visoki stupanj adsorpcije nije posljedica isključivo fenomena adsorpcije. Zbog ograničene topljivosti, posebno kod visoko opterećenih voda, postoji vjerojatnost da je MEB izlučen iz otopine i uklonjen zajedno s mikroplastikom iz vodene faze filtracijom.

KLO se u destiliranoj vodi nije adsorbirao u otopini s većom frakcijom mikroplastike (0,6 %), i jedva je primjetna adsorpcija na MP manje frakcije (2,8 %). U otpadnoj vodi je došlo do nešto veće, ali opet ne značajne adsorpcije na obje frakcije (5,0 %; 5,2 %). Ovi rezultati su u skladu s očekivanjima s obzirom da je klotianidin polarna molekula i loše se adsobira na hidrofobne površine.

NDPA se donekle adsorbirao na MP manje frakcije, ali nije došlo do adsorpcije na MP veće frakcije. Zanimljivo je da se daleko više tvari adsorbiralo u otpadnoj vodi (20,2 %) nego s u destiliranoj (4,2 %). Rezultat od 20 % adsorbirane tvari nije u skladu s očekivanjima s obzirom na njegove karakteristike (tablica 5), tako da treba uzeti u obzir mogućnost greške.

5.5. Blokiranje membrane

U posljednjem eksperimentu (OV F2) došlo je do blokiranja membrane te je eksperiment obustavljen nakon 30 minuta. Iako su otpadna voda korištena za eksperimente s F1 i otpadna voda korištena za eksperimente s F2 došle istog izvora, moguće je da nisu bile istog sastava.

Otpadna voda jako je heterogena smjesa i njeni parametri se mijenjaju s vremenom. Ako je otopina F2 došla iz druge šarže, ili samo na dnu spremnika jedne te iste šarže, za očekivati je razliku u parametrima otopine. Uz to, otopina s F2 obrađena je nekoliko dana kasnije. Otpadna voda je biološki aktivna pa mijenja svoja svojstva s vremenom tako da je moguće da je došlo do povećanja količine organske tvari tijekom tog vremena. S vremenom suspendirane tvari u otpadnoj vodi mogu taložiti u spremniku. U posljednjem eksperimentu otopinu smo pripremili od preostale otopine u spremniku koja je i vizualno bila mutnija i time

je logično sadržavala veću količinu istaloženih tvari. Moguće je da je mutnoća prešla maksimalnu vrijednost propisanu nominalnim karakteristikama membrane (tablica 7).

Mutnoća je indikator krutih čestica u vodi. Kada je gustoća čestica prevelika, dolazi do pada protoka, stvaranja membranskog kolača i blokiranja membrane. Iz tog razloga, postrojenja za pročišćavanje vode gotovo uvijek imaju filtracijsku jedinicu (pješčani filtri, MF/UF) kao jedan od stupnjeva predobrade vode prije puštanja u RO uređaj. Prolazak kroz jednu takvu jedinicu smanjuje mutnoću i količinu prisutne organske tvari. Vrijedi također razmotriti da, s obzirom da nismo mijenjali membranu između eksperimenata, moguće je da je došlo do akumulacije organske tvari i početka stvaranja kolača prije pokretanja eksperimenta s F2.

6. ZAKLJUČAK

Rezultati eksperimenta potvrđuju učinkovitost procesa uklanjanja MEB, KLO i NDPA iz otpadne vode adsorpcijom na MP u kombinaciji s RO XLE membranama za bočate vode. Postignuto je uklanjanje MEB od >99,4 %, uklanjanje KLO od 97,8 % i uklanjanje NDPA od >98,9 % iz otopina ulazne koncentracije 2 - 7 ppm. MEB nije bio detektabilan nakon adsorpcije na MP, dok su se KLO i NDPA adsorbirali u manjoj mjeri ($\leq 5,2$ %). Nije očito je li adsorpcija na MP doprinijela učinkovitosti pročišćavanja. Blokiranje membrana organskom tvari treba uzeti u obzir prilikom planiranja primjene tehnologije, i spriječiti ugradnjom prikladnog stupnja predobrade (MF/UF ili pješčani filtri). U teoriji, adsorpcija na MP mogla bi pomoći u obradi vode prije RO. MP smanjuje količinu onečišćujućih organskih tvari u ulaznoj struji i time omogućava postizanje većeg stupnja separacije istih. U svakom slučaju, potreban je stupanj obrade između adsorpcije i RO kojime će se smanjiti količina prisutne organske tvari i odstraniti MP prije RO uređaja.

LITERATURA

- [1] Building access to clean water in support of Sustainable Development Goal 6, UNICEF, 2023.
URL:
<https://www.unicef.org/supply/stories/building-access-clean-water-support-sustainable-development-goal-6> (pristup 26.1.2024.)
- [2] H.O. Pörtner, D.C. Roberts, M. Tignor, E.S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Craig, S. Langsdorf, S. Löschke, V. Möller, A. Okem, B. Rama, IPCC, *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, (2002)
- [3] Gregory, J., Dhond, R.V., Wastewater treatment by ion exchange, *Water Research*, 6(6) (1972) 681-694
- [4] Košutić, K., Membranske tehnologije obrade voda, Zbirka nastavnih tekstova, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [5] Wade, N.M., Hornsby, M.R., *Distillation and reverse osmosis energy consumption and costs, Desalination*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 40 (1982) 246-257
- [6] Ras Al Khair Desalination Plant, URL:
<https://www.water-technology.net/projects/ras-al-khair-desalination-plant/> (pristup 28.1.2024)
- [7] Munoz M., Ortiz, D., Nieto-Sandoval, J., de Pedro, Z.M., Casas J.A., Adsorption of micropollutants onto realistic microplastics: Role of microplastic nature, size, age, and NOM fouling, *Chemosphere*, 283 (2021) 131085
- [8] Boucher, J., Friot D., *Primary Microplastics in the Oceans: A Global Evaluation of Sources*, International Union for Conservation of Nature and Natural Resources, Gland, Switzerland (2017)
- [9] Zrimec J., Kokina M., Jonasson S., Zorrilla F., Zelezniak A., Plastic-Degrading Potential across the Global Microbiome Correlates with Recent Pollution Trends, *Mbio*, 12(5) (2021) 0215521
- [10] Mohanan, N., Montazer, Z., Sharma, P.K., Levin, D.B., Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics, *Frontiers in Microbiology*, 11 (2020) 580709
- [11] Azeem I, Adeel M, Ahmad MA, Shakoor N, Jiangcuo GD, Azeem K, Ishfaq M, Shakoor A, Ayaz M, Xu M, Rui Y. Uptake and Accumulation of Nano/Microplastics in Plants: A Critical Review, *Nanomaterials (Basel)*, 11(11) (2021) 2935
- [12] Deng, Y., Zhang, Y., Lemos, B. et al., Tissue accumulation of microplastics in mice and biomarker responses suggest widespread health risks of exposure, *Scientific Reports*, 7 (2017) 46687

- [13] Ullah S, Ahmad S, Guo X, Ullah S, Ullah S, Nabi G, Wanghe K. A review of the endocrine disrupting effects of micro and nano plastic and their associated chemicals in mammals. *Front Endocrinol (Lausanne)*, 13 (2023) 1084236
- [14] Zolotova N., Kosyreva A., Dzhaliilova D., Fokichev N., Makarova O., Harmful effects of the microplastic pollution on animal health: a literature review, *PeerJ*, 10 (2022) 13503
- [15] Medyńska-Juraszek, A., Jadhav, B., Influence of Different Microplastic Forms on pH and Mobility of Cu²⁺ and Pb²⁺ in Soil, *Molecules (Basel, Switzerland)*, 27(5) (2022) 1744
- [16] Umar, M.; Singdahl-Larsen, C.; Ranneklev, S.B. Microplastics Removal from a Plastic Recycling Industrial Wastewater Using Sand Filtration. *Water*, 15 (2023) 896
- [17] Egea-Corbacho, A., Martín-García, A.P., Franco, A.A., Quiroga, J.A., Andreasen, R. R., Jørgensen, M.K., Christensen, M.L., Occurrence, identification and removal of microplastics in a wastewater treatment plant compared to an advanced MBR technology: Full-scale pilot plant, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3) (2023) 109644
- [18] Rozman, U., Klun, B., Kalčíková, G., Distribution and removal of microplastics in a horizontal sub-surface flow laboratory constructed wetland and their effects on the treatment efficiency, *Chemical Engineering Journal*, 461 (2023) 142076
- [19] Cui, B., Rong, H., Tian, T., Guo, D., Duan, L., Nkinahamira, F., Ndagijimana, P., Yan, W., & Naidu, R. (2024). Chemical methods to remove microplastics from wastewater: A review, *Environmental research*, 249, 118416
- [20] Abuwatfa, W. H., Al-Muqbel, D., Al-Othman, A., Halalsheh, N., Tawalbeh, M., Insights into the removal of microplastics from water using biochar in the era of COVID-19: A mini review, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 4 (2021)
- [21] Spacilova, M., Dytrych, P., Lexa, M., Wimmerova, L., Masin, P., Kvacek, R., Solcova, O., An Innovative Sorption Technology for Removing Microplastics from Wastewater, *Water*, 15(5) (2023) 892
- [22] Grbic, J., Nguyen, B., Guo, E., You, J.B., Sinton, D., Rochman, C.M., Magnetic Extraction of Microplastics from Environmental Samples, *Environmental Science and Technology Letters*, 6(2) (2019) 68-72
- [23] Bodzek, M., Pohl, A., Removal of microplastics in unit processes used in water and wastewater treatment: a review, Institute of Environmental Engineering Polish Academy of Sciences, *Archives of Environmental Protection*, 48 (2022) 102-128
- [24] Polyethylene terephthalate, URL: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-terephthalate-pet-plastic> (pristup 12.2.2024.)
- [25] Chu, J., Zhou, Y., Cai, Y, Wang, X., Li, C., Liu, Q., Flows and waste reduction strategies of PE, PP, and PET plastics under plastic limit order in China, *Resources, Conservation and Recycling*, 188 (2023) 106668

- [26] Munoz, M., Ortiz, D., Nieto-Sandoval, J., de Pedro, Z.M., Casas, J.A., Adsorption of micropollutants onto realistic microplastics: Role of microplastic nature, size, age, and NOM fouling, *Chemosphere*, 283 (2021) 131085
- [27] Polypropylene, URL: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polypropylene-pp-plastic> (pristup 12.2.2024.)
- [28] De Haan, W.P., Sanchez-Vidal, A., Canals, M., Floating microplastics and aggregate formation in the Western Mediterranean Sea, *Marine Pollution Bulletin*, 140 (2019) 523
- [29] Distribution and Forms of Heavy Metals in Some Agricultural Soils, *Polish Journal of Environmental Studies*, 12(5) (2003) 629-633
- [30] Prestinaci, F., Pezzotti, P., Pantosti, A., Antimicrobial resistance: a global multifaceted phenomenon, *Pathogens and Global Health*, 109(7) (2015) 309–318
- [31] Mebendazole, PubChem Compound Summary for CID 4030, National Center for Biotechnology Information, (2024), URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Mebendazole> (pristup 29.01.2024)
- [32] Horvat, A.J.M., Babić, S., Pavlović, D.M., Ašperger, D., Pelko, S., Kaštelan-Macan, M., Petrović, M., Mance, A.D., Analysis, occurrence and fate of anthelmintics and their transformation products in the environment, *Trends in Analytical Chemistry*, 31 (2012) 61-84
- [33] Valderas-García, E., Häberli, C., Álvarez-Bardón, M., Benzimidazole and aminoalcohol derivatives show in vitro anthelmintic activity against *Trichuris muris* and *Heligmosomoides polygyrus*, *Parasites & Vectors*, 15 (2022) 243
- [34] Anthelmintici, Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, (2024) URL: <https://www.enciklopedija.hr/clanak/anthelmintici> (pristup 26.1.2024.)
- [35] Pullan, R.L., Smith, J.L., Jarasaria, R., Brooker, S.J., Global numbers of infection and disease burden of soil transmitted helminth infections in 2010, *Parasites & Vectors*, 7 (2014) 1756-3305
- [36] Thakur RK, Patel SP, Mebendazole, StatPearls Publishing, (2023) URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK557705/> (pristup 29.1.2024.)
- [37] Guerini, A. E., Triggiani, L., Maddalo, M., Bonù, M. L., Frassine, F., Baiguini, A., Alghisi, A., Tomasini, D., Borghetti, P., Pasinetti, N., Bresciani, R., Magrini, S. M., Buglione, M., Mebendazole as a Candidate for Drug Repurposing in Oncology: An Extensive Review of Current Literature, *Cancers*, 11(9) (2019) 1284
- [38] Stoyanova-Beninska, V., Magrelli, A., Committee for Orphan Medicinal Products (COMP), European Medicines Agency, 11 (2022) 897858
- [39] Geerts, S., & Gryseels, B. Drug resistance in human helminths: current situation and lessons from livestock. *Clinical microbiology reviews*, 13(2) (2000) 207–222
- [40] Charlier, J., Rinaldi, L., Musella, V., Ploeger, H.W., Chartier, C., Vineer, H.R., et al, Initial assessment of the economic burden of major parasitic helminth infections to the ruminant livestock industry in Europe, *Preventive Veterinary Medicine*, 182 (2020) 105103

- [41] Clothianidin, PubChem Compound Summary for CID 86287519, National Center for Biotechnology Information (2024), URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Clothianidin> (pristup 29.01.2024)
- [42] Clothianidin, Pesticide Fact Sheet, Office of Prevention, Pesticide and Toxic Substances (7501C), United States Environmental Protection Agency, (2023)
- [43] Wei, J., Wang, X., Tu, C., Long, T., Bu, Y., Wang, H., Jeyakumar, P., Jiang, J., Deng, S., Remediation technologies for neonicotinoids in contaminated environments: Current state and future prospects, *Environment International*, 178 (2023) 108044
- [44] Eng M.L., Stutchbury B.J., Morrissey C.A., A neonicotinoid insecticide reduces fueling and delays migration in songbirds, *Science*, 365 (2019) 1177-1180
- [45] Hallmann, C., Foppen, R., van Turnhout, C., Declines in insectivorous birds are associated with high neonicotinoid concentrations, *Nature*, 511 (2014) 341–343
- [46] Morrissey, C.A., Mineau, P., Devries J.H., Sanchez-Bayo, F., Liess, M., Cavallaro, M.C., Liber, K., Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review, *Environment International*, 74 (2015) 291-303
- [47] Neonicotinoids, Food Safety, European Commission, URL: https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/approval-active-substances/renewal-approval/neonicotinoids_en (pristup 29.01.2024)
- [48] Hogg, R.C., Raggenbass, M., Bertrand, D., Nicotinic acetylcholine receptors: from structure to brain function, *Reviews of Physiology, Biochemistry and Pharmacology*, 147 (2003) 1-46
- [49] Yu, Z., Li, X.F., Wang, S., Liu, L.Y., Zeng, E.Y., The human and ecological risks of neonicotinoid insecticides in soils of an agricultural zone within the Pearl River Delta, South China, *Environmental Pollution*, 284 (2021) 117358
- [50] N-Nitrosodipropylamine, PubChem Compound Summary for CID 12130, National Center for Biotechnology Information, (2024), URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N-Nitrosodipropylamine>.
- [51] Robles, H., Nitrosamines, *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, Academic Press, (2014) 584-585
- [52] Zhao, Y.Y., Boyd, J.M., Woodbeck, M., Andrews, R.C., Qin, F., Hrudey, S.E., Li, X.F., Formation of N-Nitrosamines from Eleven Disinfection Treatments of Seven Different Surface Waters, *Environmental Science & Technology*, 42(13) (2008) 4857-4862
- [53] John M. Cullen, Margaret J. Stalker, Chapter 2 - Liver and Biliary System, Jubb, Kennedy & Palmer's Pathology of Domestic Animals, (2) (2016) 360
- [54] Toxicological Profile for N-Nitrosodi-n-Propylamine, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, (2019)

- [55] Zhao, M., Huang, L., Arulmani, S.R.B., Yan, J., Wu, L., Wu, T., Zhang, H., Xiao, T, Adsorption of Different Pollutants by Using Microplastic with Different Influencing Factors and Mechanisms in Wastewater: A Review, *Nanomaterials*, 12 (2022) 2256
- [56] Rayaroth, M.P., Aravindakumar, C.T., Shah, N.S., Boczkaj, G., Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment - unexpected nitration side reactions - a serious environmental issue: A review, *Chemical Engineering Journal*, 430(4) (2022) 133002
- [57] Ike, I.A., Karanfil, T., Cho, J., Hur, J., Oxidation byproducts from the degradation of dissolved organic matter by advanced oxidation processes – A critical review, *Water Research*, 164 (2019) 114929
- [58] Sharma, A., Ahmad, J., Flora, S.J.S., Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products, *Environmental Research*, 167 (2018) 223-233
- [59] Zakon o vodi za ljudsku potrošnju (Narodne Novine, 30/23)
- [60] Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (Narodne Novine 125/2017-2848)
- [61] Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (Narodne Novine, 47/2008-1593)
- [62] Sagle, A., Freeman, B., Fundamentals of Membranes for Water Treatment, *The Future of Desalination in Texas*, 2 (2004)
- [63] ICH Topic Q2 (R1) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology, Committee for medicinal products for human use (SHMP), European Medicines Agency, London, UK, (1995) 12
- [64] Determination of LODs (limits of detection) and LOQs (limit of quantification), University of North Dakota, URL:
https://arts-sciences.und.edu/academics/chemistry/kubatova-research-group/_files/docs/determination_of_lods_new.pdf (pristup 2.2.2024.)
- [65] Thode, J., How to determine the LOD using the calibration curve?, *Method Validation*, (2019)
 URL: <https://mpl.loesungsfabrik.de/en/english-blog/method-validation/calibration-line-procedure> (pristup 2.2.2024.)
- [66] Babić, B., Uklanjanje farmaceutika iz retentata reverzne osmoze, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2019.
- [67] Babić B, Andrić D, Farkaš A, Vuk D, Ašperger D, Dolar D. Behavior of Mebendazole during NF/RO Adsorption and Photolysis, *Membranes (Basel)*, 12(9) (2022) 888
- [68] Perković A., Uklanjanje anthelmintika s RO/NF membranama, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2020)
- [69] Morović, S., Babić, B., Ašperger, D., Košutića, Removal of N-nitrosodipropylamine, mebendazole and clothianidin from drinking water by reverse osmosis, *BOOK OF ABSTRACTS*, 330

- [70] Racar, M., Dolar, D., Karadakić, K., Čavarović, N., Glumac, N., Ašperger, D., Košutić, K., Challenges of municipal wastewater reclamation for irrigation by MBR and NF/RO: Physico-chemical and microbiological parameters, and emerging contaminants, *Science of The Total Environment*, 722 (2020) 137959
- [71] Grbin, I., Utjecaj matice vode na uklanjanje pesticida s UF/NF/RO membranama, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2023
- [72] Steinle-Darling, E., Zedda, M., Plumlee, M. H., Ridgway, H. F., Reinhard, M., Evaluating the impacts of membrane type, coating, fouling, chemical properties and water chemistry on reverse osmosis rejection of seven nitrosoalkylamines, including NDMA, *Water research*, 41(17) (2007) 3959–3967
- [73] Miyashita, Y., Removal of N-nitrosamines by nanofiltration and reverse osmosis membranes, Master's thesis, Georgia Institute of Technology (2007)
- [74] Fujioka, T. et al., N-nitrosamine rejection by reverse osmosis membranes: a full-scale study, *Water research*, 47(16) (2013) 6141-8
- [75] Fujioka, T., Assessment and Optimisation of N-nitrosamine Rejection by Reverse Osmosis for Planned Potable Water Recycling Applications, PhD thesis, School of Civil, Mining, and Environmental Engineering, Faculty of Engineering and Information Sciences, University of Wollongong, (2014) 1
- [76] Fujioka, t., Khan S.J., McDonald, J.A., Henderson, R.K., Poussade, Y., Drewes, J.E., Nghiem, L.D., Effects of membrane fouling on N-nitrosamine rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*, 427 (2013) 311-319

POPIS SIMBOLA I KRATICA

A - adsorbancija

ACN - acetonitril

ANOVA - engl. *analysis of variance*

atm - atmosfera

BW - engl. *brackish water*

c - koncentracija

CAS - engl. *Chemical Abstract Service*

d - promjer

DI - destilirana voda

EC - engl. *emerging contaminants*

EPA - engl. *Environmental Protection Agency*

ESPA - engl. *energy saving polyamide*

EU - Europska Unija

F1 - frakcija 1

F2 - frakcija 2

FTIR - engl. *fourier transform infrared spectroscopy*

HPLC - engl. *high-performance liquid chromatography*

HR - engl. *high rejection*

IPCC - engl. *International Panel for Climate Change*

IUPAC - engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*

KLO - klotianidin

L - litra

LFC - engl. *low fouling composite*

LOD - engl. *limit of detection*

LogK_{o/w} - engl. *octanol/water partition coefficient*

LOQ - engl. *limit of quantification*

mAU - miliadsorbancijske jedinice

MBR - membranski bioreaktor

MEB - mebendazol

mg - miligram

MF - mikrofiltracija

MFS - engl. *multi-stage flash distillation*
MP - mikroplastika
n - broj podataka u uzorku
nAChR - engl. *nicotine acetylcholine receptors*
ND - engl. *not detected*
NDPA - N-nitrozodipropilamin
NF - nanofiltracija
OV - otpadna voda
p - p-vrijednost
PET - polietilen tereftalat
pK_a - konstanta disocijacije kiseline
PP - polipropilen
ppm - engl. *parts per million*
PTFE - politetrafluoroetilen
R - koeficijent odbacivanja
RO - reverzna osmoza
s - sekunda
SD - standardna devijacija
SDI - engl. *silt density index*
SE - standardna pogreška procjene
TFC - engl. *thin film composite*
UF - ultrafiltracija
UV - engl. *ultraviolet*
XLE - engl. *extremely low energy*
k - nagib kalibracijskog pravca