# Učinkovitost uklanjanja mikroplastike uređajima za obradu otpadnih voda

**Pekčec, Sanja**

**Master's thesis / Diplomski rad**

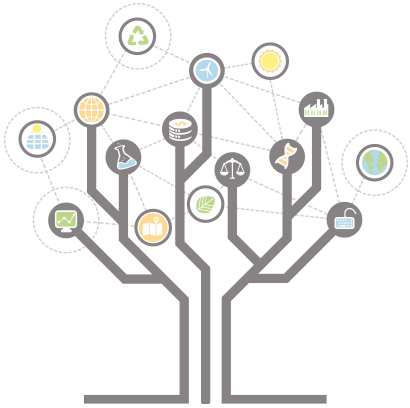
**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:403193

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-29**



*Repository / Repozitorij:*

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**
**GEOTEHNIČKI FAKULTET**

**SANJA PEKČEC**

# UČINKOVITOST UKLANJANJA MIKROPLASTIKE UREĐAJIMA ZA OBRADU OTPADNIH VODA

**DIPLOMSKI RAD**

**VARAŽDIN, 2019.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**
**GEOTEHNIČKI FAKULTET**

**DIPLOMSKI RAD**

# UČINKOVITOST UKLANJANJA MIKROPLASTIKE UREĐAJIMA ZA OBRADU OTPADNIH VODA

**KANDIDAT:**
**Sanja Pekčec**

**MENTOR:**
**izv.prof.dr.sc. Aleksandra Anić Vučinić**

**VARAŽDIN, 2019.**

Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet

# ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnica: SANJA PEKČEC

Matični broj: 198 - 2017./2018.

Smjer: UPRAVLJANJE OKOLIŠEM

**NASLOV DIPLOMSKOG RADA:**

UČINKOVITOST UKLANJANJA MIKROPLASTIKE UREĐAJIMA ZA OBRADU OTPADNIH VODA

Rad treba sadržati: 1. Uvod
2. Osnovno o mikroplastici
3. Utjecaj mikroplastike na okoliš
4. Uređaji za pročišćavanje otpadnih voda kao izvori mikroplastike
5. Mogućnosti određivanja mikroplastike u otpadnoj vodi
6. Zaključak
7. Literatura

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak diplomskog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade diplomskog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 21.03.2019. Rok predaje: 05.09.2019.

Mentor: Predsjednik Odbora za nastavu:

Izv.prof.dr.sc. Aleksandra Anić Vučinić Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović

# IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom

**Učinkovitost uklanjanja mikroplastike uređajima za obradu otpadnih voda**

(naslov diplomskog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **izv. prof. dr. sc. Aleksandre Anić Vučinić.**

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 11.09. 2019.

SANJA PEKČEC
(Ime i prezime)

Sanja Pekčec
(Vlastoručni potpis)

# SAŽETAK

**Ime i prezime:** Sanja Pekčec

**Naslov rada**: Učinkovitost uklanjanja mikroplastike uređajima za obradu otpadnih voda

U današnjem svijetu plastika je bitna sirovina. Od svog izuma 1930-ih godina, plastika je postala sveprisutna u proizvodnji svakodnevnih proizvoda. Mikroplastika predstavlja veliki problem. Dio problema proizlazi iz činjenice da je teško odrediti točan izvor mikroplastike zbog njihove male veličine i širokog raspona. Mikroplastika je postala prijetnja okolišu, a zabrinutost se odražava na mjestima s neuobičajeno visokim koncentracijama i mogućnošću još većih koncentracija u budućnosti. Prema tome, korištenje i naknadno oslobađanje mikroplastike mora se drastično smanjiti kao dio globalne inicijative. Postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda služe kao putevi za mikroplastiku koja ulazi u kopnene i vodene ekosustave. Ponašanje, transport i sudbina mikroplastike u otpadnim vodama je i dalje nepoznata, što mikroplastiku dobivenu iz otpadnih voda čini onečišćivalom od velikog značaja.

**Ključne riječi**: mikroplastika, otpadne vode, metode uklanjanja mikroplastike, utjecaj na okoliš

**SADRŽAJ**

1 UVOD ..... 1

2 OSNOVNO O MIKROPLASTICI ..... 3

2.1 Opće značajke mikroplastike ..... 3

2.1.1 Veličina ..... 4

2.1.2 Gustoća ..... 4

2.1.3 Obilnost ..... 5

2.1.4 Boja ..... 5

2.1.5 Polietilen (PE) ..... 5

2.1.6 Polipropilen (PP) ..... 6

2.1.7 Polistiren (PS) ..... 7

2.2 Kemijska otpornost mikroplastike ..... 8

3 UTJECAJ MIKROPLASTIKE NA OKOLIŠ ..... 10

3.1 Izvori onečišćenja mikroplastikom ..... 11

3.2 Projekt Defishgear ..... 12

3.3 Mikroplastika kao kemijska opasnost ..... 15

3.4 Analiza mikroplastike iz površinske vode u Kini ..... 16

4 UREĐAJI ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA KAO IZVORI MIKROPLASTIKE ..... 23

4.1 Prvi stupanj pročišćavanja ..... 24

4.2 Drugi stupanj pročišćavanja ..... 25

4.3 Treći stupanj pročišćavanja ..... 25

4.4 Mikroplastika u procesima obrade mulja ..... 25

5 MOGUĆNOST ODREĐIVANJA MIKROPLASTIKE U OTPADNOJ VODI . 27

5.1 Projektiranje uređaja za uzorkovanje mikroplastike ..... 27

5.2 Mjesta uzorkovanja ..... 28

5.3 Uzimanje uzoraka ..... 28

5.4 Obrada uzorka ..... 29

5.5 Učinkovitost uređaja za uzorkovanje ..... 31

5.6 Učinkovitost uklanjanja mikroplastike na uređajima za obradu otpadnih voda 32

6 ZAKLJUČAK ..... 38
7 LITERATURA ..... 39
POPIS SLIKA ..... 42
POPIS TABLICA ..... 43
POPIS I OBJAŠNJENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU ..... 43

# 1 UVOD

Plastika može imati raznoliku primjenu što rezultira godišnjom proizvodnjom više od 320 milijuna tona plastike. Usprkos brojnim prednostima, plastika i dalje predstavlja značajnu opasnost za okoliš. Plastika je uključena u različite kategorije degradacije koje dovode do krhkosti i fragmentacije na manje čestice zvane mikroplastika. [1] Mikroplastika je antropogeno onečišćivalo koje je prisutno u različitim vodenim sredinama, uključujući jezera, rijeke i oceane, te odvod otpadnih voda.[2] Mikroplastika je definirana kao plastika veličine 5 mm koja je svrstana u dvije glavne kategorije: primarna mikroplastika koristi se u mnogim proizvodima za osobnu njegu i sredstvima za pjeskarenje zraka, te sekundarna mikroplastika nastaje uslijed fragmentacije većih plastičnih predmeta, pranja sintetičkih tkanina i trošenja guma. Plastične mase iz kućanskih i komercijalnih odvoda putuju kroz sustav odvodnje otpadnih voda do uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, gdje se posebno vlakna mogu koncentrirati i/ili aglomerirati u mulju ili ispuštati u vodena okruženja u završnim fazama obrade otpadnih voda. [1], [3], [4]

Potrebno je da postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda tretiraju otpadne vode iz kućanstava i komercijalnih sektora prije nego što se ponovno upotrijebe ili ispuste u rijeke. Jedan od važnih onečišćivala koji su samo djelomično uklonjeni iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda je mikroplastika. Međutim, postoji određena količina mikroplastike koja još uvijek nije uključena u procese tretmana na uređajima za obradu otpadne vode. Mikroplastika koja nije uključena na tretmanu na uređajima za obradu otpadnih voda predstavlja opasnost za vodeni život i ljudsko zdravlje. [5]

Osim navedenih negativnih strana, zbog karakterističnih svojstava, mikroplastika ostaje u okolišu, bioakumulira se u hrani, te se prenosi na velike udaljenosti. [1]

Mikroplastiku treba ukloniti iz otpadne vode prije nego što se otpadne vode ispuste ili ponovno koriste jer su od velike opasnosti za zdravlje. Vodeni organizmi mogu progutati mikroplastiku jer to pogrešno shvaćaju za hranu. Mikroplastika je obično slična bojom i oblikom s hranom koju ovi organizmi konzumiraju, ali probavni sustavi tih organizama

ne mogu probaviti mikroplastiku. Tako se mikroplastika apsorbira u tjelesna tkiva ovih organizama i time uzrokuju negativne učinke na njihovo zdravlje i život. [5], [6]

Važno je napomenuti da mikroplastika koja se unosi obično sadrže aditive koji se koriste u njihovoj proizvodnji. Međutim, mali organizmi u čijim crijevima i sustavu se nalazi mikroplastika, predstavljaju hranu za druge životinje koje se hrane njima. Relevantni koeficijenti raspodjele organskih kemikalija su nekoliko redova veličine u korist plastičnog medija, što znači da se mikroplastika u komunalnim i industrijskim otpadnim vodama obogaćuje otrovnim organskim kemikalijama i time predstavlja veliku prijetnju za okoliš i ljudsko zdravlje. Zbog toga je potrebno učinkovito ukloniti mikroplastiku iz otpadnih voda u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda kako bi se osiguralo da ne dođu u ekosustav. [5]

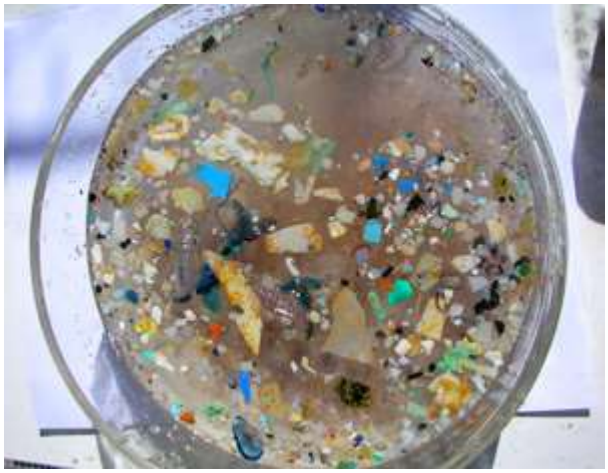
Cilj ovog rada je pregledom relevantnih znanstvenih radova kolika je učinkovitost uklanjanja mikroplastike iz otpadnih voda njihovom obradom na uređajima za obradu otpadnih voda.

# 2 OSNOVNO O MIKROPLASTICI

Ovo poglavlje uključuje opis općih značajki mikroplastike, izvore onečišćenja, vrste mikroplastike, metode utvrđivanja prisutnosti i kemijsku otpornost mikroplastike.

## 2.1 Opće značajke mikroplastike

Plastika je široki pojam koji se koristi za opisivanje sintetskih organskih polimera nastalih u procesu polimerizacije. Plastika se na temelju klasifikacije po veličini čestica može podijeliti na: nanoplastiku, mikroplastiku, mezoplastiku, makroplastika i megaplastiku. Mikroplastika je plastika čija je veličina čestica manja od 5 mm (minimalna veličina ovisi o laboratorijskom testiranju, obično od nano razmjera do 5 mm). Nanoplastika je obično manja od 1 μm, mezoplastika predstavlja veličinu veću od 5 mm, makroplastika je veća od 1 centimetra, a megaplastika je veća od 1 metra. Mikroplastiku mogu lako progutati vodene životinje, što predstavlja opću opasnost za vodeni život, a time i za ljudsko zdravlje (Slika 1). [5]



Slika 1 Mikroplastika [6]

Postoje dvije klase mikroplastike na temelju njihove proizvodnje, a to su primarna i sekundarna mikroplastika. [5]

Primarne mikroplastike obuhvaćaju čestice koje se koriste u proizvodima za osobnu njegu s pilingom, kao što su sredstva za čišćenje lica i hidratizirajuća sredstva, šamponi i kozmetika. Većina mikroplastike u ovim proizvodima sastoji se od polietilena (PE) i polipropilena (PP), a koristi se za stabilizaciju emulzije, regulaciju viskoznosti i kondicioniranje kože. Nakon korištenja, ostaci proizvoda se ispuštaju u kanalizaciju, a mikroplastika se prenosi otpadnim vodama do komunalnih postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda, odakle mogu stići u vodeni okoliš. Primarne mikroplastike također uključuju industrijske abrazive ili "prskalice" koje se koriste za pjeskarenje čistih površina, plastični prah koji se koristi u modeliranju, čestice koje se koriste u bušotinama za istraživanje nafte i plina, kao i sirovine koje se koriste za izradu plastičnih materijala za mnoge industrijske primjene. [7]

Sekundarne mikroplastike su male plastične čestice koje su posljedica trošenja, habanja, abrazije, razgradnje, degradacije velikih plastičnih ostataka, ogrebotine od automobilskih guma, otpuštanja vlakana iz higijenskih proizvoda, odlaganja plastičnog otpada, plastičnog malčiranja koje se koristi za poboljšanje kvalitete tla i aditiva za kompostiranje, uklanjanja boje i odbačenog materijala iz ribarskih plovila. Ostaci nastaju uslijed fragmentacije većih plastičnih materijala [5], [7]

### 2.1.1 Veličina

Ključni čimbenik koji doprinosi biodostupnosti mikroplastike je njihova mala veličina, što ih čini dostupnim nižim trofičnim organizmima. Mnogi od tih organizama imaju ograničenu selektivnost između čestica i hvataju sve što je odgovarajuće veličine. Veći trofički organizmi mogu pasivno uzimati mikroplastiku tijekom normalnog hranjenja ili pogrešno tretirati čestice za prirodni plijen.[8], [9]

### 2.1.2 Gustoća

Gustoća plastičnih čestica određivat će bioraspoloživost u vodenom stupcu gdje se vrsta unesene plastike može razlikovati između organizama. Planktivori, koje nastanjuju gornji stupac vode vjerojatno će na površini mora naići na pozitivno plutajuće plastike niske gustoće, kao što je PE (specifična težina 0,91-0,94). Na uzgon plastike utječe biološko

prekrivanje, poput PE vrećice za hranu (20 - 28 cm), koje su pokazale dobro razvijen biofilm unutar jednog tjedna, koji se nastavio povećavati tijekom razdoblja od tri tjedna. Do trećeg tjedna, vrećice PE hrane počele su tonuti ispod površine mora, ukazujući na neutralnu plovnost. Mikroplastika mogla bi i dalje tonuti, kao i plastika visoke gustoće poput PVC-a (specifična težina 1,38). Takve čestice postat će dostupne bentonskim vrstama i razlagačima dok tonu i na kraju dostižu bentos. [8], [10]

### 2.1.3 Obilnost

Povećanje broja mikroplastike u morskom okolišu također će utjecati na njegovu biodostupnost zato što se povećava šansa da će se organizam susresti s mikroplastičnim česticama. Stoga će progresivna fragmentacija mikroplastičnih predmeta vjerojatno povećati količinu čestica dostupnih za probavljanje širem rasponu organizama. [8]

### 2.1.4 Boja

Boja mikroplastike može potencijalno doprinijeti vjerojatnosti probavljanja zbog sličnosti sa plijenom. Studije su pokazale da plastične čestice uzorkovane iz Sjevernog Pacifika pokazuju varijacije veličine u odnosu na boju. Čestice bijele plastike stalno su se smanjivale u obilju zajedno sa smanjenom veličinom klase. Neke komercijalno važne ribe i njihove ličinke su vizualni grabežljivci, koji se hvataju malim zooplanktonom i mogu se hraniti mikroplastikom koja najviše nalikuje na svoj plijen. Mikroplastično probavljanje zbog sličnosti hrane može se primijeniti i na pelagične beskralježnjake koji su vizualni grabežljivci. [8]

Analitičke tehnike koje uspoređuju veličinu, oblik i vrstu polimera pokazale su kako su glavne vrste mikroplastike u različitim staništima polietilen, polistiren, polipropilen. U nastavku su opisani najčešći tipovi mikroplastike. [8], [11]

### 2.1.5 Polietilen (PE)

Polietilen je definiran formulom $(C_2H_4)_n$. To je najčešća komponenta mikroplastike obzirom da proizvodnja ove vrste plastike čini 29% ukupne svjetske proizvodnje plastike.

Veći dio proizvodnje (67 %) koristi se za ambalažu, a oko 68 000 tona koristi se za proizvodnju plastičnih vrećica (Slika 2). [8]



Slika 2 Polietilenske vrećice [12]

### 2.1.6 Polipropilen (PP)

Polipropilen je kemijski definiran kao $(C_3H_6)_n$. Njegova proizvodnja iznosi oko 45 milijuna tona. Dio ukupnog iznosa koristi se u djelatnostima poput industrije vozila, pakiranja i slično. Glavna obilježja njihove primjene su tolerancija kože i mirisa. Takva svojstva omogućuju korištenje ovog materijala u području hrane i ljekarne zato što je općenito bezopasan. [8]

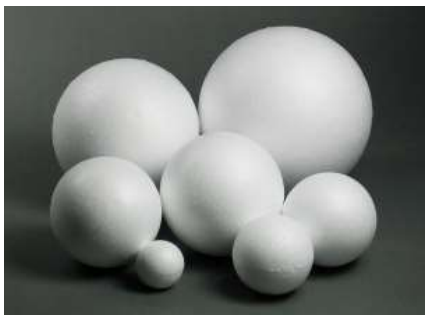
Ovaj materijal se često koristi umjesto polietilena zbog njegove veće krutosti, tvrdoće i čvrstoće (Slika 3). [8]



Slika 3 Polipropilenska posuda [13]

### 2.1.7 Polistiren (PS)

Polistiren je kemijski definiran kao $(C_8H_8)_n$. To je vrsta bijelog pjenastog materijala koji se obično koristi kao mekani materijal za pakiranje i kao izolacijski materijal. Oko 20 % proizvodnje koristi se u elektroničkim aplikacijama, a 39 % u ambalažnim materijalima. Također se 15 % koristi u građevinskim djelatnostima kao izolacijski materijal. Ovaj materijal je fiziološki neškodljiv i upotrebljava se za pakiranje namirnica s neograničenim rokom valjanosti (Slika 4). [8], [14]



Slika 4 Kugla od polistirena [14]

Tablica 1 u nastavku prikazuje tip plastike, njihova svojstva i primjenu.

Tablica 1. Tipovi mikroplastike, njihova svojstva i primjene [15]–[17]

| Tip mikroplastike | Svojstva | Primjena |
|---|---|---|
| Polietilen (PE) | Gustoća: 0,90 g/cm$^3$<br>Otporan na ulja, kemikalije i vodu | Izrada folija koje služe kao ambalažni materijal za prehrambene, farmaceutske i druge proizvode, izrada kutija i posuda za kućanstvo, vreća |
| Polipropilen (PP) | Gustoća: 0,90 g/cm$^3$<br>Otpornost na razrijeđene i koncentrirane kiseline i alkohole, sterilizaciju parom<br>Osjetljiv na bakterije i plijesni | Medicinska i industrijska primjena, vlakna i tkanine, bočice kečapa i sirupa, spremnici za margarin |
| Polistiren (PS) | Vrlo dobar električni izolator<br>Dobra kemijska otpornost na razrijeđene kiseline i baze | Aparati (hladnjaci, mikrovalne pećnice, usisavači), automobilska industrija, elektronska industrija, izolacija, medicina, pakiranje hrane |

## 2.2 Kemijska otpornost mikroplastike

Mikroplastika koja se odvaja od vode i analizira mora biti kemijski otporna na medije za odvajanje. Odabrani organski medij mora biti onaj koji se ne otapa ili razbija plastični materijal kako bi se osigurala točnost rezultata tijekom pokusa. Korišteni organski medij trebao bi biti nepolarni organski medij koji ima nizak indeks polariteta u usporedbi s indeksom polarnosti vode kako bi se lakše otapao. [5]

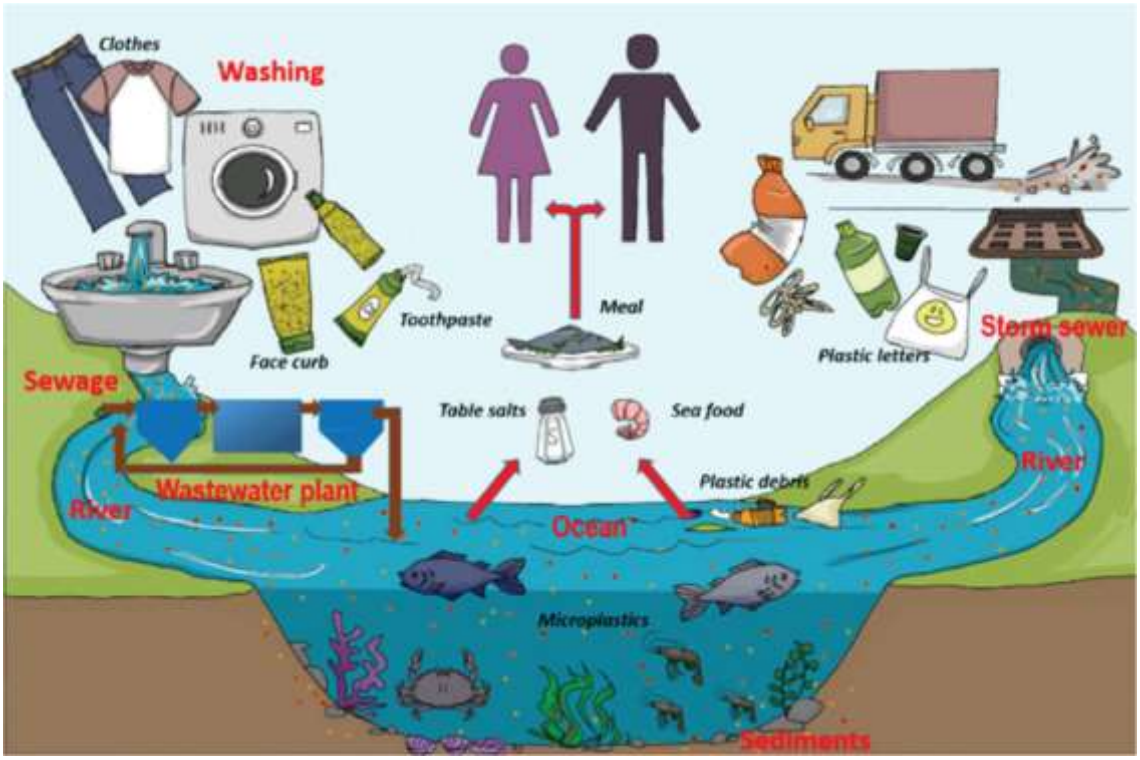
Polarni organski mediji će se razrijediti u vodi na način da ne nastaje dvofazna otopina koja otežava odvajanje. Nepolarna organska otapala su heksan, pentan, cikloheksan, ugljikov tetraklorid, izooktan i trikloretilen (Tablica 2). [5]

Tablica 2. Topljivost nepolarnih organskih otapala koja se ne miješaju u vodi [5]

| **Otapalo** | **Dielektrična konstanta** | **Topljivost u vodi (% w/w)** |
|---|---|---|
| Pentan | 1,84 | 0,004 |
| Heksan | 1,90 | 0,001 |
| Cikloheksan | 2,01 | 0,0055 |
| Izooktan | 1,94 | 0,00022 |
| Ugljik tetraklorid | 2,2 | 0,08 |
| Benzol | 2,28 | 0,18 |
| Toluen | 2,38 | 0,051 |
| Voda | 80,10 | 100 |

# 3 UTJECAJ MIKROPLASTIKE NA OKOLIŠ

Postoje brojni načini na koje mikroplastika i prateća onečišćivala mogu ući u hranidbeni lanac (Slika 5). To su: hranjenje suspenzijom, udisanje na površini zrak-voda i konzumacija plijena izloženog mikroplastici ili izravnim gutanjem. Na taj način se mikroplastika može asimilirati u prehrambeni lanac na različitim trofičkim razinama. Zbog svoje male veličine, mikroplastika se lako unosi planktonom i infiltrira u hranu životinja koje nisu sposobne pravilno birati hranu. [6], [7], [18]




Slika 5 Mikroplastično onečišćenje u vodenim sredinama i utjecaji na prehrambene lance [7]

Mikroplastika može biti opasna za vodene organizme. Prvo, uzimanje mikroplastike može uzrokovati fizičku blokadu, unutarnje ogrebotine, unutarnje i vanjske rane, organizmi mogu biti oštećeni trošenjem energije, mogu patiti od izgladnjivanja i oslabljenja, a to sve može rezultirati smrću. [7], [19]

Drugo, organizmi mogu biti izloženi utjecaju otrovnih aditiva poput plastifikatora, stabilizatora, pigmenta, punila i usporivača plamena. Te tvari nisu samo toksične, već i kancerogene, što može utjecati na reproduktivne funkcije određene vrste. Nadalje, zbog velikog omjera površina i volumena i nekih njegovih svojstava, mikroplastika je sposobna apsorbirati različita onečišćivala, kao što su teški metali, klorirani i aromatski spojevi i potencijalno postojane organske onečišćujuće tvari. [7]

U novijim istraživanjima istražen je utjecaj mikroplastike kao nositelja otrovnih spojeva. Opaženo je da je u jednom od mnogih puteva kroz koje mikroplastika prolazi došla do okoline kroz nisku učinkovitost postrojenja za obradu otpadnih voda zbog zadržavanja materijala, a obzirom da u biljkama postoji mnogo tvari i mikroorganizama, one mogu apsorbirati i koncentrirati toksične hidrofobne tvari što djeluje kao sustav za isporuku tih tvari u vodeni okoliš. [7], [20]

Plastične čestice koje na kraju završe u površinskoj vodi nisu lako biorazgradive u normalnim uvjetima okoline. Brzina razgradnje sintetskih polimera je iznimno niska (ovisno o vrsti plastike i uvjetima okoline, vjerojatno u rasponu od nekoliko desetljeća do nekoliko stoljeća), što rezultira nakupljanjem mikroplastike u vodenom okolišu u nadolazećem vremenu. Mikroplastika prvenstveno je posljedica kombinacije postojanosti ovih materijala i potencijalne akumulacije u lancima hrane. [8]

## 3.1 Izvori onečišćenja mikroplastikom

Mikroplastika se najviše upotrebljava u proizvodima kao što su farmaceutski proizvodi i proizvodi za osobnu njegu, kozmetički proizvodi poput pasta za zube, sredstva za čišćenje ruku, sredstva za čišćenje lica i pjene za brijanje, jer se u proizvodnji tih proizvoda koriste plastične mikrogranule. Takve mikročestice obično se ispiru kroz sudopere i kanalizacijom dolaze do postrojenja za obradu otpadnih voda. Industrijsko izlijevanje i transport uključuju plastične pelete koji nestaju iz plastičnih proizvodnih procesa, bilo tijekom stvarne proizvodnje ili prijevoza i isporuke. Komadići nastaju tijekom proizvodnje, a uključuju male komadiće plastičnih smola poput napuklih peleta i prašine prisutnih tijekom proizvodnje i transporta sirovina. Ovaj izvor mikroplastičnog onečišćenja je nenamjeran. [5]

Građevinski radovi i svakodnevne aktivnosti uključuju mikroplastiku koja proizlazi iz trošenja plastičnih predmeta koji se koriste u zatvorenom prostoru. To mogu, primjerice, biti igračke, elektronika, kuhinjski pribor i tepisi. Abrazija (trošenje) tekstila i tkanina tijekom pranja također postupno dovodi do stvaranja mikroplastike koja se ispušta u otpadne vode. Mikroplastika je također posljedica vodovodnih i elektroenergetskih aktivnosti tijekom gradnje jer se upotrebljavaju cijevi i žice, zidna i kabelska izolacija, te transportne trake. Umjetna trava za sportske centre i parcele može pridonijeti mikroplastici u morima ili otpadnim vodama kroz ispiranje/eroziju ili nenamjerni prijenosod nekoga tko je bio na terenu. [5]

Gospodarenje otpadom i recikliranje uključuje komunalni otpad koji se koristi na odlagalištima te sadrži određenu količinu plastike u obliku plastičnih aditiva koji se ispiru iz plastike. Plastični otpad može završiti u moru iz postrojenja za recikliranje plastike, privatnih tvrtki i strojeva za obnovljenu prodaju polietilen tereftalatnih (PET) boca. Mikroplastika se može odvesti zrakom iz preopterećenih spremnika plastičnog otpada vodom ili vjetrom. Zbrinjavanje se odnosi na ljudsko djelovanje koje proizlazi iz bacanja otpada na ulice ili u zrak što također dovodi do zagađenja mikroplastikom. Djelatnosti na moru obuhvaćaju mikroplastiku koja nastaje kao rezultat plutajućih uređaja, premaza ili boja protiv obraštanja, habanja od boja za brodove, velikih plastičnih fragmenata i brušenja na obalama visoke energije, te plastične opreme za ribolov. [5]

### 3.2 Projekt Defishgear

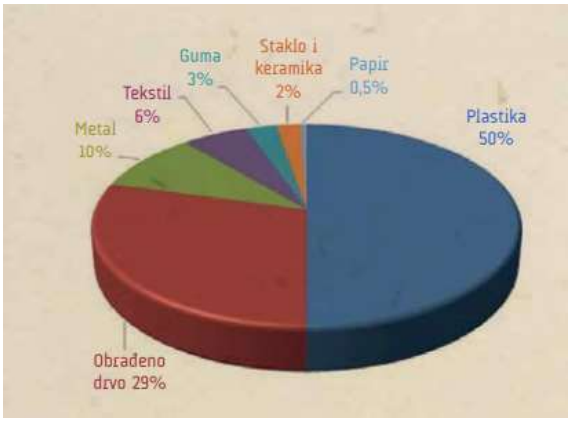
Institut za oceanografiju i ribarstvo iz Splita projektni je partner na EU projektu financiranim kroz IPA Adriatic CBC program 2007–2013 pod nazivom „Sustav gospodarenja napuštenom ribolovnom opremom u Jadranskoj regiji“. Projekt se bavio problematikom otpada iz mora i po završetku rezultirao je strateškom procjenom na regionalnoj razini. Projektne aktivnosti provodio je multidisciplinarni tim koji uključuje istraživačke institute, nacionalne i lokalne vlasti i nevladine udruge iz svih zemalja Jadransko-Jonske regije, poput Slovenije, Italije, Crne Gore, Bosne i Hercegovine, Grčke, Albanije i Hrvatske. Cilj je bio jačanje suradnje i poticanje zajedničkih akcija za Jadran bez otpada. Suradnja ovih zemalja radi efikasnijeg rješavanja problema otpada iz mora ključna je za postizanje dobrog ekološkog stanja svih morskih voda do 2020. godine. [21]

Aktivnosti i učinci projekta Defishgear zasnivale su se na ključnim načelima Cjelovitog upravljanja obalnim područjem, Prostornog planiranja mora i Okvirne direktive o morskoj strategiji. Ovakva usklađenost treba omogućiti smanjivanje negativnog utjecaja otpada iz mora na gospodarske aktivnosti koje se provode u morskim i obalnim područjima (turizam, ribolov, itd.), te osigurati održivo upravljanje i korištenje morskog okoliša i obalnog područja. Protokol o integralnom upravljanju obalnim područjem Sredozemlja jedan je od sedam pratećih protokola Konvencije o zaštiti morskog okoliša i obalnog područja Sredozemlja, odnosno Barcelonske konvencije. Protokolom se uvodi obveza upravljanja obalnim područjem uzimajući u obzir prostorno planiranje, zaštitu okoliša i prirode, održivu poljoprivredu, zaštitu kulturne baštine, ribarstvo, turizam, te ostale gospodarske djelatnosti u obalnom području. Između ostalog, Protokol uključuje i otpad iz mora. Svrha procjene otpada iz mora u Jadranu bila je da se kroz pilot-akcije procijeni stanje (količine, sastav, itd.) od onog naplavljenog na plažama i na površini mora do onoga na morskom dnu. U skladu sa praćenjem stanja otpada u moru prema preporukama EK Tehničke grupe radne grupe za otpad u moru na plažama odabrane su 4 lokacije. Dvije plaže odabrane su u Splitsko-dalmatinskoj županiji (Zaglav na otoku Visu, te gradska plaža Punta u Omišu), te dvije u Dubrovačko-neretvanskoj županiji (plaža uz ušće rijeke Neretve, te plaža Saplunara na otoku Mljetu) (Slika 6). [21]




Slika 6 Lokacije uzorkovanja otpada i mikroplastike [21]

Prikupljeno je i prema projektnim zahtjevima stručno obrađeno oko 1 tona otpada u moru. Tom je prilikom sakupljeno oko 470 kg plastike (39.399 komada), oko 275 kg obrađenog drva (399 komada), oko 90 kg metala (414 komada – pretežito čepovi boca), oko 55 kg tekstila (384 komada), oko 25 kg gume (193 komada – pretežito obuća), oko 20 kg stakla i keramike (656 komada), te oko 5 kg papira (226 komada) (Slika 7). [21]




Slika 7 Morski otpad sakupljen na plažama [21]

U sakupljenom otpadu iz mora najučestaliji pronađeni predmeti bili su komadići plastike i stiropora veličine od 2,5 – 50 cm, štapići za uši, te plastični čepovi. [21]

Osim procjene otpada iz mora, važna je i procjena mikroplastike. Uzorci su uzeti s površine mora i riječnih ušća, iz sedimenata na plažama te iz želudaca riba. Opće je poznato kako ribe i drugi morski organizmi zabunom gutaju čestice mikroplastike, što može izazvati neželjene učinke na organizam i opteretiti organizam toksičnim spojevima. Mehanizmi prijenosa ovih zagađivala i ugradnja u tkiva organizama, kao i mogući negativni utjecaji na čovjekovo zdravlje još nisu dovoljno istraženi. Do sada se u Jadranu nisu provodila nikakva istraživanja vezana uz mikroplastiku i ovim se projektom po prvi put sa znanstvenog stajališta pristupilo ovoj problematici. Čestice mikroplastike više ne predstavljaju zanemariv problem u morskom okolišu zbog svojstava plastičnog materijala i mogućnosti adsorpcije raznih toksičnih spojeva iz okolnog medija, kao i otpuštanja različitih aditiva koji su sastavni dio njene strukture tijekom procesa degradacije. Cilj projektnih aktivnosti bio je razvijanje pristupa za monitoring i procjenu prisutnosti

mikroplastike i njene raspodjele u morskom okolišu, kao i utvrđivanje mogućih izvora. Količina i sastav mikroplastike istraživao se na području Srednjeg Jadrana, kao i na ušću rijeke Neretve, koji predstavljaju područja potencijalne veće akumulacije ove vrste otpada. U jesen 2014. godine prikupljeni su uzorci s površine mora na području ušća rijeke Neretve, dok se prikupljanje uzoraka s površine mora na splitskom području odvijalo tijekom jeseni 2014. i proljeća 2015. god., kako bi se mogle odrediti razlike u sezonskoj raspodjeli mikroplastike. Očekivano je veća količina mikroplastike zabilježena u uzorcima bliže obali i u unutrašnjem dijelu riječnog ušća zbog blizine potencijalnih izvora otpada s kopna. [21]

### 3.3 Mikroplastika kao kemijska opasnost

Plastični materijali često sadrže širok raspon kemikalija za plastifikaciju. Mnoge kemikalije povezane s plastikom su toksične, uključujući bisfenol-A ftalate, polibromirane difenil etere (PBDE) i metale koji se koriste kao bojila. Aditivne kemikalije poput ovih slabo su ili uopće nisu vezane za polimernu molekulu i kao takve te kemikalije će se vremenom ispirati iz plastike. Takva se otpuštanja mogu javljati u okruženjima gdje je raspršivanje čestica ograničeno i gdje će plastika doživjeti degradaciju UV zraka i visoke temperature. Mjesta na kojima se mikroplastika može akumulirati u tlu i površinskim vodama podložna su ispuštanju tih kemikalija iz plastike i njihovom naknadnom prijenosu u vodu, organizme i sediment. Različiti plastični predmeti mogu ispustiti otrovne kemikalije u vodu, te takvi predmeti izrađeni od istog polimera mogu imati različite učinke toksičnosti nakon ispiranja na temelju tipa i količine plastifikatora dodanih tijekom proizvodnje. To pokazuje da plastični materijali mogu djelovati kao izvor složenih smjesa procjednih voda u okoliš. [20], [22], [23]

Sve vrste plastičnog otpada i procjedne vode koje nastaju na odlagalištima vrlo vjerojatno sadrže visoke koncentracije kemikalija plastifikatora. Unutar odlagališta kemijski se uvjeti mijenjaju tijekom vremena s obzirom na temperaturu, prisutnost kisika, kisele/alkalne uvjete i sadržaj otopljenog organskog ugljika od kojih svi imaju potencijal da promijene ispiranje plastifikatora. Kemijske studije utvrdile su prisutnost ftalatnih estera (kemikalija plastifikatora) u poljoprivrednim tlima u različitim dijelovima Kine. [20]

Znanstvenici su analizirali uzorke tla s terenskih lokacija oko grada Guangzhou, Kina. Studija je identificirala 16 spojeva ftalata s koncentracijama za pojedinačni pronađeni ftalat u rasponu od 0,195–33,5 mg/kg suhe mase tla. Najveća koncentracija ftalata pronađena je u poljoprivrednom tlu, u neposrednoj blizini vodotoka u koji je otpadna voda ispuštena iz okolnih industrijskih aktivnosti, uključujući proizvodnju i odlaganje plastike, a to je identificirano kao ključni izvor ftalata u tlu. Slično tome, znanstvenici su analizirali uzorke tla na farmama s koncentracijama ftalata u rasponu od 0,05–10,4 mg/kg suhe težine. Najviše koncentracije pronađene su u povrtlarskim parcelama u blizini mjesta za odlaganje otpada, od kojih se moglo očekivati da će se ftalati ispirati. Visoke koncentracije pronađene su na mjestima u blizini prometnih cesta i na mjestima gdje je plastika ostala na visokoj razini. [20]

Nadalje, ostali znanstvenici analizirali su uzorke tla za proizvodnju povrća u blizini Nanjinga (istočna Kina). Izmjerene koncentracije ftalata su se kretale između 0,15 i 9,68 mg/kg suhe težine gdje su najviše koncentracije nađene na mjestima korištenja plastičnog malča. Blizina odlagališta krutog komunalnog otpada i primjena kanalizacijskog mulja također su identificirani kao glavni izvori ftalata, što ukazuje na ispiranje kemikalija plastifikatora iz plastičnih čestica koje se talože na kopnu. Uzeti zajedno, rezultati upućuju na to da plastični materijali oslobađaju kemikalije u tlo putem brojnih puteva i potencijalni su izvor plastifikatora za tlo. To može imati značajne povezanosti za kopnene lokacije gdje su koncentracije mikroplastika visoke. [20]

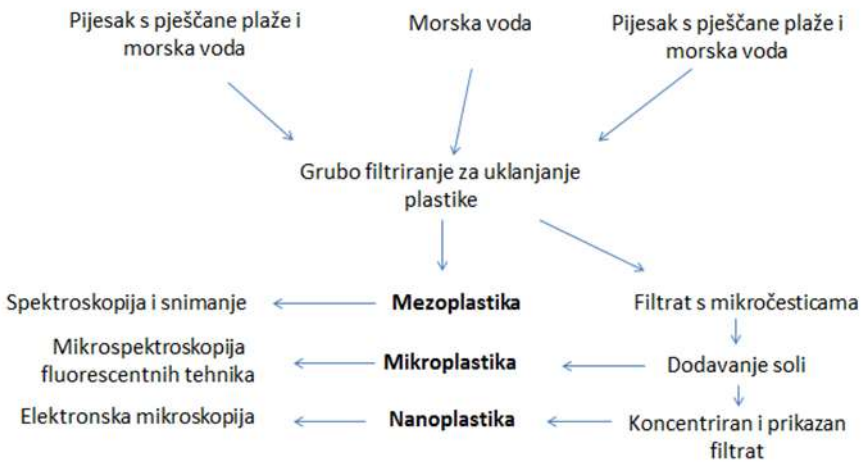
### 3.4 Analiza mikroplastike iz površinske vode u Kini

Za analizu mikroplastike korištene su različite metode. Uobičajeno je uzorkovanje provedeno na uzorcima vode, uzorcima sedimenta ili bioti. [5]

Metoda plutanja korištena je za ekstrakciju mikroplastike koja je izbrojena i zatim grupirana prema oblicima i veličinama. Uzorci vode prikupljeni su teflonskom pumpom i neustonskom mrežom. Uzorci koji sadrže organske tvari podvrgnuti su oksidaciji za čišćenje pomoću 30 % vodikovog peroksida ($H_2O_2$). Otopina cinkovog klorida potom je korištena za odvajanje plastičnih čestica od organske tvari prije filtriranja preko filtera celuloznog nitrata. [5], [15], [24]

Uzorkovanje sedimenata gdje se u uzorak sedimenta dodaje mineralna sol ili slana voda, omogućuje odvajanje mikroplastike male gustoće. U međuvremenu, gušće čestice mogu se ukloniti nakon što se promatraju pod mikroskopom. Tehnika infracrvene spektroskopije sa Fourierovom transformacijom (FTIR) tada se koristi za identifikaciju plastike nakon bojenja plastike lipofilnom bojom. Druga tehnika koja se može koristiti je Raman spektroskopija, tehnika vibracijske spektroskopije koja pruža informacije o molekularnim vibracijama u obliku vibracijskog spektra, omogućujući time identifikaciju komponenti prisutnih u uzorku. [5], [25], [26]

U slučaju prisutnosti mikroplastike u uzorku vode koji sadrži druge veće plastične čestice, korištena je gruba filtracija za uklanjanje makročestica. Zatim su plastične čestice podvrgnute dodavanju soli, filtraciji i na kraju mikroskopskoj spektroskopiji kako bi se izolirala mikroplastika (Slika 8). [5]




Slika 8 Izolacija mikroplastike iz uzoraka vode ili pijeska [5]

Biološko uzorkovanje provodi se na morskim životinjama. Proučavaju se organizmi za koje se pretpostavlja da su pogrešno uzeli mikroplastiku za hranu kako bi se otkrilo njihovo prisustvo. Organizmima i morskim pticama se analiziraju crijeva kako bi se utvrdio sadržaj mikroplastike. Fulmar (lat. *Fulmarus*) je jedna morska ptica koja je korištena za procjenu prisutnosti mikroplastike. [3]

Neustonska mreža koristi se za prikupljanje uzorka mikroplastike s veličinom oka od 0,35 mm. U laboratoriju je bilo potrebno odvojiti plastične čestice od suspendirane tvari. Takvi uzorci su praćeni na monitoru i vizualno identificirani po obliku i boji. Polimerni materijali se tako identificiraju pomoću FTIR spektrofotometra. [5]

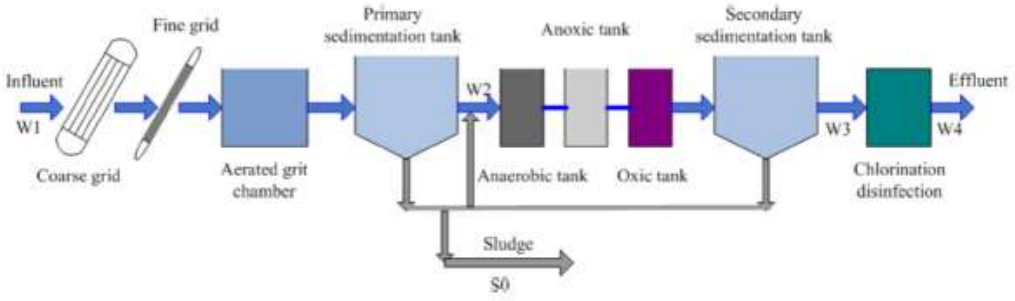
Dagnje su vrlo osjetljive na mikroplastiku i stoga su najčešće bentonske vrste za identificiranje ili proučavanje mikroplastike. Prikupljeni su iz vodenih mjesta i odneseni u laboratorij gdje su pohranjeni na -20°C za analizu mikroplastike. Prije upotrebe ispiru se svježom vodom i slanom vodom, a $H_2O_2$ je filtrirana s filtarskim papirom veličine 1 μm. Meka tkiva 2-5 dagnji su stavljena u staklenu bocu prije nego što je dodano 200 ml 30 % vodikovog peroksida $H_2O_2$. Boca je ostavljena u inkubatoru za oscilacije postavljenim na 65°C 24 sata. Zatim je uklonjen i stavljen na sobnu temperaturu tijekom 24–48 sati. Otopljena tekućina iz mekog tkiva dagnji je zatim odvojena od mikroplastike upotrebom prethodno filtrirane otopine natrijevog klorida. Potrebno je ostaviti stajati satima prije nego što se napravi daljnja analiza FTIR spektroskopijom. [5]

Neustonska mreža korištena je za uzorkovanje malih plastičnih fragmenata veličine 0,35 mm. U laboratoriju su odvojene plastične čestice od suspendirane tvari. Uzorci su zatim praćeni na zaslonu monitora i vizualno identificirani prema obliku i boji, a polimerni materijali identificirani su pomoću FTIR spektrofotometrom. [5]

Morska koča vuče za sobom mrežu koja se koristi za uzorkovanje površinske vode, srednjeg nivoa vode i procjenu morskog dna. Mikroplastika u uzorcima identificirana je isparavanjem morske vode i testiranjem preostalog ostatka ili pomoću mikroskopa za ispitivanje uzorka. [5]

Uzorci otpadnih voda i mulja dobiveni su iz otpadne vode u gradu Wuhan u Kini. Izvor otpadne vode uglavnom sadrži komunalnu otpadnu vodu stanovnika i industrije koja se nalazi u blizini, a otpad iz otpadnih voda uglavnom se ispušta u rijeku Yangtze kroz odvodnu cijev. Shema tijeka procesa obrade (postupak aktivnog mulja) i mjesta uzorkovanja otpadnih voda u ovoj studiji opisani su na slici 9. Otpadne vode su uzorkovane u četiri različite faze procesa obrade: dovod grube mreže (tekućina, označena kao W1) , odvod spremnika primarne sedimentacije (označen kao W2), odvod

sekundarnog sedimentnog spremnika (označen kao W3) i odvod klorirajuće dezinfekcije. [24]




Slika 9 Prikaz postupka aktivnog mulja u uređaju za obradu otpadne vode [24]

Otpadne vode uzorkovane su tri puta (8:00h, 13:00h i 18:00h) za svako mjesto uzorkovanja. 10 L otpadne vode je izliveno u sito sa mrežicom veličine 47 µm pomoću kante izrađene od nehrđajućeg čelika (dva puta svaki put), a mikroplastične čestice su se temeljito isprale čistom vodom u staklenim bocama. Boce su zatim postavljene na 4°C do daljnjeg postupka. Dobivena su četiri ponovljena uzorka mulja iz otpadnih voda od 30g i pohranjena su na –20°C za daljnju analizu. [24]

Kako bi se uklonili prirodni organski sastojci, uzorci otpadnih voda W3 i W4 tretirani su s 5ml 30 %-tne otopine $H_2O_2$ 6 sati u prekrivenoj boci. Otopina se 5min centrifugira pri 5000 okretaja u minuti, a dio koji ispliva na površinu (supernatant) filtrira se na staklenim filterima od mikrovlakana primjenom metode vakuumske filtracije. Uzorci W1 i W2 s visokom suspenzijskom krutinom najprije su dodani sa 5ml 30 %-tne $H_2O_2$ i 5 ml 0,05 M $FeSO_4*7H_2O$ tijekom 12 sati, poznati kao Fentonov reagens za pojačavanje oksidacije organske tvari u otpadnoj vodi. Nadalje, dodatna količina od 30 %-tne $H_2O_2$ dodaje se ako je probava organske tvari nepotpuna. Supernatant se nakon taloženja prebaci na filtre pomoću vakuum pumpe. Zatim je ponovo dodana frakcija sedimentacije sa 20 ml zasićene otopine NaCl, koja je centrifugirana pri 5000 okretaja u minuti tijekom 5 minuta. Zatim se supernatant ponovno filtrira na stakleni filtrirani papir, koji se stavi u poklopljenu Petrijevu posudu i zatim osuši na zraku za daljnje promatranje i analizu. [24]

Izvlačenje mikroplastike iz mulja provodi se na temelju metode gustoće. Prvo se stavi 10 g mulja u vodu u staklenoj čaši, doda se u 40 ml čiste vode tijekom 24 sata, a zatim se prenese u vodenu kupelj na 40°C. Prije toga, sadržaj vlage u mulju je izmjeren sušenjem u peći. Supernatant je sakupljen nakon centrifugiranja (5000 okretaja u minuti tijekom 5 minuta). Nakon toga se uzastopno doda omekšani talog s 40 ml NaCl i 20 ml 60%-tne otopine NaI kako bi se provelo razdvajanje mulja od plastičnih komponenti, a zatim se vrtlog miješa 5 minuta. Ovi koraci izvedeni su tri puta. Sva sakupljena suspenzija je nakon centrifugiranja (5000 okretaja u minuti tijekom 5 minuta) izlivena u jednu čašu, te je tretirana zajedno s 30%-tnom otopinom $H_2O_2$. Da bi se izbjeglo onečišćenje mikroplastičnih čestica, tijekom procesa izdvajanja mikroplastike iz otpadnih voda i mulja, sva korištena čista voda tretirana je filtrima od mikrovlakana od 0,8 μm. [24]

Svojstva mikroplastike uočena su pomoću Nikon fluorescentnog mikroskopa SMZ25 i fotografije dobivene pomoću tog mikroskopa. Zabilježeno je obilje, oblik, veličina i boja mikroplastike u svakom uzorku. Reprezentativni tip čestica promatran mikroskopom (ukupno 398 mikroplastičnih čestica) u otpadnoj vodi i mulju odabrani su nasumično i ispitani su pomoću Ramanske spektroskopije. [24]

Ustanovljeno je kako je najlon (54,8 %) glavna plastična komponenta u otpadnim vodama utvrđene pomoću Raman spektrometrije. Mikroplastične čestice potječu iz otpadnih voda koje se ispuštaju pranjem odjeće i proizvodnjom polimera, nakon čega slijede proizvodi osobne njege. Uređaj za obradu otpadne vode smanjuje mikroplastične čestice sa stupnjem uklanjanja od 64,4 %. [24]

### 3.5. Analiza mikroplastike iz otpadne vode u Kanadi

Za ovu studiju prikupljeni su uzorci blizu Vancouvera, Kanada. Postupak obrade započinje propuštanjem vode kroz vertikalne zaštitne letvice (13 mm) za uklanjanje krupnog otpada. Nakon toga slijedi uklanjanje krutih tvari s biološkom razgradnjom pomoću filtera i spremnika za krute tvari. Sekundarni pročišćivači osiguravaju dodatno uklanjanje krutih tvari i ispuštanje u rijeku Fraser. Svi su uzorci sakupljeni u čiste staklene posude koje su prethodno tri puta isprane destiliranom vodom. Voda se sakupljala pomoću prijenosnog uređaja Teledyne ISCO Glacier s cijevi od PTFE-a unutarnjeg

promjera 0,95 cm. Cijevi za ispiranje prethodno se moraju isprati s destiliranom vodom prije nego se uzimaju uzorci. Čelična kanta od 15 L korištena je za prikupljanje tekućih uzoraka. Količine uzoraka određene su na temelju eksperimentiranja s probavnim agensima, vrijeme čekanja za probavu organskih tvari i tehnika ekstrakcije. Iako su količine uzorka od 1 L bile odgovarajuće, za primarno i sekundarno bilo je potrebno 30 L kako bi se postigle bolje koncentracije mikroplastike. Uzorci otpadne vode od 1 L sakupljeni su izravno u staklene posude, a uzorci od 30L propušteni su kroz sito od nehrđajućeg čelika od 63μm, a krute tvari isprane su u staklene posude pomoću destilirane vode. [30]

Uzorci mulja sakupljeni su u staklene staklenke od 250 ml. Svi uzorci su zatvoreni čim je prikupljanje uzoraka završeno, stavljeni u hladnjak i vraćeni u laboratorij. Nakon povratka u laboratorij, radi smanjenja mikroplastike tijekom obrade uzoraka, uzorci su pomiješani s tri polimerna vlakna (najlon i dvije vrste poliestera) i četiri čestice polimera (PVC, akrilonitril butadien stiren, vinil klorid i PS). [30]

Nakon sakupljanja, uzorci primarnih i sekundarnih otpadnih voda hlađeni su preko noći kako bi se omogućilo taloženje čvrstog organskog materijala. Suspendirani vodeni sloj zatim je dekantiran u 1 L Erlenmayerove tikvice, a kruti i tekući slojevi su obrađeni odvojeno. Razgradnja sloja taložene organske krute tvari provedena je oksidacijom pomoću 20 ml 30%-tne otopine $H_2O_2$ tijekom sedam dana. Nakon toga, uzorci su filtrirani preko 1 μm polikarbonatne membrane pod vakuumom. Suspendirana mikroplastika u dekantiranom vodenom sloju izdvojena je iz otpadnih voda primjenom novorazvijene tehnike ekstrakcije tekućine i tekućine nazvane protokolom za vađenje ulja (OEP). Ukratko, 5 ml filtriranog ulja i dekantiranog sloja otpadne vode izliveni su u ljevak za razdvajanje od 1 L i mućkani su 30 s. Ulje je bilo ostavljeno da se odvoji od sloja otpadne vode 1–2 min, a slojevi otpadne vode i ulja dekantiraju se u zasebne tikvice. Taj se postupak ponovlja tri puta. Sloj ulja koji je skupljao mikroplastiku, filtriran je na polikarbonatnoj membrani, a sloj otpadne vode je odbačen. [30]

Filtri su pregledani mikroskopom Olympus SXZ16 koji je opremljen digitalnim fotoaparatom DP22 i softverom za analizu DP2-SAL. Sve mikroplastične čestice su prebrojane, izmjerene i kategorizirane prema tipu (pjena, granula, vlakna, lim, peleti i

fragmenti) i boji (crvena, žuta, plava, bijela ili zelena). Za razlučivanje plastike od neplastike primijenjena su tri pravila, a to su da objekt ne bi trebao imati stanične ili organske strukture, vlakna trebaju biti podjednako gusta po cijeloj dužini i boja čestica mora biti čista. [30]

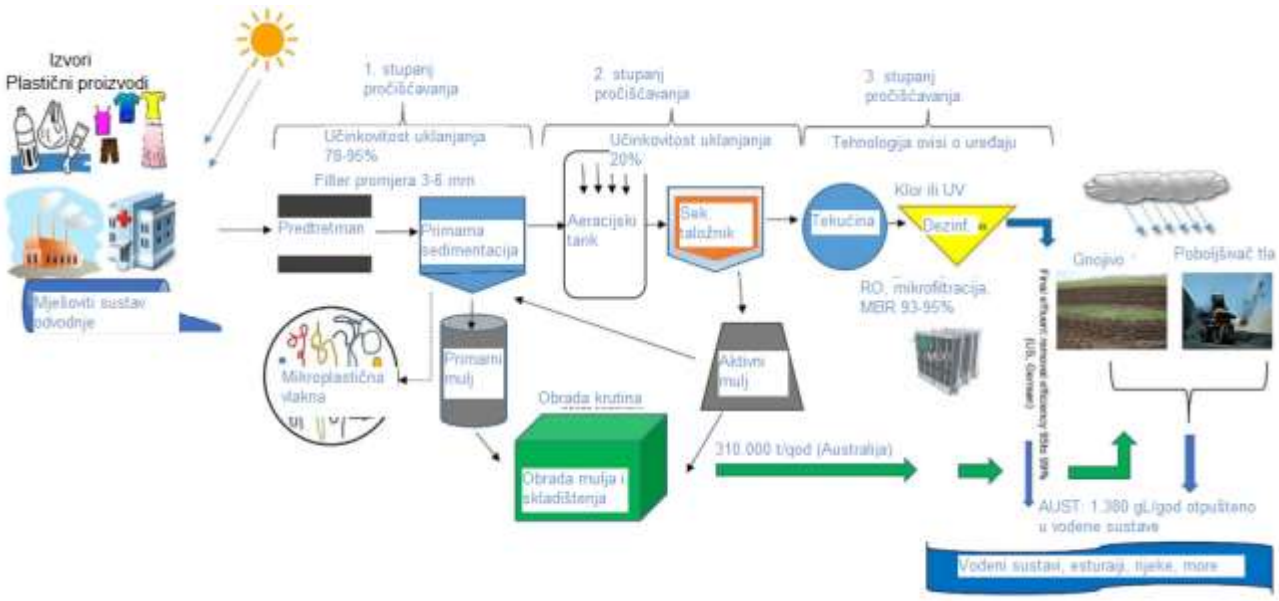
U uzorcima primarnih i sekundarnih otpadnih voda, kod mikroplastičnih čestica dominirala su vlakna (65,6 %), fragmenti (28,1 %) i peleti (5,4 %), dok je mali broj kategoriziran kao pjena (0,22 %), granula (0,45 %) i list (0,20 %). [30]

# 4 UREĐAJI ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA KAO IZVORI MIKROPLASTIKE

Postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda primaju otpadne vode iz kućanstava, ustanova, trgovačkih ustanova i industrije, a ponekad i od otjecanja kišnice iz urbanih područja. Postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda usmjerena su na uklanjanje velikih krutih ostataka i smanjenje koncentracije hranjiva i organskih tvari. Kako bi se to dovršilo, koristi se kombinacija fizičkih, kemijskih i bioloških procesa. Neki objekti također uključuju završnu obradu korištenjem membranskog bioreaktora kako bi se smanjila količina čestičnog materijala u otpadnoj vodi. [7], [27]

U postrojenjima za obradu otpadnih voda trenutno se malo zna o učinkovitosti uklanjanja mikroplastike. Zbog niske gustoće znatan dio plastičnih čestica ostat će plutajući na vodenoj površini. Sedimentacijski spremnici nisu dizajnirani za uklanjanje sitnih čestica, a ako se te čestice ne uhvate u pahuljice koje su proizvedene aktivnim muljem, one će završiti u nanosu. U primarnom naseljavanju ove čestice neće biti uklonjene, a za sada se također nenamjerno uklanjaju dodavanjem flokulanata. [8], [28]

Postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda nisu namijenjena specifično metaboliziranju plastičnog materijala. Tipičan uređaj za pročišćavanje otpadnih voda može se sastojati od primarne, sekundarne ili tercijarne obrade za pročišćavanje otpadnih voda prije ispuštanja efluenta u okoliš. Mikroplastika može biti uklonjena probiranjem, sedimentacijom, flotacijom, procesom koagulacije, flokulacije i filtracije. Tijekom procesa obrade, plastika većinom nailazi na primarnu razinu sedimentacije i učinkovitost u njihovom uklanjanju postaje veća na sekundarnoj i tercijarnoj razini s naprednim procesima obrade (**Pogreška! Izvor reference nije pronađen.**) [1], [29]




Slika 10 Sudbina i transport mikroplastike u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda (modificirano prema [1]

## 4.1 Prvi stupanj pročišćavanja

Metoda prvog stupnja pročišćavanja dizajnirana je za hvatanje plutajućeg materijala poput masti i ulja i za ravnanje krute tvari. Ovdje se većina mikroplastike i drugih vlaknastih ostataka uklanja u ranim fazama primarnog tretmana, što je jedna od učinkovitih metoda za uklanjanje plutajućih čestica. Otkrivene su u visokim koncentracijama u rasponu od 260 do 320 čestica/L u sirovim otpadnim vodama i nakon primarne obrade (fizikalno-kemijsko taloženje), smanjene su između 50 i 120 čestica/L. Što se tiče tipa polimera, vlakna se najčešće navode kao dominantni tip mikroplastike koji izgleda da uglavnom ostaje u primarnoj sedimentaciji. Samo prvi stupanj pročišćavanja može propustiti dalje u prijamnik više od 20 % mikroplastike koja utječe na vodeni okoliš. [1]

## 4.2 Drugi stupanj pročišćavanja

Tijekom procesa drugog stupnja obrade, mikroorganizmi uklanjaju otopljeni i suspendirani materijal organske otpadne vode u velikim spremnicima za prozračivanje ili lagunama. U obradi otpadnih voda, u aktivnom mulju nalazi se oko 424 mikroorganizama. Učinkovita biološka obrada na jednom francuskom uređaju za pročišćavanje otpadnih voda povećala je učinkovitost uklanjanja mikroorganizama na 95 %. [1], [30]

## 4.3 Treći stupanj pročišćavanja

Tijekom završne faze razrjeđivanja, spremnici za taloženje sa čistačima uklanjaju preostale krutine iz efluenta. Time se u velikoj mjeri postiže smanjenje količine fosfora, dušika i suspendiranih tvari na niske razine u trećem stupnju pročišćavanja. Postojeći patogeni mikroogranizmi mogu biti podvrgnuti UV zračenju i dezinfekciji klorom, dok flokulacijski i taložni spremnici odvajaju kanalizacijski mulj od otpadne vode nakon obrade prije bilo kakve dezinfekcije, poliranja ili tercijarnog tretmana. [1], [9]

## 4.4 Mikroplastika u procesima obrade mulja

Odlaganje mulja bitan je postupak u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda. U takvom postupku, višak aktivnog mulja i organski materijali odvajaju se od otpadnih voda i transportiraju u mulj iz različitih faza obrade. Na primjer, anorganske čestice s ogromnom mikroplastikom velike veličine prisutna je u primarnoj sedimentaciji. Prilikom postupka biološke obrade, višak aktivnog mulja nastaje pomoću mikroorganizama, organskih i anorganskih materijala i njihovih derivata koji također sadrže mikroplastiku. Dakle, kanalizacijski mulj u uređajima za obradu otpadne vode pripada još jednom načinu za ulazak mikroplastike u okoliš. Tretiranje mulja provodi se prije iskorištavanja mulja i odnosi se na smanjenje mase mulja, volumena i zdravstvenih rizika. Uobičajeni tretman mulja uključuje zgušnjavanje, odvodnjavanje, kompostiranje, spaljivanje i sušenje. Nakon obrade mulja, kanalizacijski mulj pretvara se u biokrutine. Biokrutine se mogu ponovno upotrijebiti kao sredstvo za poboljšanje tla za poljoprivrednu uporabu.[15]

Sedam uređaja za obradu otpadne vode u Irskoj analizirali su udio mikroplastike u uzorcima mulja gdje je utvrđeno da prosječna zastupljenost mikroplastike iznosi između 4196 i 15.385 čestica/kg suhe mase. Prilikom te analize, korišteni su postupci obrade anaerobnom digestijom, termičkim sušenjem i procesom stabilizacije vapnom. Procesom stabilizacije vapna u uzorcima mulja uočene su brojne količine mikroplastike manje veličine s frakturom i ljuštenjem, što je vjerojatno posljedica premještanja većih čestica mikroplastike. Taljenje i stvaranje mjehura zabilježeno je termičkim sušenjem. To ukazuje da procesi obrade mulja smetaju mikroplastici jer uzrokuju promjene u količini, obliku i veličini. Navedene promjene mogu pogoršati proces fotodegradacije mikroplastike u biokrutinama koje se različito upotrebljavaju. U drugoj studiji, visoka koncentracija mikroplastike (na primjer, 510-760 čestica/kg mokre mase i veličine čestica između 10 i 5000 μm) u kanalizacijskom mulju također pokazuje da su uređaji za obradu otpadne vode mogli transportirati mikroplastiku do biokrutina. To znači da se konačni receptor može promijeniti iz vodenih tijela na kopneno tlo, poput šumarstva i poljoprivrednog zemljišta. Više pažnje potrebno je obratiti na utjecaj potencijalnih rizika dospijeća mikroplastike nakon obrade mulja u okoliš. [15]

# 5 MOGUĆNOST ODREĐIVANJA MIKROPLASTIKE U OTPADNOJ VODI

U ovom poglavlju dan je pregled mogućnosti određivanja i načina uzorkovanja otpadne vode te načini utvrđivanja mikroplastike na uređaju za uzorkovanje na primjeru grada Sydneya, Australija.

## 5.1 Projektiranje uređaja za uzorkovanje mikroplastike

Zbog nedostatka standardizirane metode za uzorkovanje mikroplastike iz otpadne vode, napravljen je uređaj za uzorkovanje mikroplastike iz otpadne vode. Spomenuti uređaj sastoji se od četiri rešetke od nehrđajućeg čelika veličine 25 μm, 100 μm, 190 μm i 500 μm te promjera 12 cm. Sito je pričvršćeno na bazu kako bi se osigurala podrška tijekom uzorkovanja, a jedinice su složene jedna na drugu. Složene jedinice smještene su unutar poklopca izrađenog od PVC-a, a uzorkovana voda je protjecala u uređaj. Ovakav dizajn omogućuje in situ frakcioniranje mikroplastike sa širokim rasponom veličina istovremeno tijekom jednog uzorkovanja te ima sposobnost kontinuiranog uzorkovanja velike količine otpadne vode, ovisno o kvaliteti otpadnih voda. Mjerač protoka na vrhu uređaja mjeri točan volumen uzorkovane otpadne vode. [2]

Učinkovitost uređaja za uzorkovanje potvrđena je pomoću uzorka vode iz slavine s mikroplastikom. Mikroplastika je pripravljena mljevenjem polistirenske ploče. Kako bi se dobio odgovarajući raspon veličina, usitnjena mikroplastika propuštena je kroz sito veličine od 60 μm do 500 μm. Zahvaljujući tome, čestice mikroplastike su bile u rasponu 60-125 μm, 125-250 μm, 250-500 μm i veće od 500 μm. Da bi se odredila učinkovitost uzorkovanja, 60 do 200 mg mikroplastike različitih veličina pomiješa se pojedinačno s četiri litre vode iz slavine, a zatim propusti kroz uređaj za uzorkovanje pod gravitacijom. Mrežasta sita su zatim uklonjena i sušena u pećnici na 60°C 30 min. Nakon toga izvađena je mikroplastika, a učinkovitost uzorkovanja dobivena je prema jednadžbi 1. [2]

$$\text{Učinkovitost (\%)} = \left(\frac{masa\ obnovljenih\ čestica}{masa\ dodanih\ čestica}\right) * 100 \quad [2] \text{ (Jednadžba 1)}$$

## 5.2 Mjesta uzorkovanja

Uzorci otpadnih voda prikupljeni su iz tri glavna postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda u Sydneyu, Australija. Prvi uređaj za pročišćavanje (A) prima otpadne vode od više od milijun stanovnika i primjenjuje prvi stupanj pročišćavanja, koji uključuju prosijavanje (veličina od 5 mm), uklanjanje pijeska i taloženje. Drugi uređaj za pročišćavanje (B) primjenjuje prvi i drugi stupanj pročišćavanja, uključujući primarnu provjeru (veličina od 3 mm), uklanjanje i sedimentaciju pijeska, nakon čega slijedi sekundarna aeracija, sedimentacija i UV dezinfekcija, dok se obrađeni efluent ispušta u ocean. Treći uređaj za pročišćavanje (C) proizvodi visoko obrađene otpadne vode primjenom primarnih, sekundarnih i tercijarnih postupaka obrade, koji uključuju prosijavanje (veličina od 3 mm) i sedimentaciju, biološku obradu, flokulaciju, dezinfekciju, ultrafiltraciju, reverznu osmozu, s obrađenim otpadnim vodama koje se ispuštaju u gradsku rijeku. [2], [24]

## 5.3 Uzimanje uzoraka

Uzorkovanje je provedeno u listopadu 2015. godine u trajanju od 3 dana iz različitih faza tretmana tri proučavana uređaja za obradu otpadnih voda. Točke uzorkovanja uključivale su primarnu obradu (A), primarnu i sekundarnu obradu (B) i primarnu, tercijarnu i reverznu osmozu (C). Različite količine pročišćene otpadne vode uzorkovane su pod gravitacijom, ovisno o vrsti (primarnoj, sekundarnoj ili tercijarnoj) otpadnih voda, s uzorcima od 3 do 200 L (Tablica 3). [2]

Tablica 3. Volumen uzorkovane vode za različite veličine [2]

| Uređaj za obradu otpadne vode | Stupnjevi pročišćavanja | Volumen uzorkovane vode za različite veličine (L) | |
|---|---|---|---|
| | | 500, 190, 100 μm | 25 μm |
| A | Prvi stupanj | 16,5 | 3 |
| B | Prvi stupanj | 100 | 12 |
| | Drugi stupanj | 150 | 27 |
| C | Prvi stupanj | 41 | 8 |
| | Treći stupanj | 200 | 200 |
| | Reverzna osmoza | 200 | 200 |

Svako uzorkovanje približno je trajalo 1h s maksimalnom brzinom protoka od 10 L/min. Visok sadržaj organske tvari u primarnim i sekundarnim efluentima brzo je blokirao sito od 25 μm, tako da je sito od 25 μm bilo vizualno provjereno i uklonjeno nakon blokade i uzorkovanje se nastavilo s preostalim veličinama mreže. Da bi se kontaminacija uzoraka dovela na najmanju moguću mjeru, sito je uklonjeno odmah nakon uzorkovanja i pohranjeno je u aluminijsku foliju u čistim Petrijevim posudama i zatim čvrsto omotano aluminijskom folijom. Uzorci su otpremljeni na daljnju obradu. Kako bi se izbjegla unakrsna kontaminacija, uređaj za uzorkovanje je ispran tri puta vodom iz slavine između događaja uzorkovanja. [2]

## 5.4 Obrada uzorka

Postupak obrade uzorka dizajniran je posebno za mikroplastiku na bazi otpadnih voda. Uzorkovani materijal na mrežastom situ ispran je u staklenu čašu sa 100 do 500 mL vode. Sadržaj vode svih uzoraka je koncentriran do 100 mL sušenjem u peći na 90°C. Otopina 30 % $H_2O_2$ korištena je za probavljanje organske tvari, s dodatkom 0, 10, 20 i 50 mL, ovisno o vrsti uzorkovanog (primarnog, sekundarnog, tercijarnog) efluenta. Uzorci su miješani magnetskom miješalicom na 60°C i vizualno pregledani svakih sat vremena. Čaše su ostavljene na miješalici dok $H_2O_2$ potpuno ne ispari. 10 mL otopine natrijevog jodida (NaI) gustoće od 1,49 g/ml dodano je osušenom uzorku radi razdvajanja gustoće, budući da će polimeri sa širokim rasponom gustoće plutati u NaI. Uzorak je prebačen

u epruvetu za centrifugiranje od 15 ml i centrifugiran 5 minuta na 3500 g. Plutajuće čestice su filtrirane pomoću mrežaste rešetke od nehrđajućeg čelika s odrezanim 25 cm i isprane čistom vodom. [2]

Kako bi se dodatno smanjio utjecaj sumnjive mikroplastike, primijenjena je metoda bojenja primjenom Rose-Bengal otopine koja boji prirodne i neplastične čestice kao što su prirodna vlakna poput pamuka, koji su optički slični plastičnim vlaknima, dopuštajući vizualno razdvajanje plastike i ne-plastične čestice. Cijela površina mrežastog sita prekrivena je s 5 ml 0,2 mg/ml Rose-Bengal otopine i ostavljena 5 min na sobnoj temperaturi. Boja se zatim ispere čistom vodom i mreža se suši na 60°C 15 min. Ukupno vrijeme obrade uzorka za svaku mrežicu bilo je približno 24 sata. [2]

Da bi se potvrdila metodologija obrade uzorka, 50 čestica s veličinom raspona od 250 do 500 μm dodano je 100 ml tercijarno pročišćene otpadne vode u staklenoj čaši. Gore opisani postupak obrade uzorka izveden je za potvrđivanje eksperimenta, s dodatkom 20 ml $H_2O_2$. Da bi se procijenio učinak metode bojenja na mikroplastiku, zabilježena su FTIR mjerenja osušene mikroplastike. Štoviše, kako bi se potvrdila učinkovitost metode bojenja za bojenje bijelih i plavih pamučnih vlakana, pamučni konac za šivanje rezali su se u male komadiće, prosijavali preko sita od 500 μm i zatim prekrivali s Rose-Bengalom u istoj koncentraciji koja je korištena za obradu uzorka. Prikladnost Rose-Bengal metode za mikroplastiku osim PS ocijenjena je pomoću PE kuglica i poliesterskih vlakana. Mikroplastična poliesterska vlakna ekstrahirana su iz odjeće od 100 % poliestera rezanjem tkanine na male komadiće, dodavanjem u vodu iz slavine bez deterdženta i snažnim mućkanjem 5 minuta prije slijevanja tekućine pomoću sita od 500 μm. [2], [22]

Sve čaše i stakleni proizvodi isprani su čistom vodom prije upotrebe, a nove i neotvorene Petrijeve posude i epruvete za centrifugiranje su korištene kako bi se izbjegla kontaminacija. Osim toga, kako bi se smanjila kontaminacija, sve staklene posude bile su prekrivene aluminijskom folijom. [2], [31]

Neke studije provode FTIR analizu radi utvrđivanja mikroplastike, ali to može biti rizično zbog vizualne procjene. Nedavno je predložen FPA bazirani mikro FTIR za sigurnu analizu mikroplastike iz okoliša i otpadnih voda. U metodi se automatski analiziraju

prethodno obrađeni uzorci, te nije potrebna vizualna procjena. Međutim, takva analiza je dugotrajna, posebno kada se analiziraju uzorci otpadnih voda koji sadrže veliki broj čestica. Nadalje, to može dovesti do kompromisa poput provođenja djelomične analize uzoraka kako bi se analiza provela u određenom vremenu. Potreban je daljnji razvoj analize mikroplastike radi bolje procjene kvalitete i količine u otpadnim vodama. Udio primarnih i sekundarnih mikroplastičnih čestica u završnim otpadnim vodama su procijenjeni. U otpadnim vodama, od ukupne količine mikroplastike, primarna je sadržavala 19 %, te se sastojala od proizvoda za osobnu njegu, a sekundarna 81 % koja je pripadala tekstilnim vlaknima i komadima plastike. Postotak sekundarnih mikroplastičnih čestica blago se povećao s razinom pročišćavanja. Razlog tome je bijeg tekstilnih vlakana iz uređaja zbog njihove male veličine. Podjela mikroplastike na primarnu i sekundarnu je korisna zato što može pomoći u pronalaženju rješenja za smanjenje unosa u okoliš. Kada mikroplastične čestice ima različitu boju i oblik, moguće ih je prepoznati tijekom vizualne procjene i prema tome procijeniti njihov izvor, kao na primjer iz proizvoda za osobnu higijenu i tekstilnih vlakana. Poznavanjem izvora postoji mogućnost kontrole onečišćenja mikroplastikom prije ispuštanja u okoliš. Na primjer, neke tvrtke i vlade počele su zabranjivati i regulirati uporabu mikrogranula u proizvodima za osobnu njegu. Također su razvijeni filtri za uklanjanje tekstilnih vlakana iz otpadnih voda. [9]

## 5.5 Učinkovitost uređaja za uzorkovanje

Koristeći pripremljenu mikroplastiku nepravilnog oblika, učinkovitost dizajniranog uređaja za uzorkovanje za hvatanje mikroplastike kretala se u rasponu od 92 % za sito od 25 μm do 99 % za sito od 500 μm. To pokazuje da je uređaj za uzorkovanje prikladan za snimanje širokog raspona veličina čestica. Učinkovitost uklanjanja može se poboljšati, budući da je većina izgubljenih čestica za sito od 25 μm promatrana na uređaju za uzimanje uzoraka i može se jednostavno isprati na mrežu nakon uzorkovanja. U uzorku kontrole protočne vode nije opažena nikakva kontaminacija mikroplastikom. [2]

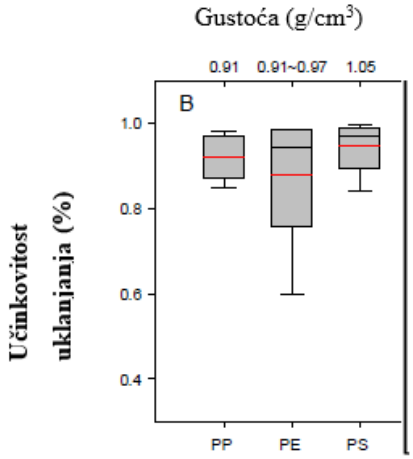
## 5.6 Učinkovitost uklanjanja mikroplastike na uređajima za obradu otpadnih voda

U nastavku su opisana nekoliko istraživanja o učinkovitosti uklanjanja mikroplastike na uređajima za obradu otpadnih voda.

Napredno pročišćavanje, odnosno 3. stupanj pročišćavanja, otpadnih voda stvara veću kvalitetu otpadnih voda nego što se postiže postupcima sekundarne obrade zato što se uklanjaju nove organske i suspendirane krute tvari. Kao primjer napredne filtracije na uređaju za obradu otpadnih voda u Njemačkoj, uklonjeno je 93 % mikroplastičnih čestica i 98 % sintetičkih vlakana. Najtanja i najduža vlakna mogu proći uzdužno kroz membrane kada se primjenjuje visoki tlak. Očekuje se da će uređaj za obradu otpadne vode Northfield, koji se nalazi u Massachusettsu, biti učinkovit s anaerobnim MBR tretmanom. Takav uređaj oslobađa 800.000 vlakana dnevno. Napredni postupak obrade pokazao je smanjenje mikroplastike za 99,9 % membranskim bioreaktorom, 97 % brzim filterom pijeska, 95 % flotacijom otopljenog zraka i 40 % do 98 % filterom s diskom. Očekuje se da će preostale čestice završiti u okolišu kao dio komponente mulja. Dvije švedske studije otkrile su da je u završnim otpadnim vodama uklonjeno 99 % mikroplastike. U jednoj studiji provedeno je istraživanje na uređajima za obradu otpadne vode u New Yorku, Sjedinjene Američke Države, gdje je utvrđeno da su četiri od deset uređaja još uvijek ispuštala mikro-perlice (engl. microbeads). Ova razlika može biti posljedica različitih količina masti i ulja u otpadnim vodama, budući da ovi spojevi mogu biti pozitivni na odstranjenje mikroplastike. Ovakva istraživanja pokazuju da napredne tehnologije za pročišćavanje otpadnih voda završne faze mogu značajno smanjiti zagađenje koje mikroplastika ima u otpadnim vodama kada se ispušta iz postrojenja za pročišćavanje u vodene sredine. [1]

Druga studija pokazuje da uklanjanje mikroplastike sa sedam uređaja za obradu otpadnih voda u Kini iznosi u rasponu od 79,33 % do 97,84 % sa srednjom vrijednošću od 90,52 %. Prosječna stopa uklanjanja malih mikroplastičnih čestica veličine 63-125 μm iznosi 95,1 %, dok mikroplastične čestice veličine 43-63 μm imaju učinkovitost uklanjanja od 95,5 %. Veća učinkovitost uklanjanja mikroplastike manjih veličina posljedica je njihovog kratkog vremena zadržavanja uzrokovanog brzom fragmentacijom i razgradnjom. Osim veličine, gustoća također utječe na brzinu uklanjanja. Tri dominantne

vrste polimera koje se nalaze u otpadnim vodama jesu PP, PE i PS. Gustoća PP iznosi 0,91 g/cm$^3$, PE 0,91-0,97 g/cm$^3$, a PS 1,05 g/cm$^3$, dok učinkovitost uklanjanja PP iznosi 92 %, PE 87,8 %, a PS 94,8 % (Slika 11). To ukazuje da se stopa uklanjanja mikroplastike povećava s povećanjem gustoće. Prosječna stopa uklanjanja vlakana iznosi 78,9 %, peleta 82,8 %, fragmenata 91,3 % i granula 91,4 %. To ukazuje da su uređaji efikasniji u uklanjanju fragmenata i granula nego vlakna i peleta. Površina vlakana i peleta je relativno glatka, što ih čini manje otpornima. [3]




Slika 11. Učinkovitost uklanjanja mikroplastike različitih vrsta polimera [3]

Van Cauwenberghe i suradnici su u [32], na primjer, izvijestili su o ukupnoj učinkovitosti uklanjanja mikroplastičnih čestica (64 %) i vlakana (18 %) na mehaničko-biološkim uređajima za obradu otpadnih voda u Belgiji. Murphy i suradnici su u svom istraživanju [33] s druge strane ukazali na 98 %-tnu učinkovitost uklanjanja mehaničko-bioloških otpadnih voda u Glasgowu, dok Carr i sur. (2016) [34] sugeriraju gotovo potpuno uklanjanje nakon tercijarnog tretmana. Iako ova istraživanja daju grubu predodžbu o učinkovitosti uklanjanja svih vrsta plastičnih čestica koje se nalaze u otpadnim vodama, dok čestice korištene u kozmetičkim proizvodima nisu posebno procijenjene. Učinkovitost uklanjanja mikroplastike iz uređaja za obradu otpadnih voda ovisi o tehnologiji obrade koja je uključena. Prvi korak u otpadnim vodama je primarno pročišćavanje koje uključuje odvajanje sedimentacijom, za koje je karakteristično uklanjanje mikroplastike od otprilike 25 %. U svom radu [2] su pokazali da su polietilenske čestice među najobilnijim mikroplastikama u primarnim otpadnim vodama. Za razliku od primarnog pročišćavanja, sekundarno pročišćavanje smatra se učinkovitijim

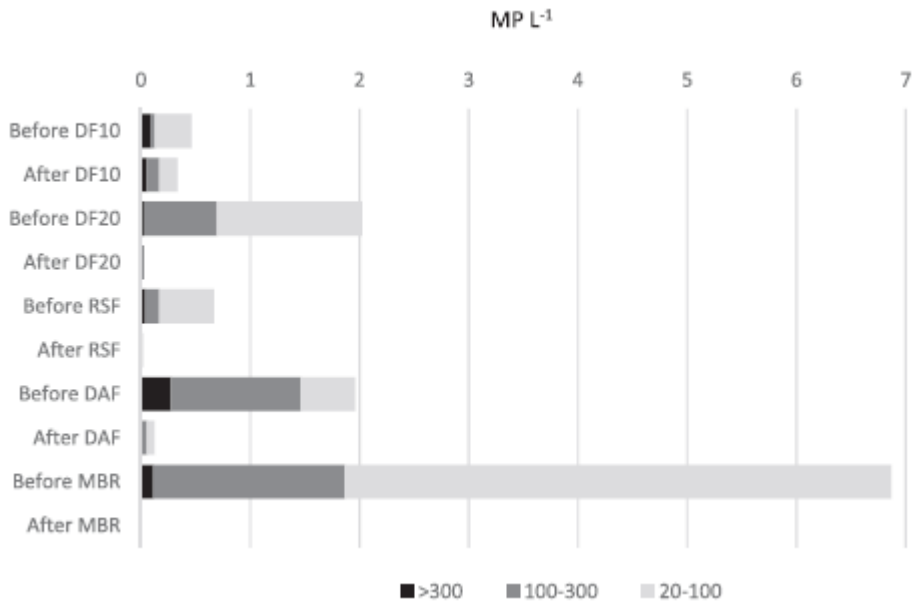
i može smanjiti koncentraciju mikroplastike za 75 %. Slično, Van Cauwenberghe i suradnici su u [32] otkrili su učinkovitost uklanjanja mikroplastike tijekom sekundarnog tretmana od oko 44 %. Ove učinkovitosti su često povezane s dostupnošću tercijarnog pročišćavanja koji uključuju dodatno filtriranje, flotaciju otopljenog zraka i membranski bioeraktor. [4]

Prema rezultatima ove studije, učinkovitost uklanjanja mikroplastike na uređaju za obradu otpadne vode Kenkäveronniemi u Finskoj iznosila je 98,3 %. Za mikroplastične čestice i vlakna učinkovitost je bila 89,8 %, odnosno 99,1 %. [11]

Učinkovitost uklanjanja mikroplastike u novom pilot uređaju za pročišćavanje otpadnih voda sa bioreaktorskim sustavom mikrofiltracijske membrane također je ocijenjena. Za uzimanje uzoraka korišteno je mrežasto sito. Nakon sekundarnog i tercijarnog pročišćavanja ukupna učinkovitost uklanjanja dosegnula je 95,6 % i 97,2 %. Membranski bioreaktorski sustav uklonio je 99,4 % mikroplastike. Vlakna su identificirana kao glavni dio u otpadnim vodama. [15]

Izuzev studije o kojoj su izvijestili [19], ukupna učinkovitost uklanjanja mikroplastike otpadnih voda bez tercijarnog pročišćavanja bila je iznad 88 %, a broj se povećao na preko 97 % u otpadnim vodama s tercijarnim stupnjem pročišćavanja. Relativno niska učinkovitost uklanjanja o kojoj su izvještavali [19] bila je moguća, jer su prikupili samo 2 L otpadne vode za otkrivanje mikroplastike, dok je u većini drugih studija prikupljeno na desetke do tisuća litara uzoraka otpadnih voda za analizu. Međutim, to bi moglo biti uzrokovano i smanjenim učinkom nekih reaktora, poput membranskih bioreaktora, kao što je predloženo u [26]. Preliminarna i primarna obrada mogla bi učinkovito ukloniti većinu mikroplastike u otpadnim vodama. Objavljeno je da se oko 35 % - 59 % mikroplastike može ukloniti tijekom prethodnog tretmana, a 50 % - 98 % mikroplastike uklonjeno je nakon primarne obrade. Uklanjanje u ovoj fazi uglavnom je postignuto sušenjem plutajuće mikroplastike tijekom skidanja masnoće, kao i taloženjem teške mikroplastike ili mikroplastike zarobljenih u čvrstim slojevima tijekom uklanjanja zrna i gravitacijskog odvajanja u primarnom pročišćavanju. Predtretman je imao najveći utjecaj na raspodjelu veličine mikroplastike zato što može učinkovito ukloniti mikroplastiku veće veličine. Dris i suradnici su u svom radu [35] utvrdili da je udio velikih čestica (555 μm

- 5000 μm) drastično smanjen sa 45 % na 7 % nakon primarnog pročišćavanja. Što se tiče oblika mikroplastike, studije su pokazale da predobrada može efikasnije ukloniti vlakna nego fragmente iz otpadnih voda, pri čemu će se brojnost vlakana smanjiti nakon predobrade. To bi vjerojatno moglo biti zbog toga što se vlakna lakše uvlače u čestice flokulacije i odvajaju sedimentacijom. Sekundarnim pročišćavanjem mikroplastika se u otpadnoj vodi smanjila na 0,2 % - 14 %. Tijekom ovog stanja, mulj u prozračnom spremniku će pomoći akumuliranju preostalih plastičnih ostataka koji bi se potom nastanili u sekundarnom spremiku za pročišćavanje. Također, mikroplastika može biti zarobljena u mulju zbog gutanja protozoa i metazoa. Osim toga, kemikalije poput željeznog sulfata ili drugih sredstava za flokulaciju koje se koriste tijekom sekundarnog pročišćavanja, mogu imati pozitivan učinak na uklanjanje mikroplastike zato što mogu uzrokovati da se suspendirane čestice skupljaju zajedno. Također je vjerojatno da bi se neke mikroplastike mogle uhvatiti u nestabilne slojeve i da se neće taložiti na učinkovit način, što bi dovelo do uklanjanja tijekom faze taloženja. Drugi faktor koji se smatra važnim za uklanjanje mikroplastike iz sekundarnih ispusta je vrijeme kontakta mikroplastike s otpadnom vodom. Dulje vrijeme kontakta povezano je s povećanim potencijalom za površinsko oblaganje biofilma na mikroplastici. Utjecaj vremena kontakta kao i razine hranjivih tvari u otpadnim vodama na obraštanje površine mikroplastike i učinkovitost uklanjanja mikroplastike mogu biti područje vrijedno daljnjeg istraživanja. Za razliku od prethodne obrade, sekundarna obrada uklonila je više fragmenata od vlakana. Velike mikroplastične čestice mogu se, s obzirom na veličinu, dalje ukloniti tijekom sekundarne obrade, što rezultira s malom količinom otpada. Tercijarno pročišćavanje može pružiti dodatno poliranje uklanjanjem mikroplastike. Učinkovitost uklanjanja mikroplastike ovisi o primijenjenim postupcima obrade, a tehnologije povezane s membranom pokazuju najbolje učinke. U svom radu [9] Talvitie i suradnici su usporedili učinkovitost uklanjanja različitih procesa tercijarnog pročišćavanja, tj. diskfiltra (DF), brze filtracije pijeska (RFS), flotacije otopljenog zraka (DAF) i membranskog bioreaktora (MBR). Otkrili su da je MBR postigao najveću učinkovitost uklanjanja (99,9 %), a slijedili su RFS i DAF s učinkovitošću uklanjanja od 97 % i 95 % (Slika 12).




Slika 12. Učinkovitost uklanjanja mikroplastike za svaku veličinu prije i poslije tretmana [9]

Za procjenu prisutnosti, učinkovitosti uklanjanja i oslobađanja plutajuće mikroplastike u postrojenjima za obradu otpadne vode, potrebno je provesti uzorkovanje u tri različita koraka obrade: ulaz (IN), nakon taložnika (SET) i ispust (OUT). Prolazak kroz oksidacijske spremnike i taložnik promijenio je postotak polimernog omjera mikroplastike čime je došlo do porasta poliestera (23 %), poliuretana (13 %), polipropilena (11 %) i poliamida (11 %). Poliester se dalje povećao u izlaznim otpadnim vodama (35 %) zajedno s poliamidom (17 %) i poliakrilatima (7 %), koji se koriste u bojama kao ljepljiva sredstva. U tom kontekstu, neke klase mikroplastike, poput polivinilklorida (3 %), polioksimetilena (3 %) i stiren-izoprena (3 %) nalazile su se samo u izlaznim otpadnim vodama. Učinkovitost uklanjanja mikroplastike u izlaznim otpadnim vodama iznosila je 84 %. Nakon takve učinkovitosti uklanjanja, otkrivena je srednja vrijednost od 0,4 ± 0,1 mikroplastike/L, što odgovara 160 000 000 mikroplastike dnevno u vodenom tijelu. U tom kontekstu, veliko ispuštanje mikroplastike u površinske vode može izazvati štetne učinke na vodene vrste. Također, učinkovitost uklanjanja mikroplastike od 84 % koja je zabilježena u ovom istraživanju jednaka je ostalim svjetskim otpadnim vodama, u rasponu od 72 % do 98 %. Budući da se u prvom koraku obrade dogodilo 64 % zadržavanja mikroplastike između IN i SET, postupci uklanjanja i taloženja masti potvrđeni su postupcima koji su uključeni u smanjenje plutanja i taloženja mikroplastike iz otpadnih voda. Međutim, na kraju, učinku obrade pridonijeli su filtri,

smanjujući sadržaj mikroplastike za gotovo 50 %. To je još jedan ključni rezultat u pokušaju definiranja jednostavnih i isplativih tretmana za smanjenje mikroplastike u otpadnim vodama. U tom kontekstu, finski su znanstvenici u [36] testirali performanse različitih tehnologija završne faze, promatrajući uklanjanje mikroplastike od 97 % nakon pješčanih filtera i veću aktivnost membranskog bioreaktora (99,9 %). Velike performanse pješčanih filtera trebalo bi, međutim, dodatno potvrditi u budućim studijama. [36]

# 6 ZAKLJUČAK

Postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda smatraju se važnim putem ulaska mikroplastike u prirodne vodene sustave. Postupci primarne i sekundarne obrade otpadnih voda na uređajima uklanjaju većinu mikroplastike. Za učinkovito uklanjanje mikroplastike važna je njena gustoća i vrijeme zadržavanja. Gustoća je bitna zato što se njenim povećanjem povećava i stopa uklanjanja mikroplastike, dok je kraće vrijeme zadržavanja važno jer se postiže veća učinkovitost uklanjanja. Za razliku od prethodne dvije obrade, tercijarnom obradom povećava se učinak uklanjanja mikroplastike iz otpadne vode. Učinkovitost uklanjanja ovisi o primijenjenim postupcima obrade, a tehnologije povezane s membranom pokazuju najbolje učinke, gdje je utvrđena stopa uklanjanja mikroplastike i do 99,9 %. Temeljem do sada provedenih dostupnih znanstvenih istraživanja može se zaključiti sljedeće:

a) Prikupljanje uzoraka odvojenim pumpanjem i filtriranjem može povećati volumen uzorkovanja. FTIR analiza smatra se najboljom tehnikom za karakterizaciju mikroplastike u složenim uzorcima zato što pruža sveobuhvatne informacije o česticama, uključujući broj, kemijski sastav i veličinu.
b) Najčešći polimeri otkriveni u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda su polietilen, polistiren i polipropilen, a vlakna su tip mikroplastike koja nisu potpuno uklonjena ni nakon naprednih procesa obrade te time predstavljaju najveći dio mikroplastike.
c) Mikroplastika se učinkovito uklanja u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda, a pogotovo u fazi uklanjanja masti gdje je uklonjena velika količina. To bi mogao biti cilj za daljnje uklanjanje mikroplastike kako bi se spriječio njen veliki broj u otpadnom mulju ako se masnoća tretira odvojeno, tj. ako masnoća nije skupljena. Međutim, uklonjena mikroplastika vraća se u otpadni mulj. Izgaranje mulja može biti učinkoviti način da se u potpunosti spriječi ulazak mikroplastike iz otpadnih voda.
d) Tehnologija membranske filtracije je najučinkovitija u smanjenju mikroplastike u izlaznom efluentu.

# 7 LITERATURA


1. Raju S, Carbery M, Kuttykattil A, Senathirajah K, Subashchandrabose SR, Evans G, Thavamani, P. Transport and fate of microplastics in wastewater treatment plants: implications to environmental health. *Rev Environ Sci Bio/Technology*. 2018. 17, pp. 637–53.

2. Ziajahromi S, Neale PA, Rintoul L, Leusch FDL. Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics. *Water Res*. 2017. 112, pp. 93–9.

3. Long Z, Pan Z, Wang W, Ren J, Yu X, Lin L, Lin H, Chen, H, Jin, X. Microplastic abundance, characteristics, and removal in wastewater treatment plants in a coastal city of China. *Water Res*. 2019. 155, pp. 255–65.

4. Kalčíková G, Alič B, Skalar T, Bundschuh M, Gotvajn AŽ. Wastewater treatment plant effluents as source of cosmetic polyethylene microbeads to freshwater. *Chemosphere*. 2017. 188, pp. 25–31.

5. Oladejo A. Analysis of microplastics and their removal from water. *Helsinki Metropolia University of Applied Sciences*. 2017.

6. Budimir S. *Udruga BIOM» Blog Archive » Mikroplastika u morima*. Dostupno na: https://www.biom.hr/vijesti/mikroplastika-u-morima/. Datum pristupa: 31.08.2019.

7. Westphalen H, Abdelrasoul A. Challenges and Treatment of Microplastics in Water. In: Water Challenges of an Urbanizing World. *InTech*. 2018. p. 15.

8. Mucha Torre M. Microplastics in Waste Water Treatment Plants and Separation Techniques. *BOKU Diploma Thesis. Universität für Bodenkultur Wie*n; 2015.

9. Talvitie J, Mikola A, Koistinen A, Setälä O. Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Res*. 2017. 123, pp. 401–7.

10. Simon M, van Alst N, Vollertsen J. Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. *Water Res*. 2018. 142, pp. 1–9.

11. Lares M, Ncibi MC, Sillanpää M, Sillanpää M. Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Res*. 2018. 133, pp. 236–46.

12. *Tehnotrade d.o.o. POLIETILENSKE VREĆICE.* Dostupno na: https://www.tehnotrade.eu/polietilenske-vrecice. Datum pristupa: 31.08.2019.

13. *MEGA B&V PACK d.o.o. Posude od polipropilena za dostavu hrane do 120°C*. Dostupno na: https://www.mega-bv-pack.rs/proizvodi/posude-od-polipropilena/. Datum pristupa: 31.08.2019.

14. *Polistiren.* Dostupno na: http://www.arhiteko.hr/menu.html?http://www.arhiteko.hr/_polistiren.html. Datum pristupa: 31.08.2019.

15. Ou H, Zeng EY. Occurrence and Fate of Microplastics in Wastewater Treatment Plants. *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*. 2018. pp. 317–38.

16. *Omnexus Ltd. Polypropylene (PP) Plastic: Types, Properties, Uses & Structure*. Dostupno na: https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polypropylene-pp-plastic. Datum pristupa: 31.08.2019.

17. *Polymer Properties Database. Properties of Polystyrene*. Dostupno na: https://polymerdatabase.com/polymer classes/Polystyrene type.html Datum pristupa: 31.08.2019.

18. Peng J, Wang J, Cai L. Current understanding of microplastics in the environment: Occurrence, fate, risks, and what we should do. *Integr Environ Assess Manag*. 2017. 13 (3), pp. 476–82.

19. Leslie HA, Brandsma SH, van Velzen MJM, Vethaak AD. Microplastics en route: Field measurements in the Dutch river delta and Amsterdam canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. *Environ Int*. 2017. 101, pp. 133–42.

20. Horton AA, Walton A, Spurgeon DJ, Lahive E, Svendsen C. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Sci Total Environ*. 2017. 586, pp. 127–41.

21. Tutman P, Bojanić Varezić D, Prvan M, Božanić J, Nazlić M, Šiljić J. Integrirano planiranje u cilju smanjivanja utjecaja morskog otpada - projekt DeFishGear. *Tehnoeko*. 2017. pp. 2–11.

22. Silva AB, Bastos AS, Justino CIL, da Costa JP, Duarte AC, Rocha-Santos TAP. Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review. *Anal Chim Acta*. 2018. 1017, pp. 1–19.

23. Dyachenko A, Mitchell J, Arsem N. Extraction and identification of microplastic particles from secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent. *Anal Methods* 2017. 9(9), pp. 1412–8.

24. 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. *Chem Eng J*. 2019. pp. 176–82.

25. Prata JC, da Costa JP, Duarte AC, Rocha-Santos T. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. *TrAC - Trends Anal Chem*. 2019. 110, pp. 150–9.

26. Sun J, Dai X, Wang Q, van Loosdrecht MCM, Ni BJ. Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal. *Water Res*. 2019. pp. 21–37.

27. Michielssen MR, Michielssen ER, Ni J, Duhaime MB. Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed. *Environ Sci Water Res Technol*. 2016. 2(6), pp. 1064–73.

28. Mintenig SM, Int-Veen I, Löder MGJ, Primpke S, Gerdts G. Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Res*. 2017. 108, pp. 365–72.

29. Rezania S, Park J, Md Din MF, Mat Taib S, Talaiekhozani A, Kumar Yadav K, et al. Microplastics pollution in different aquatic environments and biota: A review of recent studies. *Mar Pollut Bull*. 2018. 133, pp. 191–208.

30. Gies EA, LeNoble JL, Noël M, Etemadifar A, Bishay F, Hall ER, et al. Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. *Mar Pollut Bull*. 2018. 133, pp. 553–61.

31. Mahon AM, O'Connell B, Healy MG, O'Connor I, Officer R, Nash R, Morrison L. Microplastics in sewage sludge: Effects of treatment. *Environ Sci Technol*. 2017. 51(2), pp. 810-18.

32. Van Cauwenberghe, L., Van Echelpoel, W., De Gussem, K., De Gueldre, G., Vandegehuchte, M.B., Janssen C. Microplastics in a biological wastewater treatment plant and the receiving freshwater environment in Flanders. *In: SETAC EUROPE 25th Annual Meeting. Barcelona*. 2015.

33. Murphy F, Ewins C, Carbonnier F, Quinn B. Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environ Sci Technol*. 2016. 50(11), pp. 5800–8.

34. Carr SA, Liu J, Tesoro AG. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Res*. 2016. 91, pp. 174–82.

35. 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*. 2015.

36. Talvitie J, Mikola A, Koistinen A, Setälä O. Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Res*. 2017. 123, pp. 401–7.

**POPIS SLIKA**

Slika 1 Mikroplastika [6] ..... 3
Slika 2 Polietilenske vrećice [12] ..... 6
Slika 3 Polipropilenska posuda [13] ..... 7
Slika 4 Kugla od polistirena [14] ..... 7
Slika 5 Mikroplastično onečišćenje u vodenim sredinama i utjecaji na prehrambene lance [7] ..... 10
Slika 6 Lokacije uzorkovanja otpada i mikroplastike [21] ..... 13
Slika 7 Morski otpad sakupljen na plažama [21] ..... 14
Slika 8 Izolacija mikroplastike iz uzoraka vode ili pijeska [5] ..... 17
Slika 9 Prikaz postupka aktivnog mulja u uređaju za obradu otpadne vode [24] ..... 19
Slika 10 Sudbina i transport mikroplastike u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda (modificirano prema [1] ..... 24

## POPIS TABLICA

Tablica 1. Tipovi mikroplastike, njihova svojstva i primjene [15]–[17] ..... 7
Tablica 2. Topljivost nepolarnih organskih otapala koja se ne miješaju u vodi [5] ..... 9
Tablica 3. Volumen uzorkovane vode za različite veličine [2] ..... 29

## POPIS I OBJAŠNJENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU

PE – polietilen

PP – polipropilen

PS – polistiren

PET – polietilen tereftalat

PBDE – polibromirani difenil eter

FTIR – Fourierova transformacija

DF – diskfilter

RFS - brza filtracija pijeska

DAF - flotacija otopljenog zraka

MBR - membranski bioreaktor