

# Mikroplastika u vodi

---

**Majer, Patricija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Rijeka, Faculty of Medicine / Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:184:873083>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-23**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI

MEDICINSKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ SANITARNOG INŽENJERSTVA

Patricija Majer

MIKROPLASTIKA U VODI

Završni rad

Rijeka, 2022.

SVEUČILIŠTE U RIJECI

MEDICINSKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ SANITARNOG INŽENJERSTVA

Patricija Majer

MIKROPLASTIKA U VODI

Završni rad

Rijeka, 2022.

Mentor rada:

Završni rad obranjen je dana \_\_\_\_\_ u/na \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_, pred povjerenstvom u sastavu:

1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Rad ima \_\_\_\_\_ stranica, \_\_\_\_\_ slika, \_\_\_\_\_ tablica, \_\_\_\_\_ literaturnih navoda.

## **ZAHVALA**

Zahvaljujem se svojoj mentorici izv.prof.dr.sc. Dariji Vukić Lušić, dipl. sanit. ing, komentorici doc.dr.sc. Danieli Kalafatović, mag.farm. te studentici Eriki Radović na razumijevanju, uloženom trudu i vremenu za realizaciju ovog rada. Također se zahvaljujem svojim roditeljima i prijateljima koji su mi pružili veliku podršku tijekom studija.

## SAŽETAK

Opće je poznato kako se plastika u okolišu zadržava godinama. Djelovanjem klimatskih i okolišnih faktora dolazi do njene degradacije prilikom čega nastaju vrlo sitni fragmenti plastike, nevidljivi golim okom – mikroplastika. Velike količine mikroplastike s kojima se planeta svakodnevno suočava dovele su u pitanje održivost ekosustava. Problemi leže u njenoj akumulaciji u okoliš i kruženju kroz hranidbeni lanac prilikom čega štetno djeluje na žive organizme. Veliki naponi se ulažu za pronalazak najefikasnije metode, kojom bi se mikroplastika iz okoliša izdvojila i kvantificirala. Metode izdvajanja koje su danas poznate su filtracija, adsorpcija, magnetska ekstrakcija, uklanjanje pomoću mikroorganizama, te koagulacija. Metode detekcije koje se najčešće koriste u detekciji polimera su mikroskopija, spektroskopija i spektrometrija. Kao jedno od rješenja reduciranja mikroplastike u prvom redu bila bi umjerena proizvodnja, razumna potrošnja te savjesno upravljanje plastikom.

Ključne riječi: plastika, mikroplastika, okoliš, izdvajanje, detekcija

## **ABSTRACT**

It is common knowledge that plastic remains in the environment for years. Due to the action of climatic and environmental factors, its degradation occurs, during which very small plastic fragments are formed, invisible to the naked eye – microplastics. The large amounts of microplastics that the planet faces on a daily basis have called into question the sustainability of the ecosystem. The problems lie in its accumulation in the environment and its circulation through the food chain, during which it has a harmful effect on living organisms. Great efforts are being made to find the most efficient method to isolate and quantify microplastics from the environment. The extraction methods that are known today are filtration, adsorption, magnetic extraction, removal by microorganisms, adsorption and coagulation. The detection methods most often used in the detection of polymers are microscopy, spectroscopy and spectrometry. As one of the solutions to reduce microplastics, in the first place would be moderate production, reasonable consumption and conscientious management of plastic.

Key words: plastic, microplastic, environment, separation, detection

# SADRŽAJ:

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. UVOD I OPIS PROBLEMA.....</b>                         | <b>7</b>  |
| <b>1.1 Općenito o problemu mikroplastike u okolišu.....</b> | <b>7</b>  |
| 1.1.1 Plastika .....  | 7         |
| 1.1.1 Mikroplastika .....                                   | 9         |
| 1.1.2 Mikroplastika u moru .....                            | 10        |
| 1.1.3 Uklanjanje mikroplastike iz okoliša .....             | 13        |
| 1.1.4 Određivanje mikroplastike u vodi .....                | 17        |
| <b>2. MATERIJALI I METODE.....</b>                          | <b>22</b> |
| <b>2.1 Određivanje mikroplastike.....</b>                   | <b>22</b> |
| 2.1.1 Identifikacija .....                                  | 22        |
| 2.1.2 Kemijska karakterizacija .....                        | 23        |
| 2.1.3 Kvantifikacija.....                                   | 24        |
| <b>4. RASPRAVA.....</b>                                     | <b>28</b> |
| <b>5. ZAKLJUČAK.....</b>                                    | <b>30</b> |
| <b>6. LITERATURA .....</b>                                  | <b>31</b> |










# 1. UVOD I OPIS PROBLEMA

## 1.1 Općenito o problemu mikroplastike u okolišu

### 1.1.1 Plastika

Proizvodnja plastike dovela je do velikog zagađenja okoliša u čitavom svijetu. Tome svjedoči činjenica kako je proizvodnja plastike na svjetskoj razini u svega šezdesetak godina s 2 milijuna tona porasla na više od 300 milijuna tona godišnje [1]. Također na zagađenost okoliša utječe i velika količina otpada koji je nepravilno skladišten, a posebnu prijetnju za živi svijet predstavlja plastični otpad koji se ne može reciklirati, a otporan je na kemijsku i/ili biološku razgradnju[2]. Pod pojmom plastike podrazumijevaju se materijali čiju osnovu čine organski polimeri, od kojih su najzastupljeniji polietilen (PE), poli(etilen-tereftalat) (PET) polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC) [3] (tablica 1). Plastične proizvode koji prema tablici 1 nose oznake s brojevima 3(PVC ili 3V), 6(PS), 7(PC ili OTHER) valja izbjegavati, te se preporuča korištenje plastike oznake 1(PET ili PETE), 2(HDP ili HDPE), 4(LDPE) i 5(PP). Međutim, najbolje je koristiti proizvode koji su alternativa plastici [4]. Osim što je je veoma jeftin i čvrst materijal, plastika se može nepovratno deformirati bez lomova što je čini pogodnim materijalom za izradu mnogih proizvoda. Nadalje, ono što je čini manje idealnom je to što sadrži aditive i to u obliku punila, bojila, plastifikatora i stabilizatora koji ponekad čine i većinu materijala [3].

Tablica 1. Oznake najčešćih polimera koji ulaze u sastav plastike, njihova kratica i upotreba [4]

|   |   |  |
|---|---|--|
|    | <p><b>PET ili PETE</b><br/>(poli(etilen-tereftalat))</p>                  | <p>Ova oznaka se najčešće nalazi na bocama. Najčešće je korištena plastika u masovnoj proizvodnji i potrošnji. Proizvodi s ovom oznakom trebali bi se koristiti samo jednom zbog povećanog rizika od razvoja bakterija.</p>                            |
|    | <p><b>PE-HD, HDP ili HDPE</b><br/>(polietilen visoke gustoće)</p>         | <p>Proizvodi s ovom oznaku napravljeni su od krute plastike koja je najsigurnija za upotrebu jer ne ispušta gotove nikakve kemikalije. Najčešće je vidljiva na pakiranjima i bocama za mlijeko, tekućim deterđentima te na igračkama.</p>              |
|   | <p><b>PVC ili 3V</b><br/>(poli(vinil-klorid))</p>                         | <p>Ukoliko proizvod sadrži ovu oznaku sadrži toksične kemikalije. Od ove vrste plastike izrađuju se boce od ulja, prozirni celofani, pakiranja baterija i lijekova, ali i igračke za djecu i kućne ljubimce</p>  |
|  | <p><b>LDPE ili PE-LD</b><br/>(polietilen niske gustoće)</p>               | <p>Oznaka predstavlja plastiku koja ne ispušta nikakve kemikalije. Koristi se za proizvodnju plastičnih vrećica.</p>   |
|  | <p><b>PP</b><br/>(polipropilen)</p>                                       | <p>PP se koristi u proizvodnji čašica za jogurt. Sigurna je za uporabu, čvrsta i otporna na toplinu, dobar je izolator protiv vlage, masnoće i kemikalija, a može se i reciklirati.</p>  |
|  | <p><b>PS</b><br/>(polistiren)</p>   | <p>PS se najčešće nalazi na pakiranjima za hranu i pića, kartonu za jaja i plastičnog pribora za jelo. Označava plastiku koja se ne smije dugotrajno koristiti za odlaganje hrane i pića, a nikako zagrijavati jer tada ispušta kancerogene tvari.</p> |
|  | <p><b>PC ili OTHER</b><br/>(ostali višeslojni(laminirani) materijali)</p> | <p>Oznaka predstavlja nepoznatu vrstu plastike. Koristi se u proizvodnji ambalaže za sportska pića i hrane. Svakako je treba izbjegavati jer postoji opasnost od curenja kemikalija u hranu</p>  |

### 1.1.1 Mikroplastika

Iako se plastika vrlo teško ili gotovo nikako ne razgrađuje ona podliježe djelovanju okolišnih čimbenika. Pod utjecajem vjetra, sunca i valova dolazi do degradacije plastike na sitnije fragmente, odnosno mikroplastiku prilikom čega se akumulira u okoliš [5]. Europska agencija za sigurnost hrane (eng. European Food Safety Authority, EFSA) definirala je mikroplastiku kao heterogenu mješavinu polimernih materijala koji mogu biti različitih oblika, fragmenti, vlakna, peleti, film, pahuljice ili kuglice (slika 1), u rasponu od 0,1 do 5000 mikrometara [6].



Slika 1. Vrste mikroplastike [7]

Osim različitih oblika, čestice mikroplastike mogu se pojaviti u različitim bojama, kao što su crvena, bijela, prozirna, plava, zelena, crna, ljubičasta, žuta i smeđa [8]. Najčešće vrste polimera koje su pronađene u mikroplastici su PE, PP i PS [9]. Jedno od svojstava mikroplastike jest hidrofobnost, stoga se na nju lako vežu različita organska onečišćivala i teški metali kao što su poliklorirani bifenili (PCB), diklor-difenil-trikloretan (DDT), nanofenoli (NP), policiklički aromatski ugljikovodici (PAU), dioksini, furani, olovo, kadmij, arsen, formaldehid. Njena veličina čini je također i dobrim adsorberom, tako da je njena površina pogodna za adsorpciju primjerice biofilma. Prema tome, mikroplastika također može biti vektor štetnih mikroorganizma u hranidbenom lancu. Dokazano je da jačina adsorpcije ovisi o sastavu plastičnog materijala, shodno tome polimeri HDPE, LDPE i PP akumuliraju

veće količine organskih spojeva od PET-a ili PVC-a . Također, jačina adsorpcije ovisi i o veličini i boji plastičnih čestica [10].

S obzirom na izvor nastanka mikroplastiku dijelimo na primarnu i sekundarnu. Kada se radi o planiranoj proizvodnji mikroplastike, odnosno kad se proizvodi za naknadnu upotrebu iste tada govorimo o primarnoj mikroplastici[11]. Takav oblik mikroplastike najčešće se nalazi u pilinzima za tijelo u ulozi abrazivnog sredstva, a funkcija im je da na što lakši način uklone mrtve stanice kože s ljudskog tijela. Osim u pilinzima za tijelo možemo je pronaći i u ostalim kozmetičkim proizvodima, kao što su maskare za oči, ruževi, gelovi za tuširanje, paste za zube. Mikroplastika se u kozmetičke proizvode najčešće dodaje u svrhu poboljšanja sjaja ili stabilnosti samog proizvoda. Osim toga dodaje se i u proizvode za čišćenje domaćinstva, sredstva za pjeskarenje i tonere [10]. Primarna mikroplastika u vodene sustave dopiše ispuštanjem obrađene i neobrađene otpadne vode kao i ispuštanjem industrijskih voda [12].

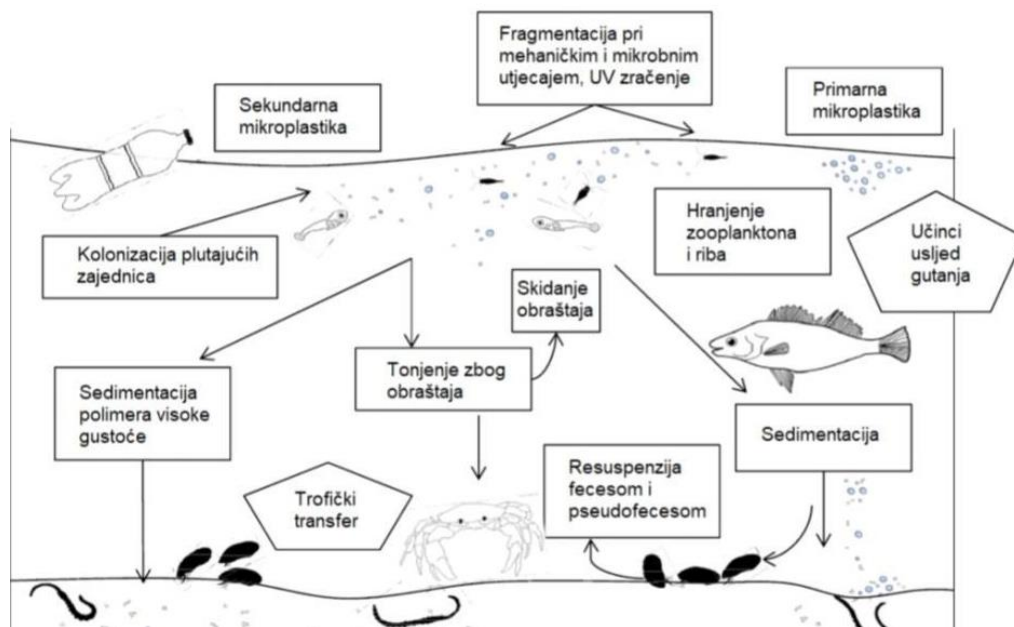
Sekundarna mikroplastika nastaje degradacijom makroplastike odnosno cijepanjem lanaca polimera, pri čemu nastaju kraći lanci. Tim procesom dolazi do narušavanja mehaničkih svojstava, do promjena veličina fragmenata, smanjenja i raspodjela prosječnih molekularnih masa, promjena kemijskog sastava polimera, promjena svojstava polimera, povećanje stupnja kristalnosti, fragmenti postaju lako lomljivi, te mogu promijeniti boju. Neki od primjera takvih procesa su abrazija automobilskih guma, trošenje brodske opreme, te otpuštanje mikrovlakana prilikom pranja odjeće. Ovisno o vrsti uzroka degradacije razlikujemo biodegradaciju – odvija se pomoću organizama, fotodegradaciju – odvija se uz pomoć svjetlosti, što uključuje i infracrveno i ultraljubičasto zračenje, termalna – odvija se pri visokim temperaturama, termooksidativna – označava sporo oksidativno raspadanje pri umjerenim temperaturama te hidroliza – reakcije makroplastike s vodom[11].

### **1.1.2 Mikroplastika u moru**

Mikroplastika predstavlja veliku prijetnju za vodene ekosustave gdje ostavlja ozbiljne posljedice na bioraznolikost sustava. U odnosu na ostale komponente morskog opada, 60 – 80 %, a u nekim područjima i više od 90% čine plastika i mikroplastika. Otpadne vode se prije ispuštanja u okoliš pročišćavaju, međutim pri pročišćavanju određeni dio mikroplastike prolazi kroz pore filtera. Na taj način mikroplastika završava u rijekama, a kasnije i u morima.

Mikroplastika u more može dospjeti djelovanjem vjetra, valova i morskih struja. Obzirom su to vrlo sitne čestice, vodeni organizmi ih često zamijene s hranom te ih tako unesu u svoj organizam. Problem predstavlja i boja mikroplastike koja može biti veoma upečatljiva i kao takva privući pozornost morskih organizama koji je ingestiraju što je jedan od načina kako mikroplastika ulazi u hranidbeni lanac [10].

Dva su procesa kojima se mikroplastika zadržava u moru i morskom sedimentu ili prenosi među morskim organizmima, bioakumulacija i biomagnifikacija. Bioakumulacija jest nakupljanje čestica mikroplastike u organizmu, a može biti popraćena sadržajem toksina. Morski organizmi u kojima je dokazana bioakumulacija mikroplastike u najvećim količinama su školjkaši i račići s kućicom. Biomagnifikacija je proces prijenosa i povećanja količine mikroplastike kroz hranidbeni lanac [13].



Slika 2. Vizualni prikaz biomagnifikacije [14]

Mikroalge su autotrofni organizmi o kojima ovisi opstanak svih drugih vrsta na zemlji. Jedno od istraživanje koji su proveli Indijski znanstvenici pratilo je utjecaj mikroplastike na mikroalge[15].Rezultati istraživanja pokazali su da mikroplastika negativno utječe na većinu mikroalgi. Ometa njihov rast i razvoj, sposobnost fotosinteze, potiče pojačano stvaranje reaktivnih skupina kisika koje su toksične te utječe na zadebljanje stanične stijenke. Nadalje, također je zapaženo da mikroplastika koja posjeduje adsorbiranu nečistoću ima veću toksičnost[15].Istraživanja su isto tako provođena na beskralježnjacima[16]. Neka od

zapažanja bila su otežano kretanje, smanjena plodnost, nakupljanje mikroplastike u crijevima i smanjen životni vijek. Dokazano je da velik problem stvara i translokacija čestica, pa je tako primjerice kod dagnje uočeno kako se polistirenska mikroplastika može premjestiti iz crijeva u krvožilni sustav, što dovodi do različitih upala i pada imuniteta [10].

#### 1.1.2.1 Mikroplastika u Jadranskom moru

Čestice mikroplastike prisutne su i u Jadranskom moru, koje je jedno je od jače onečišćenih mora u Europi [18]. Izvori onečišćenja su velike količine otpada koje dopijevaju iz industrijskih pogona koji su smješteni u obalnom području, koncentracije većeg broja stanovnika u obalnim zonama, turizam te pomorski promet. Velika količina otpada u Jadransko more dopijeva i morskim strujama od država kao što su Albanija i Italija. Naime velike količine mikroplastike utvrđene su na području Tršćanskog zaljeva[19],čija prosječna koncentracija iznosi  $406\ 000$  čestica/ $km^2$ , a izvor ove mikroplastike su rijeke opterećene mikroplastikom koja nije uklonjena [20].

“Sustav gospodarenja napuštenom ribolovnom opremom u Jadranskoj regiji” je prvi projekt koji se bavio istraživanjem mikroplastike u Jadranskom moru, kojeg je proveo Institut za oceanografiju i ribarstvo iz Splita. U okviru tog projekta 2014. godine uzorkovan je morski otpad s plaža, površine mora, morskog dna, mikroplastika u ribama, izgubljene ribarske mreže te otpad iz ribarskih luka Vira i Tribunj. Istraživanje se provodilo na području srednjeg Jadrana i ušću rijeke Neretve obzirom da su ta područja predstavljala potencijalne izvore takve vrste otpada. Dobiveni rezultati ukazivali su da je veća količina mikroplastike zabilježena u uzorcima bliže obali zbog blizine potencijalnih izvora otpada s kopna. Uzorci pijeska i sedimenta s pješčanih plaža uzorkovani su tijekom i nakon turističke sezone, odnosno na ljeto i jesen. Na plažama Zaglav na otoku Visu i Bačvice u Splitu utvrđena je veća količina morskog otpada tijekom turističke sezone, u odnosu na jesen, a u najvećem postotku su pronađeni fragmenti mikroplastike. Na ušću Neretve također je najviše detektirane mikroplastike bilo u obliku fragmenata mikroplastike, ali u jesenskoj sezoni. Usporedivši ova tri lokaliteta više mikroplastike je pronađeno na ušću Neretve, nego tijekom turističke sezone na prethodno spomenutim plažama [18].

### **1.1.2 Utjecaj na zdravlje ljudi**

Ingestija različitih oblika mikroplastike može uzrokovati upalne procese u probavnom sustavu, posebno ako je riječ o oštrim dijelovima mikroplastike. Iako je malo studija koje su bazirane na štetnosti mikroplastike u probavnom sustavu pretpostavlja se da se nakon unosa u gastrointestinalni trakt više od 90 % mikroplastike izlučuje probavom. Također jedan od puta ulaska mikroplastike u ljudsko tijelo je i inhalacija [21], međutim, glavnim se medijem za prenošenje mikroplastike smatra voda za piće. Smatra se da će utjecaj mikroplastike na ljudsko zdravlje ovisiti isključivo o dozi [14]. Čovjek tijekom godine putem školjkaša u organizam unese 11 000 čestica mikroplastike. Aditivi kao što su dioksini, ftalati, furani, policiklički aromatski ugljikovodici i teški metali sastavni su dio mikroplastike koji putem kontaminirane vode ili hrane ulaze u ljudsko tijelo. Spomenuti aditivi akumuliraju se u različitim tkivima te posljedično ostavljaju negativne učinke po organizam [21]. Ljudi su svakodnevno u kontaktu s ftalatima, odnosno plastifikatorima koji čine neizostavan dio PVC plastike. Ftalati dovode do poremećaja u radu hormona, imaju kancerogeno djelovanje, oštećuju živčani sustav, uzrokuju oštećenja testisa i imuniteta, te dolazi do poremećaja u ponašanju poput hiperaktivnosti i agresivnosti [22]. Međutim potrebno su još brojna istraživanja o utjecaju mikroplastike na ljudsku populaciju, kako bi se u potpunosti razjasnili svi mehanizmi koji uzrokuju navedene poteškoće i bolesti [23].

### **1.1.3 Uklanjanje mikroplastike iz okoliša**

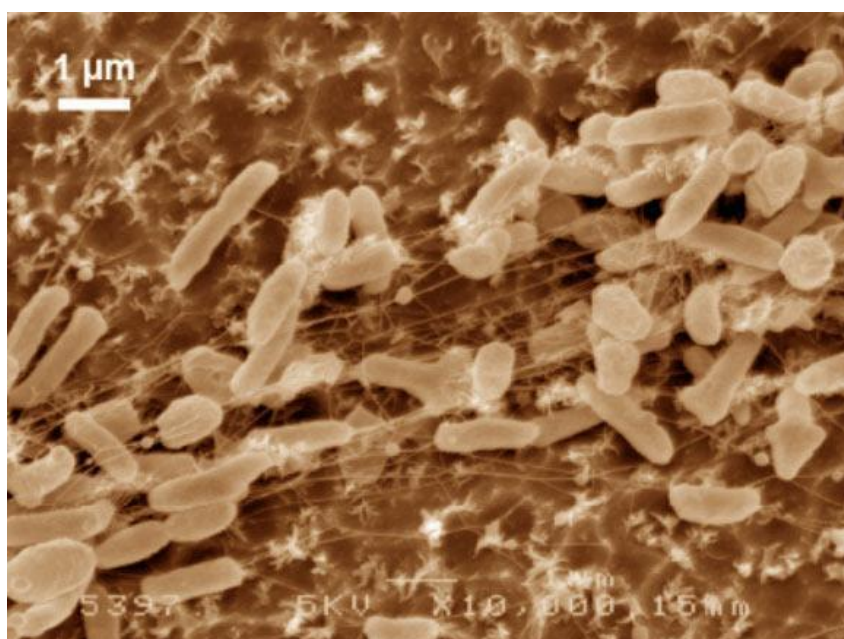
Zabrinjavajuća je činjenica koja govori da okoliš izravno apsorbira 71% plastičnog otpada, što rezultira velikim onečišćenjem ekosustava mikroplastikom [24]. Stoga je neophodno vršiti njeno uklanjanje iz okoliša. To se postiže na više načina:

1. mikroorganizmima
2. adsorpcijom
3. magnetskom ekstrakcijom
4. filtracijom – biofiltracijom, membranskom filtracijom
5. koagulacijom- elektrokoagulacija, kemijska koagulacija [24].

## 1. Razgradnja mikroplastike mikroorganizmima

Bakterije, gljive i alge spadaju u mikroorganizme koji imaju sposobnost razgradnje mikroplastike procesom biorazgradnje [24]. Mikroorganizmi, većinom bakterije i gljive, biorazgradnjom mijenjaju strukturu tvari unesenih u okoliš [25]. Proces mogu vršiti, u prisustvu kisika – aerobno, ili u odsustvu kisika – anaerobno, ovisno o uvjetima prilikom razgradnje. Produkti aerobne biorazgradnje su ugljikov dioksid i voda, dok u anaerobnoj razgradnji nastaje još i metan. Mikroorganizmi uz pomoć ekstracelularnih enzima razgrađuju polimere na manje jedinice, oligomere, sve do monomera. Monomeri prolaze staničnu membranu te se uključuju u metabolizam mikroorganizma. Učinkovitost razgradnje mikroplastike mikroorganizmima ovisi o karakteristikama mikroplastike te o okolišnim čimbenicima [24].

Bakterija, *Ideonella sakaiensis* (slika 4) otkrivena je 2016. godine, u Japanu [25]. Bakterija je vrlo brzo razgrađivala česticu PET-a pomoću enzima PETaza i MHETaza te je u roku šest tjedana gotovo potpuno razgradila film PET-a. Iako je dokazano da neki rodovi bakterija kao što su *Ideonella*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Ralstoni*, *Stenotrophomonas*, *Rhodococcus*, *Staphylococcus* i *Streptomyces* mogu vršiti razgradnju mikroplastike potrebno je provesti daljnja ispitivanja kako bi proces bio brži i efikasniji [25].



Slika 3. *Ideonella sakaiensis* [26]



*Aspergillus*, *Penicilium*, *Fusarium*, gljive bijele truleži i *Pestalotiopsis* su rodovi gljiva koji također imaju sposobnost razgradnje mikroplastike. Dokazano je da *Aspergillus* razgrađuje LDPE i HDPE, PVC te poliuretan(PUR) [27], dok rod *Fusarium* može razgraditi najlon 4, LDPE i PUR. [28,29]

## 2. Adsorpcija

Adsorpcija je jedna od metoda koja se može koristiti prilikom uklanjanja mikroplastike iz okoliša upotrebom adsorpcijskim materijala. Taj se proces temelji na Van der Waalsovima silama i izmjeni iona. Proces adsorpcije se primjenjuje korištenjem morskih algi i spužva. Nedavne studije pokazale su da morske alge *Fucus vesiculosus* (smeđe alge) (slika 5) mogu adsorbirati mikroplastiku zbog prisutnosti alginske kiseline u staničnoj stijenci [24]. Karboksilna funkcionalna skupina prisutna je u smeđim algama na alginatnom polimeru, a adsorpcijski kapacitet algi izravno je proporcionalan dostupnosti tih funkcionalnih skupina na površini. Stoga se može reći da je prisutnost karboksilne skupine odgovorna za kapacitet vezivanja plastike adsorbenata [24].



Slika 4. *Fucus vesiculosus*[30]

## 3. Magnetska ekstrakcija

Ova vrsta ekstrakcije koristi se za ekstrakciju mikroplastike, najčešće iz otpadnih voda. Koristi nanočestice na bazi željeza zbog njihovih feromagnetičnih svojstava,

dostupnosti i niske cijene. Ova metoda je korisna za uklanjanje čestica manjih od 10  $\mu\text{m}$ , a problem može biti prisutnost čestica sedimenta i lipofilnih čestica koje smanjuju uklanjanje mikroplastike oštećujući nanočestice. Korištene nanočestice nisu biorazgradive i ne mogu se ponovno upotrijebiti, što dovodi do sekundarnog onečišćenja [25].

#### 4. Filtracija

Biofiltracija je metoda kod koje se koriste biljke kako bi se uklonili različiti nutrijenti i organske tvari. Upotrebljava se najčešće u otpadnim vodama, a ovim načinom se može ukloniti više od 90 % mikroplastike.

Kod membranske filtracije koristi se filtre različitih pora, koji predstavljaju fizičku barijeru između mikroplastike i vode [25]. Membranska filtracija koja koristi membrane veličine pora u rasponu od 2 nm do  $10^4$  nm naziva se ultrafiltracija. Princip ovakvog izdvajanja mikroplastike zasniva se na djelovanju sile hidrostatskog tlaka koje dovode do razdvajanja čestica putem polupropusne membrane [31].

Također jedan od načina uklanjanja mikroplastike iz okoliša je pomoću planktonske mreže (slika 6) Međutim ovakvim načinom uklanjanja narušava se bioraznolikost ekosustava jer zajedno s nečistoćom/kontaminantom iz vode se izdvajaju planktoni i brojni drugi organizmi [32].



Slika 5. Planktonska mreža [33]

#### 1.1.4 Određivanje mikroplastike u vodi

Za odrediti mikroplastiku u vodi potrebno je izvršiti uzorkovanje vode, separacijskim metodama izdvojiti mikroplastiku iz vode, nakon čega je potrebno ukloniti zaostale organske i anorganske nečistoće. Na posljepku se vrši identifikacija, karakterizacija i kvantifikacija mikroplastike [9].

##### ➤ Uzorkovanje vode

Za uspješnu separaciju mikroplastike iz vode neophodno je imati uzorak koji je reprezentativan, stoga je prilikom uzorkovanja važno obratiti pažnju na vremenske uvijete. Raspoređivanje mikroplastike u vodenom stupcu uvelike ovisi o njenim svojstvima, što uključuje gustoću, oblik, veličinu te prisutnost adsorbiranih kemijskih i bioloških čestica. Isto tako ovisi i o okolišnim čimbenicima, kao što su gustoća vode, vjetar, struje i valovi. Shodno tome, količina i kvaliteta prikupljenog uzorka mikroplastike u znatnoj mjeri ovisi o mjestu i dubini uzorkovanja. Metode uzorkovanja i obrade slične su za uzorke slatke i slane vode. Razlike u gustoći slatke i slane vode su gotovo pa zanemarive jer se razlikuju za svega  $0,03 \text{ g/cm}^3$ , ali ipak mogu dovesti do različite distribucije mikroplastike u vodenom stupcu, odnosno mikroplastika će biti dublje u vodenom stupcu slatkovodnih sustavima. Prema tome, prilikom uzorkovanja potrebno je prilagoditi dubinu i lokaciju, ovisno o mjestu uzorkovanja i salinitetu.

Za uzorkovanje vode u cilju izolacije mikroplastike najčešće se koriste Neuston ili Manta mreže (slika 7), bongo (slika 8) te planktonske mreže (slika 6) [9].



Slika 6. Manta mreža [34]



Slika 7. Bongo mreža [35]

Za uzorkovanja površinske i podpovršinske vode koriste se Neuston ili Manta mreže koje imaju pore veličine 333  $\mu\text{m}$ .

Bongo mreže su uparene mreže manjih pora veličine od oko 100  $\mu\text{m}$ , a koriste se za prikupljanje uzoraka iz vodenog stupca. Takve mreže obično se vuku manjim brzinama budući da bi im se pore mogle začepiti. Planktonske mreže, također su mreže sitnijih pora odnosno veličine od oko 100  $\mu\text{m}$ , a za prikupljanje uzoraka potrebna im je svega jedna minuta. Način prikupljanja uzoraka i veličina pora mreže može uvelike utjecati na koncentraciju prikupljene mikroplastike. Utvrđeno je kako Planktonske mreže daju 30 puta veću koncentraciju prikupljene mikroplastike u odnosu na Manta mreže. Što je manja veličina mrežnih pora biti će točniji udio sintetičkih mikrofragmenata po  $\text{m}^3$  uzorka. Prikupljanje uzoraka može se vršiti i pumpama za vodu koje su pričvršćene za brod, što je prigodno kada se uzimaju uzorci s pučine ili obale. Uzorci sedimenta prikupljaju se uz pomoć specijalizirane opreme koja se spušta na morsko dno i prikuplja uzorak[9].

Prednost pumpi naspram mreža je mogućnost točnijeg određivanja uzetog volumena temoguća veća prikladnost pri uzorkovanju u područjima većih kontaminacija mikroplastikom. Staklene boce također mogu poslužiti kao sredstva za prikupljanje uzoraka vode. Kombinacija korištenja različitih alata i metoda uzorkovanja smatra se najboljim načinom uzorkovanja[9].

➤ Obrada uzoraka

Nakon provedenog uzorkovanja, slijedi separacija mikroplastike iz vode i sedimenta. Odvajanje se može provesti reduciranjem volumena uzorka, za što se mogu koristiti mreže prilikom skupljanja uzoraka, ili prosijavanjem, ukoliko se radi o sedimentu. Ekstrakcija mikroplastike iz vode također se provodi filtracijom, te odvajanjem na temelju razlike u gustoći u uzorcima sedimenta [9].

➤ Filtriranje

Najčešća metoda za odvajanje mikroplastike iz uzoraka vode je filtracija. Veličina pora je obično se nalazi u rasponu od 0,3 i 200  $\mu\text{m}$ . Što je veličina pora manja zadržat će više polimernih mikrofragenata. Međutim, pore se mogu začepiti zbog prisustva raznih organskih i anorganskih tvari. Uzorci sedimenta se mogu podvrgnuti prethodnoj obradi odnosno prosijavanju kako bi se smanjio volumen uzorka. Potom se provodi odvajanje prema gustoći i filtracija supernatanta kroz filtere ili sita [9].

➤ Odvajanje na temelju razlike u gustoći – flotacija

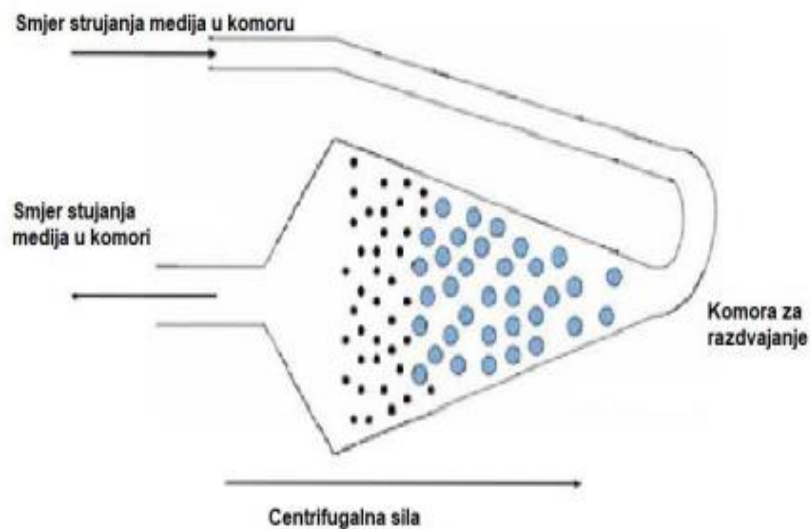
Jedan od načina izdvajanja mikroplastike iz sedimenta je izdvajanje na temelju razlike u gustoći otopine u kojoj se nalazi. Odvajanje mikroplastike od sedimenta omogućava dodatak zasićene otopine soli kao što je natrijev klorid (NaCl), prilikom čega se izdvaja supernatant u kojem je mikroplastika. Supernatant u kojem se nalaze čestice mikroplastike se potom filtrira. Kako bi se mikroplastika mogla izdvojiti od sedimenata potrebno je korištenje otopina gustoće većih od 1,4  $\text{g}/\text{cm}^3$ , obzirom da njihova gustoća ovisi o vrsti polimera, koncentraciji aditiva, adsorbiranim tvarima i organizmima [9].

Stoga, čestice mikroplastike koje u sebi sadrže PE i PP, mogu se u vodi separirati na temelju razlike u gustoći primjerice iz tla ili sintetičkih vlakana u sedimenata zahvaljujući svom obliku i velikoj površini. Laka dostupnost, ekološka i financijska prihvatljivost čine sol NaCl jednim od najprihvatljivijih izbora prilikom izdvajanja polimera iz otopina na temelju različitih gustoća. Obzirom na nešto veću gustoću koristi se i u ekstrakciji težih polimera, kao što je HDPE. Osim, NaCl koriste se soli poput natrijevog jodida (NaI), te natrijevog bromida (NaBr) i cinkovog bromida ( $\text{ZnBr}_2$ ). Korištenje svake vrste soli ima svojih prednosti i mana. Primjerice, korištenje NaI i  $\text{ZnBr}_2$  zahtijeva jedno pranje sedimenta, dok NaCl zahtijeva tri.

Međutim, NaI reagira s celuloznim filtrima tako što ga potamni što otežava vizualnu identifikaciju, dok ZnBr nije ekološki i financijski prihvatljiv. NaI se može koristiti 10 puta, uz slične troškove kao NaCl. Stoga, u slučajevima kada se ne koriste celulozni filteri, preporučuje se korištenje NaI [9].

### ➤ Elutriacija

Elutriacija je metoda koja odvaja čestice na temelju njihove gustoće, veličine i oblika uz pomoć uzlazne struje zraka ili vode, koja nosi lake čestice prema gore i omogućuje težim česticama da tonu [36](slika 8) .



Slika 8. Prikaz procesa Elutriacije [37]

Uzorak sedimenta u kojem se mikroplastika izdvaja ovom metodom potrebno je prethodno prosijati. Proces se provodi tako što se na dno stupca ubrizgava voda koja omogućava da se plutajuća mikroplastika odvoji od organske tvari i sedimenta. Mikroplastika se potom nakuplja u koloni, a zatim se razdvaja pomoću soli, kao što je NaI. Elutriacija se pokazala pogodnom metodom jer efikasno odvaja čestice mikroplastike od velikih količina sedimenta, što je ključno za daljnju obradu flotacijom. Za provođenje elutriacije jednog uzorka potrebno je otprilike sat vremena [9].

## ➤ Digestija

Nerijetko se u uzorcima sedimenata nalaze i organske tvari, koje se vrlo lako zamjene za čestice mikroplastike. Stoga, kako bi se spriječila lažna identifikacija, organske tvari se moraju ukloniti. Uklanjanje se može provoditi oksidacijskim metodama, kiselim, bazičnom i enzimatskom razgradnjom. Neki su polimeri veoma osjetljivi na kiseline, stoga važno je odabrati odgovarajuću metodu koja neće narušiti njihovu morfologiju. Alkalna razgradnja također može oštetiti ili promijeniti boju plastike. Najprikladnijom metodom za uklanjanje organskih nečistoća smatra se metoda oksidacije, odnosno tretman vodikovim peroksidom ( $H_2O_2$ ) (15%) koji vrlo malo utječe na integritet plastike. Nakon uklonjenih nečistoća uzorak je spreman za identifikaciju, kemijsku karakterizaciju i kvantifikaciju [9].

Cilj provedenog istraživanja bio je analizirati i obraditi metode određivanja prisustva mikroplastike u vodi, s posebnim osvrtom na morsku. Opisane su prednosti i nedostaci pojedinih metoda te se procijenilo koja je metoda najprikladnija za korištenje prilikom određivanja polimernih mikročestica. Istraživane metode obuhvaćale su neke od najčešće korištenih iz područja mikroskopije, spektroskopije i spektrometrije.

## 2. MATERIJALI I METODE

Za izradu ovog rada korišteni su članci i znanstveni radovi stranice „ScienceDirect“ koja omogućuje pristup bibliografskoj bazi podataka znanstvenih i medicinskih publikacija nizozemskog izdavača „Elsevier“, portala hrvatskih znanstvenih i stručnih časopisa. „Hrčak“, te znanstvene platforme „Frontiers“.

### 2.1 Određivanje mikroplastike

#### 2.1.1 Identifikacija

##### 2.1.1.1 Stereomikroskopija

Prvi korak u određivanju prisustva mikroplastike je identifikacija koja se vrši vizualnim pregledom, čak i ako se nakon toga provodi kemijska karakterizacija. Vizualnim pregledom moguće je identificirati plastiku na temelju njenih fizičkih karakteristika koje mogu biti promatrane izravno ili pomoću različitih vrsta mikroskopa [9]. Stereomikroskop (slika 9) omogućuje trodimenzionalnu analizu promatranjem uzorka iz dva različita kuta. Sustav osvjetljenja stereoskopskih mikroskopa dolazi odozgo, za razliku od optičkog mikroskopa kod kojeg svjetlosna zraka dolazi odozdo i prelazi preko uzorka. U odnosu na optički mikroskop ima veće povećanje pa je stoga prikladan za promatranje primjerice cijelih mikroorganizama. Iako se manje povećanje stereo mikroskopa može činiti kao ograničenje, ono zapravo ima prednosti jer se vrlo jednostavno koristi za proučavanje čestica koji se mogu promatrati golim okom. Stereomikroskop je široko korišten za identifikaciju mikroplastike, pri čemu se identifikacija čestica temelji na njihovom fizičkom izgledu. Ovo je prva metoda brzog probira koja omogućuje brzu identifikaciju oblika, veličine i boje čestica koje će se dalje karakterizirati drugim metodama. Stoga postoji potreba za spajanjem stereomikroskopije s drugim tehnikama kao što je spektroskopija [38].



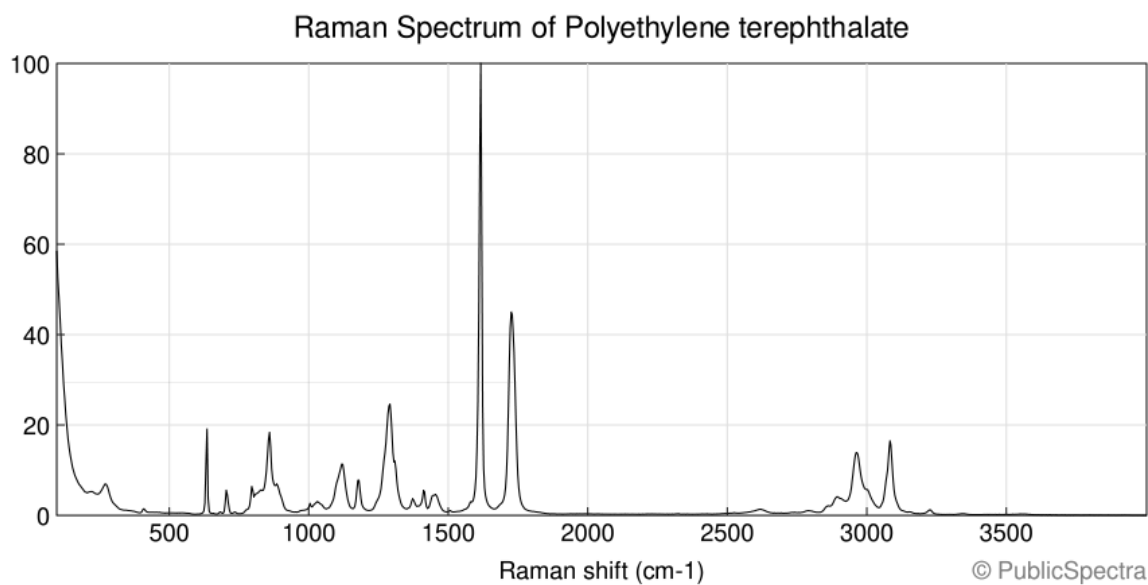
Slika 9. Stereomikroskop [39]



## 2.1.2 Kemijska karakterizacija

### 2.1.2.1 Ramanova spektroskopija

Jedna od metoda kojom se provodi karakterizacija mikroplastike je Ramanova spektroskopija. Standardni uređaj za dobivanje Ramanova spektra sastoji se od izvora svjetlosti (laser), ćelije za uzorak ili držača uzorka, selektora valnih duljina (najčešće optička rešetka), detektora i sustava za obradu signala. Raman osigurava molekularni spektar otisaka na temelju polarizabilnosti kemijskih veza. Laser ima veliku gustoću energije uz malu širinu (monokromatske) linije, što omogućuje precizan rad. Za razliku od linija pri drugim spektrometrijskim tehnikama, linije Ramanova spektra osim dviju osnovnih karakteristika (frekvencija i intenzitet) posjeduju i treću: stupanj (valne) polarizacije ili faktor (valne) depolarizacije (omjer intenziteta dane spektralne linije za dvije različite polarizacije izlazne svjetlosti), pa je moguće ispitivanje simetrije molekularnih vibracija i molekularnih rotacija, odnosno usmjerenosti veza u kristalima. Moderni laserski izvori također omogućuju ispitivanje mikrouzoraka, pa se Ramanova spektroskopija može koristiti i za analizu površine, tankih slojeva, prahova, svih vrsta otopina i plinova [40].



Slika 10. Ramanov spektar PET [40]

### 1.1.2.2 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

FTIR je tehnika koja se koristi u analizi plastičnih polimera, a pruža informacije o specifičnim vezama plastike. Plastični ostaci i vidljiva mikroplastika obično se identificiraju konvencionalnim FTIR, dok manje čestice zahtijevaju upotrebu mikroFTIR (m-FTIR), koji je opremljen mikroskopom za lokalizaciju mikroplastike na filtrima. U teoriji, mikroplastični fragmenti malih promjera od 10  $\mu\text{m}$  mogu se otkriti pomoću m-FTIR. m-FTIR snimanje opremljeno detektorima žarišne ravnine (FPA) olakšava brže generiranje kemijske karte mikroplastike, istovremeno bilježeći nekoliko tisuća spektara unutar jednog mjerenja [41].

FTIR koji se koristi za analizu mikroplastike uglavnom teče u tri procesa: prijenos, refleksiju i prigušenu potpunu refleksiju (ATR). U načinu transmisije, ispitivane čestice moraju biti dovoljno tanke ( $<100 \mu\text{m}$ ) kako bi se izbjegla potpuna apsorpcija u FTIR spektru. Kod uzoraka debljine manje od približno 5 mm (npr. filmovi ili vlakna) postoji problem s osjetljivošću detekcije. Za razliku od načina prijenosa, način refleksije i ATR ne zahtijeva pripremu uzorka za debele i neprozirne čestice mikroplastike. Refleksija m-FTIR najprikladnija je za ravne površine gdje su pogreške loma niske, dok mjerenja materijala nepravilnog oblika moraju uzeti u obzir pogrešku loma. Nasuprot tome, ATR-FTIR spektroskopija proizvodi stabilne spektre i nepravilnih površina mikroplastike, dok mikroplastika veličine manje od ATR kristala možda neće moći proizvesti željeni spektar jer kristal mora biti prekriven analiziranom česticom [41]. Identifikacija snimljenih spektara nepoznatih vrsta mikroplastike vrši se usporedbom spektara poznatih vrsta pohranjenih u biblioteci spektara poznatih vrsta [42].

## 2.1.3 Kvantifikacija

### 2.1.3.1 Plinska kromatografija

Za razliku od spektroskopskih tehnika, termoanalitičke metode daju kvantitativne informacije o masi i identifikaciju kontaminacije mikroplastikom. Masena spektrometrija pirolizne plinske kromatografije (py-GC-MS) moćna je metoda pri kojoj se uzorak toplinski razgrađuje u inertnoj atmosferi prije nego što se odvoji i analizira. Uzorci, uključujući viskozne tekućine, krutine ili organske materijale, mogu se unijeti u pirolizator, gdje mikro

peć termički isparava uzorak u plinovito stanje. Priprema uzorka obično uključuje izolaciju čestica filtracijom ili odvajanjem po gustoći, ovisno o veličini čestice [43].

Piroliza se odvija na temperaturama između 600 i 1000 °C, s potpunom razgradnjom uzorka prije no što se provodi plinska kromatografija. Py-GC-MS generira informacije o kemijskom identitetu polimera putem karakterističnih proizvoda razgradnje, koristeći kromatograme otisaka prstiju poznate kao pirogrami [43].

### 3. REZULTATI

Svaka od prethodno navedene metode ima svojih prednosti, ali i mana. Na temelju prethodno analiziranih metoda provedena je njihova usporedba u korištenju, u vidu njihovih prednosti i nedostataka. Odabir prigodne metode vrlo je važan u koraku identifikacije mikroplastike u vodi, primjerice zbog utvrđivanja strukturnih karakteristika mikroplastike, a isto tako je važno i odrediti njihovu količinu. U tablici 2. prikazane su prednosti i nedostaci ili ograničenja Stereo mikroskopije, Ramanove spektroskopije, FT-IR i (Pyr-GS)C/M.

Tablica 2. Prednosti i nedostaci metoda identifikacije i karakterizacije [40-43]

| <b>Metode identifikacije i karakterizacije mikroplastike</b> | <b>Prednosti</b>   | <b>Nedostaci ili ograničenja</b>  |
|--|--|---|
| <b>Stereo mikroskopija</b>                                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>● jeftina</li> <li>● brza</li> <li>● identifikacija oblika, boje i veličine</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>● individualna tj .ovisi o ljudskoj sposobnosti prosuđivanja</li> <li>● ne potvrđuje plastičnost</li> <li>● ne daje rezultate o sastavu polimera</li> <li>● čestice manje od 100 μm koje su prozirne ili nepravilnog oblika teško je karakterizirati</li> <li>● gusti uzorci sedimenta ometaju detekciju</li> <li>● nakon identifikacije potrebna je dodatna provjera spektroskopskim metodama</li> <li>● teško identificira polimerna vlakna</li> </ul> |
| <b>Ramanova Spektroskopija</b>                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>● visoka selektivnost polimernih materijala</li> <li>● široka spektralna pokrivenost</li> <li>● detekcija polimernih čestica manjih od 1 μm</li> <li>● dobra rezolucija</li> <li>● zahtjeva malu količinu i minimalnu pripremu uzorka</li> <li>● brza obrada uzorka</li> <li>● lako ponovljiva</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>● relativno skupi instrumenti</li> <li>● moguća degradacija uzorka</li> <li>● interferencija s pigmentima</li> <li>● dugotrajan</li> </ul>   |

|   |  |  |
|---|--|--|
|   | <ul style="list-style-type: none"> <li>● mogućnost analiza uzorka u otopini, plinu, površini, krutini i pojedinačnim kristalima</li> <li>● Nema lažno pozitivnih ili negativnih rezultata</li> <li>● uzorke nije potrebno pročistiti</li> <li>● nedestruktivna analiza</li> </ul>  |  |
| <b>FT-IR</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>● informacije o strukturi mikroplastike</li> <li>● nema lažno pozitivnih ili negativnih rezultata</li> <li>● nedestruktivna analiza</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>● relativno skupi instrumenti</li> <li>● čestice moraju bit tanke (&lt;100 mm)</li> <li>● uzorke je potrebno pročistiti</li> <li>● mikroplastika veličine manje od ATR kristala možda neće moći proizvesti željeni spektar jer kristal mora biti prekriven analiziranom česticom</li> <li>● oduzima puno vremena za analizu svih čestica na filtru</li> <li>● zračenje valne duljine</li> </ul> |
| <b>Plinska kromatografija – masena spektrometrija (Pyr-GS)C/M</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>● identificira i kvantificira vrste polimera mikroplastike</li> <li>● analizira aditivnu kemikaliju unutar mikroplastike</li> <li>● analizira grupe uzoraka( mikro i nanoplastika) prilikom čega daje ukupnu vrijednost koncentracije mikroplastike prema težini</li> <li>● kvantificira mikroplastične polimere u složenim okolišnim i biološkim uzorcima, uključujući tlo, vodu i morske organizme</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>● vrlo skupi instrument</li> <li>● ne pruža informacije o broju veličini ili obliku mikroplastike</li> <li>● destruktivna</li> </ul>  |

## 4. RASPRAVA

Prema podacima iz tablice 1. može se uočiti da Ramanova spektroskopija ima najviše prednosti i najmanje ograničenja u korištenju. Metoda mikroskopije osim identifikacije, u vidu veličine, boje i oblika ne može dati ni jednu drugu informaciju. Ramanova spektroskopija ima neke opće prednosti u odnosu na IR apsorpcijsku spektroskopiju, pruža širu spektralnu pokrivenost, bolju rezoluciju i manje interferira s vodom. Promjena polarizabilnosti molekule vode tijekom vibracija relativno je niska, a Raman spektri vode mogu se opisati kao slabi. To omogućuje korištenje Ramanove spektroskopije s mokrim uzorcima (zapravo, čak i u vodenim otopinama). Jedna od prednosti Ramanove spektroskopije je visoka razlučivost koja će biti ključna kod detekcije mikroplastike s naslagama čestica i/ili koja je djelomično degradirane površine. Laser se može fokusirati u malom volumenu uzorka, a to se pod povoljnim okolnostima može učiniti čak i unutar živog organizma [39].

Ramanova spektroskopija ima bolju rezoluciju do veličine od 1  $\mu\text{m}$  i može identificirati tvari s aromatskim vezama, dok IR ima slab intenzitet. Stoga su FTIR i Ramanova spektroskopija komplementarne tehnike vibracijske spektroskopije i njihova bi kombinacija bila optimalna za potpunu i pouzdanu kemijsku karakterizaciju [39].

Py-GC-MS nudi obećavajuću opciju u području analize mikroplastike, za identifikaciju i kvantifikaciju vrsta polimera mikroplastičnih čestica kao i povezanih organskih plastičnih aditiva. Može detektirati skupne količine mikro i nanoplastike ispod donje granice veličine tradicionalne mikroskopije i spektroskopije, nudeći niske granice detekcije. Dodatni budući korak za studije mikroplastike je kombinacija pirolize s GC-MS visoke rezolucije točne mase (HRAM) moćan alat za poboljšanje selektivnosti u slučaju složenih matrica koji omogućava ne ciljane i retrospektivne analize. Ovo omogućuje znanstvenicima da pregledaju sirove podatke iz kvantitativnog eksperimenta i potraže dodatne spojeve nastale tijekom procesa pirolize, generirajući vrijedne nove informacije. Kako opasnosti od učinka mikroplastike svakim danom postaju sve jasnije, a zakonska se legislativa detaljnije propisuje, precizne i učinkovite metode analize postat će još važnije. Toplinske analitičke metode, a posebno py-GC-MS, nude brojne prednosti za analizu mikroplastike i pomogle bi u postignuću bolje standardizaciju, što je važan korak na putu rješavanja onečišćenja plastikom i stvaranja sigurnijeg okoliša za sve [43].

Trebalo bi posvetiti više istraživanja poboljšanju metodologije automatizirane analize mikroplastike, kako bi se smanjilo vrijeme identifikacije i povećala točnost. Od velike je važnosti razvoj standardiziranih protokola, čiji nedostatak u rutinskoj analizi dovodi do nedovoljne mogućnosti usporedbe podataka. Razvoj standardizirane automatizirane identifikacije mikroplastike na temelju FTIR snimanja čini se mogućim. Predobrada uzorka i odabir filtra za smanjenje interferencije spektra temeljito su proučeni i može ih se uskladiti [42].

U karakterizaciji mikroplastike također se predlaže kombinacija FTIR-a s Pyr-GC/MS za dobivanje informacija o sintetskom polimeru i potencijalno povezanih aditiva istovremeno s visokom pouzdanošću [43].

## 5. ZAKLJUČAK

- mikroplastika direktno negativno utječe na sav živi svijet. Put ulaska mikroplastike u čovjekovo tijelo je ingestija ili inhalacija, što ukazuje da je mikroplastika prisutna svugdje oko nas, u zraku, tlu i vodi, te se lako uključi u hranidbeni lanac
- mikroorganizmi, poput bakterija, gljiva i mikroalgi također mogu razgrađivati čestice mikroplastike što je veliki plus za okoliš, međutim ti procesi su prespori obzirom na količinu mikroplastike u prirodi
- kako bi se mogla provesti uspješna detekcija mikroplastike u prvom redu je potreban reprezentativan uzorak, zatim korištenje prigodne metode odvajanja mikroplastike od vode, te otklanjanje organske tvari, svaki detalj procesa jednako je važan te uvelike pridonosi uspjehu ili neuspjehu identifikacije mikroplastike
- od iznimne je važnosti pouzdanom metodom potvrditi mikroplastični identitet, (masenom spektrometrijom, spektroskopijom ili u slučaju potrebe, kombinacijom obje metode)
- mišljenja sam da je najprikladnija zasebna metoda ramanova spektroskopija – osim što daje informacije o strukturi polimera te stoga otkriva o kojem je riječ, također detektira čestice manje od 1 $\mu$ m, što kod ostalih metoda nije slučaj



## 6. LITERATURA

1. Hale R. C., Seeley M. E., La Guardia M. J., Mai L., Zeng E. Y. A Global Perspective on Microplastics. *Journal of Geophysical Research: Oceans* volume 125, issue 1, January 2020. [citirano 19.8.2022.]. Dostupno na : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1029/2018JC014719>
2. Barnes DK, Galgani F, Thompson RC, Barlaz M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci.* 2009 Jul 27;364(1526):1985-98. doi: 10.1098/rstb.2008.0205. PMID: 19528051; PMCID: PMC2873009. [citirano 19.8.2022.]. Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19528051/>
3. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Hrvatska tehnička enciklopedija [Internet] *Plastika* [ažurirano: 14. lipnja 2022.; citirano 20.8.2022.]. Dostupno na: <https://tehnika.lzmk.hr/plastika/>
4. Regionalni centar čistog okoliša. [internet]. Što znače oznake na plastičnoj ambalaži i kako ju pravilno odvojiti?, [ažurirano: 23. rujna 2021.; citirano 22.8.2022.]. Dostupno na : <https://rcco.hr/sto-znace-oznake-na-plasticnoj-ambalazi-i-kako-ju-pravilno-odvojiti/>
5. Silva A. B., Costa M. F., Duarte A. C., Biotechnology advances for dealing with environmental pollution by micro(nano)plastics: Lessons on theory and practices. *Current Opinion Environmental Science & Health* Volume 1, February 2018, Pages 30-35.[citirano 19.8.2022.]. Dostupno na: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2468584417300508>
6. EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain), 2016. Statement on the presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood. *EFSA Journal* 2016;14(6):4501. [citirano 25.8.2022.] Dostupno na : <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.2903/j.efsa.2016.4501>
7. Microplastic in research in Taiwan. [internet]. What is microplastics?, [citirano 22.8.2022.]. Dostupno na: <https://microplasticresearch.wordpress.com/what-is-microplastic/>
8. Zhang S, Wang J, Liu X, Qu F, Wang X, Wang X, i ostali. Microplastics in the environment: A review of analytical methods, distribution, and biological effects. *TrAC -*

- Trends Anal Chem. Volume 111, February 2019, Pages 62-72.[citirano 19.8.2022.].  
Dostupno na:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016599361830520X>
9. Prata J. C., Costa J. P., Duarte A. C., and Rocha-Santos T., “Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical 36 review,” TrAC - Trends Anal. Chem., vol. 110, pp. 150–159, 2019[citirano 21.8.2022.] dostupno na:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993618305247>
  10. Pico Y, Alfarhan A, Barcelo D. Nano- and microplastic analysis: Focus on their occurrence in freshwater ecosystems and remediation technologies. TrAC - Trends Anal Chem [Internet]. 2022.; [citirano 23.8.2022.] Dostupno na:  
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.022>
  11. Cole M, Lindeque P, Halsband C, Galloway TS. Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. Mar Pollut Bull. Volume 62, Issue 12, December 2011, Pages 2588-2597[citirano 21.8.2022.] Dostupno na:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X11005133>
  12. V. Godoy, M. A. Martín-Lara, M. Calero, and G. Blázquez, “Physicalchemical characterization of microplastics present in some exfoliating products from Spain,” Mar. Pollut. Bull., vol. 139, pp. 91–99, Feb. 2019.[citirano 19.8.2022.] Dostupno na:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025326X18308774>
  13. Blair Crawford C, Quinn B. Microplastic Pollutants [Internet]. 1st izd. Elsevier; 2017. [citirano 23.8.2022.] Dostupno na:  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20150043155>
  14. Andrady AL. Microplastics in the marine environment. Mar Pollut Bull [Internet]. kolovoz 2011.;62(8):1596–605.[citirano 21.8.2022.] Dostupno na:  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
  15. Bogdanović T., Pleadin J., Petričević S., Brkljača M., Listeš I. - Mikroplastika potencijalni rizik za sigurnost hrane morskog podrijetla ; pregledni članak -53 (3), 313-328, 2022 [citirano 21.8.2022.]  
Dostupno na : <https://doi.org/10.46419/vs.53.3.11>
  16. BULE K.,Zadro K., Tolić A., Radin E., Miloloža M., OcelićBulatović V., Kučić Grgića D.,.: Mikroplastika u morskome okolišu Jadrana, Kem. Ind. 69 (5-6) (2020) 303–310, [citirano 21.8.2022.] dostupno na : <https://doi.org/10.15255/KUI.2019.063>
  17. P. Tutman, D. Bojanić-Varezić, M. Prvan, J. Božanić, M. Nazlić, J. Šiljić, M. Pavičić, Integrirano planiranje u cilju smanjivanja utjecaja morskog otpada, projekt DeFishGear,

- Tehnoeko, 2017., str. 2–11. [citirano 21.8.2022.] Dostupno na: <https://www.bib.irb.hr/863203>
18. Wang W., Gao H., Jin S., Li R., Na G., The ecotoxicological effects of microplastics on aquatic food web, from primary producer to human: A review, *Ecotox. Environ. Safe* 173 (2019) 110–117, [citirano 24.8.2022.] dostupno na: : <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01>.
  19. Crawford, C.B. and Quinn, B. (2017) Plastic Production, Waste and Legislation. In: Crawford, C.B. and Quinn, B., Eds., *Microplastic Pollutants*, Elsevier Science, Amsterdam, 39-56. [citirano 23.8.2022.] dostupno na <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00003-7>
  20. Karbalaei S, Golieskardi A, Hamzah HB, Abdulwahid S, Hanachi P, Walker TR, Karami A. Abundance and characteristics of microplastics in commercial marine fish from Malaysia. *Mar Pollut Bull.* 2019 Nov;148:5-1510.1016/j.marpolbul.2019.07.072. Epub 2019 Aug 2. [citirano 21.8.2022.] Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31422303/>
  21. Danopoulos E, Twiddy M, Rotchell JM (2020) Microplasticcontaminationofdrinking water: A systematicreview. *PLoS ONE* 15(7): e0236838. [citirano 22.8.2022.] Dostupno na: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0236838> <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>.
  22. Bogdanović T, Petričević S, Listeš I, Pleadin J. Pojavnost mikroplastike u prehrambenom lancu i njen utjecaj na ljudsko zdravlje. *MESO: Prvi hrvatski časopis o mesu* [Internet]. 2022 [citirano 20.08.2022.];24.(1.):50-62. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/272806>
  23. Prata JC. Airborne microplastics: Consequences to human health? *Environ Pollut* [Internet]. 2018.;234:115–26.[citirano 17.8.2022.] Dostupno na: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.043>
  24. Turkheimer E, Waldron M. Microplastics and human health - an urgent problem. *Psychol Bull.* 126(1):21.[citirano 17.8.2022.] Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29851618/>
  25. Dey TK, Uddin ME, Jamal M. Detection and removal of microplastics in wastewater: evolution and impact. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2021 Apr;28(14):16925-16947[citirano 17.8.2022.] Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33634402/>
  26. Urbanek A. K., Rymowicz W., Mirończuk A. M. (2018): Degradation of plastics and plasticdegrading bacteria in cold marine habitats. *Applied Microbiology and*

- Biotechnology 102: 7669–7678[citirano 19.8.2022.] Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29992436/>
27. Venkatesh S., Mahboob S., Govindarajan M., Al-Ghanim K. A., Ahmed Z., Al-Mulhm N., Gayathri R., Vijayalakshmi S. (2021): Microbial degradation of plastics: Sustainable approach to tackling environmental threats facing big cities of the future. *Journal of King Saud University – Science* Volume 33, Issue 3, May 2021, [citirano 17.8.2022.] Dostupno na: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018364721000239>
  28. Tanasupawat S., Takehana T., Yoshida S., Hiraga K., Oda K. (2016): *Ideonella sakaiensis* sp. nov., isolated from a microbial consortium that degrades poly(ethylene terephthalate). *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 66 (8).[citirano 16.8.2022.] Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27045688/>
  29. Yoshida S., Hiraga K., Takehana T., Taniguchi I., Yamaji H., Maeda Y., Toyohara K., Miyamoto K., Kimura Y., Oda K. (2016): A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate). *Science* 351: 1196-1199. [citirano 19.8.2022.] Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26965627/>
  30. Singh J., Gupta K. C., 2014. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* 3, 443-448. [citirano 25.8.2022.]
  31. Tachibana K., Hashimoto K., Yoshikawa M., Okawa H., 2010. *Polymer Degradation and Stability* 95, 912-917.[citirano 16.8.2022.] Dostupno na: <https://www.sciencedirect.com/journal/polymer-degradation-and-stability>
  32. Das, M.P. and Kumar, S. 2014. Microbial Deterioration of Low Density Polyethylene by *Aspergillus* and *Fusarium* sp. *Int. J. Chem. Tech. Res.*, 6(1): 299-305. [citirano 26.8.2022.] Dostupno na: [https://www.researchgate.net/profile/Santosh-Kumar-191/publication/260982412\\_Microbial\\_Deterioration\\_of\\_Low\\_Density\\_Polyethylene\\_by\\_Aspgillus\\_and\\_Fusarium\\_sp/links/0c960532d70c7cfe75000000/Microbial-Deterioration-of-Low-Density-Polyethylene-by-Aspergillus-and-Fusarium-sp.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Santosh-Kumar-191/publication/260982412_Microbial_Deterioration_of_Low_Density_Polyethylene_by_Aspgillus_and_Fusarium_sp/links/0c960532d70c7cfe75000000/Microbial-Deterioration-of-Low-Density-Polyethylene-by-Aspergillus-and-Fusarium-sp.pdf)
  33. Institute of oceanography and fisheries. Plankton net [preuzeto 26.8.2022.]dostupno na: <https://acta.izor.hr/wp/en/plankton-net/>
  34. KC Denmark reserach equipment. [internet]Manta trawl net, 60 x 25 cmPreuzeto: [26.8.2022]Dostupno na: <https://www.kc-denmark.dk/products/manta-net/manta-trawl-net,-60-x-25-cm.aspx>
  35. KC Denmark reserach equipment. [internet] Bongo Net 2 x Ø60 cm Preuzeto: [26.8.2022] Dostupno na: <https://www.kc-denmark.dk/products/manta-net/manta-trawl-net,-60-x-25-cm.aspx>

36. Nerland IL, Halsband C, Allan I, Thomas K V. Microplastics in marine environments: Occurrence, distribution and effects. 2014.[citirano 19.8.2022.]
37. Encyclopedia.com. [Internet] elutriation [ažurirano: 08.05.2018; citirano 25.8.2022.]  
Dostupno na: <https://www.encyclopedia.com/earth-and-environment/ecology-and-environmentalism/environmental-studies/elutriation>[citirano 23.8.2022.]
38. R. Curtis Bird, "Separation of Cell Populations Synchronized in Cell Cycle Phase by Centrifugal Elutriation." [Internet]. Dostupno na: [https://biocyclopedia.com/index/cell\\_biology\\_methods/separation\\_of\\_cell\\_populations.php](https://biocyclopedia.com/index/cell_biology_methods/separation_of_cell_populations.php). [Preuzeto: 25.08.2022.]
39. Profilab24.com. [Internet] KERN Stereo microscope OSE-4 in Microscopes Dostupno na: <https://profilab24.com/en/laboratory/mikroskope/kern-stereo-mikroskop-ose-4> [Preuzeto: 25.08.2022.] Dostupno na: <https://publicspectra.com/images/Raman/Polyethylene%20terephthalate.png>
40. Ribeiro-Claro P., Nolasco M. M., & Araújo, C. (2017). Characterization of Microplastics by Raman Spectroscopy. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 119–151. Dostupno na : [https://www.researchgate.net/profile/Paulo-Ribeiro-Claro/publication/310840619\\_Characterization\\_of\\_Microplastics\\_by\\_Raman\\_Spectroscopy/links/5a2021ea0f7e9bfc48fdf7ff/Characterization-of-Microplastics-by-Raman-Spectroscopy.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Paulo-Ribeiro-Claro/publication/310840619_Characterization_of_Microplastics_by_Raman_Spectroscopy/links/5a2021ea0f7e9bfc48fdf7ff/Characterization-of-Microplastics-by-Raman-Spectroscopy.pdf)
41. PublicSpectra [internet] Raman spectrtum of polyethylene terephthalate[Preuzeto: 25.08.2022.]
42. Chen Y., Wen, D., Pei, J., Fei, Y., Ouyang, D., Zhang, H., & Luo, Y. (2020). Identification and quantification of microplastics using Fourier Transform Infrared Spectroscopy: current status and future prospects. *Current Opinion in Environmental Science & Health*. Volume 18, December 2020, Pages 14-19 [citirano: 25.8.2022.] Dostupno na: doi:10.1016/j.coesh.2020.05.004[citirano 25.8.2022.]
43. Mariano S., Tacconi S., Fidaleo M., Rossi M., Dini L., Micro and nanoplastics identification: Classic Methods and Inovate Detection Techniques [Internet] *Sec.nanotoxicology*, 2021. [citirano: 25.8.2022.] Dostupno na : <https://doi.org/10.3389/ftox.2021.636640>

## POPIS TABLICA

|   |    |
|---|----|
| Tablica 1 Oznake najčešćih polimera koji ulaze u sastav plastike, njihova kratica i upotreba..... | 8  |
| Tablica 2 Prednosti i nedostaci metoda identifikacije i karakterizacije .....                     | 26 |

## POPIS SLIKA

|   |    |
|---|----|
| slika 1. Vrste mikroplastike .....                  | 9  |
| slika 2. Biomagnifikacija .....                     | 11 |
| slika 3. Bakterija, <i>Ideonella Sakaiens</i> ..... | 14 |
| slika 4. Smeđa alga <i>Fucus vesiculosus</i> .....  | 15 |
| slika 5. Planktonska mreža .....                    | 16 |
| slika 6. Manta mreža .....                          | 17 |
| slika 7. Bongo mreža .....                          | 18 |
| slika 8. proces Elutrijacije .....                  | 20 |
| slika 9. Steremikroskop .....                       | 22 |
| slika 10. Ramanov spektar PET .....                 | 23 |

## **ŽIVOTOPIS**

Patricija Majer rođena je 12.09.1999. godine, u Rijeci. Osnovnu školu „Vazmoslav Gržalja“ pohađala je i završila u Buzetu u razdoblju 2006.-2014. godine. Nakon završene osnovne škole, 2014. godine upisuje opću gimnaziju u Buzetu koju završava 2018. godine. Redoviti studij Sanitarnog inženjerstva na Medicinskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci upisuje 2018. godine.