



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Kristina Bule Možar

**NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI
KAO PREDTRETMAN PRI BIOLOŠKOJ OBRADI
MIKROPLASTIKE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2026.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Kristina Bule Možar

**ADVANCED OXIDATION PROCESSES
AS A PRETREATMENT FOR MICROPLASTICS
BIODEGRADATION**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2026.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Kristina Bule Možar

**NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI
KAO PREDTRETMAN PRI BIOLOŠKOJ OBRADI
MIKROPLASTIKE**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

prof. dr. sc. Šime Ukić
izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

Zagreb, 2026.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Kristina Bule Možar

**ADVANCED OXIDATION PROCESSES
AS A PRETREATMENT FOR MICROPLASTICS
BIODEGRADATION**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:
prof. dr. sc. Šime Ukić
izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

Zagreb, 2026.

Bibliografska stranica

- ❖ UDK: (univerzalna decimalna klasifikacija – saznaje se u BIC-u)
- ❖ Znanstveno područje: prirodne znanosti
- ❖ Znanstveno polje: kemija
- ❖ Znanstvena grana: primijenjena kemija
- ❖ Institucija: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za analitičku kemiju i Zavod za industrijsku ekologiju
- ❖ Voditelji rada:
 - ❖ prof. dr. sc. Šime Ukić
 - ❖ izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić
- ❖ Broj stranica: 148
- ❖ Broj slika: 36
- ❖ Broj tablica: 19
- ❖ Broj priloga: 0
- ❖ Broj literaturnih referenci: 372
- ❖ Datum obrane:
- ❖ Sastav povjerenstva za obranu:
 1. prof. dr. sc. Danijela Ašperger, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
 2. doc. dr. sc. Matija Cvetnić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
 3. prof. dr. sc. Ana Mornar Turk, Sveučilište u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijski fakultet
- ❖ Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb; Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 21. prosinca 2022. te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu 20. lipnja 2023.

ZAHVALE

Za početak, od srca se zahvaljujem svojim mentorima, prof. dr. sc. Šimi Ukiću i izv. prof. dr. sc. Dajani Kučić Grgić, koji su me od samoga početka prihvatili i pružali mi beskrajnu podršku, bez koje ova doktorska disertacija ne bi bila ostvariva.

Zahvaljujem se šefu, prof. dr. sc. Šimi Ukiću na stručnom vodstvu, znanju i vrijednim savjetima, kontinuiranoj podršci te neizmjernom strpljenju i brojnim ispravicima moje brzopletosti. Prof. dr. sc. Šime Ukić, naizgled vrlo strog, ali u suštini vrlo topla i predivna osoba, od prvoga dana me prihvatio kao ravnopravnu članicu tima, na čemu sam mu neizmjereno zahvalna. Posebno sam zahvalna na svom izdvojenom vremenu, brojnim raspravama i „borbama“ između kemije i biologije, u kojima smo, rekla bih, oboje ponešto naučili – premda znamo i tko je u tim raspravama najčešće pobjeđivao. U znak zahvalnosti, odlučila sam tablice u ovoj doktorskoj disertaciji ostaviti u Vama najdražim bojama. ☺

Zahvaljujem se svojoj šefici, izv. prof. dr. sc. Dajani Kučić Grgić, koja je u meni prepoznala potencijal i uzela me pod svoje još od diplomskog studija. Zahvalna sam joj na kontinuiranoj podršci, razumijevanju, podijeljenom znanju i iskustvu kao i na ohrabrenju i stalnom poticanju da idem dalje. Izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić nesebično je dijelila svoje znanje i iskustvo kako sa mnom tako i sa ostatkom tima. Uvijek je bila prisutna i spremna pomoći. Na samom kraju, posebnu zahvalnost iskazujem na ukazanom povjerenju. Zahvaljujući njoj stekla sam veliko samopouzdanje i vjeru u sebe, zbog čega ću joj zauvijek biti zahvalna.

Zahvaljujem se svojim kolegicama Martini, Viktoriji, Jeleni, Ani, Kristini, Bruni i Katarini bez kojih bi cijeli ovaj put bio puno teži jer se na kraju krajeva najbolje razumiju oni koji prolaze isto. Posebno se zahvaljujem Martini i Viktoriji s kojima sam od samoga početka dijelila ured, a time i sve uspone i padove. Bilo je tu svega – smijeha, suza, internih šala, boljih i lošijih viceva, poslovnih i privatnih druženja – često je bio dovoljan samo pogled ili vrećica da bi se razumjele. Unatoč svemu, uvijek je vladala vesela i poticajna atmosfera. U svakom sam trenutku mogla računati na vas i uvijek ste mi svojom podrškom, savjetima i osmijesima olakšavale i uljepšavale dane. Na svemu tome, neizmjereno sam vam zahvalna. A na kraju dana, sve smo uspjele u životu – udale smo se – tako da se, čini se, sve itekako isplatilo. ☺

Zahvaljujem se i svim tehničarkama koje su uvijek bile tu za mene – Marijani, Slavici, Tanji i Lili. Hvala vam na svojoj ljubaznosti (izuzev Marijane ☺), pomoći, savjetima i brojnim razgovorima. Posebno želim istaknuti jednu osobu, a to je moja Marijana, s kojom dijelim sličan smisao za humor, koji mnogi ni danas ne razumiju, ali uz koji sam se uvijek osjećala kao kod kuće. Hvala Marijana na svojoj pomoći i podršci, uz koje su uvijek bile prisutne šale i podbadanja, jer upravo tako mi najbolje funkcioniramo. Hvala ti što si poticala sve moje „blesave“ ideje i pomagala mi u realizaciji istih makar su nas drugi ponekad gledali kao da smo, blaže rečeno, pomalo bedaste. ☺

Zahvaljujem se i svima ostalima sa Zavoda za analitičku kemiju i Zavoda za industrijsku ekologiju, kao i članovima CWT tima. Hvala vam na ugodnoj atmosferi, svim druženjima, putovanjima i osmijesima.

Zahvaljujem se i meni najbitnijim ljudima, a to su moja obitelj i prijatelji. Posebno se zahvaljujem svojim roditeljima koji su mi omogućili bezbrižno školovanje, uvijek mi čuvali leđa i bili tu za mene bez obzira na sve. Neizmjereno hvala i mome mužu Igoru, mojoj posebnoj osobi koja je uvijek tu za mene. Hvala ti što si mi podrška i sigurno mjesto i kad zaslužujem i kad možda malo manje zaslužujem. Hvala ti što me bezuvjetno voliš, tješiš, maziš i paziš – hvala ti za sve! Veliko hvala mojoj prijateljici Mateji koja je uvijek tu da me posluša, a ponekada mi i savjetom pomogne, ali me nikad ne ostavlja na cjedilu. Hvala i prijateljici Kristini, koja me uvijek ohrabruje i podržava u svemu što radim. Hvala i prijateljici i kolegici Ivi, koja uvijek brine za mene, nesebično me savjetuje i bodri u svemu. Hvala i svim ostalim članovima uže i šire obitelji te prijateljima koji su me kroz ovaj put podržavali na različite načine.

Za kraj, zahvaljujem se glavnome liku ove priče, a to sam ja! Zahvaljujem sama sebi što nikad nisam odustala i što sam sve izgurala sa osmijehom na licu! ☺

Nadam se da sam vas sve učinila ponosnima..

S ljubavlju, vaša Kristina Bule Može!

POSVETA

Leonu i Igoru 



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

Sažetak

Mikroplastikom (MP) smatraju se sve čestice plastike manje od 5 mm. MP-i predstavljaju jedan od najznačajnijih problema današnjice. Riječ je o vrlo stabilnim spojevima koje često sadrže aditive koji doprinose njihovoj štetnosti. Zbog svoje male veličine vrlo lako putuju kroz ekosustave gdje štetno utječu na sve organizme, a u konačnici dolaze i do čovjeka. S obzirom da klasični postupci obrade voda nisu dovoljno učinkoviti u uklanjanju MP-a, ovo istraživanje baziralo se na primjeni novijih tehnologija, naprednih oksidacijskih procesa (eng. *Advanced Oxidation Processes*, AOP) u kombinaciji s ekološki i ekonomski najprihvatljivijim postupkom razgradnje organskih spojeva, biorazgradnjom. Cilj istraživanja bio je razviti kombinirani pristup koji objedinjuje AOP i biološku razgradnju MP-a. AOP-i su se koristili kao predtretman pri biološkoj obradi MP-a polistirena (PS) i poli(vinil-klorida) (PVC). Biološka razgradnja provodila se primjenom kvasaca.

Preliminarnim ispitivanjima razgradnje MP-a obuhvaćeni su fotooksidacijski AOP-ovi na bazi hidroksilnih radikala, UV-C/H₂O₂, sulfatnih radikala, UV-C/S₂O₈²⁻, te na Fentonovom reagensu uključujući Fentonov proces, foto-Fentonov proces i Fentonu sličan proces. U ovome dijelu istraživanja ispitao se potencijal navedenih AOP-ova u razgradnji različitih vrsta MP-a, a to su polietilen niske gustoće (LDPE), polipropilen (PP), PS i PVC. Eksperimentalni plan osmišljen je prema potpunom faktorskom dizajnu u kojem se za svaki AOP ispitalo tri parametara na tri razine. Interpretacija rezultata temeljila se na analizama površina karakterističnih vrpca ATR-FTIR spektra, pri čemu je ovisnost razgradnje MP-a o ispitivanim parametrima procesa opisana kvadratičnim modelom. Rezultati su pokazali najbolju učinkovitost razgradnje UV-C/H₂O₂ za PS MP-a dok se UV-C/S₂O₈²⁻ proces pokazao najučinkovitijim u razgradnji PVC MP-a.

Usljedili su preliminarni procesi biorazgradnje u kojima je ispitan potencijal pet kvasaca izoliranih iz okoliša u razgradnji PS i PVC MP-a: *Candida parapsilosis*, *Geotrichum candidum*, *Rhodothorula glutinis*, *Saccharomyces cerevisiae* i *Trichosporon* sp. U svrhu odabira kvasca s najvećim potencijalom za razgradnju ispitivanih MP-a biorazgradnja je provedena tijekom 30 dana pri literaturno preuzetim uvjetima. Nakon 30 dana, na temelju najvećeg broja živih stanica kvasca (eng. *colony forming units*, CFU), *Candida parapsilosis* odabrana je kao kvasac s najvećim potencijalom za biorazgradnju MP-a. Glavni eksperimenti biorazgradnje provedeni prema potpunom faktorskom dizajnu kako bi se odredila ovisnost CFU o parametrima procesa.

Ispitan je utjecaj pH, broj okretaja tresilice i početna optička gustoća suspenzije kvasca na tri razine. Nakon provedenih eksperimenata određeni su optimalni uvjeti biorazgradnje PS i PVC MP-a primjenom kvasca *Candida parapsilosis*. Dobiveni rezultati potvrdili su potencijal *Candida parapsilosis* u razgradnji obje MP-e s obzirom da je došlo do većeg povećanja CFU-a u reaktorima s MP-om u usporedbi sa slijepim probama koje nisu sadržavale MP-e. Za kraj je ustanovljeno da se *Candida parapsilosis* bolje prilagodila PVC-u nego PS-u.

U konačnici je provedena biorazgradnja netretiranih i AOP-om tretiranih PS i PVC MP-a pri optimalnim uvjetima biorazgradnje. Ovim eksperimentima potvrđen je pozitivan učinak predobrade MP-a AOP-om s obzirom na veći CFU u reaktorima s predobrađenim MP-ovima. Uz CFU, poboljšana biorazgradnja MP-a obrađenih AOP-om potvrđena je i ATR-FTIR spektroskopijom, kojom je zabilježeno izraženije smanjenje intenziteta karakterističnih pikova u ATR-FTIR spektru. Nadalje, LC-MS analizom je utvrđeno otpuštanje većeg broja aditiva nakon biorazgradnje AOP-om predtretiranih uzoraka MP-a, što dodatno potvrđuje hipotezu da AOP predtretman PS i PVC MP-a znatno poboljšava njihovu biorazgradnju pomoću kvasca *Candida parapsilosis*.

Ključne riječi: mikroplastika, polistiren, poli(vinil-klorid), napredni oksidacijski procesi, biorazgradnja, *Candida parapsilosis*

Abstract

Microplastics (MP) are defined as plastic particles smaller than 5 mm. MPs represent one of the most significant environmental problems today. These particles are very stable compounds that often contain additives contributing to their harmful effects. Due to their small size, they easily travel through ecosystems, where they negatively impact a wide range of organisms and ultimately reach humans. Since that classical water treatment methods are not sufficiently effective at removing MPs, this research was focused on applying newer technologies, advanced oxidation processes (AOPs) in combination with the most environmentally and economically acceptable method for degrading organic compounds, biodegradation. The aim of the research was to develop a combined approach that combines AOPs and biological degradation of MPs. AOPs were used as a pretreatment in the biological treatment of polystyrene (PS) and poly(vinyl-chloride) (PVC) MPs. Biological degradation was carried out using yeasts.

The preliminary investigations of MP degradation included photooxidative AOPs based on hydroxyl radicals, UV-C/H₂O₂, sulfate radicals, UV-C/S₂O₈²⁻, and Fenton's reagent, including Fenton process, photo-Fenton process and Fenton-like process. In this part of the research, the potential of these AOPs to degrade different types of MPs, namely low-density polyethylene (LDPE), polypropylene (PP), PS and PVC, was tested. Experimental plan was designed according to a full factorial design in which three parameters at three levels were examined for each AOP. The interpretation of the results was based on analysis of the surface areas of characteristic ATR-FTIR spectral bands, and the dependence of MP degradation on the investigated process parameters was described using a quadratic model. The results showed that UV-C/H₂O₂ exhibited the highest degradation efficiency for PS MP, while the UV-C/S₂O₈²⁻ process proved to be the most effective for PVC MPs.

This was followed by preliminary biodegradation processes in which the potential of five environmental yeasts isolates to degrade PS and PVC MPs was tested: *Candida parapsilosis*, *Geotrichum candidum*, *Rhodothorula glutinis*, *Saccharomyces cerevisiae* and *Trichosporon* sp. To select the yeast with the highest potential for degrading the tested MPs, biodegradation was carried out for 30 days under the conditions taken from the literature. After 30 days, based on the highest number of live yeast cells (CFU), *Candida parapsilosis* was selected as the yeast with the highest potential for MP biodegradation.

The main biodegradation experiments were carried out according to a full factorial design to determine the dependence of CFU on process parameters. The effects of pH, rotation speed and initial optical density of the yeast suspension at three levels were examined. After the experiments were conducted, the optimal conditions for the biodegradation of PS and PVC MPs using the yeast *Candida parapsilosis* were determined. The results confirmed the potential of *Candida parapsilosis* for degrading both types of MPs. A greater increase in CFU was observed in reactors containing MPs compared to blank controls without MPs. Finally, it was found that *Candida parapsilosis* adapted better to PVC than to PS.

Ultimately, the biodegradation of untreated and AOP-treated PS and PVC MPs was performed under optimal biodegradation conditions. These experiments confirmed the positive effect of AOP pretreatment of MPs, as evidenced by the higher CFU observed in reactors with pretreated MPs. In addition to CFU, the enhanced biodegradation of MPs treated with AOP was also confirmed by ATR-FTIR spectroscopy, which showed a more pronounced decrease in the intensity of the characteristic peaks in the ATR-FTIR spectrum. Furthermore, LC-MS analysis determined the release of a greater number of additives after biodegradation of AOP-pretreated MP samples, which further confirms the hypothesis that AOP pretreatment of PS and PVC MPs significantly improves their biodegradation by *Candida parapsilosis* yeast.

Keywords: *microplastics, polystyrene, poly(vinyl-chloride), advanced oxidation processes, biodegradation, Candida parapsilosis*

Sadržaj

1	UVOD	1
2	TEORIJSKI DIO	3
2.1	Plastika	3
2.1.1	Polietilen	5
2.1.2	Polipropilen.....	6
2.1.3	Poli(vinil-klorid)	7
2.1.4	Polistiren	7
2.1.5	Poli(etilen-tereftalat)	8
2.1.6	Poliuretan	8
2.2	Mikroplastika	9
2.2.1	Izvori mikroplastike	10
2.2.2	Podjela mikroplastike.....	12
2.2.3	Uzorkovanje i izolacija mikroplastike iz okoliša.....	15
2.2.4	Identifikacija i karakterizacija mikroplastike.....	19
2.2.5	Zastupljenost mikroplastike u okolišu	24
2.2.6	Toksičnost mikroplastike	25
2.3	Postupci uklanjanja mikroplastike iz okoliša	29
2.3.1	Klasični postupci uklanjanja MP-a	29
2.3.2	Napredni oksidacijski procesi	32
2.3.2.1	Fotoliza	33
2.3.2.2	Napredni oksidacijski procesi na bazi hidroksilnih radikala	37
2.3.2.3	Napredni oksidacijski procesi na bazi sulfatnih radikala	44
2.3.3.	Biorazgradnja.....	46
2.3.3.1	Ispitivanje biorazgradnje (mikro)plastike.....	50
2.3.3.2	Predtretman mikroplastike.....	56

3	EKSPERIMENTALNI DIO	58
3.1	Materijali i oprema	58
3.2	Metode rada.....	60
3.2.1	Priprema mikroplastike	60
3.2.2	Sterilizacija mikroplastike	61
3.2.3	Validacija ATR-FTIR spektroskopije.....	61
3.2.4	Dizajn eksperimenta.....	62
3.2.4.1	Napredni oksidacijski procesi.....	62
3.2.4.2	Preliminarni eksperimenti biorazgradnje.....	64
3.2.4.3	Glavni eksperimenti biorazgradnje.....	65
3.2.5	Analiza utjecajnih parametara i optimizacija procesa	66
4	REZULTATI I RASPRAVA	68
4.1	ATR-FTIR karakterizacija mikroplastike i procjena valjanosti metode	68
4.2	Napredni oksidacijski procesi	69
4.3	Preliminarni eksperimenti biorazgradnje	92
4.4	Glavni eksperimenti biorazgradnje	94
5	ZAKLJUČAK	103
6	LITERATURA	106
	ŽIVOTOPIS	148

1 UVOD

Plastika i plastični proizvodi desetljećima doprinose tehnološkom razvoju i poboljšanju kvalitete života ljudi. Široko se primjenjuje u brojnim industrijskim sektorima i svakodnevnim aktivnostima. U posljednjih nekoliko godina problem plastičnog onečišćenja postaje značajniji, predstavljajući važan ekološki i gospodarski izazov. Plastika ima brojne prednosti koje omogućuju njezinu primjenu u mnogim sektorima, ali i u ljudskoj svakodnevici. Veliki broj plastičnih proizvoda služi za jednokratnu upotrebu nakon čega dio završava u okolišu. Onečišćenje plastikom prisutno je diljem svijeta, od pustinja do farmi, od planinskih vrhova do dubokih oceana, u odlagalištima, a zabilježena je i u arktičkom snijegu.¹ Pedrotti i sur.² 2022. dali su najnoviju procjenu količine plastičnog otpada koji dospijeva u oceane. Proveli su opsežno uzorkovanje plastičnog otpada u 7 ekoregija Sredozemnog mora. Nakon provedenih analiza, procijenili su da 650 milijardi plastičnih čestica pluta površinom Sredozemnog mora i to u ekvivalentu od oko 660 t plastike. Predviđanja stručnjaka pokazuju da će se količina plastičnog otpada nastaviti povećavati čak i u okviru najpovoljnijih scenarija smanjenja emisija u okoliš.¹ Prednosti plastičnih proizvoda s obzirom na cijenu ne mogu se postići s niti jednim drugim materijalom. Stoga je potrebno pronaći način kako bi se uskladio život plastičnih proizvoda s ljudskim potrebama i očuvanjem okoliša. Osim problema velikih plastičnih proizvoda (makroplastika, MAP), u posljednje vrijeme sve više se naglašava problem sitnijih plastičnih čestica – mikroplastike (MP). MP-om se smatraju sve čestice plastike manje od 5 mm koje su zbog svoje veličine i štetnih svojstava puno opasnije za živa bića i okoliš u cjelini.³ MP-i su sitne i lagane čestice plastike koje se lako prenose vodom i zrakom te na taj način završavaju i u najudaljenijim dijelovima svijeta. Istraživanje provedeno 2022. na arktičkom području pokazalo je prisutnost MP-a u 19 uzoraka arktičkog snijega. Prosječna koncentracija iznosila je 29 čestica/L među kojima je najveći udio zauzimao poli(etilen-tereftalat) (PET).⁴

Većina država zabranjuje nepropisno odlaganje plastike, no najčešće ne postoje konkretni zakoni koji propisuju dopuštene količine MP-a u okolišu. S obzirom na navedeno, istražuju se rješenja za smanjenje ili zamjenu plastičnih proizvoda, te pristupi nakon potrošnje, odnosno zbrinjavanje plastičnog otpada, prikupljanje i recikliranje, kako bi se smanjila količina plastike koja ulazi u okoliš.⁵

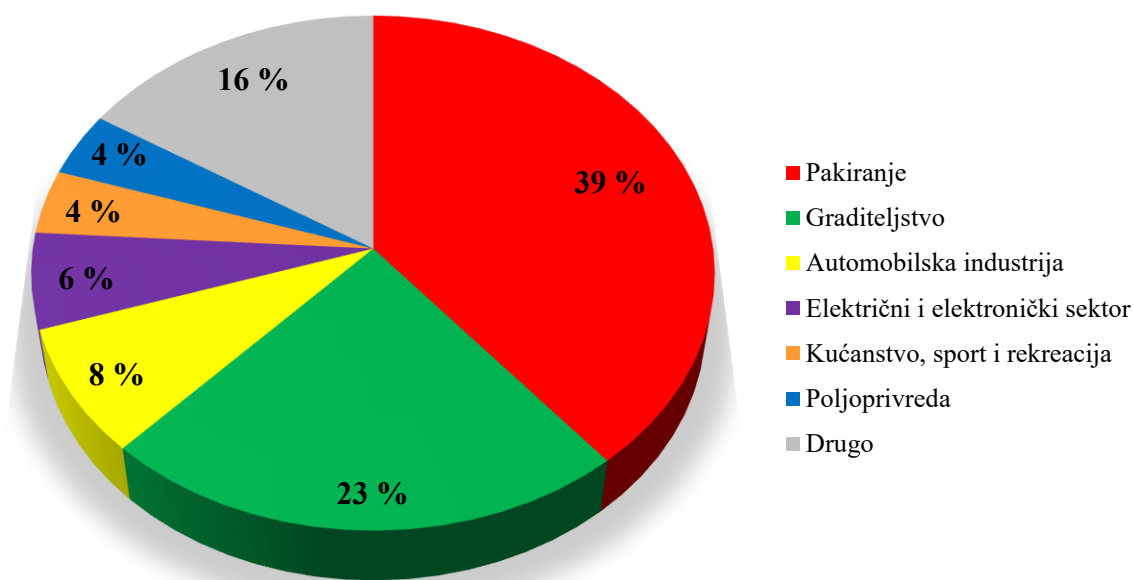
Klasičnim postupcima obrade otpadnih i drugih voda moguće je u visokom postotku izdvojiti MP, ali time se ne rješava u potpunosti problem uklanjanja MP-a iz voda.⁶ Stručnjaci razmatraju različite postupke da riješe ovaj problem. U razmatranje se sve češće uzimaju napredni oksidacijski procesi (eng. *Advanced Oxidation Processes*, AOP) koji se inače koriste za uklanjanje teško razgradivih organskih onečišćujućih tvari. Dostupni podaci pokazuju da razgradnja MP-a primjenom AOP-a može doseći preko 95 % ovisno o vrsti AOP-a, uvjetima rada i karakteristikama MP-a.^{7,8} Međutim, unatoč povećanju dostupnih istraživanja usmjerenih na razgradnju MP-a primjenom AOP-a još uvijek postoji značajan nedostatak podataka u smislu optimalnih uvjeta procesa i održivosti ovakvog pristupa. U održivost procesa uključeni su različiti čimbenici, kao što su ulaganja, uvjeti rada, potrošnja energije, stvaranje nusprodukata i njihova toksičnost.⁸ AOP-i su prepoznati kao izrazito učinkoviti procesi, no njihova relativno slabija ekonomska isplativost predstavlja značajan prepreku pri implementaciji u realne sustave. Kako bi se optimizirala učinkovitost i smanjili troškovi sustava, predlaže se upotreba AOP-a s biološkim postupcima uklanjanja organskih onečišćujućih tvari.⁹ Dosadašnja istraživanja biorazgradnje MP-a pokazala su da različiti mikroorganizmi posjeduju potencijal za razgradnju MP-a, no učinkovitost ovog procesa u prosjeku ne prelazi 15 %. Iako su do sada pretežito ispitivane bakterije, sve veći naglasak stavlja se na plijesni i kvasce u biorazgradnji MP-a.¹⁰ S obzirom na to da AOP-e karakterizira vrlo visoka učinkovitost, uz ograničenu ekonomsku isplativost, dok je biorazgradnja ekonomski isplativa ali uz nisku učinkovitost uklanjanja, dolazi se do zaključka da bi hibridni pristup temeljen na kombinaciji AOP-a i biorazgradnje mogao značajno povećati stopu razgradnje MP-a, uz smanjenje troškova samog AOP-a.

U skladu s navedenim, u ovome radu ispitala se primjena različitih AOP-a te biorazgradnje MP-a primjenom kvasaca u svrhu uklanjanja MP-a iz voda. Ispitivani procesi provedeni su zasebno te u kombinaciji pri čemu su se AOP-i koristili kao predtretman biološkoj obradi MP-a.

2 TEORIJSKI DIO

2.1 Plastika

Prva plastika izumljena je 1860. godine, a početkom industrije plastike smatra se 1907. godina. Intenzivniji industrijski razvoj dogodio se 1920-ih, dok je široka upotreba plastike započela tek nakon Drugog svjetskog rata. Uslijedio je brzi rast potrošnje plastike te je proizvodnja ovog materijala ubrzo nadmašila većinu drugih umjetnih materijala. Svijet bez plastike, odnosno sintetskih organskih polimera, danas se čini nezamislivim.^{11,12} Svestranost dizajna, niska cijena, mogućnost oblikovanja, mala težina i bioinertnost učinili su plastiku materijalom iskoristivim u širokom rasponu aplikacija od pametnih telefona do pakiranja hrane i 3D ispisa.^{12,13} U 2020. godini, globalna proizvodnja plastike dosegla je 367 Mt.⁸ Prema posljednjem dostupnom izvještaju *Plastics Europe*¹⁴, 2024. godine proizvodnja je iznosila 430,9 Mt što je porast od gotovo 64 Mt naspram 2020. Raspodjela plastike po tržišnim sektorima prikazana je na slici 1.

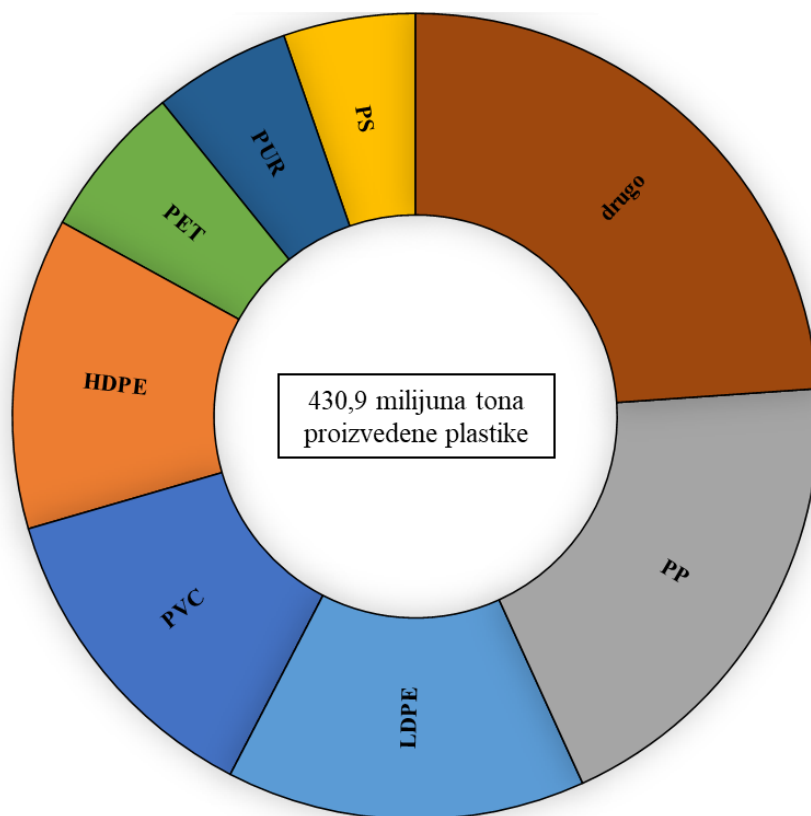


Slika 1. Tržišna raspodjela plastike prema sektorima primjene.¹⁵

Vidljivo je kako se najveće količine plastike troše na pakiranje prehrambenih i ne prehrambenih proizvoda. Potom slijedi graditeljstvo, a ostali sektori imaju znatno manji udio. Plastika doprinosi razvoju održivog društva na više načina. Primjerice, plastična ambalaža produljuje vijek trajanja prehrambenih proizvoda čime pomaže smanjenju bacanja hrane, omogućuje dizajn lakših vozila i izolira električne kablove za maksimalnu učinkovitost. S druge strane, prijelaz čovječanstva s višekratne na jednokratnu plastičnu ambalažu rezultirao je velikim povećanjem udjela plastike u krutom komunalnom otpadu.^{12,13} Uz prisutnost u komunalnom otpadu, rastući broj izvještaja dokumentira onečišćenje plaža plastikom, a na društvenim mrežama šire se vizualni prikazi morskih ptica, dupina i kornjača upletenih u plastiku ili uginulih uslijed gutanja plastike. Onečišćenje plastikom prisutno je u svim ekosustavima: oceanima, tlu, pitkoj vodi, zraku, kao i u organizmima ljudi i životinja, što ga čini jednim od najozbiljnijih ekoloških izazova suvremenoga doba.¹³ Razlog ovakvog opterećenja okoliša plastikom leži u inertnosti ovog materijala koji je uglavnom proizveden iz fosilnih goriva i ne podliježe biorazgradnji već se akumulira na odlagalištima otpada ili u prirodnom okolišu.¹⁶

Polimerizacijom spojeva nafte, zemnog plina ili ugljena dobivaju se sintetski polimeri, tj. plastika. Tijekom polimerizacije, kemijski se kombiniraju najmanje jedinice svakog polimera (monomeri) kako bi se stvorile veće molekule ili makromolekula. Stotine takvih makromolekula čine plastiku.¹⁷ Postoje dvije glavne skupine plastike, termoplasti i termoseti. Termoplastika je kategorija plastike koja je oblikom reverzibilna, odnosno čiji se oblik može lako promijeniti zagrijavanjem, ali se hlađenjem vraća u prvobitno stanje. Termoseti predstavljaju kategoriji plastike koja se nakon zagrijavanja ne može vratiti u prvobitno stanje.¹⁸

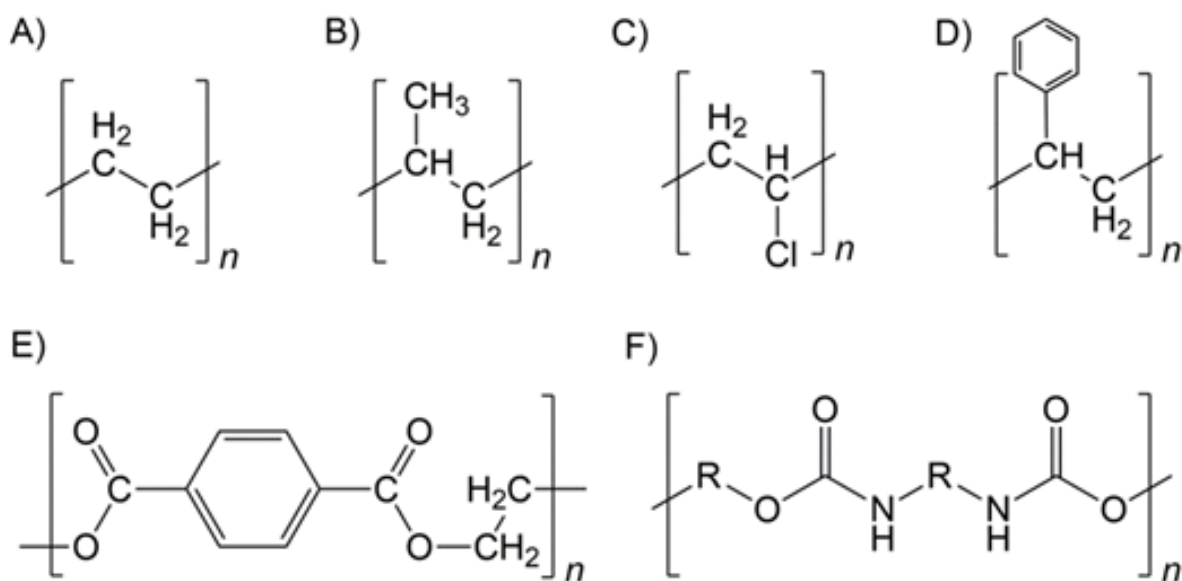
Plastični polimeri koji se najčešće proizvode su termoplasti: polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC), poli(etilen-tereftalat) (PET) te poliuretan (PUR) što je prikazano na slici 2. Najveći udio u proizvodnji plastike 2024. godine imao je PP s 19,0 %, slijedio je PE niske gustoće (LDPE) s 13,9 %, dok je udio PVC-a iznosio 12,8 %, udio PE-a visoke gustoće (HDPE) iznosio je 12,1 %, udio PET-a bio je 6,2 %, udio PUR-a 5,3 %, a PS-a 5,1 %. Navedene plastike skupa čine gotovo 90 % ukupne svjetske proizvodnje plastike ukoliko se iz ostatka od 25,6 % izostavi reciklirana plastika i bioplastika.¹⁴ Upravo zato navedene vrste plastika čine najveći udio plastičnih materijala koji su pronađeni u okolišu i predstavljaju izvor globalnog problema onečišćenja okoliša.^{12,19}



Slika 2. Zastupljenost pojedine vrste plastike u svjetskoj proizvodnji 2024. godine.

2.1.1. Polietilen

PE se proizvodi polimerizacijom monomera etilena čija je strukturna formula $-(CH_2-CH_2)_n-$ (slika 3A), gdje broj n obično iznosi između 1000 i 10000.²⁰ Lanci PE koji se sastoje od nekoliko stotina monomera imaju oblik viskozne tekućine ili mekog voska, dok pri broju od više tisuća monomera materijal poprima oblik čvrste plastike. Elastičan je i proziran polimer, s nepolarnom strukturom, otporan na vodu i većinu kemikalija, a na sobnoj temperaturi netopiv u otapalima. Udio PE na tržištu iznosi 33–39 % što ovu vrstu plastike čini najtraženijom na globalnom tržištu.²¹ Najčešće se koristi za proizvodnju plastičnih vrećica, jednokratnih ambalaža, žica i kablova, ali i mnogih drugih proizvoda. Na temelju gustoće PE možemo podijeliti na PE visoke (0,941–0,960 g/cm³), srednje (0,926–0,940 g/cm³) i niske (0,915–0,925 g/cm³) gustoće. Svaki navedeni PE ima određena svojstva prema kojima se odabire u proizvodnji ovisno o željenim karakteristikama krajnjeg proizvoda.²⁰



Slika 3. Kemijska struktura monomera: A) polietilena, B) polipropilena, C) poli(vinil-klorida), D) polistirena, E) poli(etilen-tereftalata) i F) poliuretana.

2.1.2. Polipropilen

PP je svestrani termoplastični materijal, pogodan za različite metode obrade i koristi se u mnogim industrijama. Radi se o polukristalnom polimeru koji se dobiva polymerizacijom monomera propilena, čija je strukturna formula $-(CH(CH_3)-CH_2)_n-$ (slika 3B), u prisutnosti katalizatora i pod kontroliranim uvjetima temperature i tlaka.^{22,23} Prihvatljivi troškovi proizvodnje i dobra svojstva čine ga jednom od najpoželjnijih vrsta plastike na tržištu te je, uz PE i PVC, jedna od najbrže rastućih vrsta plastike.²⁴ Svojstva PP-a ovise o uvjetima obrade, stupnju kristalnosti, vrsti kristalne strukture i prisutnosti aditiva. Općenito, ima visoku čvrstoću i kemijski je otporniji od amorfni polimera i ima najvišu temperaturu taljenja od svih termoplastika. Zbog svojih svojstava koristi se u raznim proizvodnim procesima za dobivanje vlakana, folija, niti i dijelova za automobile, krutu ambalažu, obloge za perilice posuđa, dijelove namještaja, dječje igračke, razne uređaje, medicinsku opremu, proizvodnju cijevi za prijenos tekućina, itd.^{23,25}

2.1.3. Poli(vinil-klorid)

PVC, zajedno s PE-om i PP-om, je najrašireniji termoplastični sintetski polimer.²⁵ PVC je bijeli amorfni prah sastavljen od ponavljajućih vinilnih skupina (etenil), s jednim atomom vodika zamijenjenim klorom.²⁶ Strukturna formula monomera je $-(CH_2-CH(Cl))_n-$ (slika 3C).²⁷ Jedan je od najvažnijih plastičnih materijala u građevinskoj industriji. Koristi se u proizvodnji cijevi, okvira prozora i vrata, stropnih pločica, raznih namještaja i presvlaka, premaza za električne kabele i drugo. Zauzima veliki udio u proizvodnji medicinskih i kliničkih plastičnih proizvoda, ali zbog masenog udjela klora od 57 % postavlja se pitanje njegove sigurnosti u uporabi na ovom području.²⁶ Osim toga, često ga susrećemo u svakodnevnom životu kao sastavni dio odjeće, umjetne kože, raznih pakiranja za hranu, dekorativnih i drugih proizvoda. Glavni razlog rasprostranjenosti PVC-a su niska cijena te izvrsna kemijska i mehanička svojstva kao što su trajnost, vodootpornost, otpornost na razne kemikalije (kiseline, baze, alkohole, mineralna ulja, itd.), niska gustoća, jednostavnost obrade i mogućnost prilagođavanja njegovih svojstava širokom rasponu primjena.^{25,26} PVC je stabilan na sobnoj temperaturi i tlaku. Raspada se tek pri temperaturama višim od 70–80 °C pri čemu se razvija HCl, dok PVC mijenja boju.²⁶

2.1.4. Polistiren

PS je aromatični polimer proizveden od monomera stirena, strukturne formule $-(C_6H_5CH=CH_2)_n-$ (slika 3D). Stiren je bezbojna tekućina ugodnog mirisa kada je čista, sudjeluje u velikom broju kemijskih reakcija, ima posebnu sklonost polimerizaciji zagrijavanjem ili izlaganjem ultraljubičastom svjetlu. PS je termoplastični materijal koji je obično čvrst na sobnoj temperaturi, topi se na povišenoj temperaturi, pokazuje manju kemijsku otpornost na organska otapala uključujući kiseline i baze, ketone i cikličke etere. Ovisno o načinu polimerizacije PS može osim u čvrstom biti i u pjenastom odnosno ekspaniranom obliku; dakle može biti tvrd, ograničene fleksibilnosti i bezbojan poput stakla, ili može biti poput pjene i proširiti se u mekani, bijeli izolacijski materijal. Relativno je jeftin i ima nisku temperaturu omekšavanja. PS se uglavnom koristi za izradu ambalaže za hranu, zaštitne ambalaže, poklopaca, boca, ladica, jednokratnog pribora za jelo, igračaka, kutija za proizvode, medicinske i laboratorijske opreme, britvica za jednokratnu upotrebu, itd. Često se zamjenjuje plastikom koja se može učinkovito reciklirati.^{28,29}

2.1.5. Poli(etilen-tereftalat)

PET je polukristalni termoplastični materijal. Proizvodi se reakcijom etilen glikola s pročišćenom tereftalnom kiselinom ili s dimetil tereftalatom u prisutnosti iona metala ili katalizatora. Kemijska struktura monomera PET-a prikazana je na slici 3E. Upotreba PET-a započela 1950-ih kada se koristio za izradu kvalitetnih umjetnih vlakana u tekstilnoj industriji. Od 1970-ih započela je njegova primjena za proizvodnju spremnika za tekućine, razna pića i hranu, tj. počela je zamjena staklene i metalne ambalaže s PET ambalažom. Od tada, tržište PET-a raste za oko 10 % godišnje.³⁰ PET ima dobra mehanička, električna i toplinska svojstva, proziran je i lagan polimer bez mirisa, stabilan kemijski i u širokom rasponu temperatura, nepropustan za plinove, vlagu i otapala, nelomljiv je i žilavi materijal, otporan je na mehanička opterećenja.^{30,31} PET je ekonomski prihvatljiv materijal, jednostavan za proizvodnju i recikliranje. Ovisno o načinu proizvodnje ili kristalizacije, PET može biti amorfan ili polukristalan polimer. Većina PET-a koji se koristi za proizvodnju tekstila i boca ima visoku kristalnost između 30 i 40 %, dok PET koji se koristi za pakiranje ima nižu kristalnost, otprilike 8 %.³² PET s visokim stupnjem kristalizacije ima veću temperaturnu otpornost u usporedbi s amorfnim te bolja mehanička svojstva poput žilavosti, krutosti, tvrdoće, veće otpornosti na otapala i mehanička opterećenja.³¹

2.1.6. Poliuretan

PUR pripada klasi svestranih materijala s velikim potencijalom za upotrebu u različitim primjenama. Specifična mehanička, fizikalna, biološka i kemijska svojstva PUR-a privlače značajnu istraživačku pozornost na prilagođavanje ovog polimera za upotrebu u različitim industrijama. PUR je posebna skupina polimernih materijala koja se na mnoge načine razlikuje od većine do sada navedenih plastika. Prva upotreba PUR-a datira u vrijeme Drugog svjetskog rata kada je razvijen kao alternativa za gumu. Materijale od PUR-a karakterizira trajnost, žilavost i elastičnost, što ih čini prikladnima za zamjenu metala, plastike i gume u više inženjerskih proizvoda. Svojstva PUR-a ovise o načinu proizvodnje, stupnju polimerizacije i dodanim aditivima, a koristi se u proizvodnji boja, tekućih premaza, izolatora, elastičnih vlakna, pjena, itd. Materijali od PUR-a široko se primjenjuju u biomedicini, građevinarstvu, automobilskoj, tekstilnoj i drugim industrijama zbog svojih vrhunskih svojstava u vidu tvrdoće, žilavosti i fleksibilnosti.³³

Osim prema vrsti, plastika se može podijeliti prema veličini čestica na megaplastiku ($> 1000 \text{ mm}$), makroplastiku ($25\text{--}1000 \text{ mm}$), mezoplastiku ($5\text{--}25 \text{ mm}$), mikroplastiku ($< 5 \text{ mm}$) i nanoplastiku ($< 0,001 \text{ mm}$).³⁴

2.2 Mikroplastika

Osim plastičnog onečišćenja, u posljednje vrijeme raste zabrinutost od onečišćenja okoliša MP-om. Iako je plastika vrlo stabilan materijal, u okolišu pod utjecajem vjetera, valova, temperature, sunčevog zračenja i mnogih drugih faktora dolazi do njenog usitnjavanja i nastanka MP-a. MP čestice su, uz vodene ekosustave i tlo, nedavno otkrivene u atmosferi urbanih, prigradskih, pa čak i područja podosta udaljenih od izvora MP-a, sugerirajući potencijalni mikroplastični atmosferski transport na velike udaljenosti. Dosadašnja istraživanja ukazuju da koncentracija MP-a u vodenim ekosustavima može značajno varirati. Primjerice, da Costa i sur.³⁵ izvijestili su o koncentraciji od $0,52 \text{ MP čestica/m}^3$ u rijekama Paraíba do Sul i Pomba u Južnoj Americi, dok su Huang i sur.³⁶ u rijeci Yangtze u Aziji zabilježili koncentraciju od $35986 \text{ MP čestica/m}^3$. U sedimentu rijeke Nanhuizui u Aziji zabilježena je koncentracija od 6 MP čestica/m^3 , a u sedimentu rijeke West River, također u Aziji, koncentracija od čak $10240 \text{ MP čestica/m}^3$.^{37,38} Walton i sur.³⁹ proveli su opsežno istraživanje koncentracije MP-a u morima pri čemu su naveli prosječnu koncentraciju od $7681 \text{ MP čestica/m}^2$ uz naglasak da su morski sedimenti još više opterećeni MP-om sadržavajući prosječno $47250 \text{ MP čestica/m}^2$. Postoje i istraživanja o koncentracijama MP-a u zraku. O'Brien i sur.⁴⁰ napravili su sustavni pregled dosadašnjih istraživanja i došli su do zaključka da zrak na otvorenome može sadržavati prosječno do $1000 \text{ MP čestica/m}^3$ dok u zatvorenom prostoru može iznositi i do $1583 \text{ MP čestica/m}^3$. Najzastupljenije vrste MP-a u zraku su PET, PE i PP. Tlo je do sada najslabije istraženo, no na temelju najnovijih istraživanja može se zaključiti da je podjednako pogođeno MP-ima kao i ostale sastavnice okoliša. Koncentracije MP-a u tlu kreću se od 1000 pa sve do $18760 \text{ MP čestica/kg}$. Primarni izvor MP-a u tlu je kanalizacijski mulj, dobiven iz postrojenja za obradu otpadnih voda, koji se vrlo često koristi kao gnojivo.⁴¹ Istraživanjem koje su proveli Ziajahromi i sur.⁴² dokazano je da oko 79% MP-a iz otpadnih voda koje se obrađuju u postrojenjima za obradu otpadnih voda završava upravo u kanalizacijskom mulju. Ostali veći izvori MP-a u tlu su poljoprivreda i čestice automobilskih guma koje se otpuštaju tijekom vožnje.^{43,44}

S obzirom na navedeno, svijest ljudi o utjecaju MP-a na okoliš i brojne ekosustave te o mogućim negativnim efektima na kvalitetu vode, bioraznolikost, ljudsko zdravlje i život općenito raste. Međutim, još uvijek postoje brojna pitanja o pojavnosti, sudbini, transportu i učinku MP-a. Ova se pitanja javljaju zbog ograničenog razumijevanja samog onečišćenja MP-om uz nedostatak standardiziranih metoda uzorkovanja i identifikacije. Mnoge zemlje i organizacije rade na istraživanju i rješavanju ovog problema. Uključujući pravilno zbrinjavanje plastike, smanjenje upotrebe plastičnih proizvoda te razvoj tehnologija za uklanjanje MP-a iz okoliša.⁴⁵⁻⁴⁷

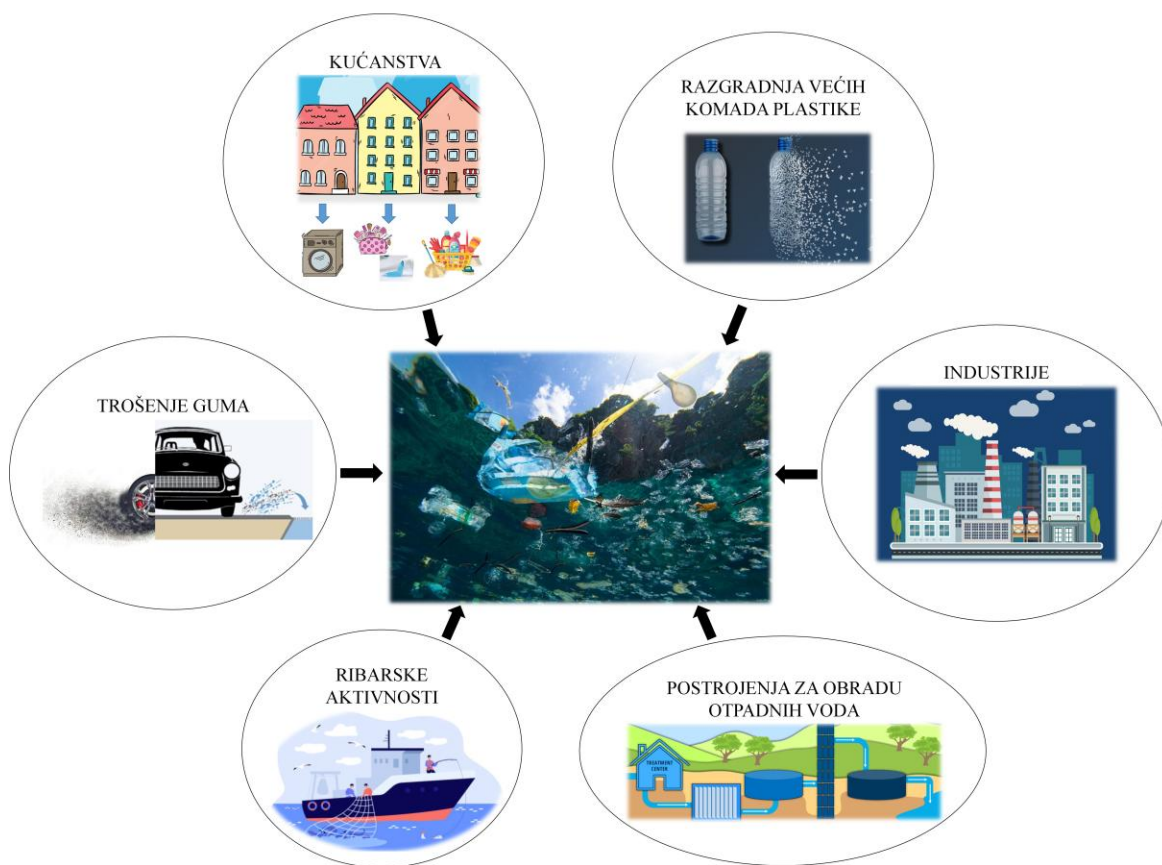
2.2.1 Izvori mikroplastike

Prisutnost MP-a u ekosustavima (kopnenom i vodenom) posljedica je različitih antropogenih aktivnosti koje uključuju aktivnosti u domaćinstvima, te razne industrijske i obalne aktivnosti. Emisije MP-a mogu se pojaviti tijekom svih faza: od proizvodnje i formulacije, preko transporta, do upotrebe plastike. Emisije mogu biti u oceane ili slatke vode putem kanalizacije, otjecanja, odlagališta otpada, iz industrijskih izvora ili uslijed vremenskih utjecaja.⁴⁸ Velike količine MP-a nalaze se u brojnim kozmetičkim i kućanskim proizvodima pa se primjerice tijekom pranja rublja otpuštaju visoke koncentracije MP-a. Najnovija istraživanja procjenjuju godišnje otpuštanje oko 5,69 milijuna tona MP-a u obliku mikrovlakana, od čega strojno pranje rublja čini 93,7 %.⁴⁹ Stoga se kanalizacijska voda smatra značajnim izvorom MP-a. Obalne aktivnosti koje uključuju ribolov, aktivnosti vodenog turizma i pomorske industrije izvori su onečišćenja MP-om u morskom ekosustavu. Globalne procjene sugeriraju da abrazija MP-a s ribarskih užadi tijekom korištenja oslobađa približno 768 milijardi čestica MP-a godišnje. S naglaskom da se ribarske mreže najčešće proizvode od PP-a.⁵⁰ Industrije za proizvodnju plastike ispuštaju MP u obliku peleta i smolnog praha proizvedenog zračnim mlazom, bilo putem otpadnih voda ili slučajnog gubitka tijekom proizvodnje. Osim toga, industrije se općenito smatraju prijateljom za okoliš jer većina koristi MP u nekom dijelu proizvodnog procesa. Primjerice, procijenjeno je da se iz petrokemijske industrije godišnje ispušta oko $1,44 \cdot 10^{15}$ čestica MP-a u okoliš.⁵¹ Međutim, daleko najvećim izvorom MP-a u okolišu smatraju se postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda. Količina MP-a u ulaznoj vodi sadrži približno 2267 MP čestica/L, a učinkovitost uklanjanja iznosi između 80 i 90 %.^{44,51} Najčešće identificirane vrste MP-a su PE, PP, poliamid (PA), poliester (PES), PS i PET (tablica 1).⁵¹

Tablica 1. Najčešće vrste MP-a u ulaznim i izlaznim vodama u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda te njihov najčešći udio.⁵¹

VRSTA POLIMERA	UDIO [%]
PE	64,07
PP	32,92
PA	10,34
PES	75,36
PS	24,17
PET	28,90

Efluenti iz ovih postrojenja poznati su put emisija MP-a, ali i mnogih drugih kemikalija koje utječu na kvalitetu površinske vode.^{48,52,53} Neke MP čestice mogu pri obradi otpadnih voda proći kroz filtre koji se koriste tijekom pročišćavanja te se procjenjuje da izlazna voda iz postrojenja može sadržavati do 447 MP čestica/m³.⁵⁴ Ipak, većina MP-a zaostaje u otpadnom mulju, kojeg je u nekom trenutku potrebno zbrinuti, čime predstavlja novu opasnost za okoliš. Tim stručnjaka iz Kine provelo je istraživanje u kojem su određivali količinu zaostalog MP-a u otpadnom mulju nakon obrade otpadnih voda. S obzirom na dobivene rezultate procijenjeno je da se putem otpadnog mulja u okoliš godišnje unese oko $1,56 \cdot 10^{14}$ MP čestica. Otpadni mulj iz postrojenja za obradu otpadnih voda najčešće se koristi na poljoprivrednim zemljištima, a veliki dio se nepropisno odlaže i na taj način MP-om onečišćuje tlo i slatkovodne ekosustave.^{51,55} Procjenjuje se da se godišnje, kao rezultat primjene otpadnog mulja u poljoprivredi, tlima u Europi doda između 125 i 850 tona MP-a po milijunu stanovnika.⁵⁶ Ispiranjem tla, MP može ući u podzemne vode i tako onečistiti izvore pitke vode. Stoga znanstvenici preporučuju što prije započeti dodatno pročišćavanje otpadnih voda u postrojenjima za njihovu obradu kao i naknadnu analizu i obradu otpadnog mulja.⁵⁷⁻⁵⁹ Međutim, poražavajuće je da se svega oko 20 % ukupnih svjetskih otpadnih voda pročišćava prije ispuštanja u prirodne vodotoke pa se stoga otpadne vode i otpadni mulj općenito smatraju najvećim izvorima MP-a u okolišu.^{57,58,60} Uz otpadni mulj, glavni izvori MP-a u tlu su plastične malč folije, kompost i komunalni čvrsti otpad, anaerobni digestat i kanalizacijski mulj, navodnjavanje i preplavlivanje otpadnim vodama, atmosfersko taloženje, ilegalno odlaganje otpada i gnojiva.⁶¹ MP dospijeva u okoliš iz različitih izvora i zbog toga ima različito podrijetlo, oblik, gustoću, veličinu i svojstva općenito. Prema tim značajkama raspoređuje se u okolišu i kroz vodeni stupac te su na taj način gotovo svi organizmi izloženi MP-u.^{48,52,53} Izvori MP-a prikazani su na slici 4.



Slika 4. Izvori mikroplastike.

2.2.2 Podjela mikroplastike

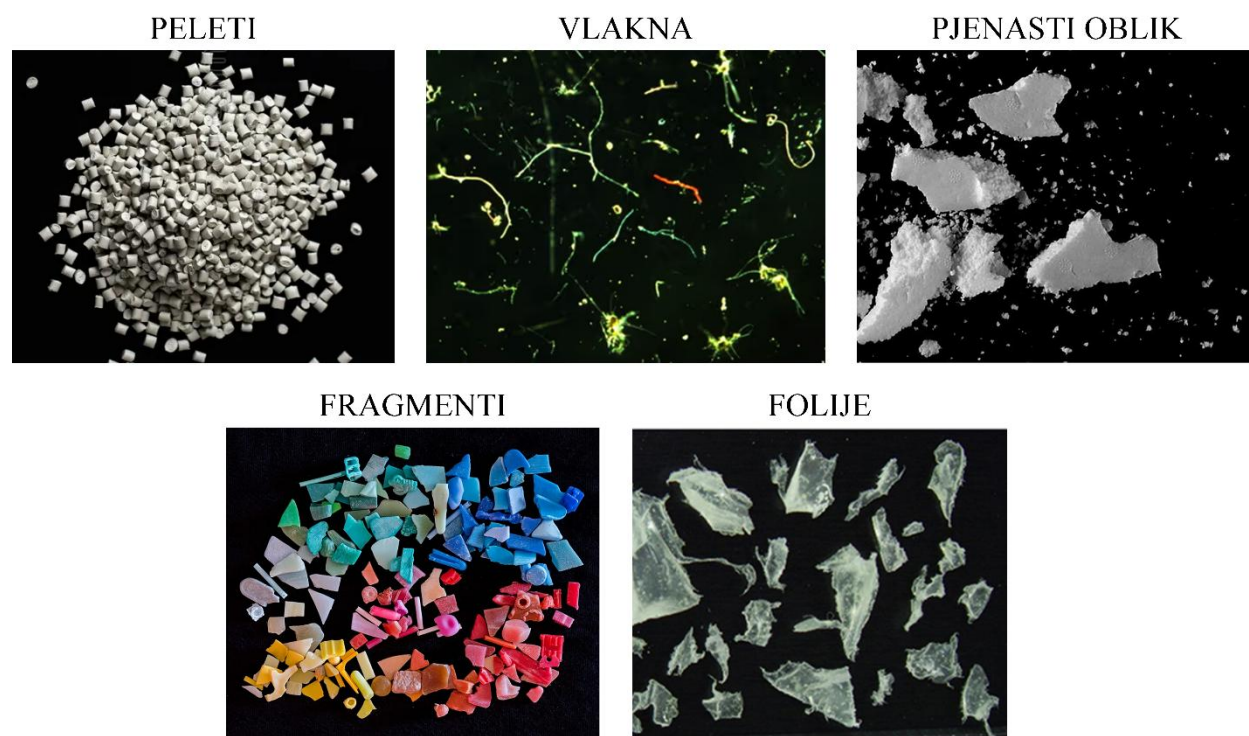
MP-a se prema podrijetlu dijeli na primarnu i sekundarnu MP. Primarna MP proizvodi se izvorno u veličini manjoj od 5 mm, a sekundarna nastaje razgradnjom većih komada plastike.⁶² Primarna MP proizvodi se za potrebe različitih industrija, što uključuje pelete od smole, mikroperle koje se koriste kao abrazivi u kozmetičkoj industriji, u proizvodima za osobnu higijenu poput pasta za zube, sapuna i šampona, potom mikročestice proizvedene za tekstilnu i farmaceutsku industriju.^{22,63,64} Tekstilna industrija stvara veliku prijetnju okolišu. U uzorcima prikupljenim iz okoliša, mikrovlakna su jedan od najčešćih oblika MP-a. Sintetski tekstil smatra se glavnim izvorom mikrovlakana u okolišu, a njegove se koncentracije neće smanjiti jer se uporaba sintetskih tkanina i dalje povećava.^{64,65}

Jedan komad sintetske odjeće može osloboditi više od 1900 plastičnih vlakana u samo jednom ciklusu pranja. Uz veliki kapacitet bubnja suvremenih perilica rublja, otpušta se oko 19000 vlakana u jednom pranju od samo 10 odjevnih predmeta, a procjenjuje se da litra otpadne vode sadrži do 100 mikrovlakana plastike.⁶⁴ Otprilike 35 % primarnih MP-a ispuštenih u oceane diljem svijeta potječe od pranja sintetičkog tekstila.⁵¹ Istraživanja su pokazala da su ispuštena vlakna najčešće duljine između 100 i 800 μm .⁶⁵ Sljedeći bitan izvor primarnih MP-a su male plastične perle koje se proizvode globalno za industrijske potrebe taljenja i lijevanja, tj. proizvodnju većih plastičnih materijala. U nekim slučajevima može doći do onečišćenja vodenih ekosustava zbog izravnog ispuštanja primarne MP iz industrijskih otpadnih voda, dok u drugim slučajevima njihov ulazak u vodeni okoliš može biti posljedica industrijskog izlivanja, odnosno slučajni gubitak tijekom proizvodnje.⁶⁴ S obzirom da je proizvodnju i unos primarne MP lakše kontrolirati u usporedbi sa sekundarnom, EU direktiva pod nazivom „Ograničenje mikroplastike namjerno dodane proizvodima“ za razdoblje od 2023. do 2055. zakonom zabranjuje prodaju primarne MP te proizvoda u koje je dodana. Primjeri takvih proizvoda su najčešće kozmetički proizvodi, deterdženti za rublje te materijal za ispunu umjetnih sportskih površina.⁶⁶

Sekundarna MP nastaje kada se veći plastični proizvodi, poput vrećica, sanduka, boca, tekstila, užadi i mreža, razgrade na manje segmente. Iako je plastika stabilan polimerni materijal, tijekom vremena dolazi do njenog usitnjavanja. Rezultat je to fotooksidacije, mehaničkih, kemijskih ili bioloških interakcija (izloženost Suncu i mehaničkim silama kao što su vjetar, morske struje i valovi).^{67,68} Osim prirodnog djelovanja, velike količine sekundarne MP završavaju u okolišu ljudskom aktivnošću. Visoki udio u okolišu zauzimaju MP čestice koje nastaju trošenjem guma prijevoznih sredstava. Globalne procjene temeljene na znanstvenim izvješćima i komercijalnim podacima pokazuju da se stvaranje MP-a iz guma po glavi stanovnika razlikuje, u rasponu od 0,23 kg·godišnje za stanovnike Indije, do 1,9 kg·godišnje za stanovnike Japana, pa čak i do 4,9 kg·godišnje za stanovnike SAD-a.⁶⁹ Europska agencija za okoliš izvijestila je da je 2019. ispušteno oko 450 kt MP-a od trošenja guma, a 2022. je zabilježen porast od 5,3 % što znači da je te godine ispušteno približno 475 kt MP-a.⁷⁰ Sljedeći izvor sekundarne MP u vodenim ekosustavima predstavljaju ribarske mreže koje su uzrok visokih koncentracija mikrovlakana u morima i oceanima.^{67,71}

Sekundarna MP čini mnogo veći udio u onečišćenju okoliša te kada bi se u ovome trenutku obustavila u potpunosti proizvodnja i odlaganje plastike u okoliš, sekundarna MP nastajala bi još tisućama godina razgradnjom plastike koja je trenutno prisutna u okolišu.^{68,72,73} Procjenjuje se da približno 5,25 bilijuna čestica sekundarne MP pluta oceanima.⁷⁴

Postoje različiti oblici MP-a koji ovise o proizvodnji, podrijetlu, izvoru, starosti, itd. Tako će primarna MP većinom imati glatku površinu i pravilan oblik, dok je sekundarna MP obično nepravilnog oblika, hrapave površine i oštih rubova.⁷⁵ Općenito se prema obliku, MP može podijeliti na pelete, vlakna, pjenaste oblike, fragmente i folije (slika 5).⁷⁶ Osim podrijetla i oblika, MP se može klasificirati prema boji. Svaka MP ima drugačija svojstva ovisno o načinu proizvodnje, vrsti, podrijetlu, starosti, obliku, boji i dodanim aditivima te zbog različitih svojstava imaju i različit utjecaj na živa bića i okoliš.⁷⁷ Kako bi se mogao odrediti štetni utjecaj MP-a, prije svega je potrebno izolirati, identificirati i okarakterizirati MP čestice prisutne u okolišu.



Slika 5. Podjela mikroplastike prema obliku.

2.2.3 Uzorkovanje i izolacija mikroplastike iz okoliša

Koncentracija MP-a u okolišu neprestano se povećava i postaje ozbiljna prijetnja svijetu. Konstantno se radi na metodama izolacije i karakterizacije MP-a kao i postupcima njihovog uklanjanja. Međutim, često se zanemaruje prvi korak, a to je samo uzorkovanje. U preglednim radovima^{60,78} uspoređuju se različita istraživanja vezana za koncentracije MP-a u okolišu, ali većinom se u ovim usporedbama ne uzima u obzir način i mjesto uzorkovanja. Metode uzorkovanja razlikuju se s obzirom na tip okolišne matrice. Za uzorkovanje vode, sedimenta, tla i zraka primjenjuju se specifični instrumenti i postupci za koje stručnjaci smatraju da će dobiti reprezentativne i analitički pouzdane uzorke.^{79,80}

Uzorkovanje vode najčešće se provodi površinski do dubine 25 cm, a za uzorkovanje se koriste mreže pora 300 μm . Nažalost, brojna istraživanja pokazuju da je oko 50 % MP čestica manje od 300 μm te da se velike količine MP-a nalaze dublje od površinskih 25 cm.^{60,81} U novije doba se koriste mreže s manjim promjerom pora (100 μm) te se koriste pumpe kod kojih se može odabrati mreža s željenim promjerom pora.⁸⁰ Uzorkovanje MP-a u morima općenito se dijeli na uzorkovanje s površina mora, iz vodenog stupca ili uzorkovanje sedimenta. Svako uzorkovanje zahtijeva drugačiji pristup, pa tako uzorci mogu biti selektivni, masovni ili smanjenog volumena. Selektivno uzorkovanje najčešće se primjenjuje kod uzorkovanja sedimenta, a sastoji se od izravnog izdvajanja MP-a vizualnom identifikacijom. Metoda selektivnog uzorkovanja je prihvatljiva kada se uzorkuju veće MP čestice s površine sedimenta. Međutim kada je MP pomiješana s drugim otpadom ili se nalazi u kompleksnoj matrici, postoji veliki rizik da se previdi. Masivno uzorkovanje, odnosno uzorkovanje velikog volumena, koristi se kada se MP ne može lako vizualno identificirati, primjerice u situacijama kada su MP čestice pomiješane s česticama sedimenta ili je njihova zastupljenost niska. U tim slučajevima izuzimaju se veliki volumeni vode ili sedimenta te se izdvajanje provodi u laboratoriju. Termin uzorci sedimenta (ili morske vode) smanjenog volumena odnosi se na uzorke kod kojih se volumen skupnog uzorka smanjuje tijekom uzorkovanja, čuvajući pri tome samo onaj dio uzorka koji je od interesa za daljnju obradu. Uzorci smanjenog volumena obično se dobivaju filtriranjem velikih količina vode pomoću mreža.⁸¹ Najrealnija slika prisutnosti MP-a u vodama i sedimentu, dobila bi se kombinacijom svih navedenih načina uzorkovanja vodenih ekosustava.⁶⁰

Dosad su, u kontekstu onečišćenja MP-om, najčešće analizirani mora i oceani dok su slatkovodne vode tek nedavno dobile pozornost. Konkretnije analiziranje rijeka i jezera provodi se unatrag desetak godina, a drugi slatkovodni sustavi (npr. kanali, kraterska jezera, riječna delta, itd.) su se tek počeli ispitivati. Ovako kasno istraživanje slatkovodnih sustava, pogotovo rijeka, smatra se podbačajem jer je dokazano da su upravo one glavni izvor MP-a u morskim ekosustavima.⁷⁸

Tlo je izrazito heterogena matrica, pa je pri uzorkovanju potrebno uzeti u obzir sve čimbenike koji bi mogli utjecati na reprezentativnost uzorka. Odabir prikladnog mjesta za uzorkovanje tla zahtijeva sveobuhvatnu procjenu povijesne upotrebe područja, osobito praksi poput poljoprivrednog malčiranja plastikom, odlaganja komunalnog otpada i navodnjavanja pročišćenom otpadnom vodom, budući da one izravno utječu na prisutnost MP-a. Za realističnu procjenu treba procijeniti i lokalizirane izvore onečišćenja MP-om. Topografija, tip tla i način korištenja zemljišta ključni su faktori pri procjeni koncentracije MP-a. Vrijeme prikupljanja uzoraka također je ključni čimbenik; obilne kiše mogu isprati lakšu MP-u u vodotoke. U poljoprivrednim tlima na kojima se primjenjuje plastični malč, kanalizacijski mulj ili kompost, uzorkovanje treba obaviti prije sljedeće sezone sadnje.⁸² Norma ISO 18400-102 namijenjena je uzorkovanju tla (ISO 2017)⁸³ i primjenjiva je i za MP, koristeći nasumične, stratificirane ili ciljane pristupe na temelju istraživačkih ciljeva. Iako je najčešći pristup uzorkovanja površinskog sloja tla 0–10 cm primjenom žlica, lopata i/ili različitih metalnih i čeličnih mjerica, u novijim istraživanjama^{84–86} usvojio se pristup stratificiranog uzorkovanja prikupljanjem uzoraka s različitih dubina od 0 do 30 cm kako bi se procijenila raspodjela MP-a kroz slojeve tla. Uzorci tla nikako ne smiju biti skladišteni u plastičnim posudama već u zatvorenim staklenim ili posudama od nehrđajućeg čelika. Masa uzoraka tla koju je potrebno prikupiti iznosi 0,5 do 2,0 kg kako bi se povećala reprezentativnost uzorka.⁸²

Praćenje prisutnosti MP-a u zraku od iznimne je važnosti, budući da su MP-i sveprisutni u atmosferi i predstavljaju potencijalni put izloženosti za ljude i okoliš. Različite veličine MP-a ponašaju se različito u stupcu zraka. Veće čestice MP-a talože se zbog gravitacije, dok manje čestice ostaju suspendirane u zraku većinu vremena, a samo neke od njih se ispiru oborinama i dolaze u tlo i vodene ekosustave.

Aktivne metode uzorkovanja zraka uključuju prikupljanje MP-a pomoću sustava za uzorkovanje zraka s pumpom i membranskim filtrom, a prikladne su za čestice veličine PM₁₀, PM_{2,5} ili PM_{1,0}, gdje PM označava promjer čestice manji od 10, 2,5 odnosno 1,0 µm. Rad pri određenoj brzini protoka tijekom određenog vremena olakšava točan izračun koncentracije čestica u zraku po jedinici volumena. Pasivne metode uzorkovanja baziraju se na skupljanju atmosferskih čestica u staklene ili metalne spremnike, koji se sastoje od opreme za mokro ili suho taloženje, ovisno o cilju istraživanja. Istaložene čestice skupljaju se ispiranjem uređaja ultračistom vodom i filtriranjem. Aktivne metode se koriste za uzorkovanje MP-ova veličine manje od 10 µm, a pasivne za praćenje razine MP-ova u rasponu 10–5000 µm.⁸⁷ Osim načina uzorkovanja, veliki utjecaj na koncentraciju MP-a ima i godišnje doba prilikom kojeg se provodi uzorkovanje te okolišni uvjeti poput vjetrova i valova.⁶⁰

Nakon prikupljanja uzoraka slijedi priprema uzoraka i izolacija MP-a iz matrice kako bi se MP mogla kvantificirati i karakterizirati. Filtriranje i prosijavanje su najčešće korištene metode za odvajanje MP-a iz uzoraka voda. Predtretmani uzoraka sedimenta uključuju veća sita koja se koriste radi smanjenja volumena uzoraka nakon čega slijedi odvajanje na temelju gustoće i filtracija. Odvajanje na temelju gustoće uključuje proces flotacije gdje se uzorak sedimenta pažljivo miješa sa zasićenom otopinom soli (npr. NaCl). MP čestice isplivaju na površinu, te se supernatant skuplja i filtrira, dok se gušća frakcija koja sedimentira odbacuje.⁷⁹ Uzorke tla treba prvo očistiti od korijenja biljaka uz uklanjanje krutog otpada, a zatim osušiti. U ISO 18400-102⁸³ naveden je postupak sušenja na 40 °C tijekom 72 h jer više temperature mogu utjecati na fizikalno-kemijska svojstva MP-a. Osušeni uzorci tla se prosijavaju sitima željenog promjera pora.⁸² Uzorci zraka prilikom pripreme moraju proći nekoliko procesa pročišćavanja ovisno o korištenoj vrsti kolektora (pasivni ili aktivni): prosijavanje, filtracija, digestija i odvajanje po gustoći.⁸⁷ Nakon pripreme uzoraka MP-a slijedi izolacija MP-a. Izolacija uključuje uklanjanje biološkog organskog materijala i dobivanje čiste MP. Time izbjegavamo pogrešnu procjenu količine MP-a u uzorcima, bilo vizualno ili spektroskopskim analizama, te nepotrebne analize ostalih čestica.⁸⁰ U tablici 2 navedeni su najčešće korišteni reagensi za uklanjanje organskih tvari te karakteristike samih tretmana. Razlike među tretmanima uključuju učinkovitost razgradnje matrice, stupanj agresivnosti i oštećenja MP-a, složenost metode i vrijeme trajanja tretmana.

Odabir tretmana temelji se na vrsti matrice i udjelu organske tvari. Ukoliko je neophodno da čestice MP-a ostanu u izvornom stanju izbjegava se korištenje lužina i kiselina i najčešće se koriste oksidacijski tretmani.⁷⁹ Vodikov peroksid široko se koristi za oksidaciju organskih tvari. Najčešće se koristi u koncentraciji od 30–35 % za disperziju agregata tla i razgradnju organskih tvari, postižući izolaciju MP-a do 72 % kada se primjenjuje na tla s visokim udjelom organske tvari.⁸²

Tablica 2. Tretmani i reagensi koji se koriste za uklanjanje organskih tvari i neke njihove karakteristike.^{79,82}

TRETMAN	REAGENS	KARAKTERISTIKE TRETMANA
Oksidacija	H ₂ O ₂	Obično od 30–35 % volumena. Učinkovito uklanjanje organske tvari. Može imati blagi učinak na MP. Dugotrajan i temperaturno ovisan tretman.
	Fentonov reagens (H ₂ O ₂ +Fe(II)SO ₄)	Učinkovit kod uzoraka s visokim udjelom organske tvari. Ovisi o temperaturi. Potreban pH 3–5. Nema učinak na MP. Kraći tretman u usporedbi s H ₂ O ₂ .
Lužina	NaOH	Učinkoviti za biološke uzorke. Manje učinkoviti u uklanjanju organskih tvari iz okolišnih uzoraka. Utječu na MP.
	KOH	
	NaClO	
Kiselina	HNO ₃	Učinkoviti u uklanjanju organskih tvari. Razgrađuju neke MP-ove. Često se kombiniraju s tretmanima lužinom.
	HCl	
	HClO ₄	
	H ₂ SO ₄	
Enzim	Celulaza	Blagi tretman. Ne utječe na MP. Često se kombinira s naknadnom oksidacijom. Široki raspon cijene tretmana ovisno o enzimu. Ne preporučuje se za uzorke iz okoliša.
	Lipaza	
	Proteaza	
	Proteinaza K	

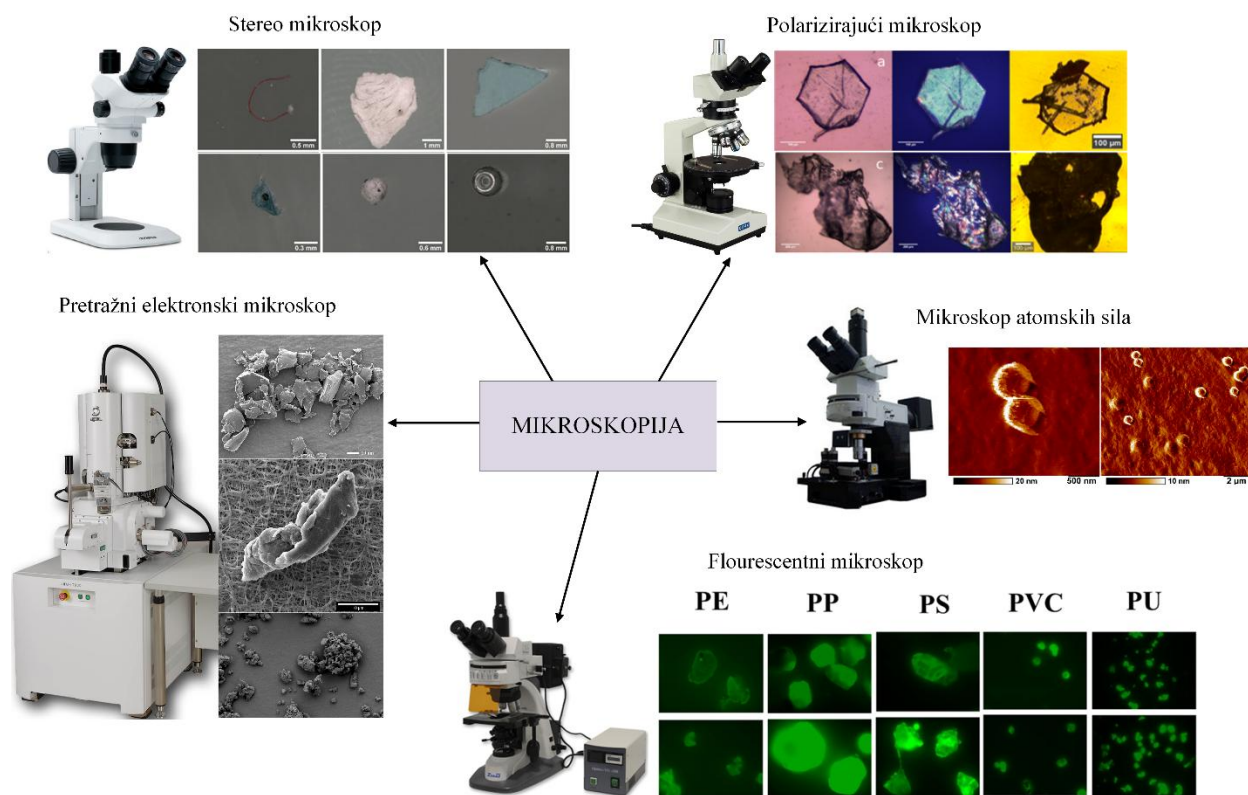
Posljednji korak uključuje identifikaciju i kvantifikaciju MP-a. Identifikacija se obično provodi u dva koraka: prvi je mikroskopski pregled, nakon čega slijedi fizikalno-kemijska karakterizacija.^{82,88} Fizikalno-kemijska svojstva MP-a utječu na rezultate uzorkovanja i metode određivanja koncentracija MP-a u ispitivanom sustavu. Stoga usporedba rezultata u kojima su se koristili različiti načini uzorkovanja, izolacije te identifikacije i karakterizacije MP-a, može dovesti do iskrivljene slike o realnom stanju istraživog područja.^{60,78}

2.2.4 Identifikacija i karakterizacija mikroplastike

Cilj svakog provedenog istraživanja prisutnosti i kvantifikacije MP-a u okolišu je dobivanje što pouzdanijih rezultata i što preciznijih podataka o realnom stanju u okolišu. Stoga je nužna točna i detaljna identifikacija te karakterizacija pojedinih čestica MP-a. Takav pristup omogućuje valjanu procjenu opterećenja okoliša MP-om.^{82,88}

Prilikom fizikalne karakterizacije MP-a u okolišnim uzorcima znanstvenici najčešće koriste optičku mikroskopiju u kombinaciji s vizualnom identifikacijom zbog jednostavnosti, ekonomičnosti i mogućnosti provedbe ove tehnike *in situ* odnosno na mjestu uzorkovanja. Međutim, bez spektroskopskih analiza, u nekim je slučajevima izuzetno teško identificirati MP čestice, posebno kod veličina manjih od 1 mm. Vizualnom identifikacijom realnih uzoraka teško je razlikovati MP od prirodnih čestica tla ili komponenata sedimenta što može dovesti do pogrešne klasifikacije čestica.⁹⁰ Stoga je poželjno izolirati čestice nekim od tretmana navedenih u tablici 2, a potom primijeniti neku od mikroskopskih metoda (stereo, polarizirajući, fluorescirajući i pretražni elektronski mikroskop i/ili mikroskop atomskih sila; slika 6). Primjenom nekog od navedenih mikroskopa, fizikalna karakterizacija MP-a biti će pouzdanija. Ovim metodama može se odrediti morfologija, oblik, boja i veličina čestica.^{88,89}

Ostala fizikalna svojstva uključuju gustoću, naboj, hidrofobnost te starost čestica MP. Fizikalna svojstva MP-a utječu na njihovo ponašanje i sudbinu u okolišu jer će ovisno o njima biti više ili manje zastupljeni u različitim sastavnicama okoliša. Tako će MP manje gustoće (npr. PE i PP) biti zastupljenija na površini vodenih ekosustava dok će MP veće gustoće (npr. PES) biti zastupljenija u sedimentima. Međutim, nerijetko se MP gustoće veće od vode, poput PS-a, PET-a i PVC-a, također može pronaći na površini voda. S druge strane, MP niže gustoće rjeđe je pronađen u sedimentima.⁹¹ Općenito, gustoća polimera može varirati ovisno o vrsti polimera i proizvodnom procesu od 0,01 do 2,30 g/cm³.⁷⁸ Gustoće polimera globalno najzastupljenijih na tržištu, ali i u okolišu, prikazane su u tablici 3.



Slika 6. Mikroskopske metode za karakterizaciju mikroplastike uz primjere mikrofotografija.

Tablica 3. Prosječna gustoća najpoznatijih polimera.⁷⁸

VRSTA POLIMERA	GUSTOĆA [g/cm ³]
PE	0,89–0,98
PP	0,85–0,92
PS	0,01–1,06
PVC	1,38–1,41
PET	1,38–1,41
PUR	1,20–1,26

Test potonuća ili plutanja trenutno je najpopularniji pri određivanju gustoće MP-a u različitim istraživanjima. Testiranja se baziraju na podešavanju gustoće alkohola ili slanih otopina sve dok se ispitivane MP čestice ne pojave na površini. Metoda je zahtjevnija i dugotrajna, ali financijski isplativa. Slijedeća metoda je piknometrija koja se temelji na volumenu plina istisnutog ispitivanim MP-om. Vrlo dugotrajna metoda jer se u pravilu određuje gustoća pojedinačne čestice.⁹² U industriji se za mjerenje gustoće MP-a koristi stupac gradijenta gustoće. Metoda je standardizirana (ISO 1183-2:2019)⁹³ i posvećena je određivanju gustoće plastike.

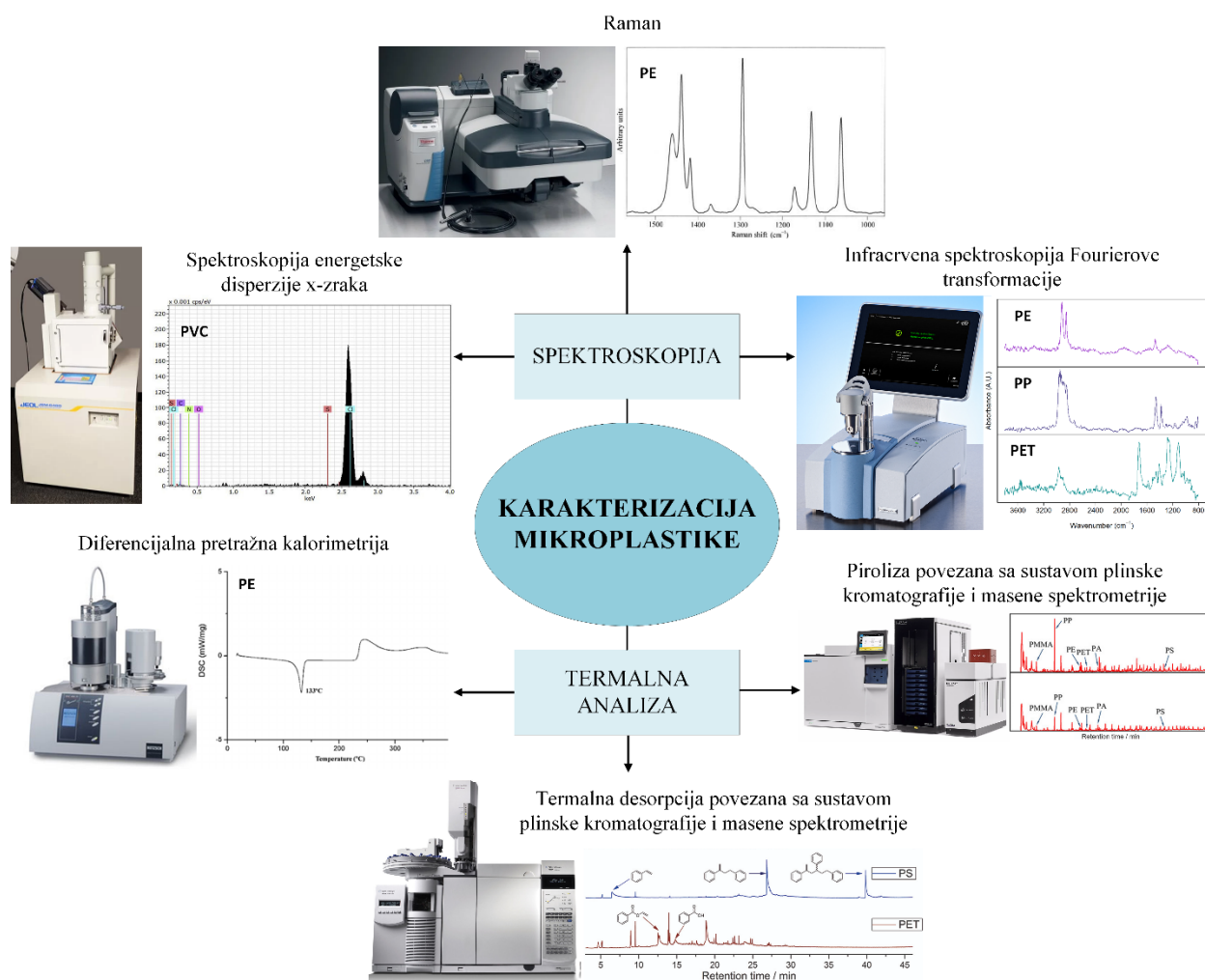
Ovim pristupom, kada se dvije miješljive tekućine poznatih gustoća pomiješaju u različitim omjerima, gustoća tekućine unutar kolone jednoliko se povećava od vrha prema dnu na kontroliran način. Dodavanjem kalibriranih staklenih plovaka poznate gustoće, moguće je uspostaviti odnos između visine MP-a unutar kolone i njihove gustoće. Iako gradijentne kolone mogu biti teške za konstruiranje zbog složene prirode punjenja kolone ispravnim omjerima tekućina, dostupna su komercijalna gradijentna punila za pojednostavljenje ovog zadatka. Upravo zbog toga se ova metoda koristi samo u industriji jer je namijenjena za homogene, čiste, neoštećene i pravilno oblikovane MP-e, dok su MP-i iz realnih uzoraka ne uklapaju u te kriterije.^{92,93}

Hidrofobnost MP-a je vrlo bitno fizikalno svojstvo koje utječe na rasprostranjenost MP-a u vodenom stupcu, ali i u tlu. MP-i obično pokazuju visoku stopu hidrofobnosti što značajno utječe na stvaranje agregata bilo u vodi ili tlu.^{94,95} Povećana hidrofobnost povećava mogućnost agregacije MP-a u vodi s drugim česticama što dovodi do taloženja MP-a u sedimentu.⁹⁴ U tlu povećana hidrofobnost MP-a dovodi do stvaranja agregata i poroznijeg rasporeda tla. Iako su čestice hidrofobne, agregati često zadržavaju vodu u prostorima između čestica čime se povisuje vlažnost tla.⁹⁵ Hidrofobnost MP-a određuje se mjerenjem kontaktnog kuta.^{95,96}

Naboj MP-a direktno utječe na njihovo ponašanje u okolišu, stoga se smatra vrlo bitnim fizikalnim svojstvom. S obzirom na naboj, koji može biti pozitivan ili negativan, čestice MP-a mogu privući različite spojeve u okolišu što utječe na agregaciju i taloženje, ali i na stvaranje biofilma i kolonizaciju mikroorganizama. Naboj čestica MP-a određuje se analizom zeta-potencijala.^{97,98}

Navedena fizikalna svojstva MP-a utječu na interakciju MP-a s drugim onečišćujućim tvarima te na akumulaciju MP-a u okolišu.^{99,100} MP koja se nalazi na površini voda, više je izloženija utjecaju vjetrova, valova i morskih struja što dodatno utječe na promjenu njenih fizikalnih svojstava. Pod takvim utjecajem okoliša dolazi do starenja MP-a u vidu promjene boje, oblika, površine i drugih fizikalnih svojstava. Samim time mijenjaju se i svojstva MP-a, kao i njihov utjecaj na okoliš. Starost MP-a bitno je fizikalno svojstvo. Dokazano je da ostarjele MP čestice adsorbiraju na svoju površinu puno veći spektar kemijskih tvari što ih čini još opasnijima za živi svijet i okoliš u cjelini.¹⁰¹ Starenje može utjecati i na naboj i hidrofobnost MP-a čime dolazi do različitih interakcija MP-a s drugim tvarima i mikroorganizmima iz okoliša pri čemu se ponovno mijenjaju fizikalno-kemijska svojstva i utjecaj MP-a na okoliš.¹⁰⁰

Kemijska svojstva MP-a odnose se na vrstu polimera, stupanj polimerizacije, kemijski sastav odnosno dodane aditive, kristalnu strukturu, topljivost i slično. Svako svojstvo MP-a utječe na zastupljenost, transport i ponašanje MP-a u okolišu.¹⁰² S obzirom na vrlo složena fizikalno-kemijska svojstva MP-a i nedostatak univerzalne metode kojom bi se mogle karakterizirati MP čestice, za sada se koriste kombinacije različitih fizikalnih i kemijskih metoda.⁹⁰ Brojne kemijske metode (slika 7) pružaju informacije o sastavu MP-a i drugim svojstvima kao što su sadržaj aditiva, kristalna struktura, toplinska svojstva (talište, vrelište i staklište), itd.



Slika 7. Metode karakterizacije mikroplastike uz primjere dobivenih spektara.

Uobičajene metode karakterizacije MP-a mogu se podijeliti na spektroskopske i termalne; rezultat svake je karakterističan spektar. Za identifikaciju MP-a najčešće se koriste infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) i Raman spektroskopija jer obje metode daju spektre karakteristične za pojedinu vrstu polimera. FTIR i Raman su rijetke kemijske metode analize koje nisu destruktivne, a uz to su brze i jednostavne te ne zahtijevaju pripremu uzorka pa se stoga i najčešće koriste u identifikaciji polimera. Raman metoda je preciznija za manje MP čestice, ali je u usporedbi s FTIR-om skuplja te osjetljiva na aditive i druge kemikalije koje se nalaze u MP-u, što može omesti kvalifikaciju MP-a.⁸⁹ Prednost Ramana je mogućnost analize tekućina jer voda ne daje nikakav signal pri analizi, dok uzorci za FTIR moraju biti potpuno suhi.⁸⁸ FTIR spektroskopija identificira MP-e detektiranjem specifične infracrvene apsorpcije veze, razlikujući MP-e od organskih ili anorganskih onečišćujućih tvari. Uobičajeni načini rada FTIR-a uključuju refleksiju i transmisiju, gdje transmisija zahtijeva tanke, prozirne uzorke, dok refleksija može raditi s nepravilno oblikovanim i neprozirnim česticama. Najčešće korištena FTIR tehnika za analizu MP-a je ona koja koristi modul za prigušenu totalnu refleksiju (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy – attenuated total reflectance*, ATR-FTIR). ATR-FTIR je prilično učinkovit za veće veličine čestica ($\geq 300 \mu\text{m}$).⁸² Svaki FTIR spektar predstavlja otisak prsta polimera na temelju kojeg se neupitno određuje vrsta polimera odnosno MP-a.⁸⁹ Najmanja veličina čestica MP-a koju FTIR može detektirati je $10 \mu\text{m}$.⁸⁸

Termalna analiza MP-a uključuje diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (eng. *differential scanning calorimetry*, DSC) te termalnu desorpciju ili pirolizu u kombinaciji s plinskim kromatografom uparenim s spektrometrom masa (eng. *gas chromatography-mass spectrometry*, GC/MS). DSC metoda koristi se za određivanje toplinskih parametara MP-a na temelju kojih se može pretpostaviti vrsta polimera.^{89,90} Nadalje, većina MP-a sadrži veliki broj različitih aditiva koji se dodaju tijekom proizvodnje radi poboljšanja svojstava, a prisutnost aditiva komplicira karakterizaciju. Najčešće se kao aditivi dodaju različiti antioksidansi, maziva, inhibitori korozije, plastifikatori, ljepila, stabilizatori topline i usporivači gorenja. Redoslijed upotrebe aditiva je sljedeći: plastifikatori (70 %), usporivači gorenja (25 %) te antioksidansi i fotostabilizatori (0,10–3 %). Krajnji proizvodi mogu sadržavati od 0,001 do 50 % masenog udjela aditiva.¹⁰³

Termalna desorpcija i piroliza uz GC/MS koriste se, osim za identifikaciju, i za analizu prisutnih aditiva. Međutim, u tom slučaju analize zahtijevaju znatno više vremena i truda za obradu podataka, kao i vrlo dobro obučenog i iskusnog analitičara. Općenito je najveći nedostatak termalnih metoda destruktivnost uzoraka.^{89,90}

Sve navedene metode karakterizacije imaju svoje prednosti i ograničenja. Nijedna metoda sama po sebi ne pruža dovoljno informacija, stoga je nužno kombinirati fizikalne i kemijske pristupe kako bi se osigurala pouzdanost i točnost dobivenih rezultata. Prije svega, ključno je razviti i primijeniti kvalitetne metode uzorkovanja i izolacije MP-a iz okolišnih uzoraka, a zatim bi se trebao postaviti univerzalni protokol karakterizacije MP-a koji bi omogućio usporedbu rezultata među različitim istraživanjima. Primjena standardiziranih i pouzdanih metoda uzorkovanja, obrade i identifikacije, ključna je za procjenu onečišćenja MP-om te procjenu utjecaja na okoliš i žive organizme.¹⁰⁴

2.2.5 Zastupljenost mikroplastike u okolišu

Onečišćenje MP-om najprije je primijećeno u morima 1970-ih, a proširivanjem područja istraživanja MP čestice otkrivene su u svim sastavnicama okoliša, od vodenih ekosustava, plaža, sedimenta, tla, zraka, atmosfere, te u brojnim organizmima.⁶¹ Studije procjenjuju da oko 80 % (mikro)plastike koja se nalazi u morima potječe iz kopnenog okoliša.^{105,106} Koncentracije MP-a detektiranih u sedimentima općenito idu do 3146 čestica/kg_{ST}, a koncentracije u otpadnom mulju kreću se u rasponu od 1 do 56 čestica/g_{SM}. U Europi se godišnje opterećenje MP-a u poljoprivrednim sustavima kreće se od 63 do 430 kt.⁹⁷ Danas se i dalje ne može sa sigurnošću tvrditi koje su točne koncentracije MP-a u vodenim ekosustavima. Uz već spomenuti nedostatak standardnih metoda uzorkovanja, izolacije i kvantifikacije, veliki utjecaj na koncentracije MP-a imaju hidrodinamički čimbenici (npr. brzina morskih struja, mutnoća, turbulencija, gustoća vodene mase i rezidualna cirkulacija), antropogeni čimbenici (npr. urbane i industrijske aktivnosti), meteorološki čimbenici (npr. temperatura, vjetar, oborine) te geografski uvjeti (npr. padine, kanjoni, zaljevi, rtovi i plaže). Svi ovi čimbenici pridonose ponašanju MP-a i tek bi se uzimajući ih sve u obzir postiglo bolje razumijevanje transporta i akumulacije MP-a.¹⁰⁷ Eriksen i sur.¹⁰⁸ su u ekspediciji Velikih jezera u SAD-u sakupili 21 uzorak vode na različitim stanicama na području veličine oko 1300 km².

Prosječna zastupljenost MP-a bila je otprilike 43000 čestica/km², a uzorak sa stanice koja je bila nizvodno od dva velika grada, sadržavao je preko 466000 čestica/km². Rezultat ovog istraživanja dokazuje da se s povećanjem gustoće ljudske populacije, povećava i koncentracija MP-a.^{107,108}

2.2.6 Toksičnost mikroplastike

MP zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava može imati izravnu i neizravnu štetu za živa bića.⁹⁹ Iako su brojne studije pokazale da je MP sveprisutna u okolišu i šteti organizmima, samo je nekoliko objavljenih studija istraživalo dugoročne posljedice MP-a na okoliš. Istraživanjima u ovom području još uvijek nedostaje sustavni pregled toksičnih učinaka MP-a i razumijevanje mogućih posljedica na okoliš. MP koja se nalazi u organizmima negativno utječe na plodnost, smrtnost i uzrokuju promjene ponašanja, imunološke reakcije, probavne probleme, razne upale i oštećenja crijeva, a izaziva i mnoge druge posljedice.^{109,110} MP čestice ugrožavaju živa bića i narušavaju stabilnost ekosustava, a bioraspoloživost je ključni faktor koji određuje potencijalni utjecaj MP-a na različite vrste organizama. Negativan utjecaj MP-a ovisi i o sklonostima organizma.^{109,111} Toksičnost tvari određuje se provođenjem *in vivo* ili *in vitro* testova toksičnosti. Na temelju testova toksičnosti određuju se potencijalno štetni učinci ispitivane tvari na zdravlje ljudi i životinja ili učinak na okoliš u cijelini. Testovi se provode u skladu s zakonskom regulativom odnosno sa standardnim metodama (npr. ISO – *International Organization for standardization*, DIN – *Deutsches Institut für Normung*, HRN – hrvatske norme).¹¹² *In vivo* testovi provodili su se na glodavcima, zečevima, majmunima, pticama i drugim životinjama te su s vremenom zakonski zabranjeni zbog etičkih razloga. Znanost se nakon toga preusmjerila na *in vitro* testove koji se provode na bakterijama, kvascima, algama i drugim beskrležnjacima i manjim ribama odnosno njihovim embrijima kako bi se odredila ekotoksičnost ispitivane tvari. Toksikologija se bavi utjecajem na određeni organizam dok se ekotoksikologija bavi utjecajem potencijalno štetnih tvari na ekosustav u cijelini.^{113,114} Dosadašnja istraživanja ekotoksičnosti MP-a prikazana su u tablici 4. Do sada je istražena ekotoksičnosti različitih vrsta, veličina i koncentracija MP-a na različite organizme. U većini istraživanja može se primijetiti kako toksični utjecaj MP-a raste sa smanjenjem veličine čestica MP-a i povećanjem koncentracije te dužim vremenom izlaganja organizma MP-u.^{115,116}

Tablica 4. Ekotoksičnost mikroplastike.

Vrsta organizma	Vrsta, veličina i koncentracija MP-a	Vrijeme	Utjecaj	Referenca
<i>Vibrio fischeri</i>	PE 1–3 μm 1000 mg/L	250 min	Smanjenje bioluminiscencije.	115
<i>Pseudomonas putida</i>	PE, PP, PS, PVC i PET 200–600 μm 50–1000 mg/L	72 h	Maksimalna inhibicija rasta dobivena je pri najmanjoj veličini i najvećoj koncentraciji MP-a. Najvišu inhibiciju rasta prouzročio PS, a potom redom PE, PVC, PP i PET.	116
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	PE, PP, PS, PVC i PET 200–600 μm 50–1000 mg/L	72 h	Maksimalna inhibicija rasta dobivena je pri najmanjoj veličini i najvećoj koncentraciji MP-a. Najvišu inhibiciju rasta prouzročili PS i PVC, a potom redom PE, PET i PP	
<i>Tetraselmis chuii</i>	PE 0,05–6 μm 0,046–1,5 mg/L	96 h	Nema značajnog utjecaja na rast algi.	117
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	HDPE i PP 400–1000 μm 1 g/L	> 78 d	Nema značajnog utjecaja na rast i ekspresiju gena.	118
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	PP 64–236 μm 5–500 mg/L	11 d	Smanjen sadržaj klorofila, inhibicija fotosinteze.	119
	PS 0,1 i 1 μm 10–100 mg/L	30 d	Inhibicija rasta mikroalge, smanjenje fotosintetske aktivnosti, oštećenje stanica.	120
	PVC 64–236 μm 5–500 mg/L	11 d	Smanjen sadržaj klorofila, inhibicija fotosinteze.	119
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	PS 0,05–6 μm 25 i 250 mg/L	72 h	Značajna inhibicija rasta mikroalgi bez utjecaja na fotosintezu.	121
<i>Skeletonema costatum</i>	PVC 1 μm 0–50 mg/L	4 d	Inhibicija rasta algi, smanjen sadržaj klorofila i smanjena fotosintetska aktivnost.	122
<i>Danio rerio</i>	PP, PS, PVC i PA $\approx 70 \mu\text{m}$ 0,001–10 mg/L	10 d	Letalnost je niska ili je nije bilo. Uočeno oštećenje crijeva, uključujući pucanje resica i cijepanje enterocita.	123
	PS 5 i 50 μm 10 i 100 $\mu\text{g/L}$	7 d	Poremećaj metabolizma larvi.	124
	PS 45,0 i 0,05 μm 1 mg/L	120 h	Smanjena pokretljivost i tjelesna dužina, oslabljen vid i oštećen živčani sustav.	125

Tablica 4. Ekotoksičnost mikroplastike.

Vrsta organizma	Vrsta, veličina i koncentracija MP-a	Vrijeme	Utjecaj	Referenca
<i>Daphnia magna</i>	PE 1 i 100 μm 12,5–400 mg/L	24 h	Čestice od 1 μm uzrokovale su imobilizaciju organizma, dok čestice od 100 μm nisu imale značajan učinak.	126
	PE 1–5 μm 3–7 MP čestica/mL	72–96 h	Povećana stopa imobilizacije i smrtnost.	127
	PS 1 μm ; 1–600 mg/L 100 μm ; 0,01–40 mg/L	48 h	Povećana stopa imobilizacije, oksidativni stres i smrtnost.	128
	PET 20 μm 100 mg/L	48 h	Štetan utjecaj na razvoj organizma.	129
<i>Carcinus maenas</i>	PP 1000–5000 μm 6–20 mg/L	4 tjedna	Smanjen apetit i oslabljeni rast organizma.	130
<i>Stylophora pistillata</i>	PE 106–125 μm 5–50 MP čestica/mL	4 tjedna	Visoka koncentracija PE-a utjecala je na fotosintetsku aktivnost i promijenila je metabolite koralja.	131
<i>Caenorhabditis elegans</i>	PP, PS, PVC i PA $\approx 70 \mu\text{m}$ 0,5–10 mg/m ²	2 d	Smanjena stopa preživljavanja, manja tjelesna duljina i oslabljena reprodukcija.	123

U tablici 4 se može uočiti kako se dosadašnja istraživanja ekotoksičnosti MP-a pretežito provode na mikroalgama^{117–119,122}, ribama i njihovim embrijima^{123–125} i rakovima^{126–129}, dok se testovi toksičnosti s manjim organizmima (bakterijama i gljivama)^{115,116} rjeđe provode. Razlog tome leži u činjenici da su testovi toksičnosti s manjim organizmima poput uobičajenog testa bioluminiscencije s bakterijom *Vibrio fischeri* (ISO 11348-3:2007)¹³² nedovoljno osjetljivi i nisu prilagođeni čvrstim uzorcima poput MP-a.¹¹⁶ Osim toga, ovakvi vremenski kratki testovi toksičnosti govore samo o trenutnom učinku ispitivane tvari na organizma, a MP-i češće pokazuju toksičnost pri dugoročnom izlaganju. Stoga, testovi koji mjere inhibiciju rasta, reprodukciju, fizikalna oštećenja i slično, poput testa s *Daphnia magna* (ISO 6341:2013)¹³³, smatraju se pouzdanijima u ispitivanju toksičnosti i ekotoksičnosti MP-a.¹³⁴

Fizička svojstva MP-a su ona koja utječu na morfologiju i njenu pokretljivost unutar vodenog okoliša te s vremenom utječu i na bioraspoloživost, mijenjajući raspodjelu MP-a unutar vodenog stupca.^{109,111}

Drugi čimbenici koji utječu na raspodjelu MP-a su kemijska struktura, gustoća vode, aditivi uključeni u njihovu formulaciju, priroda polimera, ekološki utjecaji i sposobnost fragmentiranja.¹³⁵ U prirodnim vodenim ekosustavima MP može plutati na vodi, raspršiti se u vodenom stupcu i akumulirati se u sedimentu što ga čini dostupnim širokom rasponu vodenih organizama koji zauzimaju različita staništa.¹³⁶ Organizmima niže trofičke razine, MP čestice nalikuju na plijen zbog svoje minijaturene veličine, te ih oni konzumiraju misleći da su hrana. Na taj način niži organizmi čine MP bioraspoloživom u hranidbenom lancu. Na primjer, MP se prenosi s algi na zooplanktone, a zatim i na ribe. MP čestice koje se nalaze u okolišu najčešće su bijele ili žute boje što doprinosi izgledu plijena. Najveći problem prijenosa MP-a kroz hranidbeni lanac je taj što u konačnici dolazi i do čovjeka.¹³⁷ Istraživanja su pokazala da više od 150 morskih i slatkovodnih vrsta riba guta MP. Gutanje MP-a može uzrokovati mehanička oštećenja i blokadu probavnog trakta, a predstavlja i potencijalni put za unošenje opasnih tvari poput aditiva, toksičnih tvari adsorbiranih na MP čestice te toksičnih mikroorganizama koji koloniziraju MP-u.¹³⁸ Brojni aditivi koji se često dodaju MP-u dokazano su veoma toksični za organizme, a njihovo otpuštanje u okoliš potvrđeno je brojnim studijama. Većina plastike sadrži visok udio aditiva, odnosno kemijskih tvari koje se plastici dodaju tijekom proizvodnje kako bi se poboljšala njezina svojstva. Postoje različiti aditivi kao što su plastifikatori, antioksidansi, stabilizatori topline, usporivači gorenja, itd., koji mogu biti prisutni u plastici u tragovima ili mogu biti glavne komponente. U nekim vrstama plastike aditivi čine i do 50 % ukupne mase polimera. Istraživanje nasumično odabrane plastike pokazalo je da plastika u prosjeku sadrži oko 20 različitih aditiva.¹³⁹ Nekontrolirano oslobađanje toksičnih aditiva izaziva značajnu zabrinutost za biotu, uključujući i ljude. Aditivi prelaze u okolinu procesom difuzije, na koji utječu poroznost i debljina polimera, molekularna masa i hidrofobnost aditiva te karakteristike okolnih matrica, trošenje i starenje MP-a, i drugo. Tijekom starenja MP-a, polimerni lanci se cijepaju čime se potiče izluživanje aditiva, ali i oslobađanje tvari adsorbiranih na MP česticama.^{103,140} MP je vrlo dobar adsorbens zbog velike specifične površine. Štetne tvari koje se iz okoliša adsorbiraju na MP čestice su najčešće postojeane organske onečišćujuće tvari, policiklički aromatski ugljikovodici, polibromirani difenil eter i diklor-difenil-trikloretan, teški metali i brojne druge tvari.^{137,141,142} Zapravo, prisutnost organskih i anorganskih aditiva i tragova monomera, teških metala i drugih štetnih spojeva koji se mogu osloboditi predstavlja toksičniji izvor onečišćenja za ljudsko zdravlje nego same MP čestice.¹⁴²

MP je pronađena u tlu, vodi i zraku, ali i morskim organizmima, soli, pivu, šećeru, kao i u flaširanoj vodi za piće. Konzumiranjem navedenih namirnica, MP se može akumulirati u ljudskom organizmu te negativno utjecati na imunološki sustav i uzrokovati brojne kliničke komplikacije. Isto tako, štetne onečišćujuće tvari koje se mogu otpustiti s MP-a imaju sposobnost potaknuti endokrini poremećaj i karcinogenezu.^{61,137} Zbog nedostatka značajnih dokaza, podataka i izvješća o štetnom utjecaju MP-a na ljudski organizam, Svjetska zdravstvena organizacija još nije dodala MP na popis potencijalno opasnih tvari čije koncentracije bi se trebale kontrolirati u vodi za piće, hrani i zraku.

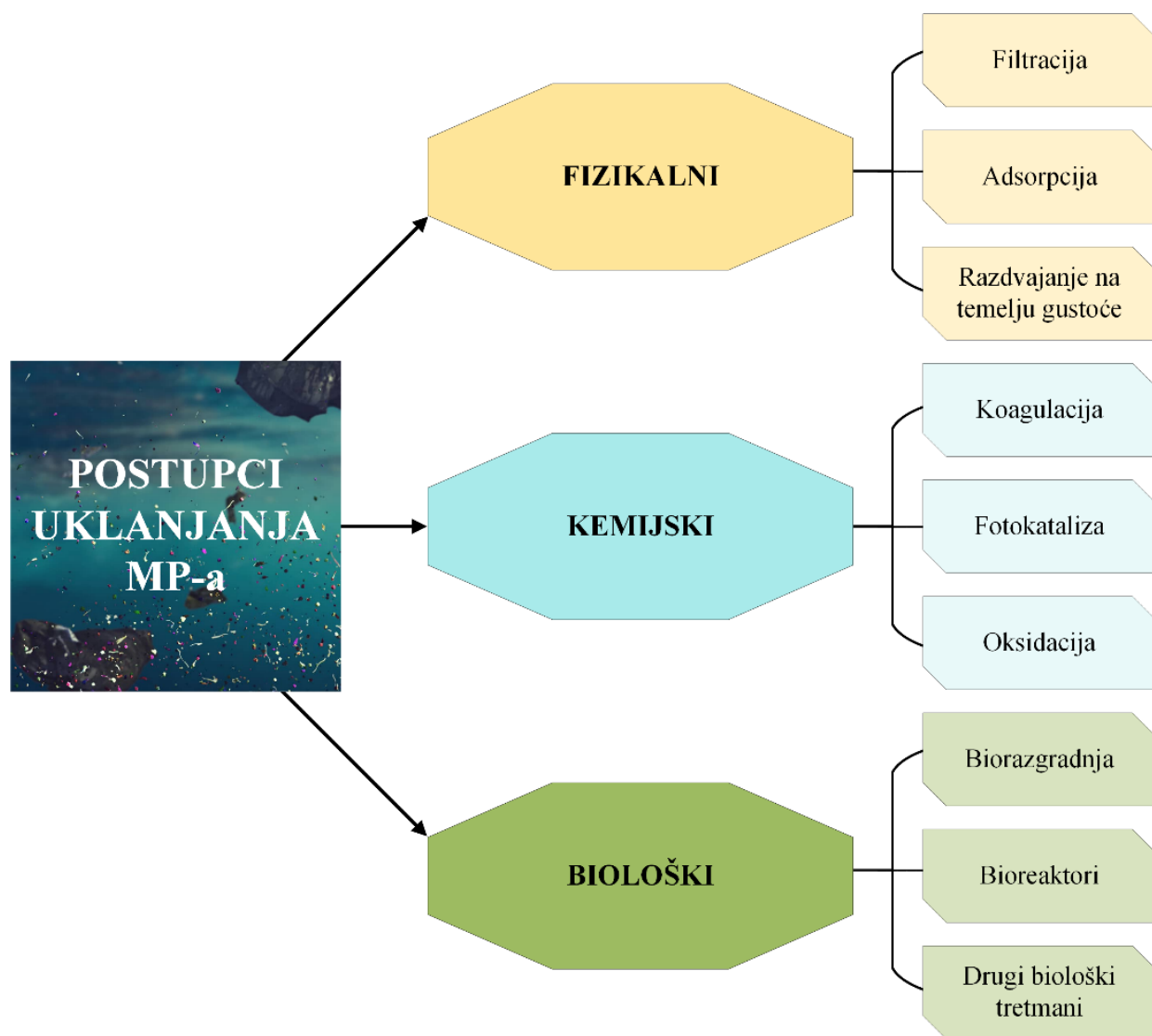
2.3 Postupci uklanjanja mikroplastike iz okoliša

2.3.1 Klasični postupci uklanjanja MP-a

Koncentracije MP-a u okolišu rastu iz godine u godinu. Onečišćenje okoliša MP-om postao je problem na globalnoj razini te se teži pronalasku ekološki i ekonomski prihvatljivog rješenja. Postupci uklanjanja MP-a mogu se svrstati u fizikalne, kemijske i biološke postupke (slika 8). Do sada su najviše proučavani fizikalni postupci, a zatim kemijski i biološki. U prosjeku, fizikalni postupci pokazuju učinkovitost uklanjanja MP-a od 45 %, kemijski 31 %, a biološki tek 24 %.¹⁴³ Klasični postupci obrade voda pokazali su se vrlo učinkovitima (tablica 5) u izdvajanju MP-a iz vodene matrice, ali potrebno je pronaći postupak kojim bi se MP mogla u potpunosti ukloniti, odnosno razgraditi na bezopasne produkte.¹⁴⁴

Fizikalni postupci za uklanjanje MP-a odnose se na tehnike ili procese koji uključuju fizičko odvajanje ili ekstrakciju čestica MP-a iz različitih okruženja. Obično se oslanjaju na fizikalne karakteristike kao što su veličina čestica i njihova gustoća. Najpoznatiji fizikalni postupci su filtracija, sedimentacija, flotacija, centrifugiranje i adsorpcija. Svaki od ovih postupaka ima svoje prednosti i mane, ali daleko najveći nedostatak svih fizikalnih postupaka je nepotpunost rješavanja problema MP-a. Zbog toga se fizikalni postupci često koriste u kombinaciji s kemijskim i biološkim postupcima. Najznačajniji kemijski postupci su koagulacija, flokulacija te oksidacija.

Glavni nedostatak kemijskih postupaka je unos toksičnih kemikalija u sustav koje mogu u konačnici biti štetnije za živa bića od samih MP čestica. Otpadne vode nakon kemijskog tretmana u većini slučajeva zahtijevaju ponovno pročišćavanje što ove procese čini ekološki i ekonomski neprihvatljivima. S druge strane, biološki postupci su ekološki i ekonomski prihvatljivi i zajednica podupire njihovu primjenu, no problem ovih postupaka je dugotrajnost procesa i niska učinkovitost.^{143,145}



Slika 8. Klasični postupci uklanjanja mikroplastike (MP) iz vode.

Tablica 5. Usporedba različitih postupaka za uklanjanje mikroplastike iz okoliša.^{143,146}

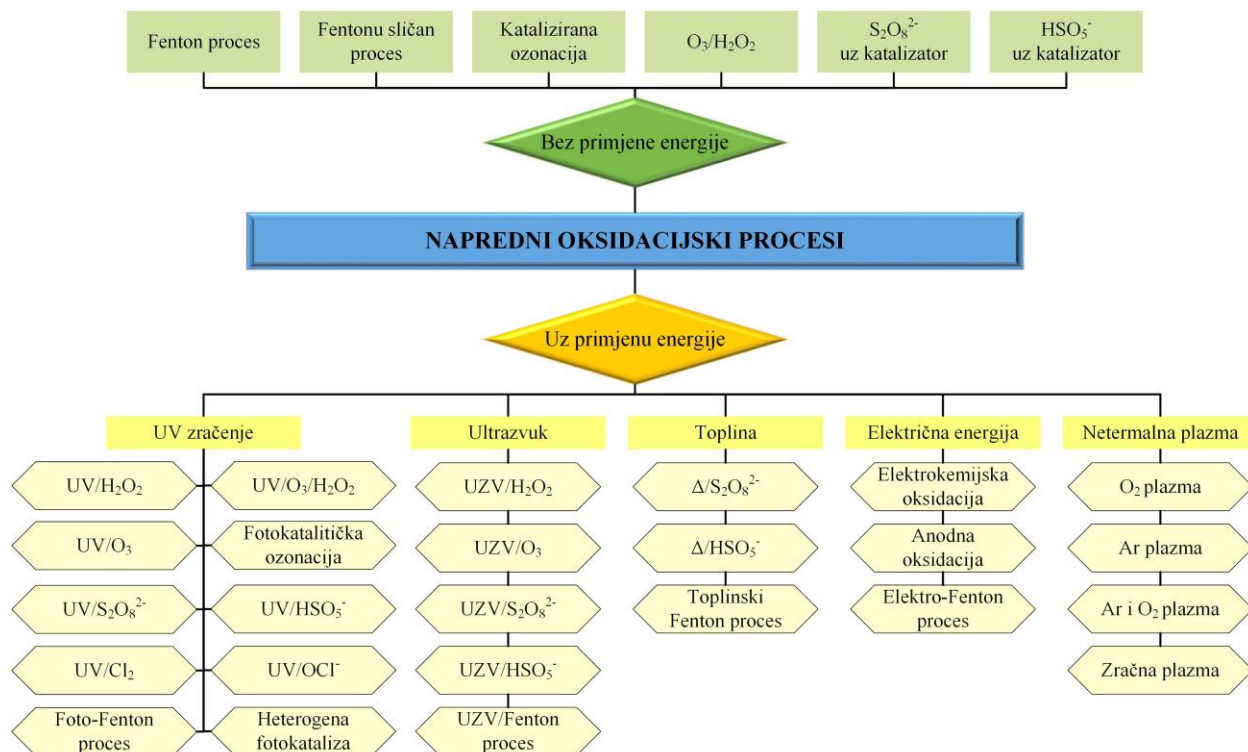
POSTUPAK	UČINKOVITOST	PREDNOSTI	NEDOSTACI
Adsorpcija na zelenim mikroalgama	≈ 94,5 %	Visoka sposobnost adsorpcije MP-a, selektivnost se temelji na površinskom naboju MP-a.	Za svako pročišćavanje vode potrebna je nova šarža mikroalgi, moguće toksično djelovanje MP-a na mikroalge.
Močvarno zemljište za pročišćavanje otpadnih voda	≈ 88 %	Visoka učinkovitost, ekološki prihvatljiv i isplativ postupak.	Ovakva močvarna zemljišta često se smatraju izvorom MP-a, dolazi do ugrožavanja organizama koji nastanjuju ova područja.
Dinamičke membrane	> 90 %	Niska otpornost na filtraciju, nizak transmembranski tlak, jednostavan rad, nema upotrebe opasnih kemikalija.	Onečišćenje (začepljenje) membrane, velika potrošnja energije, potrebno zbrinjavanje nastalog mulja.
Brza filtracija pijeskom	≈ 97 %	Brzo i učinkovito uklanjanje MP-a uz niske troškove rada i održavanja.	Onečišćenje (začepljenje) filtara smanjuje učinkovitost. Pogodan samo za niske MP koncentracije.
Proces s aktivnim muljem	≈ 98 %	Ekološki i ekonomski prihvatljivi postupak s visokom učinkovitosti.	Velike količine otpadnog mulja obogaćenog MP-om; potrebno naknadno zbrinuti. Učinkovitost uklanjanja varira s obzirom MP.
Membranski bioreaktori	> 99 %	Korištenje kombiniranih naprednih postupaka obrade s poroznim membranama.	Onečišćenje (začepljenje) membrane, uspješnost uklanjanja ovisi o obliku onečišćujućih tvari.
Klasična koagulacija i aglomeracija	≈ 61 %	Pogodno za uklanjanje mikročestica, kontrolirani radni uvjeti, jednostavni uređaji.	Dodavanje kemikalija u onečišćenu vodu, primjenjive za MP čestice manjih dimenzija.
Elektrokoagulacija	> 90 %	Nema sekundarnog onečišćenja, pogodan za uklanjanje najmanjih MP-a, minimalno nastajanje mulja, energijski učinkovito, isplativo.	Često potrebna promjena elektroda zbog trošenja, neupotrebljiva u područjima bez struje.
Fotokatalitička razgradnja	/	Nema dodavanja kemikalija, mogućnost upotrebe solarne svjetlosti = obnovljiva energija i bez onečišćenja, učinkovita mineralizacija, ekološki prihvatljiva sanacija.	Neselektivna, niža učinkovitost naspram drugih postupaka, otežana izvedba velikih postrojenja, postavljanje ogromnih fotoreaktora, energetski trošak, regeneracija i održavanje fotokatalizatora.
Biološka razgradnja	Ovisi o vrsti mikroorganizama i karakteristikama MP-a, u prosjeku oko 20 %	Jednostavnost, sigurnost upotrebe, niski troškovi, primjenjiva u različitim okruženjima i na otpadnim tokovima različitih karakteristika.	Okolišni uvjeti se ne mogu lako kontrolirati, manjak ponovljivosti, pronalaženje prikladne mikrobne zajednice, niska učinkovitost, dugotrajan proces.

Problem MP-a i njene zastupljenosti u okolišu zabrinjava ljude diljem svijeta, a rješenju ovog problema treba pristupiti oprezno i uzimajući brojne aspekte u obzir. Potrebno je pronaći učinkovit, ali ekološki i ekonomski prihvatljiv postupak uklanjanja koji bi se mogao primijeniti bez obzira na svojstva i koncentraciju MP-a te vrstu onečišćenog sustava. S obzirom da je ispitan već cijeli niz fizikalnih, kemijskih i bioloških postupaka u uklanjanju MP-a, a niti jedan proces sam po sebi nije zadovoljio traženo, teži se kombinaciji različitih postupaka ne bi li se iskoristile prednosti svake od njih te u konačnici ipak došlo do mogućeg rješenja.¹⁴³

2.3.2 Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (eng. *advanced oxidation processes*, AOP) predstavljaju obećavajući pristup za uklanjanje MP-a iz vode. Ovi procesi smatraju se ekološki prihvatljivima jer su u velikoj mjeri bezopasni za okoliš i smatraju se učinkovitima u uklanjanju niza organskih onečišćujućih tvari poput toksina, pesticida, bojila, farmaceutskih proizvoda i drugih.¹⁴⁷ AOP-ove karakterizira stvaranje *in situ* visokoreaktivnih slobodnih radikala kao što su hidroksilni ($\text{HO}\bullet$) ili sulfatni ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) radikali. Stvoreni radikali sposobni su razgraditi različite organske onečišćujuće tvari, a s obzirom da je plastika organskog porijekla, AOP-i bi trebali biti u određenoj mjeri djelotvorni u sanaciji okoliša onečišćenog MP-om. Nastali radikali trebali bi moći razgraditi MP na manje fragmente ili ju čak mineralizirati u bezopasne produkte.^{145,148} Međutim, AOP-i su povezani s visokim troškovima tretmana jer zahtijevaju skupe kemikalije i/ili izvor energije.¹⁴⁸ Zbog navedenog, AOP-i se predlažu kao predtretman za neke druge ekološki i ekonomski prihvatljivije procese, poput biorazgradnje, s ciljem da se primjenom AOP-a razgradi samo površina MP-a i učini je hrapavom i pogodnijom za daljnju razgradnju.

AOP-i obično kombiniraju upotrebu jakog oksidansa s katalizatorom ili zračenjem. Sukladno tome, AOP-i uključuju širok raspon neselektivnih postupaka kao što su ozonacija, fotokataliza, elektrokemijska oksidacija, Fentonov proces i Fentonu slični procesi, te mnogi drugi (slika 9).^{147,149,150}



Slika 9. Podjela naprednih oksidacijskih procesa.

Svaki od ovih procesa ima određene prednosti i mane, a odabir se donosi na temelju ciljane onečišćujuće tvari, količini vode koju treba pročititi, financijskim uvjetima, ali i drugim parametrima.^{147,151}

2.3.2.1 Fotoliza

Fotoliza je reakcija u kojoj se kemijska veza u molekuli cijepa fotonom. Odnosno, kada se u sustav dovede dovoljno energije, na primjer kao rezultat apsorpcije ultraljubičastog (UV) zračenja, elektroni se mogu pomaknuti iz svog osnovnog u pobuđeno stanje. Budući da je energija UV zračenja istoga reda kao entalpija kovalentne veze može doći do cijepanja veze molekule u pobuđeno stanje.¹⁵² UV zračenje obuhvaća energiju od oko 300 kJ/E (UV-A zračenje) do 1200 kJ/E (vakuum UV). Jedan E (Einstein) podrazumijeva 1 mol fotona. Na sobnoj temperaturi, većina molekula nalazi se u stanju s najnižom energijom, poznatom kao osnovno stanje. U trenutku kada UV zračenje (ili bilo koja druga vrsta zračenja s dovoljnom energijom fotona) pada na molekulu, zračenje se može apsorbirati, promičući molekulu u pobuđeno stanje.

To jest, jedan elektron u molekuli prelazi u stanje više energije ili u takozvano pobuđeno stanje. Energetska razlika između osnovnog i pobuđenog stanja odgovara apsorbiranoj energiji, $h\nu$; ν predstavlja frekvenciju apsorbiranog zračenja, a h je Planckova konstanta. Molekula u pobuđenom stanju ima vrlo kratak životni vijek (10^{-9} do 10^{-8} s), nakon čega se vraća u osnovno stanje ili se razgrađuje dajući drugu molekulu; odnosno podvrgava se fotokemijskoj reakciji.¹⁵³ U tablici 6 prikazana je podjela zračenja s obzirom na valnu duljinu te pripadajuće energije.

Tablica 6. Podjela zračenja s obzirom na valnu duljinu i sadržaj energije.¹⁵³

Zračenje	Valna duljina [nm]	Energetski raspon [kJ/E]
Infracrveno	> 780	< 155
Vidljivo	780–400	155–300
UV-A	400–315	300–377
UV-B	315–280	377–425
UV-C	280–100	425–1198

Fotoliza se ne smatra AOP-om (samo vakuumsko ultraljubičasto zračenje (100–200 nm¹⁵⁴) može generirati radikalne vrste), ali je osnova za sve AOP-ove bazirane na UV zračenju. Stoga će se za razgradnju MP-a koristiti samostalno ali i kao dio AOP-ova. Fotoliza ili foto-razgradnja polimera odnosi se na fizikalne i kemijske promjene u strukturi polimera uzrokovane svjetlom. Mnogi organski polimeri osjetljivi su na zračenje u vidljivom, a posebno u UV području, budući da UV ima veću energiju.¹⁵⁵ Za fotolizu (mikro)plastike općenito su potrebne vrlo visoke energije zračenja. Na primjer, veće UV valne duljine mogu uzrokovati kidanje C–C veza u PET-u, dok PP, PS i PVC zahtijevaju manje valne duljine¹⁵⁶ kao što je vakuumsko UV zračenje, koje mogu apsorbirati sve polimerne veze, posebno C–C i C–H veze.¹⁵⁷ Osim toga, vakuumsko UV zračenje može dovesti do razgradnje molekula vode, ukoliko je prisutna, i stvaranja visoko reaktivnih hidroksilnih radikala (HO•) i vodikovih radikala (H•) sukladno jednadžbama (1) i (2).¹⁵⁸



Uz prisutnost kisika u sustavu, može se generirati i radikal kisika kao i molekula ozona prema jednadžbama (3) i (4).



PET snažno adsorbira UV zračenje ispod 315 nm.¹⁵⁶ Fechine i sur.¹⁵⁹ ozračili su PET filmove debljine 21 µm na 290 nm i izvijestili o kidanju PET lanca što je dovelo do stvaranja polimernih radikala, kao i do intenzivnog stvaranja karboksilnih (–COOH) krajnjih skupina za koje se zna da promiču daljnju razgradnju PET-a. Osim toga, ozračivanje PET filmova (125 µm) na 254 nm rezultiralo je smanjenjem kontaktnog kuta PET-a, što ukazuje na smanjenje hidrofobnosti površine PET čestica.¹⁶⁰ Činjenica da UV fotoliza može smanjiti hidrofobnost površine MP-a može biti vrlo važna ukoliko se tretman koristi kao korak koji prethodi biorazgradnji MP-a. Naime, bakterije su (uz nekoliko izuzetaka) hidrofilne.¹⁶¹ Slično tome, kod gljiva su samo zračne hife i konidije hidrofozne, dok su stanice kvasca i vegetativne hife filamentoznih gljiva koje rastu u vlažnom okolišu općenito hidrofilne.¹⁶² Nasuprot tome, MP čestice su hidrofozne¹⁶³, pa mikroorganizmi s više hidrofobnih stanica jače prijanjaju na njihovu površinu¹⁶⁴. Posljedično, smanjenje hidrofobnosti površine MP čestica olakšava prijanjanje mikroorganizama na polimer.^{165,166}

PS je vrlo stabilan kada je izložen vakuumskom UV zračenju jer se energija koju apsorbira alifatska okosnica može prenijeti na fenilni prsten, a fenilni prsten može distribuirati apsorbiranu energiju na aromatske veze i zatim ju opustiti toplinski ili fluorescencijom. Homolitičko cijepanje C–C veze na dva radikala s C-centrom, što je prvi korak fotolize PS-a, obično završava rekombinacijom zbog niske pokretljivosti PS lanca.¹⁵⁷ S druge strane, Gejo i sur.¹⁶⁷ su uočili kemijske i morfološke promjene na površini PS filmova (50–100 nm) ozračenih na 172 nm. Izvijestili su da će u prisutnosti zraka radikali s C-centrom (R•) vjerojatno reagirati s kisikom i formirati peroksilne radikale (ROO•) prema jednadžbi (5) i potaknuti dodatne reakcije (npr. stvaranje HO•) koje pospješuju oksidaciju polimera.



Martínez i sur.¹⁶⁸ tretirali su HDPE i LDPE filmove (debljine oko 15 µm) s izvorom UV zračenja od 290–390 nm tijekom 2, 4 i 24 sata. Ispitivanja su provedena na komercijalnim HDPE i LDPE plastikama koje su sadržavale antioksidanse.

Prisutnost antioksidansa rezultirala je izostankom promjena na površini polimera nakon 2 i 4 sata tretmana. Međutim, nakon što su antioksidansi iscrpljeni, površina se počela mijenjati, na što ukazuje stvaranje anhidridnih i karbonilnih skupina koje su detektirane nakon 24 sata tretmana UV-om. Predložen je put razgradnje koji počinje odvajanjem atoma vodika i stvaranjem polimernog R• radikala (jednadžba (6)). Međutim, prema Wilken i sur.¹⁵⁷ postoji još jedna reakcija primarne razgradnje: homolitičko kidanje C–C veze (jednadžba (7)). Visoko reaktivni H• brzo izvlači još jedan vodikov atom iz polimera i stvara dodatni R• radikal (jednadžba (8)).



U prisutnosti kisika, R• može formirati peroksilni radikal ROO• (jednadžba (5)) koji nastavlja razgradnju PE u lančanoj reakciji (jednadžba (9)) sve dok ne reagira s drugim radikalom generirajući neradikalni produkt (jednadžba (10)).¹⁶⁸



Glavni procesi fotolize PP-a vakuumskim UV zračenjem identični su onima fotolize PE.¹⁵⁷ Jedina je razlika u tome što kidanje C–C veze može dovesti do odvajanja metilne skupine, što rezultira stvaranjem metilnog radikala i polimernog radikala, a ne samo kidanjem PP lanca. Čisti PVC ne apsorbira valne duljine iznad 190 nm. Fotoliza PVC-a također dovodi do stvaranja radikala i ima dvije glavne reakcije: dehidrokloriranje i stvaranje polienskih struktura.¹⁶⁹ Radikali nastaju i pri fotolizi PUR-a, ali zbog specifične strukture nije moguće definirati univerzalni put fotolize.¹⁷⁰ Fotolizom navedenih vrsta (mikro)plastika većinom dolazi do umrežavanja polimernih lanaca rekombinacijom radikala i oduzimanjem vodika iz susjednih lanaca.¹⁷¹ Iako je većina čistih plastika osjetljiva na UV fotolizu, komercijalna plastika sadrži fotostabilizatore kao aditive za povećanje stabilnosti plastike u okolišu. Stoga istraživači općenito istražuju primjenjivost napredne oksidacije potaknute UV-om, što je znatno agresivniji tretman.

U ovim procesima koriste se različita oksidacijska sredstva, ali HO• radikali se i dalje najčešće primjenjuju zbog visokog redoks potencijala i neselektivnosti. HO• radikali se pretežito dobivaju upotrebom vodikovog peroksida kao oksidacijskog sredstva, a istraživanja su pokazala kako se količina dobivenih radikala povećava u kombinaciji s UV zračenjem. S druge strane, upotreba željeza kao slobodnih katalizatora za proizvodnju HO• radikala u Fentonovim procesima naširoko je proučavana. Nažalost primjena željeza u realnim uvjetima (na otpadnim vodama) je ograničena jer je optimalni pH za provedbu ovog tretmana 2,8.¹⁵¹

2.3.2.2. Napredni oksidacijski procesi na bazi hidroksilnih radikala

Hidroksilni radikal (HO•) vjerojatno je najvažniji tip radikala koji se koristi u obradi vode. To je vrlo reaktivan, neselektivan i kratkotrajni oksidans koji se uspješno koristi za razgradnju raznih organskih onečišćujućih tvari u vodi.^{151,172} HO• radikali imaju visoki oksidacijski potencijal (tablica 7) s kojim napadaju organske onečišćujuće tvari. Sposobni su napadati organske spojeve kroz četiri mehanizma. Prvi mehanizam temelji se na uklanjanju vodika s organskih molekula pri čemu nastaje novi organski radikal koji dalje reagira s kisikom iz zraka. U sljedećem koraku dolazi do hidroksilacije, a zatim slijedi mehanizam prijenosa jednog elektrona (manje povoljan) ili adicija na dvostruke veze ovisno o strukturi organskog spoja. Drugi mehanizam uključuje kombinaciju dva HO• radikala što dovodi do formiranja H₂O₂ koji može imati ključnu ulogu u razgradnji ciljane organske tvari. Ovaj mehanizam prevladava pri vrlo visokim koncentracijama HO•. Treći mehanizam odnosi se na dodavanje HO• na dvostruke ili trostruke veze u organskim molekulama. Posljednji mehanizam uključuje prijenos elektrona s organskog spoja na HO• i karakterističan je u oksidaciji aromatskih spojeva.^{151,173} Zbog vrlo kratkog životnog vijeka, HO• radikali proizvode se *in situ*, bilo izravno (vakuum UV, ultrazvukom ili netermalnom plazma tehnologijom) ili neizravno (preko reakcija između dodanih oksidansa/katalizatora i/ili njihove aktivacije UV-om ili ultrazvukom).^{151,174}

U početku su se istraživanja s AOP-ima fokusirala na stvaranje dovoljne količine HO• radikala za pročišćavanje vode, no s vremenom je znanost napredovala te se osim HO• radikala koriste i mnogi drugi radikali koji su prikazani u tablici 7 zajedno s pripadajućim redoks potencijalima. Kako bi se dobila dovoljna količina HO• radikala najčešće se kao oksidacijska sredstva koriste vodikov peroksid, ozon te kombinacija željeza i vodikovog peroksida.¹⁷⁵

Tablica 7. Standardni redoks potencijali (E^0) najčešće korištenih radikala u naprednim oksidacijskim procesima.¹⁷⁵

REAKCIJA	E^0/V
$\text{HOCl}^- + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	2,740
$\text{HO} \cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,730
$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	2,437
$\text{Cl} \cdot + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$	2,432
$\text{Cl}_2^{\cdot-} + \text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	2,126
$\text{HOCl}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OH}^-$	1,912
$\text{HO} \cdot + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^-$	1,902
$\text{O} \cdot + \text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	1,600
$\text{HO}_2 \cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,460
$\text{OCl} \cdot + \text{e}^- \rightarrow \text{OCl}^-$	1,390
$\cdot\text{NO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^-$	1,040
$\cdot\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0,935
$\cdot\text{NO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HNO}$	-0,150
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H} \cdot$	-2,310

Vodikov peroksid

Jedan od najčešćih AOP-ova temeljenih na $\text{HO} \cdot$ radikalima je proces koji uključuje dodatak vodikovog peroksida (H_2O_2). H_2O_2 je jako oksidacijsko sredstvo s redoks potencijalom u rasponu od 1,763 V pri pH 0 do 0,878 V pri pH 14.¹⁷⁶ H_2O_2 se obično aktivira UV zračenjem sukladno jednadžbi (11).¹⁷⁷

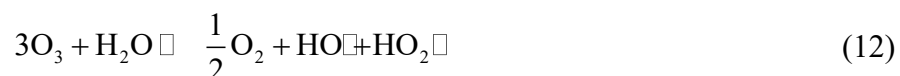


Koncentracija nastalih $\text{HO} \cdot$ radikala ovisi o dodanoj dozi H_2O_2 , vodenoj matrici, te spektru emisije i snazi UV izvora.¹⁷⁷ Prevelika doza H_2O_2 može smanjiti brzinu oksidacije i zbog toga se za svaki proces mora odrediti i primijeniti optimalna doza H_2O_2 .¹⁷⁸ Za sada je dostupan relativno mali broj studija koje su istraživale primjenu UV-C/ H_2O_2 procesa u razgradnji MP-a.

Hüffer i sur.¹⁷⁹ izložili su PS MP (125–250 µm) 10 %-tnoj otopini H₂O₂ pod UV svjetlom od 254 nm. ATR-FTIR, skenirajući elektronski mikroskop (eng. *scanning electron microscope*, SEM) i DSC ukazale su na značajnu oksidaciju površine PS čestica nakon 96 h izlaganja, ali nije bilo značajne promjene u specifičnoj površini. Iako je površina čestica bila narušena, specifična površina tretiranog PS-a bila je samo 0,004 m²/g veća od početne. Easton i sur.¹⁸⁰ proučavali su razgradnju PET vlakana (dimenzija oko 40 µm) pomoću UV-C/H₂O₂ tretmana. SEM analiza pokazala je pojavu plitkih rupa, jamica i pukotina na površini čestica, a FTIR spektroskopija promjene u funkcionalnim skupinama koje sadrže kisik. Tijekom 48 sati tretmana PET vlakana dodatkom u sustav 500 mg/L H₂O₂ i izlaganjem UV-C zračenju od 4,0 mW/cm² postignut je gubitak mase od 52,7 %. Hankett i sur.¹⁸¹ istraživali su utjecaj UV/H₂O₂ tretmana na PVC filmove (debljine oko 0,2 µm). Uočili su da tijekom UV/H₂O₂ tretmana razgradnja PVC-a počinje reakcijom krajnjih CH₃ skupina, koje su najosjetljivije na napad radikala. Nakon što uklone sve krajnje CH₃ skupine, radikali napadaju polimerni lanac, što dovodi do kidanja lanca, uklanjanja klora i stvaranja dvostrukih C=C veza.¹⁸¹

Ozonizacija

Ozonizacija je opći naziv za procese oksidacije u kojima se kao oksidacijsko sredstvo koristi ozon (O₃). Poznato je da je O₃ vrlo reaktivno sredstvo s oksidacijskim potencijalom od 2,07 V.¹⁸² Stoga O₃ može izravno oksidirati organske onečišćujuće tvari, iako je poželjan pristup neizravna oksidacija stvaranjem HO• radikala prema jednadžbi (12). Stvaranje HO• radikala izazvano djelovanjem O₃ može se lako postići ako se tretman provodi u lužnatom mediju.¹⁸³



Ova reakcija može se ubrzati UV zračenjem, posebno kada HO• nije dominantan, što dovodi do stvaranja H₂O₂ kao dodatnog oksidansa prema jednadžbi (13).¹⁸⁴



Nakon toga, H_2O_2 se pretvara u $\text{HO}\bullet$ prema jednadžbi (11). Štoviše, H_2O_2 se može dodati u sustav umjesto da se generira *in situ*. Ozonizacija pri kojoj se dodaje H_2O_2 naziva se peroksonski proces. U procesu peroksona nastaje željeni $\text{HO}\bullet$ radikal prema jednadžbi (14).¹⁸⁵

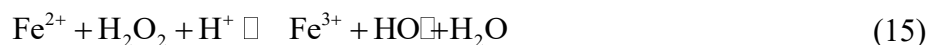


Zafar i sur.¹⁸⁶ proučavali su učinak ozonizacije na mješavinu PE mikročestica različitih veličina, gdje je 93,3 % korištenih mikročestica bilo između 75 i 500 μm . Ozonizacija je provedena različitim dozama O_3 u rasponu od 4 do 7 mg/min tijekom 60, 120 i 180 min. Nakon tretmana, uz smanjenje kristalnosti i promjenu izgleda PE čestica, FTIR-om su uočene hidroksilne ($-\text{OH}$) i karbonilne ($\text{C}=\text{O}$) skupine na površini čestica, što ukazuje na površinsku razgradnju MP mikročestica. Na temelju dobivenih rezultata, u konačnici je potvrđeno da se površinska oksidacija može pripisati dužem vremenu reakcije, a ne količini dodanog O_3 . Lee i sur.¹⁸⁷ koristili su matematičke modele za istraživanje mehanizma ozonom inducirane oksidativne razgradnje nepolarnih zasićenih molekula kao što su ugljikovodici i polimeri, uključujući PP, PS i PVC. Rezultati su pokazali da je O_3 reagirao sa zasićenim ugljikovodicima na sobnoj temperaturi ili nižoj, a PS je bio najosjetljiviji na ozonizaciju C–H veza. Daljnje poboljšanje stope proizvodnje $\text{HO}\bullet$ radikala, a time i učinkovitosti ozoniranja polimera, može se postići dodavanjem katalizatora.¹⁸⁸ Obično se kao katalizatori za aktivaciju dodanog H_2O_2 i stvaranje $\text{HO}\bullet$ radikala koriste prijelazni metali. Procesi oksidacije u kojima se kao katalizator koristi željezo nazivaju se procesi temeljeni na Fentonu.¹⁵¹ Patel i sur.¹⁸⁸ ispitali su učinke ozoniranja LDPE filmova debljine 60 μm u plinovitoj i vodenoj fazi (pH = 7), sa i bez dodatka FeCl_3 kao katalizatora. Stvaranje peroksida na površini polimera bio je pokazatelj učinkovitosti ozonizacije. Stvaranje peroksida je korak koji povećava hidrofilnost površine polimera i čini površinu podložnijom kolonizaciji mikroorganizama. Rezultati istraživanja pokazali su da je između ozonizacije u plinovitoj fazi i u vodenoj fazi bilo gotovo zanemarivo u smislu stvaranja peroksida. Činjenica da se relevantna koncentracija $\text{HO}\bullet$ može očekivati samo u vodenoj fazi implicira da molekularni ozon igra glavnu ulogu u stvaranju peroksida na površini LDPE-a. Dodatak željeznih iona (Fe^{3+}) otapanjem FeCl_3 u kiselj otopini pri pH 3 (stvarajući Fentonov proces) dodatno je povećao brzinu stvaranja peroksida.¹⁸⁸

Iako se pokazalo da O₃ može oksidirati polimere, veće doze ili produljeno vrijeme izloženosti O₃ mogu dovesti do ozbiljnih štetnih učinaka na ljudsko zdravlje.¹⁸⁹ Stoga se njegova upotreba često izbjegava i zamjenjuje manje otrovnim vrstama.¹⁹⁰

Procesi temeljeni na Fentonovom reagensu

Procesi koji se temelje na Fentonovom reagensu među najpopularnijim su tehnikama jer se provode pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, što je ekonomska prednost. Osim toga, ti procesi su vrlo otporni na utjecaj matrice, imaju relativno jednostavne postupke i općenito rezultiraju visokim stopama mineralizacije organskih onečišćujućih tvari, kao što je MP.^{151,191} Fentonov proces uključuje prijenos elektrona kroz katalitičku reakciju između H₂O₂ i iona Fe²⁺, stvarajući HO• radikale, kao što je prikazano jednadžbom (15).¹⁹¹



S druge strane, na stvaranje HO• može negativno utjecati višak H₂O₂ (jednadžba (16)) ili iona željeza u sustavu.^{151,182}



Stoga je potrebno odrediti optimalni molarni omjer Fe²⁺ i H₂O₂ za svaki tretirani sustav kako bi se izbjegao ili minimizirao tzv. *scavenger* efekt, koji je nepoželjan jer smanjuje koncentracija poželjnih HO• radikala. *Scavenger* efekt je naziv za situaciju kada u sustavu nastaju tvari koje reagiraju s radikalima te ih uklanjaju ili deaktiviraju¹⁹², čime se naravno smanjuje njihova dostupnost u sustavu i učinkovitost tretmana. Engleski termin za ove tvari je *scavenger*, a hrvatska istoznačnica za sada ne postoji.

Klasični Fentonov postupak ima svoje nedostatke, poput niskog pH pri kojem se proces provodi (optimalni pH je 2,8¹⁵¹), korištenje relativno velikih količina željeznih iona te stvaranje željeznog mulja koji može biti izvor sekundarnog onečišćenja.¹⁹³ Da bi se izbjegli ovi nedostaci, odnosno da bi se poboljšala učinkovitosti klasičnog Fentonovog procesa, predložene su brojne modifikacije poput onih u heterogenom Fentonovom procesu, foto-Fentonovom procesu i elektro-Fentonovom procesu.^{151,194}

Procesi temeljeni na Fentonovom procesu općenito su podijeljeni na homogene i heterogene procese. Najvažniji predstavnik homogenih procesa je foto-Fentonov proces, u kojem se HO• radikali generiraju reakcijom nastalih iona željeza(III) prema jednadžbama (17) i (18).^{188,195}



Stoga, u usporedbi s klasičnim Fentonovim procesom, foto-Fentonov proces zahtijeva manji dodatak Fe^{2+} za stvaranje iste količine HO• radikala.¹⁹⁶ Heterogeni Fentonovi procesi koriste čvrste katalizatore koji sadrže željezo i/ili druge prijelazne metale.¹⁹³ Uzimajući u obzir razgradnju MP-a Fentonovim procesom, prvi korak je uklanjanje atoma vodika i formiranje polimernog radikala ($\text{R}\cdot$) prema jednadžbi (19). Nakon toga, mineralizacija MP-a može se dogoditi nizom lančanih reakcija.¹⁹⁷



Što se tiče primjene procesa temeljenih na Fentonovom procesu u razgradnji MP-a, Ortiz i sur.¹⁹⁸ proučavali su Fentonovu oksidaciju pet MP-a: PET-a, PP-a, PVC-a, PE-a i ekspaniranog PS-a; veličine čestica iznosile su 150–250 μm . Uzorke MP-a su izložili Fentonovom reagensu tijekom 7,5 h uz sljedeće radne uvjete: $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1000\text{ mg/L}$ i $c(\text{Fe}^{3+}) = 10\text{ mg/L}$. Fentonova oksidacija rezultirala je smanjenjem veličine MP čestica i povećanjem njihove hidrofilnosti. Gubitci mase bile su blizu 10 % bez obzira na vrstu MP-a, što ukazuje na visoku stabilnost polimera pri napadu HO• radikala. SEM je pokazao prisutnost udubina i rupa na površini MP-a, potvrđujući površinsku razgradnju polimernih čestica. Ove promjene bile su izraženije kod PET-a i ekspaniranog PS-a, vjerojatno zbog njihovih molekulskih struktura. Naime, prisutnost aromatskog prstena u strukturi PS i PET MP-a može povećati oksidacijski prinos jer je poznato da HO• prije napada aromatski prsten i dvostruke veze nego jednostruke veze alkanskog lanca.¹⁹⁹ Wang i sur.²⁰⁰ testirali su Fentonov proces kao predtretman za flotaciju pjene kako bi se ekstrahirale mikročestice PVC-a iz smjesa MP-a (veličina čestica 2,0–4,0 mm) koje su se sastojale od jednakih masenih omjera PVC-a, PS-a i polikarbonata.

Tretman Fentonom trajao je 2 minute i provodio se prema sljedećim uvjetima: molarni omjer H_2O_2 i Fe^{2+} bio je 7500, koncentracija H_2O_2 0,2 M, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ i pH 5,8. Tretman Fentonom značajno je povećao hrapavost površine PS-a. Obrada Fentonom povećala je vlažnost površine i sukladno tome, smanjila sposobnost plovnosti mikročestica PS-a, što je povezano s pojavom hidrofilnih skupina kisika na površini PS-a. Istodobno, obrada Fentonom nije imala učinka na PVC MP. Piazza i sur.²⁰¹ proučavali su heterogenu foto-Fentonovu razgradnju mikročestica PVC-a (73 μm) i PP-a (155 μm). Upotrijebili su nanoštapiće cinkovog oksida presvučene slojem kositrenog oksida na koji su nanijeli nanočestice Fe^0 kao katalizator, a uzorci su ozračeni vidljivim svjetlom. Nanočestice Fe^0 bile su izvor Fe^{2+} sukladno jednadžbama (20) i (21).



Tijekom sedmodnevnog tretmana veličina čestica PVC-a smanjila se na 28 μm , a veličina PP-a na 53 μm . Postotak volumena čestica također je značajno smanjen: kod PVC-a za 94 %, a kod PP-a za 96 %. Fentonov tretman doveo je do stvaranja karbonilnih i hidroksilnih skupina na površini PP-a. Zanimljivo, za razliku od Fentonova tretmana koji su proveli Wang i sur.²⁰⁰, heterogeni foto-Fentonov tretman koji su primijenili Piazza i sur.²⁰¹ rezultirao je promjenama u PVC-u, uključujući formaciju karbonilnih skupina, pojavu aldehidnih ili karboksilnih skupina te konačno kidanje polimernih lanaca. Piazza i sur. proveli su niz bioloških testova s vodenim organizmima i nisu zabilježili toksičan utjecaj uzoraka prikupljenih u suspenzijama nakon tretmana foto-Fentonom, što pokazuje da tijekom foto-Fentonove razgradnje PVC-a i PP-a ne nastaju toksični nusprodukti. Liu i sur.²⁰² ispitali su utjecaj Fentonovog tretmana u razgradnji mikrogranula PS-a i HDPE-a s prosječnom veličinom čestica od 50,4 odnosno 45,5 μm . Tijekom 30-dnevnog tretmana, došlo je do stvaranja pukotina i udubljenja na površini MP čestica, a uočeno je i da su promjene izraženije što je tretman dulje trajao. Osim toga, tretman je rezultirao značajnim smanjenjem veličine čestica MP-a koje je bilo izraženije kod HDPE-a. Uvidom u spektar dobiven XPS analizom (eng. *X-ray photoelectron spectroscopy*) utvrđeno je da su inicijalno na površini dvaju proučavanih polimera nastale C–O i H–O veze, koje su zatim pretvorene na C=O i djelomično na O–C=O veze.

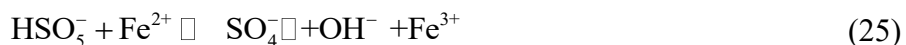
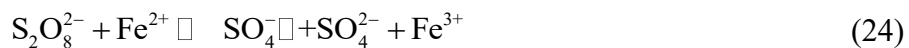
Miao i sur.²⁰³ podvrgnuli su suspenziju od 100 mg/L PVC čestica veličine 100–200 μm elektro-Fentonovoj obradi s TiO₂/grafitnom katodom u trajanju od 6 h. Tretman je proveden potenciostatskom elektrolizom na -0,7 V u odnosu na Ag/AgCl elektrodu, kontinuirano stvarajući HO•. Nakon tretmana, uočene su značajne morfološke promjene na površini PVC čestica koristeći SEM analizu. Početna relativno glatka morfologija čestica potpuno je narušena pojavom rupa i udubljenja na površini. Daljnje analize potvrdile su stvaranje karboksilnih i hidroksilnih skupina na polimernoj površini uz smanjenje molekulske mase s 46,26 na 28,47 kDa. Dokazan je visok stupanj dekloriranja, što je bilo osobito izraženo pri višim temperaturama. Sve to ukazuje na oksidaciju i kidanje polimernih lanaca.

2.3.2.3. Napredni oksidacijski procesi na bazi sulfatnih radikala

Sulfatni radikal, SO₄•⁻, glavna je reaktivna vrsta sumpora u AOP-ima²⁰⁴ i obično se dobiva fizikalnom aktivacijom (toplina, ultrazvuk, svjetlost) persulfatnog iona (S₂O₈²⁻) ili peroksimonosulfatnog iona (HSO₅⁻) prema jednadžbi (22), odnosno (23).^{205,206}



Druga mogućnost aktivacije je kemijska aktivacija dodavanjem prijelaznog metala¹⁵¹, primjerice iona Fe²⁺ (aktivacija slijedi jednadžbe (24) i (25)) koji tvori Fentonov sustav¹⁹⁵.



Oksidi prijelaznih metala također se često koriste kao HSO₅⁻ aktivatori, posebno kobaltovi oksidi kao što je Co₃O₄, koji je preferirani HSO₅⁻ aktivator. Dodavanje Co₃O₄, uz dodatak drugog prijelaznog metala, moglo bi poboljšati aktivaciju HSO₅⁻. Na primjer, Cai i sur.²⁰⁷ testirali su potencijal nanoploča NiCo₂O₄ u aktiviranju HSO₅⁻ i izvijestili da je sinergijsko djelovanje nikala i kobalta značajno pojačalo aktivaciju HSO₅⁻.

$\text{SO}_4^{\bullet-}$ ima relativno visok standardni redukcijski potencijal (tablica 7), što mu daje veliki potencijal u razgradnji postojanih organskih onečišćujućih tvari kao što je MP. Zanimljivo, fizikalna aktivacija peroksimonosulfata (jednadžba (23)) dovodi ne samo do stvaranja $\text{SO}_4^{\bullet-}$ već i do stvaranja $\text{HO}^{\bullet}$, što rezultira dvostrukim učinkom na MP. Osim toga, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ može reagirati s hidroksidnim ionima (jednadžba (26)) i tvoriti $\text{HO}^{\bullet}$, ali je brzina ove reakcije prilično niska.²⁰⁴



Tretmani koji se temelje na $\text{SO}_4^{\bullet-}$ imaju neke prednosti u odnosu na tretmane koji se temelje na stvaranju $\text{HO}^{\bullet}$. Prvo i najvažnije, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ima puno duži životni vijek od $\text{HO}^{\bullet}$ i stoga bolju mogućnost reakcije s MP-om. Osim toga, pH manje utječe na potencijal $\text{SO}_4^{\bullet-}$, tj. njegovu oksidacijsku sposobnost, u usporedbi s $\text{HO}^{\bullet}$. S obzirom da se MP u okolišu najčešće nalazi u kompleksnim matricama, treba naglasiti da je $\text{SO}_4^{\bullet-}$ općenito selektivniji za organske onečišćujuće tvari od $\text{HO}^{\bullet}$. Točnije, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ima tendenciju odvajanja elektrona od organskih molekula i pretvaranja u organske radikalne katione, dok $\text{HO}^{\bullet}$ preferira uklanjanje vodika ili nastanak višestrukih veza.^{151,204}

Fotooksidacija temeljena na djelovanju $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikala je obećavajući pristup za razgradnju MP-a, što je vidljivo u do sada objavljenim istraživanjima. Liu i sur.²⁰² tretirali su mikrogranule PS-a i HDPE-a toplinski aktiviranim persulfatom te Fentonovim procesom. Izvijestili su da su se tijekom tretmana postupno formirale pukotine i udubljenja na površini MP uzoraka. Unutar prvih 10 dana pojavili su se oblici slični zarecima, dok su se unutar prvih 30 dana pojavile višestruke pukotine uz neravnu strukturu i značajno smanjenje veličine čestica. Razgradnja površine MP-a dogodila se puno brže u usporedbi s očekivanim vremenom za postizanje iste hrapavosti PS i HDPE površina u okolišu, koje bi prema autorima iznosilo 20,9–40,3 godina. U ovome istraživanju, persulfatni AOP-e pokazao je veći učinak na površinu MP-a nego Fentonov proces. Konačno, Liu i sur. izvijestili su da su oba tretmana značajno smanjila kontaktne kutove PS i HDPE čestica, tj. uočeno je smanjenje hidrofobnosti površine polimera. Razlog tomu je vjerojatno nastajanje skupina koje sadrže kisik na površini MP-a, kao što su karbonilne, karboksilne ili hidroksilne skupine.²⁰⁸ Zhang i sur.²⁰⁹ primijenili su tretman toplinski aktiviranim persulfatom (30 min na 70 °C) na PS i PVC filmove dimenzija 3 × 3 × 1 mm nastojeći modificirati površine polimera, i na taj način, promijeniti mogućnost plutanja filmova.

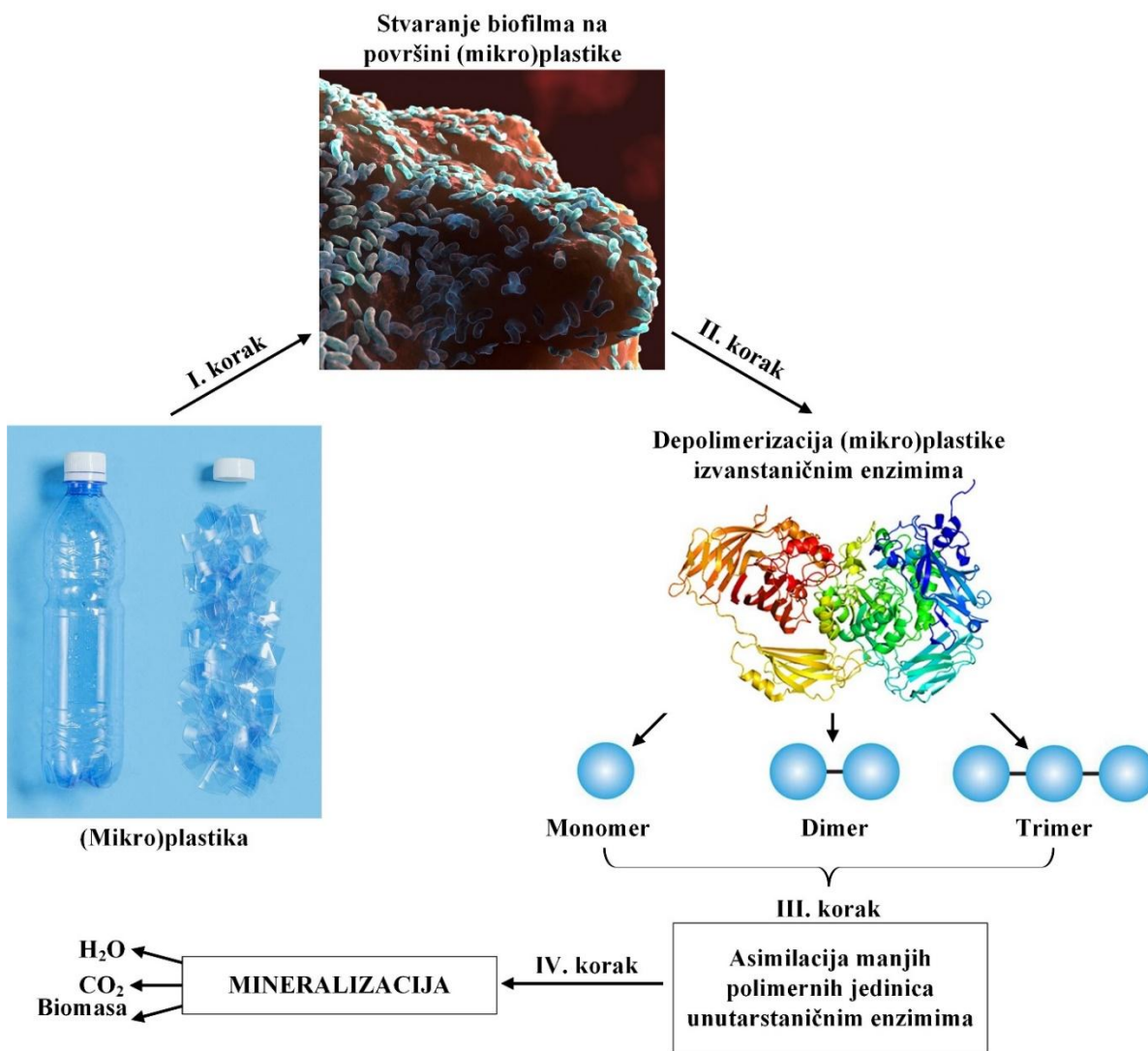
Slično kao prema Liuovoj studiji²⁰², tretman persulfatom značajno je smanjio kontaktni kut PS-a za 12,20° i povećao hrapavost površine. Međutim, u slučaju PVC-a, smanjenje kontaktnog kuta bilo je praktički zanemarivo, samo 0,13°, što je ukazalo da nema novonastalih hidrofilnih skupina na površini PVC-a; ovaj zaključak dodatno je potvrđen FTIR spektroskopijom. Očito je da tretman sa $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikalom ima vrlo ograničen učinak na PVC MP.²⁰²

2.3.3. Biorazgradnja

Biorazgradnja je razgradnja organskih tvari od strane živih organizama na manje komponente i/ili hranjive tvari koje drugi organizmi mogu koristiti za rast i razvoj, a katalizirana je enzimima. Smatra se prirodnim recikliranjem glavnih komponenti mrtvih organizama, osobito ugljika i dušika, ali i svih ostalih elemenata uključenih u funkcioniranje živih sustava.²¹⁰ Može se provoditi aerobno (uz prisutnosti kisika) i anaerobno (bez prisutnosti kisika).²¹¹ Produkti aerobne razgradnje su ugljikov dioksid (CO_2) i voda (H_2O), dok su proizvodi anaerobne biorazgradnje CO_2 , H_2O i metan (CH_4).²¹² Važno je naglasiti da kod anaerobne razgradnje nastaje 50–70 % CH_4 te 30–50 % CO_2 , dok voda nastaje tek u tragovima.²¹³

Mikroorganizmi koji najčešće sudjeluju u biorazgradnji putem metaboličkih ili enzimskih procesa su bakterije i gljive (kvasci i plijesni).²¹⁴ Žive svugdje u okolišu: u tlu, vodi i atmosferi, a mnoge su vrste dobro poznate po svojoj sposobnosti razgradnje različitih organskih onečišćujućih tvari.²¹⁵ Postupak biorazgradnje polimera naziva se depolimerizacija i shematski je prikazan na slici 10.²¹⁶ Iako je MP organski materijal, njegova biorazgradnja nije jednostavna. Mogućnost biorazgradnje ovisi o fizičkim, mehaničkim i kemijskim svojstvima MP-a te uvjetima okoline. Općenito, za postizanje biorazgradnje MP-a potrebno je zadovoljiti tri osnovna kriterija. Prije svega, morfologija MP-a mora biti takva da dopušta prijanjanje mikroorganizama i stvaranje biofilma. Slijedeći kriterij uključuje prisutnost mikroorganizma sposobnih za depolimerizaciju MP-a i mineralizaciju monomernih spojeva enzimima. Konačno, potrebno je osigurati zadovoljavajuće uvjete kao što su temperatura, pH, vlaga i slanost. Nakon što su kriteriji zadovoljeni, najmanje dvije kategorije enzima aktivno se uključuju u biorazgradnju MP-a: izvanstanične i unutarstanične depolimeraze.

Prvi korak depolimerizacije najčešće omogućuju izvanstanični enzimi koji tijekom biorazgradnje razgrađuju složene polimere na kraće polimerne lance odnosno manje molekule poput oligomera, dimera i monomera. Navedene molekule moraju biti dovoljno male da prođu kroz polupropusnu staničnu membranu mikroorganizma, gdje se zatim unutarstaničnim enzimima razgrađuju na ugljik i koriste kao izvori energije za rast i razvoj mikroorganizama.^{217,218}



Slika 10. Koraci u biorazgradnji (mikro)plastike.

Brojni mikrobnii enzimi sudjeluju u biorazgradnji polimera, ali kao najvažniji ističu se proteaze, lipaze, esteraze i kutinaze.²¹⁹ Pregled mikroorganizama koji proizvode navedene, ali i druge enzime odgovorne za razgradnju polimera dan je u tablici 8.

Tablica 8. Enzimi uključeni u biorazgradnju određenih vrsta plastika.

	Mikroorganizam	Enzim	Plastika	Referenca
Bakterije	<i>Rhodococcus ruber</i>	Lakaza	PE	220
	<i>Pseudomonas</i> sp.	Alkanska hidroksilaza		221
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Alkanska hidroksilaza i rubredoksin reduktaza		222
	<i>Bacillus</i> sp.	Lakaza, lignin peroksidaza i mangan peroksidaza	PP	223, 224
	<i>Pseudomonas</i> spp. i <i>Bacillus</i> spp.	Lipaza i esteraza	PS	225
	<i>Ideonella sakaiensis</i>	PETaze	PET	226
	<i>Streptomyces scabies</i>	Glikozid hidrolaza i esteraza		227
	<i>Thermobifida fusca</i>	Kutinaza slična hidrolazi		228
	<i>Delftia acidovorans</i>	Esteraza	PUR	229
Gljive	<i>Trametes versicolor</i> , <i>Pleurotus ostreatus</i> , <i>Pleurotus florida</i> i <i>Trametes pubescen</i>	Lakaza	PE	230
	<i>Trichoderma harzianum</i>	Lakaza i mangan peroksidaza		231
	<i>Pleurotus ostreatus</i>	Lignin peroksidaza, mangan peroksidaza i lakaza		208
	<i>Fusarium graminearum</i>	Peroksidaza		223
	<i>Aspergillus flavus</i>	Lakaza i lakazi slična multibakar oksidaza		232
	<i>Bjerkandera adusta</i>	Lakaza	PVC	233
	<i>Phanerocheate chrysosporium</i>	Lignin peroksidaza		234
	<i>Cochliobolus</i> sp.	Lakaza		235
	<i>Lentinus tigrinus</i>	Esteraza	PS	236
	<i>Candida antarctica</i>	Lipaza	PET	237
	<i>Penicillium citrinum</i>	Poliesteraza		238
	<i>Candida antarctica</i>	Lipaza	PUR	239
	<i>Aspergillus flavus</i>	Esteraza		240
	<i>Aspergillus tubingensis</i>	Esteraza		241

Vrlo male varijacije u kemijskoj strukturi i sastavu polimera mogu rezultirati velikim razlikama u smislu biorazgradljivosti.²¹⁶ Osim kemijske strukture i sastava, veliki utjecaj na biorazgradnju imaju molekulska masa, konfiguracijska struktura, oblik čestice, morfologija, adsorbirani spojevi, prisutnosti ionskih skupina, itd.²⁴² Konstrukcija polimerne strukture ima vrlo važnu ulogu u slučaju enzimske razgradnje MP-a. Tako na primjer, prisutnost specifičnih veza poput dvostrukih veza utječe na hidrolizu ugljikovog lanca što otežava biorazgradnju. Studije pokazuju da su prisutnost supstituenata, položaj veze i grananje važni parametri koji mogu negativno utjecati na proces biorazgradnje.^{242,243} Nadalje, s povećanjem molekularne mase polimera, smanjuje se mogućnost mikrobiološke razgradnje jer veća molekulska masa povećava mehaničku čvrstoću polimera.^{242,244,245} Tako i povećanje kristalnosti MP-a smanjuje mogućnost biorazgradnje jer pravilna struktura i blisko pakiranje polimernih lanaca sprječava prodor mikroorganizama u strukturu polimera. Stoga su polukristalni i amorfni polimeri podložniji biorazgradnji u usporedbi s kristalnim polimerima.^{242,244,246} S druge strane, razgradnja polimera povećava se u prisutnosti iona, a na stupanj biorazgradnje MP-a može utjecati i promjena pH. Ovisno o vrsti MP-a, određuje se hoće li alkalni ili kiseli uvjeti biti pogodniji za biorazgradnju.^{242,247} Pokazano je da mnoge vrste bakterija poput *Pseudomonas fluorescens* i *Pseudomonas aeruginosa* pokazuju visoku sposobnost razgradnje PE u vodenom okruženju pH 7 i na 30–37 °C. Kiseli pH negativno utječe na aktivnost bakterija roda *Pseudomonas* u usporedbi s alkalnim uvjetima.²⁴⁸ Mnoge bakterije roda *Bacillus* sposobne su razgraditi LDPE samo u alkalnim uvjetima pri pH 11.²⁴⁸ Uz pH, temperatura, vlažnost, izloženost svjetlosti i razina kisika uvelike utječu na biorazgradnju MP-a. Studije provedene pri temperaturama u rasponu od 15 do 28 °C pokazuju da je temperatura važan okolišni čimbenik koji utječe na brzinu biorazgradnje.^{248,249} Tamnou i sur.²⁴⁹ ispitali su učinak pH i temperature medija na biorazgradnju PE primjenom *Pseudomonas aeruginosa*. Pozitivan rast CFU-a pri pH 5 primijećen je na nižim temperaturama od uobičajenih za ovaj mikroorganizam, 7 °C i 23 °C. Svi čimbenici okoliša mogu utjecati na rast i metabolizam mikroorganizama mijenjajući strukture funkcionalnih skupina na površini MP-a. Optimalna vlažnost, temperatura i pH korisne su za poticanje proliferacije i metaboličke aktivnosti mikroorganizama. U tom kontekstu, povećana proizvodnja i aktivnost enzima mogu katalizirati razgradnju plastičnih polimera u jednostavnije polimere i organske kiseline niske molekulske mase. Temperatura i pH utječu na razgradnju MP-a bez obzira na mikroorganizme.²⁵⁰

Xu i sur.²⁵¹ ispitivali su utjecaj temperature i pH na plastične spremnike za hranu pri čemu su uočili da povišene temperature ubrzavaju razgradnju plastike kao i vrlo niski te vrlo visoki pH uvjeti. Razgradnjom plastike, u smislu narušavanja površine čestica, stvaraju se pogodniji uvjeti za daljnju biorazgradnju. U prirodnim okruženjima, svjetlost i kisik mogu katalizirati stvaranje brojnih reaktivnih vrsta kisika na (mikro)plastičnim površinama, čime se ubrzavaju njihovi procesi razgradnje. Stoga je precizna regulacija parametara okruženja bitna za povećanje stope biorazgradnje MP-a u kontroliranim uvjetima.²⁵⁰ Biorazgradnja polimera može se poboljšati i promjenom oblika čestica na takav način da se poveća površina za interakciju s mikroorganizmima odnosno enzimima. Razgradnja će biti učinkovitija ako je plastika u obliku manjih čestica. Uz manju veličinu čestica, biorazgradnji pogoduje i hrapavija površina čestica kako bi se omogućilo bolje prijanjanje mikroorganizama.^{242,252} Osim složene strukture i svih karakteristika koje općenito usporavaju biorazgradnju polimera, komercijalna plastika često sadrži i složenu mješavinu stabilizatora te u okolišu adsorbira brojne onečišćujuće tvari koje sprječavaju adsorpciju mikroorganizama i na taj način se dodatno otežava biorazgradnja.^{242,253}

2.3.3.1. Ispitivanje biorazgradnje (mikro)plastike

Iako se procjenjuje da više od 400 mikroorganizama ima potencijal za biorazgradnju plastičnih polimera, postoji opći dojam da je biorazgradivost plastike samo površno proučena.^{254,255} Prema dostupnoj literaturi može se uočiti da se u ovome području najviše proučavaju rodovi bakterija *Pseudomonas* i *Bacillus*, dok su među gljivama to rodovi *Aspergillus* i *Penicillium*. Kvasci su gotovo neistraženi u ovome području. Osim toga, uočeno je da biorazgradnja plastike, uključujući MP, nije vrlo učinkovita.^{244,256–260} Naravno, učinkovitost biorazgradnje uvelike ovisi o trajanju i uvjetima tretmana, ali općenito rijetko prelazi 10-ak %.^{261,262} U tablici 9 prikazan je sažetak do sada provedenih istraživanja biorazgradnje različitih vrsta MP-a.

Tablica 9. Literaturno dostupni podaci o biorazgradnji MP-a različitim mikroorganizmima.

Vrsta	Plastika Dimenzija/forma	Mikroorganizam i uvjeti	Rezultat	Referenca
PE	Film	60 morskih bakterija; 30 dana	Gubitak molekulske mase od: 1 % za <i>Kocuria palustris</i> , 1,5 % za <i>Bacillus pumilus</i> i 1,75 % za <i>Bacillus subtilis</i> .	258
	22,5 µm	<i>Enterobacter asburiae</i> i <i>Bacillus</i> sp.; 60 dana	Biorazgrađeno je: 6,1 % za <i>E. asburiae</i> i 10,7 % za <i>Bacillus</i> sp.	260
	250–1000 µm	<i>Zalerion maritimum</i> ; 28 dana	Mikroorganizam može koristiti PE kao izvor ugljika.	263
	40 µm	<i>Aspergillus tubingensis</i> i <i>Aspergillus flavus</i> ; 30 dana	Biorazgrađeno je: 6,02 % za <i>A. tubingensis</i> i 8,51 % za <i>A. flavus</i> .	264
PP	2400 µm	<i>Bacillus</i> sp. i <i>Rhodococcus</i> sp.; 40 dana	Masa je smanjena za: 6,4 % kod <i>Rhodococcus</i> sp. te 4,0 % kod <i>Bacillus</i> sp.	262
	Granule	<i>Bacillus cereus</i> i <i>Sporosarcina globispora</i> ; 40 dana	Biorazgrađeno je: 12 % za <i>B. cereus</i> i 11 % za <i>S. globispora</i> .	265
PVC	Film	<i>Pseudomonas citronellolis</i> i <i>Bacillus flexus</i> ; 45 dana	Sojevi uzrokuju smanjenje mase oko 10 %.	266
	Površina 6 × 2,5 cm i debljina 0,05 mm	selektivni izolati gljiva; 90 dana	Smanjenje molekularne mase PVC-a Maksimalna aktivnost i rast – <i>Phanerochaete chrysosporium</i> .	267
PS	Granule	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ; 15 dana	Smanjenje promjera granula uz dnevnu stopu biorazgradnje 0,098 %.	261
PET	20 × 15 × 0,2 mm	<i>Ideonella sakaiensis</i> ; 70 dana	Gotovo potpuno razlaganje PET-a nakon 42 dana.	268
PUR	75–1000 µm	Mještovita kultura; 134 dana	Biorazgradnja > 50 % s obzirom na nastali CO ₂ .	269
	1 mm	<i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Pseudomonas denitrificans</i> , <i>Bacillus subtilis</i> i <i>Candida lipolytica</i> ; 5 mjeseci	Uočena djelomična površinska razgradnja PUR-a.	270

PE je plastika koja se najčešće pronalazi u okolišu i zato se većina istraživanja bazira upravo na njezinoj biorazgradnji. Osim toga, PE ima najjednostavniju kemijsku strukturu u usporedbi s drugim komercijalnim plastikama zbog čega se očekuje najveća stopa biorazgradnje, što je i dokazano u određenim istraživanjima.^{22,271} Lee i sur.²⁶¹ ispitivali su biorazgradnju različitih vrsta plastike (PE, PP i PS), a jedina značajna razgradnja tijekom 15 dana izloženosti bakteriji *Pseudomonas aeruginosa* primijećena je za PE. Harshvardhan i sur.²⁵⁸ izolirali su 60 morskih bakterija, a samo su tri soja mogla rasti u mediju koji sadrži PE kao jedini izvor ugljika; *Kocuria palustris*, *Bacillus pumilus* i *Bacillus subtilis* rezultirali su gubitkom mase od 1 %, 1,5 % i 1,75 % nakon 30 dana inkubacije te je zaključeno da bakterije roda *Bacillus* imaju najveći potencijal za razgradnju PE. I druge studije potvrdile su da bakterije iz roda *Bacillus* imaju potencijal razgraditi PE.²⁵⁹ Yang i sur.²⁶⁰ izolirali su *Enterobacter asburiae* i *Bacillus* sp. iz crijeva crva te ih iskoristili za eksperiment biorazgradnje LDPE filma debljine 22,5 µm; trajanje tretmana iznosilo je 60 dana. Oba bakterijska soja dovela su do smanjenja hidrofobnosti i molekulske mase LDPE-a te uzrokovala površinsko oštećenje u vidu pojave jama i šupljina dubine 0,3–0,4 µm. Biorazgradnja LDPE filma primjenom *Enterobacter asburiae* iznosila je 6,1 %, a primjenom *Bacillus* sp. 10,7 %. Druga studija pokazala je da bakterijski rodovi *Comamonas*, *Delftia* i *Stenotrophomonas* imaju metaboličku aktivnost i staničnu održivost nakon 90-dnevne inkubacije s PE kao jednim izvorom ugljika. Rezultati istraživanja bili su slični onima u prethodnim studijama, odnosno uočena je oksidacija i površinsko oštećenje uz kemijske promjene, prekinut je polimerni lanac, a došlo je i do smanjenja kristaliničnosti PE-a.²⁷² Potencijal za biorazgradnju PE oligomera niže molekulske mase pokazao je i *Acinetobacter* sp.²⁴⁴ Osim bakterija, pokazalo se da i gljive imaju potencijal za biorazgradnju PE-a. Istraživanjem koje su proveli Paço i sur.²⁶³ utvrđeno je da je gljiva *Zalerion maritimum* sposobna za biorazgradnju PE mikročestica. Nakon 28 dana izloženosti *Z. maritimumu* došlo je do smanjenja mase i veličine PE čestica, uz povećanje biomase u sustavu (u usporedbi s kontrolom koja nije sadržavala PE) što je izravan dokaz da ova gljiva može koristiti PE kao izvor ugljika za rast i razvoj. Sangeetha Devi i sur.²⁶⁴ pokazali su da plijesni iz roda *Aspergillus* također mogu uspješno koristiti HDPE film debljine 40 µm za rast. Ispitali su dva soja gljiva, *Aspergillus tubingensis* i *Aspergillus flavus*. Stopa biorazgradnje HDPE-a nakon mjesec dana bila je 6,02 % za *A. tubingensis* i 8,51 % za *A. flavus*. I druge vrste *Aspergillus* pokazale su se uspješnima u biorazgradnji PE-a.²⁵⁹

Studije dostupne za PP izvještavaju da bakterije iz rodova *Pseudomonas* i *Vibrio* te plijesan *Aspergillus niger* mogu razgraditi ovu vrstu plastike.²⁷³ Istraživanje koje su proveli Auta i sur.²⁶² pokazalo je da *Bacillus* sp. i *Rhodococcus* sp. također mogu koristiti PP mikročestice za rast, što je potvrđeno smanjenjem mase polimera tijekom provedbe eksperimenta. Nakon 40 dana inkubacije, masa PP-a izloženog *Rhodococcus* sp. smanjila se za 6,4 %, a onog izloženog *Bacillus* sp. za 4,0 %. Biorazgradnju PP-a potvrdile su i dodatne analize, poput FTIR i SEM analiza, koje su otkrile strukturne i morfološke promjene u PP-u. Analize su pokazale da ovi sojevi mogu kolonizirati, te modificirati i koristiti PP mikročestice kao izvor ugljika. Naknadna istraživanja istog tima stručnjaka pokazala su da *Bacillus cereus* i *Sporosarcina globispora* također mogu razgraditi PP granule. Nakon 40 dana inkubacije u mediju koji sadrži PP kao jedini izvor ugljika, *B. cereus* je izazvao 12 %, a *S. globispora* 11 % gubitka mase granula. Kolonizacija bakterija na PP granulama dokazana je promjenom boje granula iz bijele u žutu.²⁶⁵

PVC je vrlo stabilan polimer koji nije podložan razgradnji. Ipak, uočeno je da nekoliko mikroorganizama ima sposobnost koloniziranja i razgradnje istog.²⁷³ Giacomucci i sur.²⁶⁶ otkrili su da *Pseudomonas citronellolis* i *Bacillus flexus* biorazgrađuju PVC film, s visokom depolimerizacijskom aktivnošću za PVC aditive u odnosu na PVC polimerne lance. Pokazalo se da ti sojevi stvaraju gusti biofilm na površini PVC-a i uzrokuju smanjenje njegove molekularne mase što je dokaz biorazgradnje polimernog lanca. Zabilježeno je da soj *Pseudomonas putida* koristi monomere vinil klorida kao izvor ugljika za rast i razvoj.²⁷³ Osim bakterijskih sojeva, istraživanja su pokazala da i gljive mogu razgraditi PVC. Ali i sur.²⁶⁷ proveli su istraživanje u kojem je PVC film ostavljen zakopan u tlo sa selektivnim izolatima gljiva u laboratorijskim uvjetima u trajanju od 90 dana. Nakon 90 dana na uzorcima je uočeno obezbojenje, površinsko habanje i lagana fragmentacija te je došlo do značajne strukturne promjene i smanjenja molekularne mase PVC-a. Soj koji je pokazao maksimalnu aktivnost i rast identificiran je kao *Phanerochaete chrysosporium*. El-Dash i sur.²⁷⁴ izolirali su 18 gljiva iz uzoraka prikupljenih na odlagalištu otpada te ispitali njihov potencijal za biorazgradnju PVC-a. Među 18 izolata, izdvojili su dva roda s velikim potencijalom za biorazgradnju PVC-a, a to su *Aspergillus* i *Malassezia*. *Aspergillus fumigatus* smanjio je hidrofobnost PVC za 82,29 %, a *Malassezia* sp. za 68,82 %. Masa PVC-a nakon biorazgradnje smanjenja je od strane *Aspergillus fumigatus* za 2,15 %, a od strane *Malassezia* sp. za 1,46 %.

Unatoč ovakvim rezultatima, biorazgradnja PVC-a za sada je još uvijek kontroverzna zbog mogućeg stvaranja produkata razgradnje koji sadrže klor i koji mogu biti opasni za okoliš.²⁷³

PS je sintetički hidrofolni polimer velike molekularne mase. Može se reciklirati, ali je stopa biorazgradljivosti vrlo niska.²⁴⁴ Ipak, određenu biorazgradnju PS-a pokazalo je nekoliko mikroorganizama. Lee i sur.²⁶¹ istraživali su biorazgradnju PS-a primjenom bakterije *Pseudomonas aeruginosa*. Nakon 15 dana izloženosti kuglica PS-a bakterijskoj kulturi, primijećeno je smanjenje promjera kuglica. Međutim, dnevna stopa biorazgradnje bila je samo 0,098 %. Gram-pozitivne bakterije *Rhodococcus ruber* također su pokazale sposobnost kolonizacije i djelomične razgradnje PS filma.²⁷⁵ Druge potencijalne bakterijske vrste za razgradnju PS-a su *Bacillus* sp., *Enterobacter* sp., *Citrobacter sedlakii* i *Alcaligenes* sp. Chaudhary i Vijayakumar²⁷⁶ ispitali su kapacitet *Cephalosporium* sp. i *Mucor* sp. u razgradnji PS-a. Osmotjedna inkubacija PS-a s *Cephalosporium* sp. rezultirala je gubitkom mase od 2,17 %, a s *Mucor* sp. 1,81 %. Druge analize pokazale su površinske promjene na česticama PS-a. S obzirom na prethodna istraživanja koja pokazuju lošu ili gotovo nikakvu biorazgradnju PS-a, Mohanan i sur.²⁷³ predlažu da se primjeni predtretman uzoraka i dodavanje supstrata pogodnih za rast i razvoj korištenih mikroorganizama.

Iako PET pripada poliesterima koji su inače biološki razgradivi, PET pokazuje visoku otpornost na biorazgradnju. To se pripisuje njegovoj složenoj strukturi.²⁷³ No, istraživanja su pokazala da ipak postoji mogućnost njegove biorazgradnje. 2016. godine izoliran je novi bakterijski soj, *Ideonella sakaiensis*, za kojeg je utvrđeno da je vješt u razgradnji PET-a koristeći ga kao izvor energije i ugljika.^{253,268} Ovaj bakterijski soj proizvodi dva enzima za hidrolizu PET-a i mono(2-hidroksietil)tereftalne kiseline u dva ekološki prihvatljiva monomera, etilen glikol i tereftalnu kiselinu. Nakon 42 dana inkubacije na 30 °C, uočeno je gotovo potpuno razlaganje PET-a.²⁶⁸ Walter i sur.²⁷⁷ dobili su slične rezultate primjenom *Ideonella sakaiensis* u svome istraživanju biorazgradnje PET ambalaže gdje je postignuta biorazgradnja od 96 % nakon 7 tjedana. Budući da PET ima vrlo složenu strukturu, Hiraga i sur.²⁷⁸ preporučuju korištenje mješovite kulture mikroorganizama tijekom biorazgradnje PET uzoraka. Na primjer, *Bacillus megaterium* je sposoban stvoriti biofilm na PET filmu i dobar je na početku razgradnje, a različite vrste *Rhizobium* sp. i *Pseudomonas* sp. bolje su za kasniju razgradnju manjih polimernih jedinica PET-a.

Što se tiče PUR-a, postoji određeni broj istraživanja o mogućnosti njegove biorazgradnje, međutim, teško je uspoređivati i tumačiti rezultate s obzirom da u ovu skupinu plastika spada veliki broj različitih polimera što je detaljnije opisano u poglavlju 2.1.6. Od novijih istraživanja treba istaknuti istraživanje Pfohl i sur.²⁶⁹ koji su ispitali kompostiranje PUR-a veličine čestica 75–1000 µm. Kompostiranje su proveli tijekom 134 dana, a postotak biorazgrađenog PUR-a odredili su na temelju CO₂ analize. Nakon provedenog eksperimenta utvrđena je biorazgradnja veća od 50 % uz smanjenje veličine čestica. Dobar udio čestica bio je manji od 25 µm. Uočeno je i smanjenje ukupne mase nakon tretmana. Iako u njihovome istraživanju nije provedena izolacija i identifikacija mikroorganizama, u prethodnim studijama dokazano je da gljive iz roda *Alternaria*, *Penicillium* i *Aspergillus* mogu uspješno preživjeti u okolini gdje je PUR jedini izvor ugljika.²⁷⁹ Bakterije koje su također pokazale potencijal za razgradnjom PUR-a su *Bacillus subtilis* i *Pseudomonas fluorescens*, a od kvasaca je to *Candida lipolytica*.²⁷⁰

Neke vrste mikroorganizama mogu razgraditi različite vrste plastike. Auta i sur.²⁸⁰ ispitali su biorazgradnju mikročestica PE-a, PET-a, PP-a i PS-a primjenom *Bacillus cereus* i *Bacillus gottheilii*. Postotak gubitka mase MP-a djelovanjem *B. cereus* nakon 40 dana iznosio je 1,6 %, 6,6 % i 7,4 % za PE, PET, odnosno PS uzorke. S druge strane, *B. gottheilii* prouzročila je postotke gubitka mase od 6,2 %, 3,0 %, 3,6 % i 5,8 % za PE, PET, PP, odnosno PS uzorke.²⁸⁰ *Pseudomonas* sp. također može depolimerizirati nekoliko vrsta plastike, uključujući PVC, PE i PS.²⁸¹ Iako pojedine vrste bakterija mogu razgraditi nekoliko vrsta plastike, učinkovitost biorazgradnje svake plastike uvelike varira, pa je važno uzeti u obzir sve parametre biorazgradnje prije odabira mikroorganizama koji će se koristiti u procesu biorazgradnje.^{281,282} Biorazgradnja plastike najčešće iznosi između 0–15 % i stoga se biorazgradnja često kombinira s drugim procesima, pri čemu se oni koriste kao predtretman.^{216,283} Uz poboljšanje biorazgradnje, predtretmani MP-a koriste se i za skraćivanje trajanja procesa biorazgradnje koja u pravilu traje minimalno 3 mjeseca.²⁸³ Vrijeme trajanja procesa ometa znanstvenike u daljnjim istraživanjima, stoga je neophodno optimizirati uvjete predtretmana i tretmana biorazgradnje kako bi se skratio proces i povećala brzina procesa razgradnje MP-a.

2.3.3.2. Predtretman mikroplastike

Većina plastike koja se pojavljuje u okolišu netopiva je u vodi i razgrađuje se vrlo sporo ili nikako; zbog čega su sintetski polimeri (PE, PP, PS, PVC, PET, PUR) prisutni u vodenom okolišu u visokim koncentracijama. Abiotski čimbenici (sunčevo zračenje, temperatura, vlaga, itd.) i biotički čimbenici (živi organizmi) tijekom vremena uzrokuju djelomičnu razgradnju tih polimera pri čemu nastaju MP-i.²¹⁷ Ovo je vrlo nepoželjan proces u okolišu jer su MP-i znatno štetniji za organizme i okoliš u usporedbi s većim fragmentima plastike. Međutim, stručnjaci smatraju da bi predtretman proveden u kontroliranim uvjetima koji izaziva slične posljedice na plastiku mogao pozitivno utjecati na biorazgradnju MP-a. Dosadašnja istraživanja pokazuju kako je mikroorganizmima lakše razgraditi manje čestice plastike.^{284,285} Osim toga, dokazano je i da biorazgradnja nekih vrsta plastika nije moguća bez predtretmana. Tako su na primjer, Motta i sur.²⁸⁶ istraživali biorazgradnju PS-a upotrebom plijesni *Curvularia* sp. tijekom 9 tjedana. PS je bio izložen oksidativnom tretmanu kako bi se izazvale kemijske promjene u polimernoj strukturi. Nakon prekida biorazgradnje, *Curvularia* sp. potpuno je kolonizirala čestice PS-a koje su bile najviše oksidirane. Uzorke manje oksidiranog PS-a kolonizirala je na samo nekoliko mjesta, dok neobrađeni PS nije uopće mogla kolonizirati. Mikroskopski pregled pokazao je pridržavanje hifa te prodiranje u polimernu površinu i formiranje spora kod oksidiranih uzoraka. Iako kolonizacija i prijanjanje mikroorganizama na polimernu površinu nisu dovoljni da se dokaže biorazgradnja, oni su temeljni preduvjet biorazgradnje.²⁸⁶ Poliolefini, poput PE-a i PP-a, obično nisu biorazgradivi jer alkilna okosnica nije dostupna mikroorganizmima i mora proći abiotsku transformaciju. Alkilna okosnica poliolefina nudi visoku otpornost na hidrolizu, ali je obično osjetljiva na oksidativnu razgradnju.²¹⁷ Stoga se kao predtretman biološkoj obradi MP-a često predlaže upotreba AOP-a. Osim napredne oksidacije, predlažu se i druge tehnike predobrade poput izlaganja γ -zračenju, izlaganja UV zračenju ili primjene termičke obrade. Pokazalo se da ove tehnike smanjuju hidrofobnost polimera čime MP postaje biodostupnija mikroorganizmima.²⁸⁶ Uz to, fotooksidacija plastike dovodi do kemijskih i fizičkih promjena na površini polimera, odnosno nastaju oksidacijski produkti, poput karbonilnih skupina, koji povećavaju hidrofilnost površine i doprinose biorazgradnji.^{259,286,287} Pri termo i fotooksidaciji PE-a, razni proizvodi kao što su alkani, alkeni, ketoni, aldehidi, alkoholi, karboksili oslobađaju se u obliku kiselina, keto-kiselina, dikarboksilnih kiselina, laktona i estera.

PP se može razgraditi kad je izložen UV zračenju sunčeve svjetlosti, a na visokim temperaturama on se oksidira što dovodi do smanjenja njegove molekulske mase i mogućeg povećanja biorazgradnje.²⁴⁴ Polimeri koji sadrže aromatsku skupinu poput PS-a, PET-a i PUR-a, posebno su osjetljivi na UV razgradnju, dok su polimeri na bazi ugljikovodika osjetljiviji na toplinsku razgradnju.²⁴⁵

3 EKSPERIMENTALNI DIO

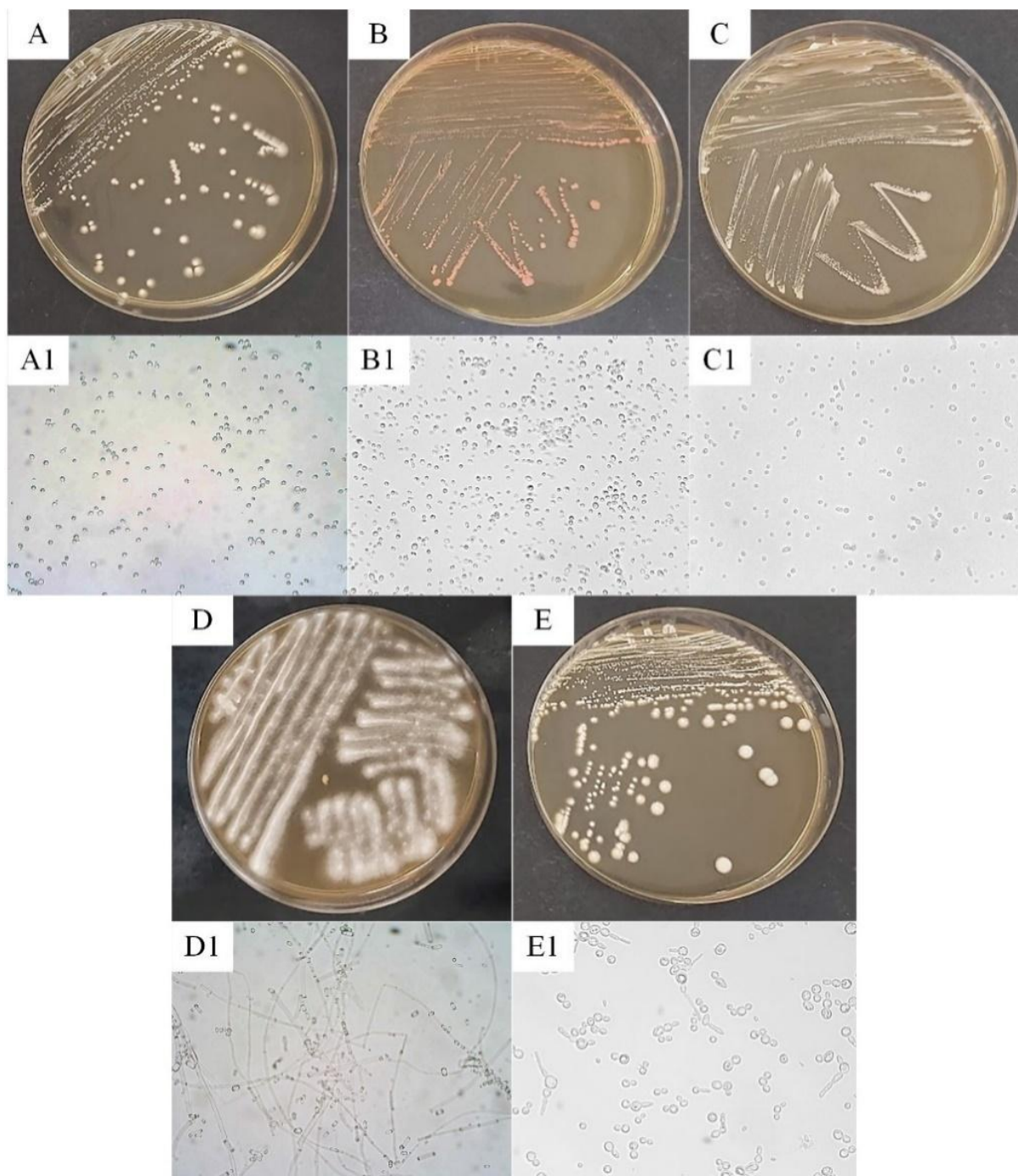
3.1 Materijali i oprema

U radu su korištene mikročestice četiriju vrsta plastike: LDPE-a, PP-a, PS-a i PVC-a. Za dobivanje mikročestica korištene su granule LDPE-a (OKITEN[®] 245 A, Dioki d.d., Zagreb, Hrvatska), PP-a (GF10, Xiamen Keyuan Plastic Co. Ltd., Xiamen, Kina), PS-a (DOKI[®] POLISTIREN 472, Dioki d.d., Zagreb, Croatia) i PVC-a (GS-28, Drvoplast d.d., Buzet, Hrvatska). Ostale kemikalije korištene tijekom provedbe eksperimenata navedene su u tablici 10.

Tablica 10. Popis korištenih kemikalija.

Kemikalija	Čistoća [%]	Proizvođač
H ₂ O ₂	30	Gram-Mol d.o.o., Zagreb, Hrvatska
Na ₂ S ₂ O ₈	99,8	VWR chemicals, Lutterworth, UK
FeSO ₄ ·7H ₂ O	≥ 99	Sigma-Aldrich, Burlington, MA, SAD
Fe ⁰	≥ 95	Carlo Erba Reagents, Milano, Italija
NaOH	99,37	Lach-Ner s.r.o., Naratovice, Češka
H ₂ SO ₄	98	Honeywell Fluka, Njemačka
K ₂ HPO ₄	97	VWR chemicals, Lutterworth, UK
KH ₂ PO ₄	98	VWR chemicals, Lutterworth, UK
NH ₄ NO ₃	99	Kemika, Zagreb, Hrvatska
NaCl	99,5	Gram-Mol d.o.o., Zagreb, Hrvatska
MgSO ₄ ·7H ₂ O	99,5	Gram-Mol d.o.o., Zagreb, Hrvatska
CaCl ₂	94	Kemika, Zagreb, Hrvatska
FeCl ₃ ·6H ₂ O	97	Sigma Aldrich, St. Louis, MO, SAD
Etanol	96	Gram-Mol d.o.o., Zagreb, Hrvatska
Natrijev dodecil sulfat	≥ 99,0	Sigma Aldrich, St. Louis, MO, SAD
Malt agar	/	Biolife Italiana, Milano, Italija

U eksperimentima biorazgradnje koristili su se kvasci, od kojih je *Candida parapsilosis* izolirana iz riječnog sedimenta (Kupa, Hrvatska), a *Saccharomyces cerevisiae*, *Rhodotorula glutinis*, *Geotrichum candidum* i *Trichosporon* sp. izolirani su iz biootpada. Navedene kulture su pohranjene u zbirci mikroorganizama u Zavodu za industrijsku ekologiju Sveučilišta u Zagrebu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije. Precijepljene kulture kvasca na malt agaru uz njihove mikrofotografije snimljene svjetlosnim mikroskopom pri uvećanju 400× prikazane su na slici 11.



Slika 11. Kulture kvasaca dobivenih tehnikom iscrpljivanja (A–E) uz mikrofotografije (A1–E1) snimljene svjetlosnim mikroskopom pri uvećanju 400×: A i A1) *Candida parapsilosis*, B i B1) *Rhodothorula glutinis*, C i C1) *Saccharomyces cerevisiae*, D i D1) *Geotrichum candidum* te E i E1) *Trichosporon* sp.

Instrumentacija korištena tijekom provedbe eksperimenata navedena je u tablici 11.

Tablica 11. Popis korištenih instrumenata i opreme.

Instrument	Proizvođač
Kriomlin	Retsch GmbH, CryoMill, Njemačka
Uređaj za prosijavanje zračnim mlazom	Retsch AS 200, AS 200 jet, Hann, Njemačka
Autoklav	Sutjeska, Jugoslavija
Analitička vaga	AB 104, Mettler Toledo, Švicarska
Ultračista voda - sustav za filtriranje vode	Millipore, Burlington, MA, USA
Rotacijska tresilica (inkubator)	Unimax 1010, Heidolph Instruments, Schwabach, Njemačka
Magnetska miješalica	Biosan, MS-3000, Riga, Latvija
pH elektroda	Jenway, Camlab, UK
pH metar	pH 50 + DHS® XS uređaj, Italija
UV lampa	Pen-Ray® 11SC-2.12, SAD
Napajanje za UV lampu	UVP® 99-0055-01 Pen-Ray® AC, SAD
Spektrofotometar	HACH, DR2400, SAD
Homogenizator	REAX top, Heidolph, Njemačka
Ljevak	Sartorius, Njemačka
Vakuum pumpa	NO35.3AN.18, KNF, Njemačka
Celulozno nitratni membranski filtri	
ReliaDisc™, 45 µm	Ahlstrom, Helsinki, Finska
Termostat	Termomedicinski aparati, Hrvatska
Svjetlosni mikroskop Olympus BX50	Olympus Optical Co. Ltd., Japan
Kamera za svjetlosni mikroskop	Olympus Optical Co. Ltd., Japan
ATR-FTIR	Spectrum ONE FT-IR, PerkinElmer, Waltham, MA, SAD
HPLC	UFLC XR D4, Shimadzu, Japan
LCMS	LC-MS 2020, Shimadzu, Japan

3.2 Metode rada

3.2.1 Priprema mikroplastike

MP uzorci dobiveni su usitnjavanjem granula plastike u kriomlinu pomoću tekućeg dušika na radnoj temperaturi od $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na svaki uzorak granula (LDPE, PP, PS i PVC) primijenjeno je 6 ciklusa usitnjavanja u trajanju od 1 min (0,5 min usitnjavanja i 0,5 min hlađenja) pri frekvenciji od 25 Hz. Usitnjavanjem su dobiveni praškasti uzorci koji su sušeni 48 h na sobnoj temperaturi ($25,0 \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nakon sušenja, MP-i su prosijani korištenjem vakuum sita od nehrđajućeg čelika kako bi se dobio rasponu veličina čestica 25–100 µm. Tako prosijane čestice pohranjene su u staklenim bočicama do korištenja.

3.2.2 Sterilizacija mikroplastike

Prije eksperimenata biorazgradnje, MP čestice su sterilizirane u tikvici od 100 mL koja sadrži 70 %-tni etanol tijekom 10 min na rotacijskoj tresilici pri 160 o/min. Čestice su odvojene iz etanola vakuum membranskom filtracijom kroz sterilni membranski filter od celuloznog nitrata veličine pora 0,45 μm i dodatno isprane sterilnom deioniziranom vodom. Nakon procesa biorazgradnje i prije karakterizacije, MP čestice su isprane 2 %-tnom otopinom natrijevog dodecil sulfata i 70 %-nom otopinom etanola.

3.2.3 Validacija ATR-FTIR spektroskopije

Za praćenje razgradnje mikroplastike AOP-ima koristili su se intenziteti vrpce ATR-FTIR spektara. U tablici 12 prikazani su valni brojevi vrpce karakteristični za ispitivane vrste plastike.

Tablica 12. Prikaz karakterističnih vrpce u FTIR spektrima za pojedine vrste plastike.

Plastika	Valni broj [cm^{-1}]	Karakteristična veza	Referenca
LDPE	2916	simetrično rastezljiva vibracija $-\text{CH}_2-$	290, 291
	2849	asimetrično rastezljiva vibracija $-\text{CH}_2-$	
	1373	$-\text{CH}_3$ simetrična deformacija	
	1465	deformacija $-\text{CH}_2-$	
	721	ljudjanje $-\text{CH}_2-$ u ravnini	
PP	2950	asimetrično istezanje $-\text{CH}_3$	292
	2920	asimetrično istezanje $-\text{CH}_2-$	
	2870	istezanje $-\text{CH}_3$	
	1456 i 1376	simetrično savijanje $-\text{CH}_3$	
	1166	rastezanje C–C, njihanje C–H ili $-\text{CH}_3$	
	996	istezanje C–C	
PS	840	njihanje C–H	293, 294
	3032	aromatsko C–H istezanje	
	2845	alifatsko C–H istezanje	
	1601, 1493, 1452 i 1405	aromatsko C=C istezanje	
	758 i 705	deformacijsko vibriranje aromatskog prstena	
PVC	2973	istezanje C–H (u $\text{CH}-\text{Cl}$)	295, 296
	2912	istezanje C–H (u $-\text{CH}_2-$)	
	1428	deformacija $-\text{CH}_2-$	
	1330 i 1252	deformacija C–H (u $\text{CH}-\text{Cl}$)	
	1097	istezanje C–C	
	960	ljudjanje $-\text{CH}_2-$	
	615-690	istezanje C–Cl	

Za potrebe validacije metoda uzastopno je snimljeno pet ATR-FTIR spektara za svaki od 4 ispitivana polimera. Svi ATR-FTIR spektri snimani su u području $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.²⁹⁷ Određena je standardna devijacija (SD) apsorbancije tri karakteristična pika svakog od četiriju polimera. Odabrani su pikovi s najvećim intenzitetom, a to su redom pikovi na: 718 , 1468 i 2916 cm^{-1} za LDPE, 1373 , 1458 i 2916 cm^{-1} za PP, 694 , 748 i 2916 cm^{-1} za PS te 872 , 1273 i 1427 cm^{-1} za PVC. Aritmetička sredina triju SD vrijednosti uzeta je za izračun relativne standardne devijacije (RSD) koja je uzeta kao mjera preciznosti metode. Metoda se smatra prihvatljivom ukoliko RSD vrijednost ne prelazi 5 %.^{288,289}

3.2.4 Dizajn eksperimenta

Za razvoj plana eksperimenta s AOP-a te biorazgradnjom korišten je potpuni faktorski dizajn. U svim eksperimentima promatrana su tri numerička faktora na tri razine, -1 , 0 i 1 , odnosno pri najmanjoj, srednjoj i najvećoj odabranoj vrijednosti.

3.2.4.1 Napredni oksidacijski procesi

Za UV-C/ H_2O_2 i UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procese ispitani su sljedeći parametri: vrijeme izlaganja (t), koncentracija oksidansa (c) i pH, a za Fentonove procese to su bili pH, omjer mase MP-a i Fe, te omjer mase H_2O_2 i Fe. Eksperimentalni dizajn za sve provedene AOP-ove prikazan je u tablici 13. Eksperimentalni postupak bio je sličan za sve AOP-ove. Svi eksperimenti provedeni su u reaktorima radnog volumena 80 mL i uz masu MP-a od 55 mg . U reaktor je prvo izvagana masa MP-a te je dodano 80 mL vode. Primjenom otopine H_2SO_4 ($0,04$, $0,1$ i 5 M) ili NaOH ($0,1$ i 1 M) podešen pH na željenu vrijednost prema tablici 13.

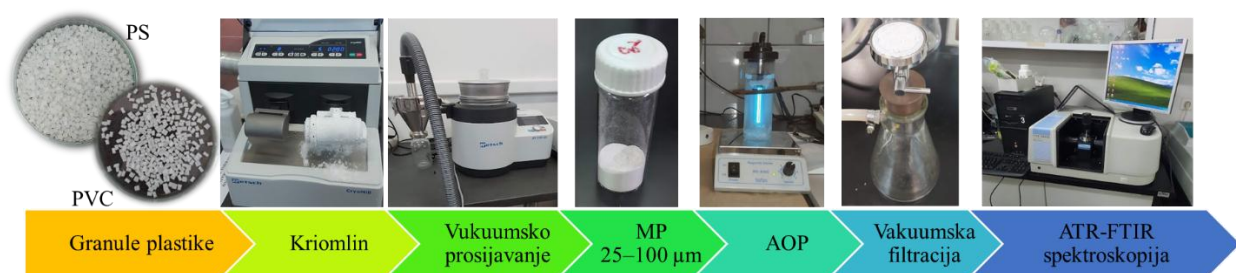
UV-C/ H_2O_2 i UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ tretmani započeti su dodavanjem željene količine oksidansa (H_2O_2 ili $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) i uranjanjem UV-C lampe ($\lambda = 254\text{ nm}$) u reaktor. Homogenost smjese održavala se magnetskom miješalicom pri 150 o/min . Za Fentonove procese, masa Fe i volumen H_2O_2 izračunati su prema masi MP-a, a eksperimenti su se provodili 60 min . Za Fentonov i foto-Fentonov proces, korišten je željezni ion (Fe^{2+}) koji je dodan u obliku $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dok je za Fentonu sličan proces korišteno elementarno željezo (Fe^0) u obliku željeznog praha. Nakon dodatka željeza, dodala se odgovarajuća količina 30% H_2O_2 čime je označen početak tretmana.

Kod foto-Fentonovog procesa koristila se UV-C ($\lambda = 254$ nm) lampa tijekom cijelog procesa. Homogenost smjese također se održavala magnetskom miješalicom pri 150 o/min.

Nakon završetka svakog AOP-a, tretirani MP uzorci odvojeni su od reakcijske smjese pomoću vakuumske filtracije kroz 0,45 μm celulozno nitratni membranski filtar, isprani vodom i osušeni na zraku 24 h. Uzorci su zatim analizirani pomoću ATR-FTIR-a. Shematski prikaz provedbe AOP-a prikazan je na slici 12.

Tablica 13. Dizajn eksperimenta za napredne oksidacijske procese.

Broj eksperimenta	UV-C/H ₂ O ₂ i UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻ procesi			Fentonovi procesi		
	<i>t</i> /min	<i>c</i> /mM	pH	pH	<i>m</i> (MP) : <i>m</i> (Fe)	<i>m</i> (H ₂ O ₂) : <i>m</i> (Fe)
1	30	1,0	4	3,0	10 : 1	5 : 1
2	30	10,5	4	3,0	10 : 1	15 : 1
3	30	20,0	4	3,0	10 : 1	25 : 1
4	30	1,0	7	3,0	25 : 1	5 : 1
5	30	10,5	7	3,0	25 : 1	15 : 1
6	30	20,0	7	3,0	25 : 1	25 : 1
7	30	1,0	10	3,0	50 : 1	5 : 1
8	30	10,5	10	3,0	50 : 1	15 : 1
9	30	20,0	10	3,0	50 : 1	25 : 1
10	60	1,0	4	4,5	10 : 1	5 : 1
11	60	10,5	4	4,5	10 : 1	15 : 1
12	60	20,0	4	4,5	10 : 1	25 : 1
13	60	1,0	7	4,5	25 : 1	5 : 1
14	60	10,5	7	4,5	25 : 1	15 : 1
15	60	20,0	7	4,5	25 : 1	25 : 1
16	60	1,0	10	4,5	50 : 1	5 : 1
17	60	10,5	10	4,5	50 : 1	15 : 1
18	60	20,0	10	4,5	50 : 1	25 : 1
19	90	1,0	4	6,0	10 : 1	5 : 1
20	90	10,5	4	6,0	10 : 1	15 : 1
21	90	20,0	4	6,0	10 : 1	25 : 1
22	90	1,0	7	6,0	25 : 1	5 : 1
23	90	10,5	7	6,0	25 : 1	15 : 1
24	90	20,0	7	6,0	25 : 1	25 : 1
25	90	1,0	10	6,0	50 : 1	5 : 1
26	90	10,5	10	6,0	50 : 1	15 : 1
27	90	20,0	10	6,0	50 : 1	25 : 1



Slika 12. Shematski prikaz provedbe naprednih oksidacijskih procesa.

3.2.4.2 Preliminarni eksperimenti biorazgradnje

Preliminarni eksperimenti biorazgradnje provedeni su u svrhu pronalaska kulture kvasca s najvećim potencijalom za biorazgradnju MP-a koji se onda dalje koristio u glavnim eksperimentima. Pet kultura kvasaca sa slike 11 odabrano je za ispitivanje njihovog potencijala za biorazgradnju MP-a. Za svaki kvasac napravljen je dijagram ovisnosti logaritamskog broja živih stanica kvasca (eng. *colony forming units*, CFU) i optičke gustoće (*OG*) prije postavljanja eksperimenata kako bi se prema *OG* parametru mogla, pri postavljanju eksperimenta, odrediti CFU vrijednost u nultome danu. Svi kvasci uzgajani su na malt agaru 3–5 dana pri 28 °C. *OG* kvasaca mjerena je spektrofotometrom pri 600 nm²⁹⁸, a CFU se određivao standardnom metodom pripreme decimalnih razrjeđenja²⁹⁹.

Svi eksperimenti biorazgradnje izvedeni su u reaktorima od 200 mL, uz radni volumen od 80 mL u trajanju od 30 dana u termostatskoj rotacijskoj tresilici na 25,0±0,2 °C. Reaktori su sadržavali mineralni medij pripremljen prema navedenom u Gong i sur.³⁰⁰, suspenziju kvasaca i masu MP-a od 55 mg. Mineralni medij sadržavao je sve hranjive tvari potrebne za rast mikroorganizama, osim izvora ugljika. Nakon pripreme mineralnog medija, podešen mu je pH pomoću 1 M H₂SO₄ ili 1 M NaOH, te je zatim je steriliziran u autoklavu prije korištenja u eksperimentima. Preliminarni eksperimenti biorazgradnje provedeni su prema literaturno određenim uvjetima, a to su pH 6, broj okretaja tresilice 160 o/min i CFU od 10⁷ stanica/mL.^{300,301} Uz eksperimentalne reaktore, postavljeni su i kontrolni reaktori koji su sadržavali samo mineralni medij i suspenziju kvasca pri istim uvjetima.

3.2.4.3 Glavni eksperimenti biorazgradnje

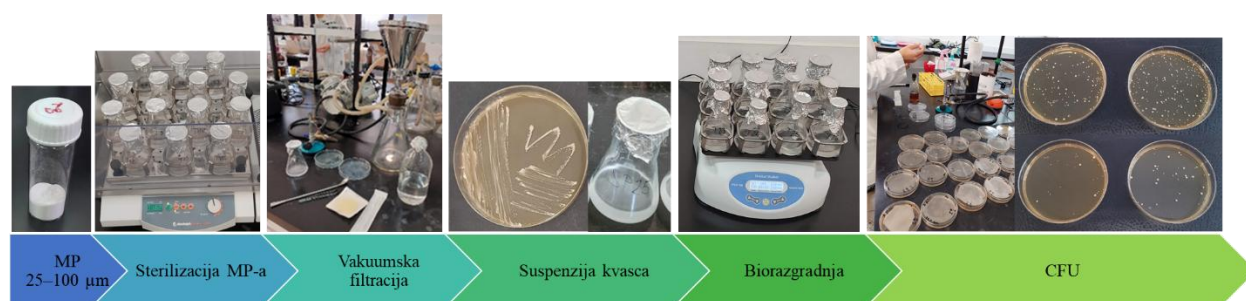
U glavnim eksperimentima biorazgradnje ispitani su pH mineralnog medija, brzina miješanja rotacijske tresilice (o/min) i početna *OG* vrijednost suspenzije kvasca. Eksperimentalni plan prikazan je u tablici 14.

Tablica 14. Dizajn eksperimenta za procese biorazgradnje.

Broj eksperimenta	pH	o/min	<i>OG</i>
1	3	120	1,0
2	3	120	0,5
3	3	120	0,1
4	5	120	1,0
5	5	120	0,5
6	5	120	0,1
7	7	120	1,0
8	7	120	0,5
9	7	120	0,1
10	3	160	1,0
11	3	160	0,5
12	3	160	0,1
13	5	160	1,0
14	5	160	0,5
15	5	160	0,1
16	7	160	1,0
17	7	160	0,5
18	7	160	0,1
19	3	200	1,0
20	3	200	0,5
21	3	200	0,1
22	5	200	1,0
23	5	200	0,5
24	5	200	0,1
25	7	200	1,0
26	7	200	0,5
27	7	200	0,1

Eksperimenti su se provodili istim postupkom kao i preliminarni uz podešavanje procesnih uvjeta prema eksperimentalnom planu prikazanom u tablici 14. Kvasci općenito rastu u kiselom do neutralnom pH rasponu³⁰² te je zato odabran raspon pH od 3 do 7. Također su postavljeni i kontrolni reaktori. Brzina miješanja rotacijske termostatirane tresilice postavljena je u skladu s eksperimentalnim planom. Svi eksperimenti izvedeni su u duplikatu.

U svim eksperimentima (preliminarnim i glavnim), tijekom eksperimenata praćena je CFU vrijednost kao neizravan pokazatelj biorazgradnje MP-a, budući svi mikroorganizmi trebaju ugljik za rast, a jedini izvor ugljika i energije u proučavanom sustavu bile su MP čestice. Na kraju svakog eksperimenta, MP je odvojena od vodene faze vakuum membranskom filtracijom i isprana u tri koraka kako bi se potpuno uklonila biomasa s površine MP-a. Svaki od koraka pranja trajao je 30 minuta i izveden je u tikvici od 100 mL na rotacijskoj tresilici pri 160 o/min. U prvom koraku MP je isprana s 2 %-tnim natrijevim dodecil sulfatom, u drugom koraku sa 70 %-tnim etanolom i u posljednjem koraku sa sterilnom deioniziranom vodom. Tako tretirani MP uzorci su nakon sušenja na zraku u trajanju od 24 h analizirani ATR-FTIR-om. Shematski prikaz provedbe eksperimenata biorazgradnje prikazan je na slici 13.



Slika 13. Shematski prikaz provedbe eksperimenata biorazgradnje.

3.2.5 Analiza utjecajnih parametara i optimizacija procesa

Optimalni uvjeti za razgradnju MP-a primjenom AOP-a i biorazgradnje određeni su modeliranjem površine odziva (eng. *response surface modeling*, RSM). RSM pristup uključuje niz matematičkih tehnika čiji je cilj izgradnja empirijskog modela koji opisuje odnos između ulaznih varijabli (tj. nezavisnih varijabli) i odziva (tj. jedne ili više zavisnih varijabli).³⁰³ Na temelju dosadašnjih istraživanja u području optimizacije razgradnje onečišćujućih tvari u vodi³⁰⁴, pretpostavljeno je da bi u ovome slučaju kvadratni model koji je opisan jednadžbom (27) trebao biti dovoljan za opisivanje sustava s tri nezavisne varijable i jednom zavisnom varijablom.

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_1x_2 + a_5x_1x_3 + a_6x_2x_3 + a_7x_1^2 + a_8x_2^2 + a_9x_3^2 \quad (27)$$

Koeficijenti modela označeni su s a , dok x_1 do x_3 predstavljaju vrijednosti triju testiranih procesnih parametara. Uz linearni (x_1 , x_2 i x_3) i kvadratni (x_1^2 , x_2^2 i x_3^2) doprinos, model uključuje i doprinos interakcija (x_1x_2 , x_1x_3 i x_2x_3) tj. kombiniranih učinaka procesnih parametara koji, kao što je već dokazano^{304–307} nisu neuobičajeni u takvim sustavima.

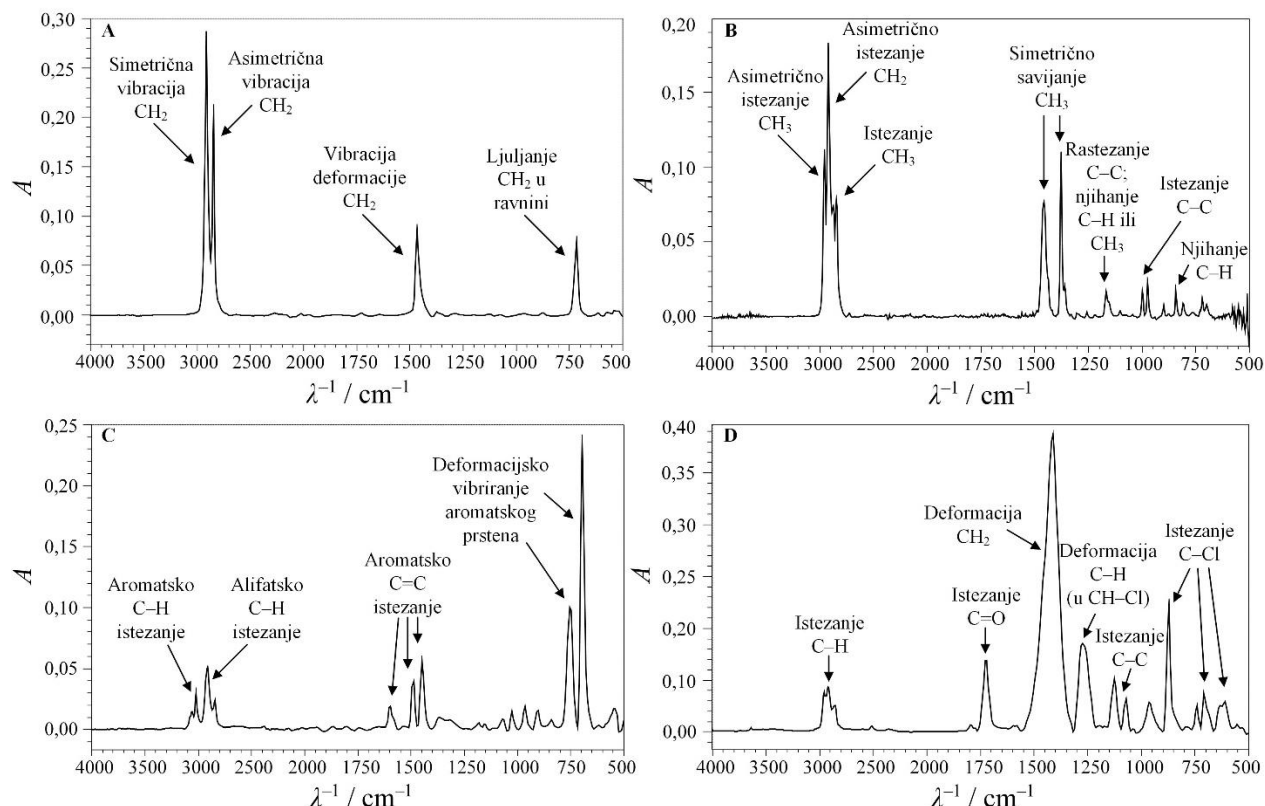
Kao odziv, tj. zavisna varijabla y , se kod ispitivanja Fentonovih procesa uzelo područje širokog ATR-FTIR pojasa koje se pojavilo u spektralnom rasponu 3000–3600 cm^{-1} , koje se prema dosadašnjim istraživanjima^{308–310} smatra dokazom razgradnje polimera. Međutim, pri ispitivanju UV-C/ H_2O_2 i UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ tretmana nije primijećena pojava tog pika te se kao odziv koristilo smanjenje intenziteta jednog od karakterističnih pikova za svaki MP polimer. Za određivanje optimalnih uvjeta razgradnje LDPE mikročestica primjenom UV-C/ H_2O_2 i UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesa odabran je pik na valnom broju 1468 cm^{-1} koji odgovara vibraciji $-\text{CH}_2-$ skupine u ravnini²⁹⁰ dok je za PP odabran intenzitet pika na 1456 cm^{-1} koji odgovara simetričnom istezanju $-\text{CH}_3$ ²⁹². Intenziteti karakterističnih pikova na 694 cm^{-1} koji opisuje C–H savijanje izvan ravnine²⁹³ i 1412 cm^{-1} koji pripada za CH_2 savijanju²⁹⁶ odabrani su za PS odnosno PVC mikročestice. Za eksperimente biorazgradnje kao odziv je korištena log CFU vrijednost u 30. danu. Statistička obrada razvijenih modela provedena je pomoću programa Design-Expert 10.0 softver (StatEase, Minneapolis, MN, SAD).

Statističkom analizom određeni su najučinkovitiji AOP-ovi kao i optimalni uvjeti tih procesa za predtretman PS i PVC MP-a. Nakon toga provedeni su dodatni eksperimenti pri optimalnim uvjetima, a za dokaz razgradnje koristila se ATR-FTIR spektroskopija čestica MP-a te LC-MS analiza vodenih faza, koje su bile u kontaktu s MP-om. Iste analize korištene su nakon provedene biorazgradnje sa i bez predtretmana MP-a.

4 REZULTATI I RASPRAVA

4.1 ATR-FTIR karakterizacija mikroplastike i procjena valjanosti metode

Prije početka eksperimenata, pripremljeni MP uzorci su analizirani ATR-FTIR-om te su dobiveni spektri uspoređeni s bazom podataka kako bi se dokazalo da je zbilja riječ o odabranim vrstama polimera. Navedeni spektri, s označenim karakterističnim pikovima za LDPE, PP, PS i PVC MP, prikazani su na slici 14.



Slika 14. ATR-FTIR spektri netretiranih uzoraka MP-a s označenim karakterističnim pikovima za: A) LDPE, B) PP, C) PS i D) PVC.

Nakon potvrde da je riječ o željenim polimerima, a prije početka ispitivanja AOP tretmana, napravljena je validacija ATR-FTIR metoda kako bi se provjerila ponovljivost (SD) i preciznost metode (RSD) koja će se koristiti pri interpretaciji rezultata. Podaci vezani uz validaciju ATR-FTIR metoda prikazani su u tablici 15.

Tablica 15. Analiza preciznosti razvijenih ATR-FTIR metoda.

MP	Valni broj [cm ⁻¹]	Intenzitet pika					Srednja vrijednost apsorbancije	SD	RSD [%]	Srednja vrijednost RSD [%]
		1.	2.	3.	4.	5.				
LDPE	717,54	2,00	1,91	1,91	1,87	1,92	1,92	0,05	2,45	1,74
	1465,95	2,44	2,31	2,38	2,37	2,35	2,37	0,05	2,02	
	2916,47	6,57	6,51	6,63	6,54	6,62	6,57	0,05	0,75	
PP	1373,36	1,53	1,54	1,55	1,53	1,56	1,54	0,01	0,94	1,30
	1458,23	2,39	2,35	2,35	2,33	2,40	2,36	0,03	1,19	
	2916,47	1,74	1,72	1,70	1,67	1,74	1,72	0,03	1,77	
PS	694,4	3,90	3,84	3,89	3,92	3,90	3,89	0,03	0,71	1,33
	748,41	2,17	2,22	2,25	2,27	2,27	2,24	0,04	1,84	
	2916,47	1,02	1,03	1,04	1,06	1,06	1,04	0,02	1,45	
PVC	871,85	2,28	2,18	2,24	2,25	2,25	2,24	0,04	1,62	0,80
	1273,06	5,99	6,06	6,06	6,06	6,06	6,05	0,03	0,52	
	1427,37	12,66	12,70	12,70	12,75	12,67	12,70	0,04	0,28	

S obzirom da niti jedna vrijednost RSD-a ne prelazi 5 %, razvijene ATR-FTIR metode smatrane su pouzdanima, prihvatljive ponovljivosti i preciznosti, te su korištene kao odziv u RSM modelima pri analizi AOP-a te za praćenje promjena intenziteta karakterističnih pikova prije i nakon razgradnje MP-a pri optimalnim uvjetima AOP-a i biorazgradnje.

4.2 Napredni oksidacijski procesi

Nakon provedenih tretmana razgradnje, provedena je regresijska analiza s ciljem statističkog ocjenjivanja kvalitete razvijenih modela te utvrđivanja značajnosti pojedinih procesnih parametara. Analiza je provedena uz razinu pouzdanosti od 95 %. Sukladno tome, modeli ili procesni parametri smatrani su statistički značajnima ako im je p vrijednost manja od 0,05. U tablici 16 prikazani su rezultati regresijske analize samo za kvadratične modele onih procesa u kojima je uočena promjena u promatranim ATR-FTIR spektralnim područjima nakon provedbe AOP-a.

Tablica 16. Podaci statističke analize razvijenih kvadratičnih modela prema jednadžbi (27) za MP tretiranu AOP-ima.

Proces	Vrsta MP-a	R^2	R^2_{adj}	F	p modela	Značajni parametri modela*
UV-C/H ₂ O ₂	LDPE	0,8373	0,7512	9,72	< 0,0001	t , pH i $c(\text{H}_2\text{O}_2)$
	PP	0,8210	0,7263	8,66	< 0,0001	t i $c(\text{H}_2\text{O}_2)$
	PS	0,9580	0,8832	43,05	< 0,0001	t , pH i $c(\text{H}_2\text{O}_2)$
	PVC	0,9310	0,8945	25,50	< 0,0001	t , pH i $c(\text{H}_2\text{O}_2)$
UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	LDPE	0,8413	0,7573	10,01	< 0,0001	t , pH i $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$
	PP	0,7755	0,6566	6,52	0,0005	t , pH i $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$
	PS	0,9070	0,8578	18,42	< 0,0001	t , pH i $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$
	PVC	0,8859	0,8255	14,66	< 0,0001	t , pH i $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$
Fentonov	PVC	0,8994	0,8462	16,89	< 0,0001	pH, $m(\text{MP}) : m(\text{Fe}^{2+})$ i $m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{Fe}^{2+})$
Foto-Fentonov	LDPE	0,8706	0,8021	12,71	< 0,0001	pH, $m(\text{MP}) : m(\text{Fe}^{2+})$ i $m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{Fe}^{2+})$
	PS	0,8504	0,7711	10,73	< 0,0001	pH, $m(\text{MP}) : m(\text{Fe}^{2+})$ i $m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{Fe}^{2+})$
	PVC	0,9340	0,8990	26,72	< 0,0001	pH, $m(\text{MP}) : m(\text{Fe}^{2+})$ i $m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{Fe}^{2+})$

* značajnost $p = 0,05$

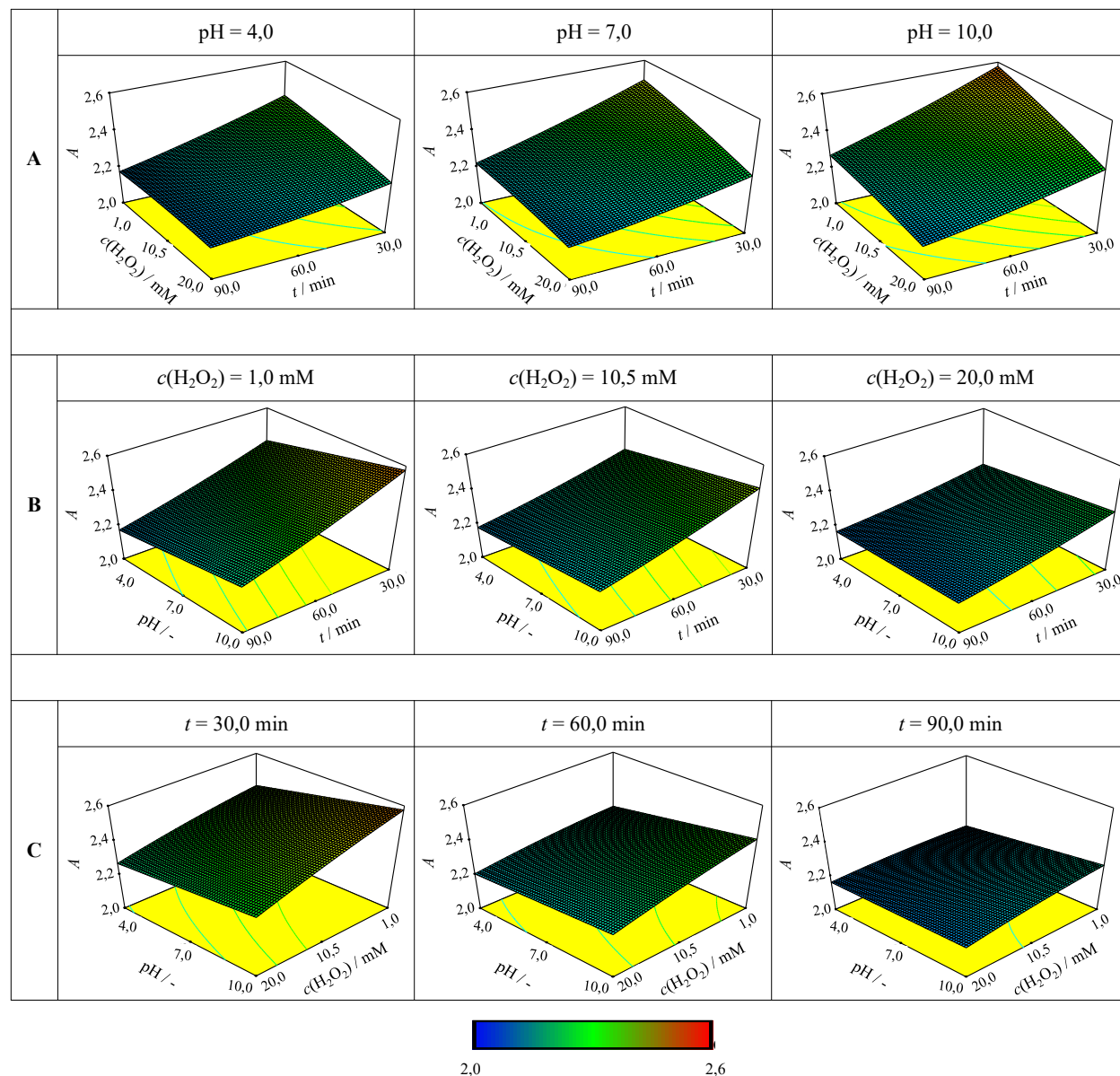
Od 5 ispitanih AOP-ova na 4 različite vrste MP-a, dobiveno je 12 značajnih kvadratičnih modela kao što je prikazano u tablici 16. U tablici 16 nedostaju podaci za Fentonu sličan proces budući ovaj proces nije imao značajan utjecaj pri ispitivanim uvjetima na niti jedan MP uzorak. Fentonov proces imao je određeni utjecaj samo na PVC MP dok se foto-Fentonov proces pokazao najdjelotvornijim te su dobiveni značajni modeli za tretman LDPE, PS i PVC MP-a (tablica 16). Pretpostavlja se da je razlog slabog utjecaja Fentonu sličnog i Fentonovog procesa izostanak UV-C svjetla koje doprinosi boljoj razgradnji MP-a.³¹¹ S druge strane, UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ tretmani pokazali su se značajnima u razgradnji svih ispitivanih MP uzoraka. Na temelju p vrijednosti može se uočiti da u gotovo svim modelima sva tri ispitana parametra (nezavisne varijable) imaju značajan utjecaj na odziv (zavisnu varijablu). Jedina iznimka je UV-C/H₂O₂ tretman primijenjen na PP MP gdje pH nije pokazao značajan utjecaj. Osim p vrijednosti, vrlo bitni pokazatelji kvalitete modela su regresijski koeficijenti R^2 i R^2_{adj} . Visoke vrijednosti R^2 i R^2_{adj} ukazuju na dobar odabir modela odnosno na dobro podudaranje modela s eksperimentalnim podacima.

Međutim, velika vrijednost koeficijenta determinacije R^2 ne mora nužno implicirati da je regresijski model dobar jer se R^2 vrijednost uvijek povećava dodavanjem novih varijabli u model bez obzira da li je dodana varijabla statistički značajna ili ne (naime nove varijable povećavaju fleksibilnost modela za opisivanje određenog fenomena). Stoga je kod usporedbe modela s nejednakim brojem uključenih članova prikladnije uspoređivati prilagođene R^2 vrijednosti, tj. R^2_{adj} , koji daje vrijednost koeficijenta korigiranu s obzirom na broj članova modela. Time, ukoliko se u neki model dodaju nepotrebni članovi, vrijednost R^2_{adj} će se smanjiti. Uz R^2 i R^2_{adj} vrijednosti modela, u tablici 16 prikazane su i rezultati F -testa. F pokazatelj može poprimiti vrijednost od 0 do beskonačno, a temelji se na omjeru srednjih kvadrata regresije i srednjih kvadrata pogreške. Veći omjer, odnosno veća vrijednost predstavlja veću statističku značajnost modela.³¹² Najviše vrijednost R^2_{adj} dobivene su za kvadratične modele tretmana PS-a i PVC-a s UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ te za tretman PVC-a foto-Fentonovim procesom. Za sve modele prikazane u tablici 16 određeni su optimalni procesni uvjeti. Ovi uvjeti prikazani su u tablici 17.

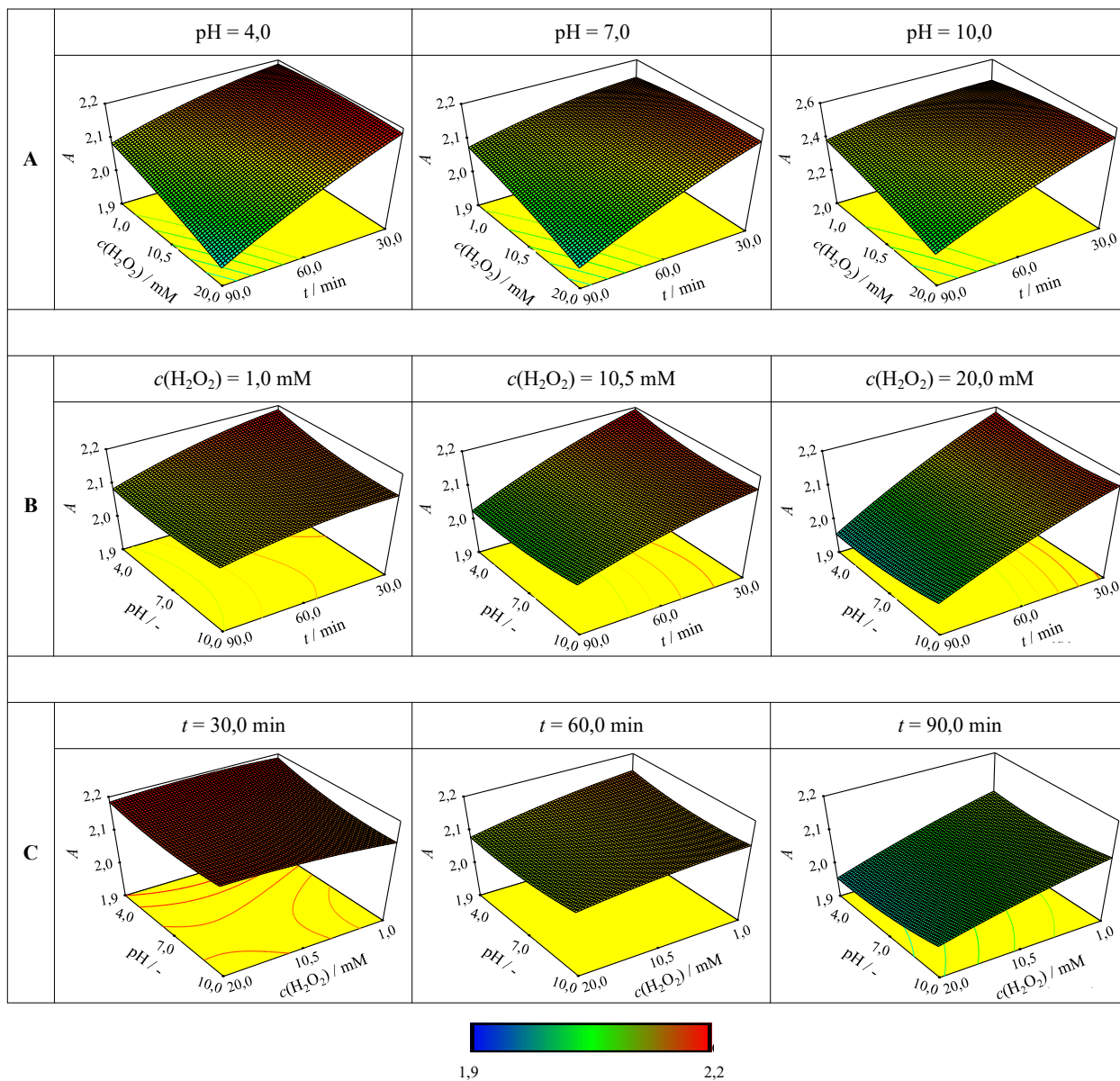
Tablica 17. Optimalni uvjeti za obradu uzoraka MP-a primjenom različitih AOP tretmana.

UV-C/H ₂ O ₂ proces			
MP	t / min	pH	$c(\text{H}_2\text{O}_2)$ / mM
LDPE	90	4,0	20,0
PP	90	4,6	20,0
PS	90	5,7	20,0
PVC	90	4,8	13,5
UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻ proces			
MP	t / min	pH	$c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ / mM
LDPE	90	10,0	18,9
PP	90	9,6	16,0
PS	90	7,4	16,8
PVC	90	8,6	11,1
Fentonov proces			
MP	pH	$m(\text{MP}) : m(\text{Fe}^{2+})$	$m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{Fe}^{2+})$
PVC	3,0	10 : 1	11 : 1
Foto-Fentonov proces			
MP	pH	$m(\text{MP}) : m(\text{Fe}^{2+})$	$m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{Fe}^{2+})$
LDPE	3,0	12 : 1	25 : 1
PS	3,0	11 : 1	19 : 1
PVC	3,0	10 : 1	15 : 1

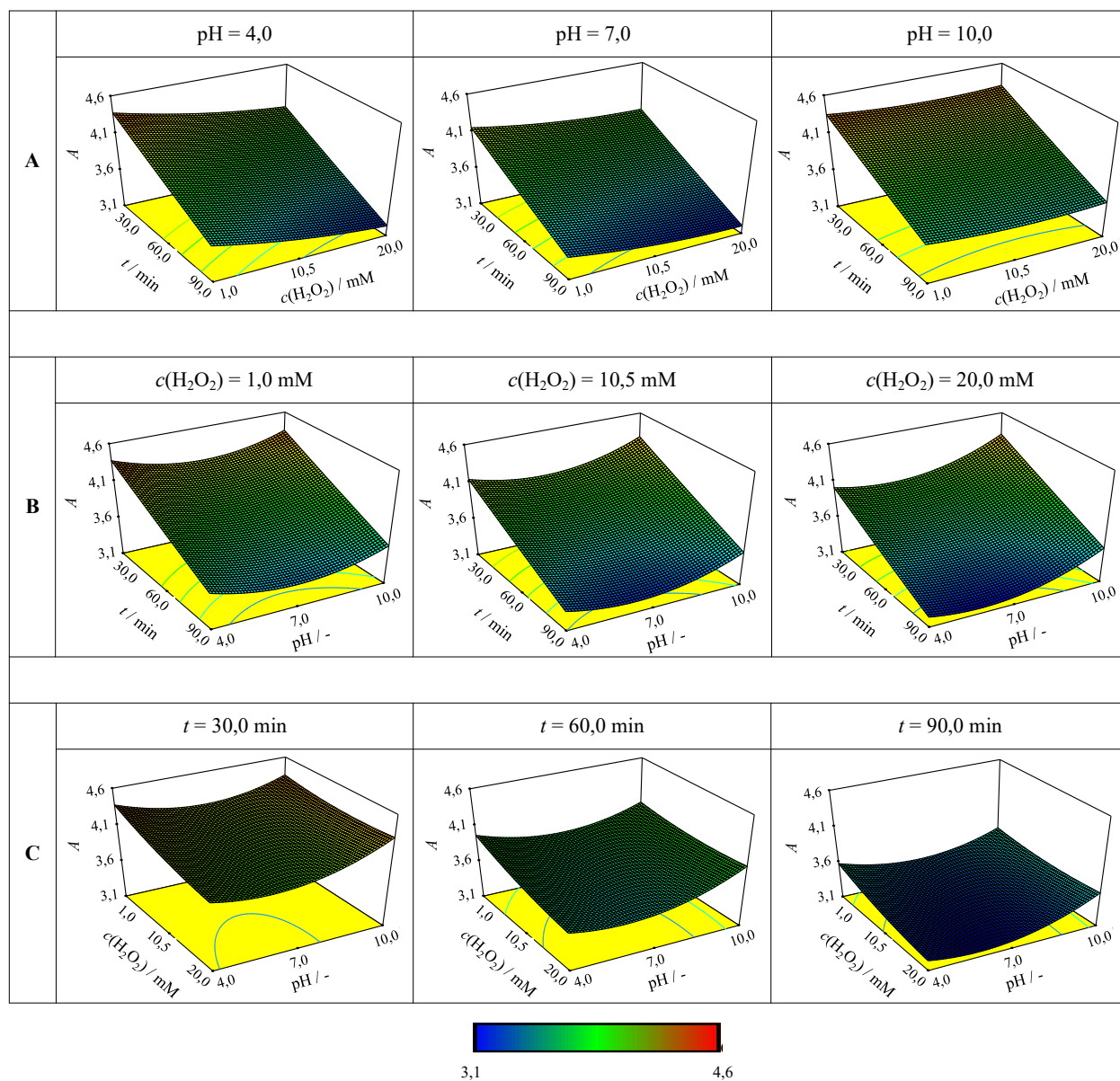
Na slikama 15–22 prikazane su odzivne površine dobivene tretmanom UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ odabranih vrsta MP-a. Kao odziv se promatralo smanjenje intenziteta karakterističnog pika ATR-FTIR spektra, tj. smanjenje apsorbancije A , za svaki MP uzorak. Plavičastim nijansama su prikazana područja najpovoljnijih, a crvenkastim najnepovoljnijih uvjeta razgradnje.



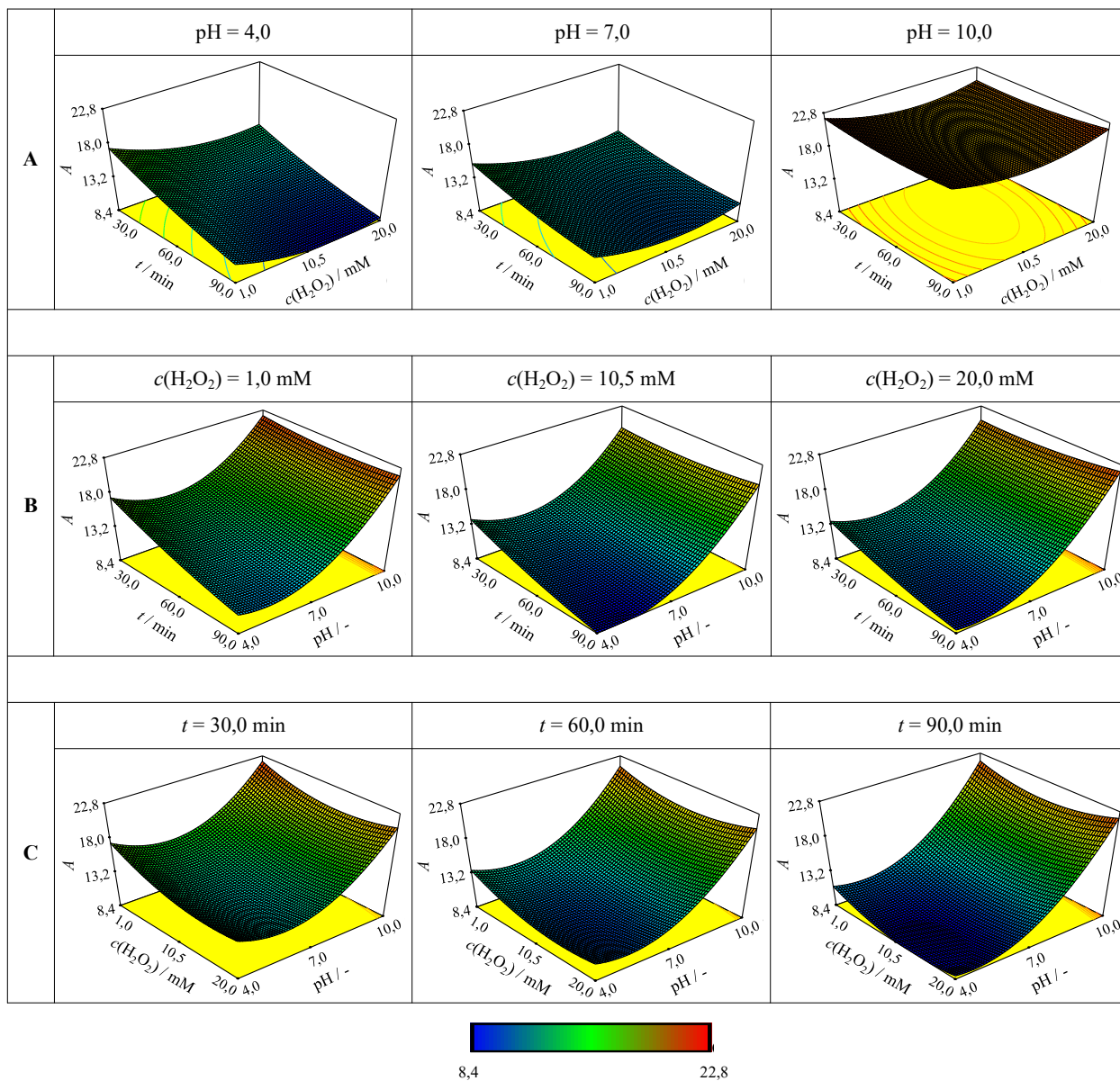
Slika 15. Utjecaj procesnih parametara na intenzitet (apsorbanciju A) karakteristične vrpce u ATR-FTIR spektru kod obrade LDPE MP-a UV-C/H₂O₂ procesom pri konstantnim vrijednostima: A) pH, B) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ i C) vremena tretmana t .



Slika 16. Utjecaj procesnih parametara na intenzitet (apsorbanciju A) karakteristične vrpce u ATR-FTIR spektru kod obrade PP MP-a UV-C/ H_2O_2 procesom pri konstantnim vrijednostima: A) pH, B) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ i C) vremena tretmana t .



Slika 17. Utjecaj procesnih parametara na intenzitet (apsorbanciju A) karakteristične vrpce u ATR-FTIR spektru kod obrade PS MP-a UV-C/ H_2O_2 procesom pri konstantnim vrijednostima: A) pH, B) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ i C) vremena tretmana t .



Slika 18. Utjecaj procesnih parametara na intenzitet (apsorbanciju A) karakteristične vrpce u ATR-FTIR spektru kod obrade PVC MP-a UV-C/ H_2O_2 procesom pri konstantnim vrijenostima: A) pH, B) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ i C) vremena tretmana t .

Gledajući usporedno odzivne površine kod svih četiriju ispitivanih polimera kod UV-C/ H_2O_2 procesa (slike 15–18) može se zaključiti da je ovaj proces najmanje utjecao na razgradnju PP mikročestica (slika 16) jer u većini ispitivanog područja prevladava crvena boja.

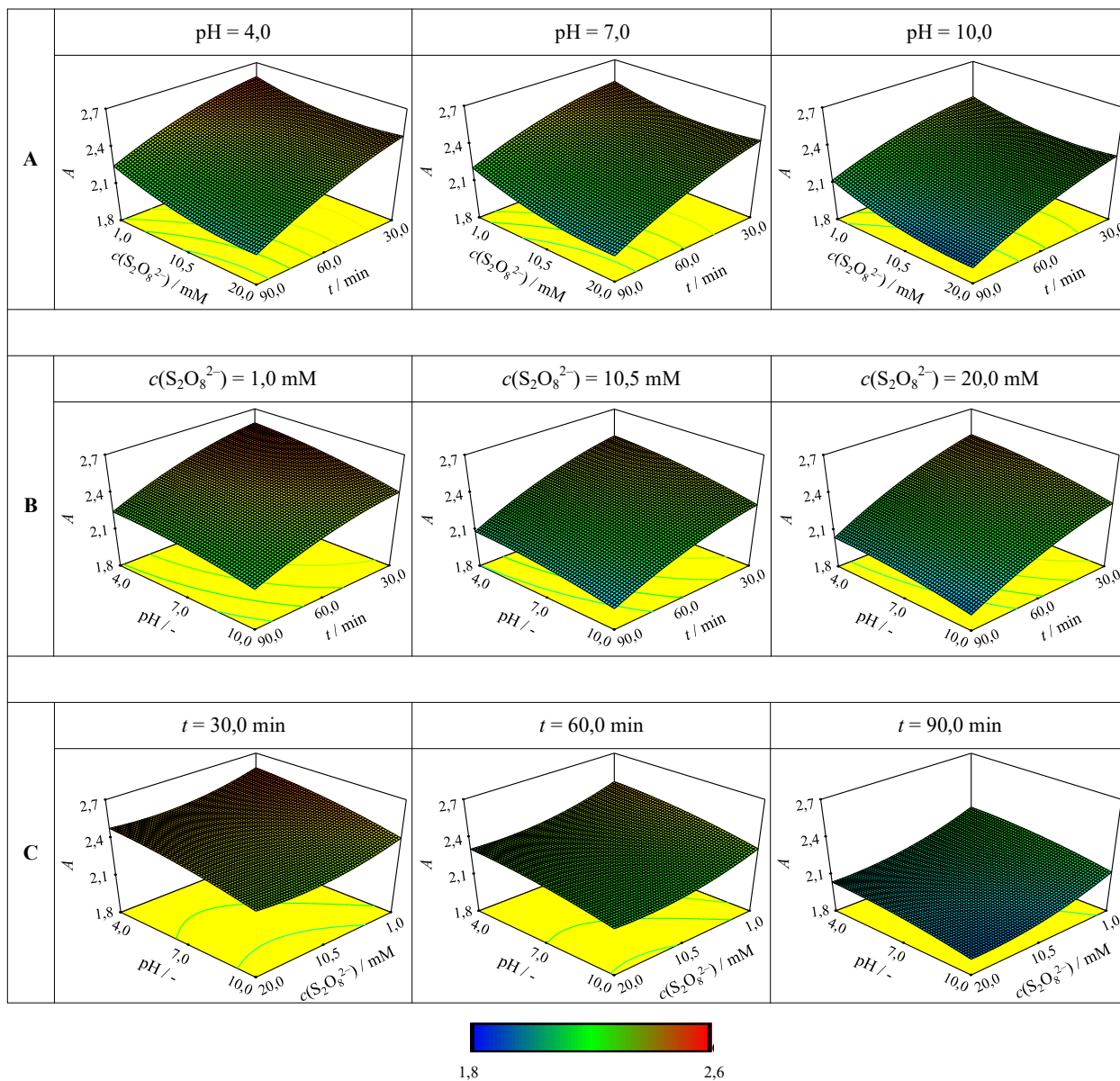
Plavo područje na odzivnim površinama primjetno je samo u slučaju minimalnog pH te maksimalne koncentracije oksidansa i pri najduljem trajanju procesa. Razgradnja LDPE-a (slika 15) primjenom ovog procesa bila je nešto bolja u usporedbi s razgradnjom PP-a, dok je razgradnja PS-a (slika 17) i PVC-a (slika 18) dosta intenzivnija u usporedbi s PP-om. Svim prikazanim modelima zajedničke su dvije stvari, a to su najbolji uvjeti razgradnje pri nižem pH i najdužem vremenu izlaganja MP čestica.

Primjenom UV-C/H₂O₂ tretmana na LDPE MP uzorcima nije uočena značajna razgradnja na temelju smanjenja intenziteta pika na valnom broju 1468 cm⁻¹ (slika 15). Može se vidjeti da smanjenje absorbancije (*A*) nije veće od 0,6 dok pri uvjetima maksimalnog pH, minimalne koncentracije oksidansa te najkraćeg vremena trajanja procesa do razgradnje nije niti došlo. Površinski minimumi (plava područja) predstavljaju optimalne uvjete modela, a u ovome slučaju to su bili pH = 4,0, *c*(H₂O₂) = 20 mM i *t* = 90 min (tablica 17).

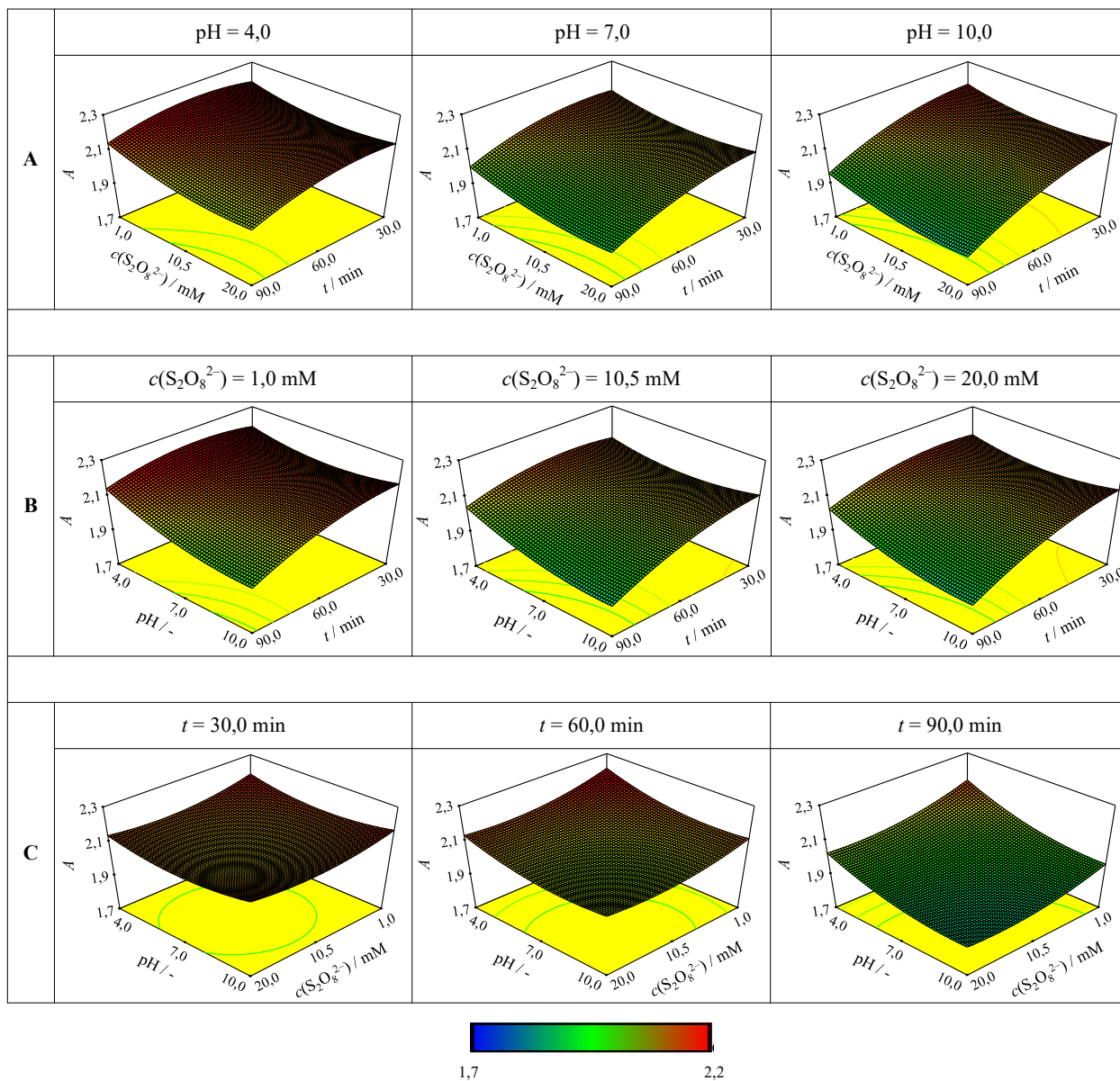
Kod razgradnje PP MP-a, smanjenje intenziteta pika na 1456 cm⁻¹ iznosilo je manje od 0,3 (slika 16) što ukazuje na još slabiju razgradnju od LDPE-a primjenom UV-C/H₂O₂ procesa (slika 15). U ovome slučaju pH nije bio značajni parametar što se može vidjeti na slici 16A. S povećanjem *c*(H₂O₂) intenzitet pika se smanjuje kao i s produljenjem vremena trajanja procesa, ali značajnija razgradnja nije dobivena ni pri optimalnim uvjetima procesa koji su iznosili pH = 4,6, *c*(H₂O₂) = 20 mM i *t* = 90 min (tablica 17).

UV-C/H₂O₂ proces značajnije je utjecao na razgradnju pika na 694 cm⁻¹ kod PS MP-a što se vidi prema puno većoj zastupljenosti plave boje na odzivnim površinama na slici 17. Optimalni uvjeti za ovaj proces su pH = 5,7, *c*(H₂O₂) = 20,0 mM i *t* = 90 min (tablica 17).

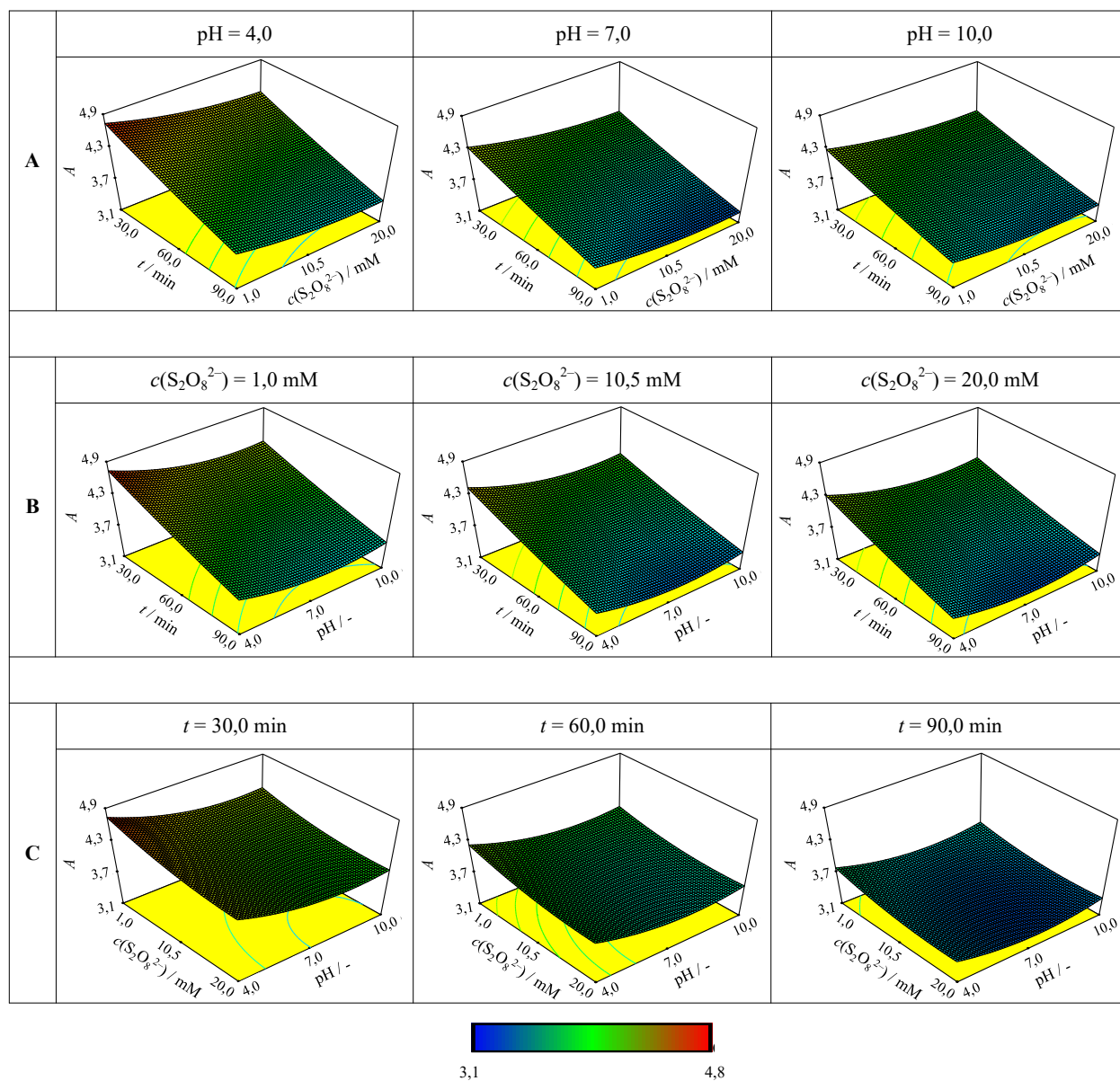
UV-C/H₂O₂ proces uzrokovao je najveće smanjenje karakterističnog pika PVC-a na 1412 cm⁻¹ što se može vidjeti na slici 18. Na temelju toga može se zaključiti da je UV-C/H₂O₂ proces najučinkovitiji u razgradnji PVC MP-a. Uvjet koji najmanje pogoduje ovome procesu je visoki pH. Optimalni uvjeti su pH = 4,8, *c*(H₂O₂) = 13,5 mM i *t* = 90 min (tablica 17).



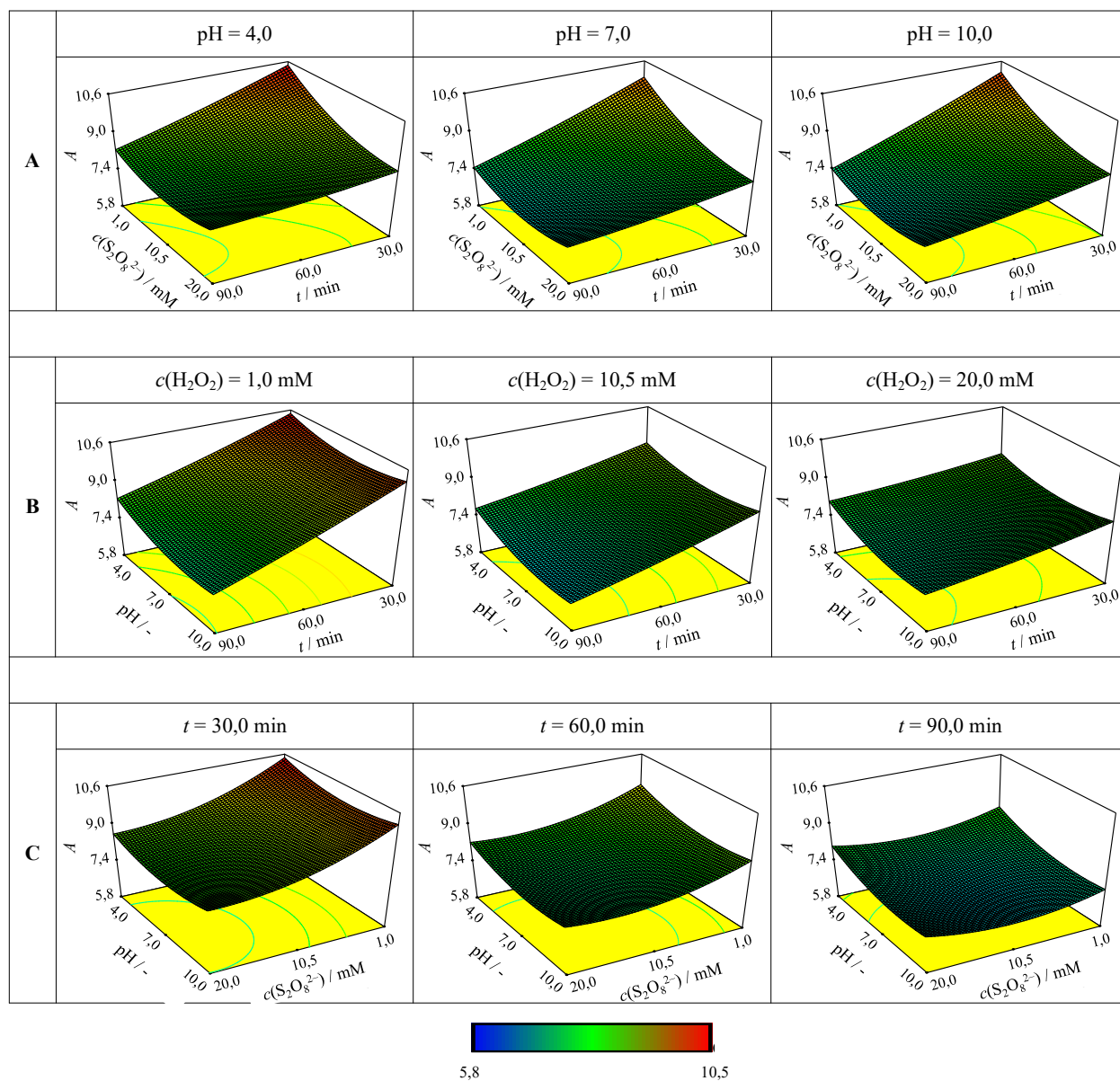
Slika 19. Utjecaj procesnih parametara na intenzitet (apsorbanciju A) karakteristične vrpce u ATR-FTIR spektru kod obrade LDPE MP-a UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesom pri konstantnim vrijednostima: A) pH, B) $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ i C) vremena tretmana t .



Slika 20. Utjecaj procesnih parametara na intenzitet (apsorbanciju A) karakteristične vrpce u ATR-FTIR spektru kod obrade PP MP-a UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesom pri konstantnim vrijednostima: A) pH, B) $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ i C) vremena tretmana t .



Slika 21. Utjecaj procesnih parametara na intenzitet (apsorbanciju A) karakteristične vrpce u ATR-FTIR spektru kod obrade PS MP-a $\text{UV-C}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesom pri konstantnim vrijednostima: A) pH, B) $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ i C) vremena tretmana t .



Slika 22. Utjecaj procesnih parametara na intenzitet (apsorbanciju A) karakteristične vrpce u ATR-FTIR spektru kod obrade PVC MP-a UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesom pri konstantnim vrijednostima: A) pH, B) $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ i C) vremena tretmana t .

Kod primjene UV-C/S₂O₈²⁻ procesa (slike 19–22) situacija je slična. Ponovno kod PP-a (slika 20) prevladava nepoželjno područje osim pri uvjetima maksimalne koncentracije S₂O₈²⁻ i trajanja procesa od 90 min. U ovome slučaju plavo područje je primjetno pri najvišem ispitivanom pH što je i očekivano jer bazični uvjeti u ovome procesu potiču aktivaciju S₂O₈²⁻ i stvaranje reaktivnih radikalnih vrsta.³¹³ Značajnija razgradnja UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, u usporedbi s razgradnjom PP-a, ponovno je uočena za PS (slika 21) i PVC (slika 22) mikročestice.

Usporedbom informacija o smanjenju intenziteta pika na 1468 cm⁻¹ vidljivo je kako je UV-C/S₂O₈²⁻ proces (slika 19) uzrokovao bolju razgradnju LDPE MP-a nego UV-C/H₂O₂ proces (slika 15). Na slici 19 može se uočiti da se razgradnja LDPE uzoraka poboljšava s povećanjem svih ispitanih parametara, a optimalni uvjeti za razgradnju bili bi pH = 10,0, c(H₂O₂) = 18,9 mM i t = 90 min (tablica 17).

UV-C/S₂O₈²⁻ proces uzrokovao je izraženiju površinsku razgradnju PP-a (slika 20). Smanjenje intenziteta pika na 1456 cm⁻¹ malo je izraženije nego kod primjene UV-C/H₂O₂ procesa (slika 16). Optimalni procesni uvjeti su pH = 9,6, c(H₂O₂) = 16,0 mM i t = 90 min (tablica 17).

Primjena UV-C/S₂O₈²⁻ procesa na PS mikročesticama (slika 21) prouzročila je smanjenje A od 1,7 što je također veće smanjenje nego u slučaju UV-C/H₂O₂ procesa (slika 17). Nepovoljni uvjeti uočeni su pri najnižim vrijednostima ispitivanih parametara, a optimalni uvjeti tretmana su pH = 7,4, c(H₂O₂) = 16,8 mM i t = 90 min (tablica 17).

S obzirom na smanjenje intenziteta karakterističnog pika PVC-a, UV-C/S₂O₈²⁻ proces prouzročio je najbolju razgradnju upravo ove vrste MP-a (slika 22). Na slici 22 može se uočiti sličan trend ponašanja ispitivanih parametara kao i kod razgradnje prethodnih MP-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, a optimalni procesni uvjeti za ovaj slučaj su pH = 8,6, c(H₂O₂) = 11,1 mM i t = 90 min (tablica 17).

Analiza primjenjivosti odabranih AOP-a započeta je analizom utjecaja procesnih parametara: pH, koncentracije oksidansa i vremena trajanja tretmana na njegovu učinkovitost. U slučaju UV-C/H₂O₂ procesa, utjecaj pH sustava odražava se u činjenici da o njemu ovisi redukcijski potencijal sustava HO•/H₂O. Brojna istraživanja UV-C/H₂O₂ procesa pokazala su da se bolja razgradnja postiže u blago kiselom do kiselom području. Alkalno područje odgovorno je za izazivanje nepoželjnog *scavenger* efekta gdje uslijed rekombinacije prisutnih vrsta dolazi do nastanka radikala sa znatno nižom oksidacijskom moći u usporedbi s HO• radikalima.^{314–316}

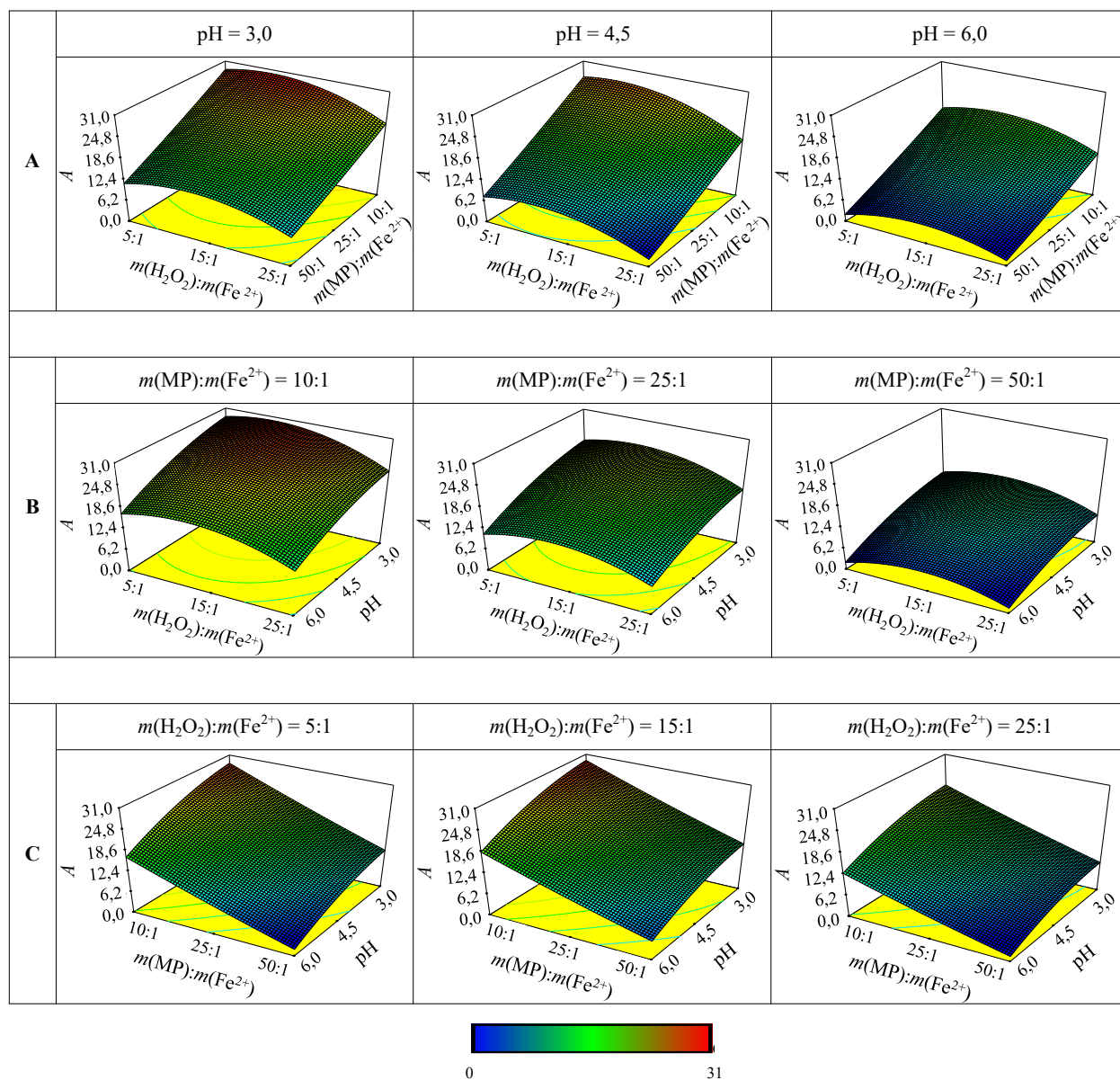
S druge strane, kod UV-C/S₂O₈²⁻ procesa, redukcijski potencijal sustava SO₄•⁻/SO₄²⁻ neovisan je o pH vrijednosti te ona ne bi trebala imati utjecaja na učinkovitost procesa. Međutim, radikal SO₄•⁻ ipak pokazuje određeni stupanj autokatalitičkog ponašanja koje je najizraženije u neutralnom pH području, a potiskuje se u veoma kiselim ili alkalnim otopinama.³¹⁷ Rezultati ovog doktorskog rada u skladu su s navedenim što je vidljivo u tablici 17. Analiza utjecaja pH pokazala je povoljan učinak blago kiselog medija za UV-C/H₂O₂ tretman i neutralnog do blago alkanog medija za UV-C/S₂O₈²⁻ tretman. Nadalje, povećanje koncentracije H₂O₂ trebalo bi povećati stvaranje HO• radikala i posljedično poboljšati razgradnju MP-a, ali prekomjerno povećanje koncentracije H₂O₂ može smanjiti brzinu oksidacije i ponovno izazvati *scavenger* efekt. Prekomjerne koncentracije S₂O₈²⁻ mogu također dovesti do *scavenger* efekta i negativnog utjecaja na učinkovitost procesa.³¹⁸ Optimalna koncentracija oba oksidansa (H₂O₂ i S₂O₈²⁻) u ovom istraživanju bila je u visokom rasponu za LDPE, PP i PS uzorke te u srednjem rasponu za PVC uzorke (tablica 17). Na temelju rezultata, može se pretpostaviti da su niže optimalne vrijednosti koncentracije S₂O₈²⁻ u usporedbi s H₂O₂ posljedica pojave spomenutog *scavenger* efekta. Najučinkovitija razgradnja svih MP-a primjenom oba procesa postignuta je pri najdužem trajanju procesa (90 min).

Slike 23–26 prikazuju odzivne površine za tretman MP-a Fentonovim procesima. U ovome slučaju kao odziv se promatralo povećanje intenziteta novonastalog pika ATR-FTIR spektra, tj. povećanje apsorbancije *A*, za svaki MP uzorak. Analizom ATR-FTIR spektara snimljenih nakon tretmana Fentonovim procesom, u velikom broju uočena je pojava nova dva pika. Novonastali pikovi karakteristični su za stvaranje karboksilnih i hidroksilnih skupina koje su, prema radu koji su objavili Kost i sur.³¹⁹, dokaz razgradnje polimera. Već dugi niz godina se za dokazivanje oksidativne razgradnje MP-a koristi stvaranje karbonilnih vrsta (C=O) u spektralnom području od 1715–1750 cm⁻¹.^{320–322} Budući da pik u ovoj regiji već postoji kod netretiranog PVC-a (slika 14D), odlučeno je da se ovo područje neće koristiti kao indikator razgradnje MP-a. Za odziv kod Fentonovih procesa koristio se široki pojas koji se pojavio u spektralnom rasponu 3000–3600 cm⁻¹, s maksimumom na oko 3370 cm⁻¹. Pojava pika u ovom području ukazuje na usporedne reakcije, kao što je supstitucija klorida hidroksidom i stvaranje terminalne C≡C–H skupine^{308,309}. Prema Liu³²⁰, istežanje vezano uz OH skupinu očekuje se u rasponu od 3200–3600 cm⁻¹, ali širina i položaj vrpce ovise o količini vodikove veze³²³.

Nekoliko dosadašnjih istraživanja upućuju na pojavu tog pika tijekom razgradnje plastike.^{308–310,324} Rastezanje terminalne $C\equiv C-H$ skupine očekuje se u rasponu $3250-3350\text{ cm}^{-1}$ i stoga može biti skriveno u širokom pojasu istezanja OH .³²⁰ Nakon analize dobivenih ATR-FTIR spektara, utvrđeno je da neki od primijenjenih tretmana zasnovanih na Fentonovom procesu, posebice Fentonu sličan tretman, nisu rezultirali spektralnim promjenama koje bi se mogle povezati s razgradnjom MP-a. Proučavani MP-i sastavljeni od polimera koji nemaju hidrolizabilne skupine u svojoj strukturi i stoga su manje osjetljivi na razgradnju, pa je takav rezultat bio očekivan.³²⁵ Na uzorke PP-a nije utjecao niti jedan od triju ispitanih procesa temeljenih na Fentonovom procesu. Za LDPE i PS je samo tretman foto-Fentonovim procesom doveo do vidljivih promjena u intenzitetu praćenog pika, što je očito posljedica uvođenja UV-C zračenja u tretman. Osim činjenice da uvođenje UV-C zračenja povećava proizvodnju radikala u usporedbi s konvencionalnim Fentonovim procesom, samo UV-C zračenje također može imati značajan utjecaj na razgradnju MP.³¹¹ Utvrđeno je da je od četiri testirana MP-a, PVC najosjetljiviji na tretmane temeljene na Fentonu, s promjenama u intenzitetu promatranog spektralnog područja uočenim za tretmane Fentonovim i foto-Fentonovim procesom. Razlog tome je najvjerojatnije atom klora sadržan u PVC strukturi, koji olakšava oksidaciju i razgradnju PVC-a.³²⁵ Prvi korak razgradnje PVC-a trebao bi biti dekloriranje ili dehidrokloriranje, pri čemu mogu nastati različiti klorirani spojevi.^{203,326} Nadalje, dehidrokloriranje dovodi do stvaranja labilnih unutarnjih struktura alil klorida³²⁷, koje disociraju na radikale klora, $Cl\bullet$, i polienske radikale, $R\bullet$ prema jednadžbi (28).

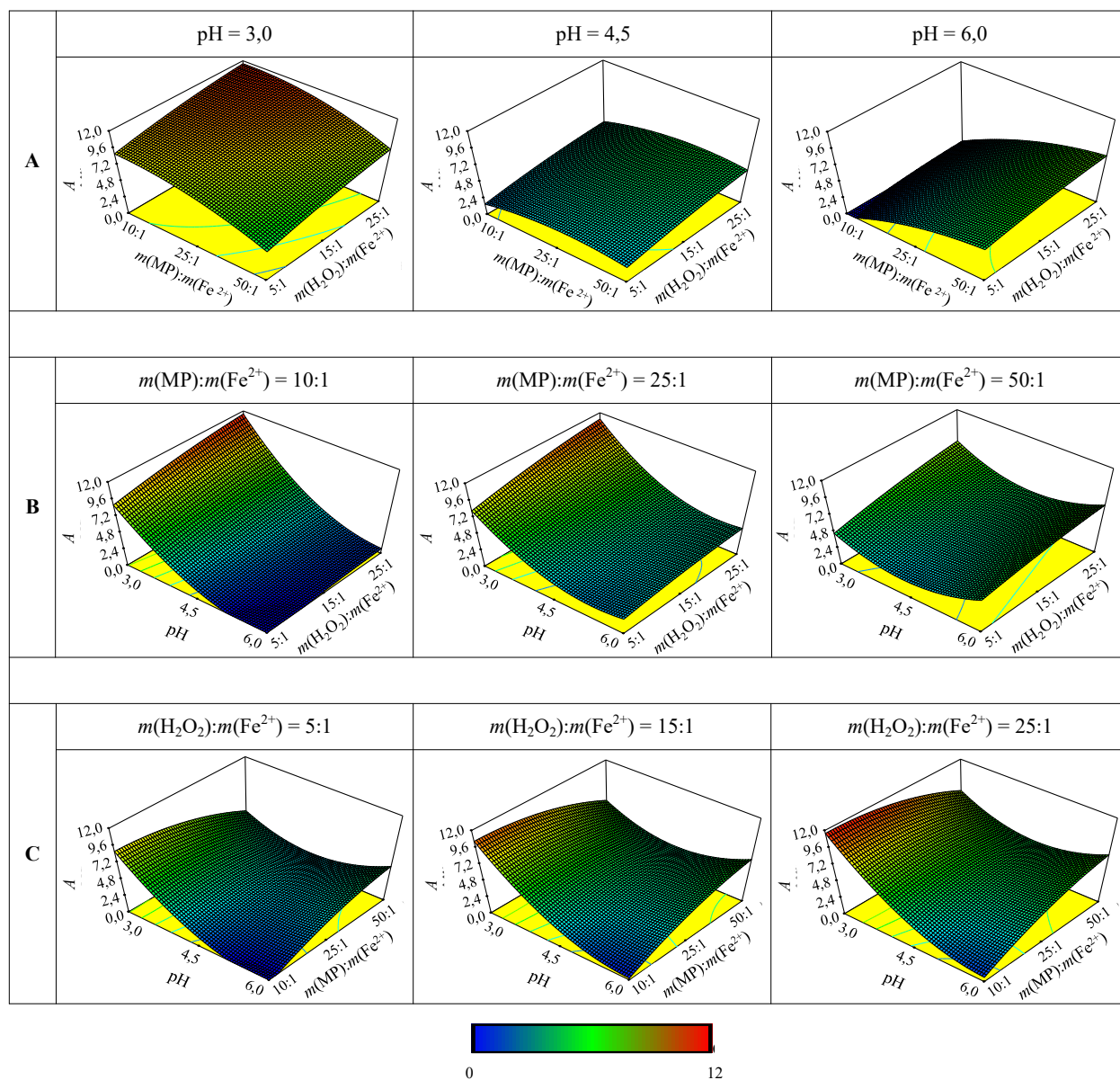


Polienski radikali reagiraju s kisikom iz okoline i stvaraju peroksi radikale ($ROO\bullet$), koji mogu reagirati s $-CH_2-$ ili $-CH-Cl$ skupinama i na taj način pridonijeti daljnjoj razgradnji PVC-a.³²⁶ Uzimajući u obzir sve navedeno, prikazane su samo odzivne površine modela u kojima je uočena vidljiva promjena u promatranom spektralnom području. Područje širokog pojasa u spektralnom rasponu ATR-FTIR-a od 3000 do 3600 cm^{-1} predstavlja odziv, A . U slučaju Fentonovih procesa, promatrano je povećanje intenziteta pika i zato u ovom slučaju crvena područja na površinama pokazuju najpovoljnije uvjete za tretman Fentonovim i foto-Fentonovim procesom, dok plava područja predstavljaju najnepovoljnije uvjete.



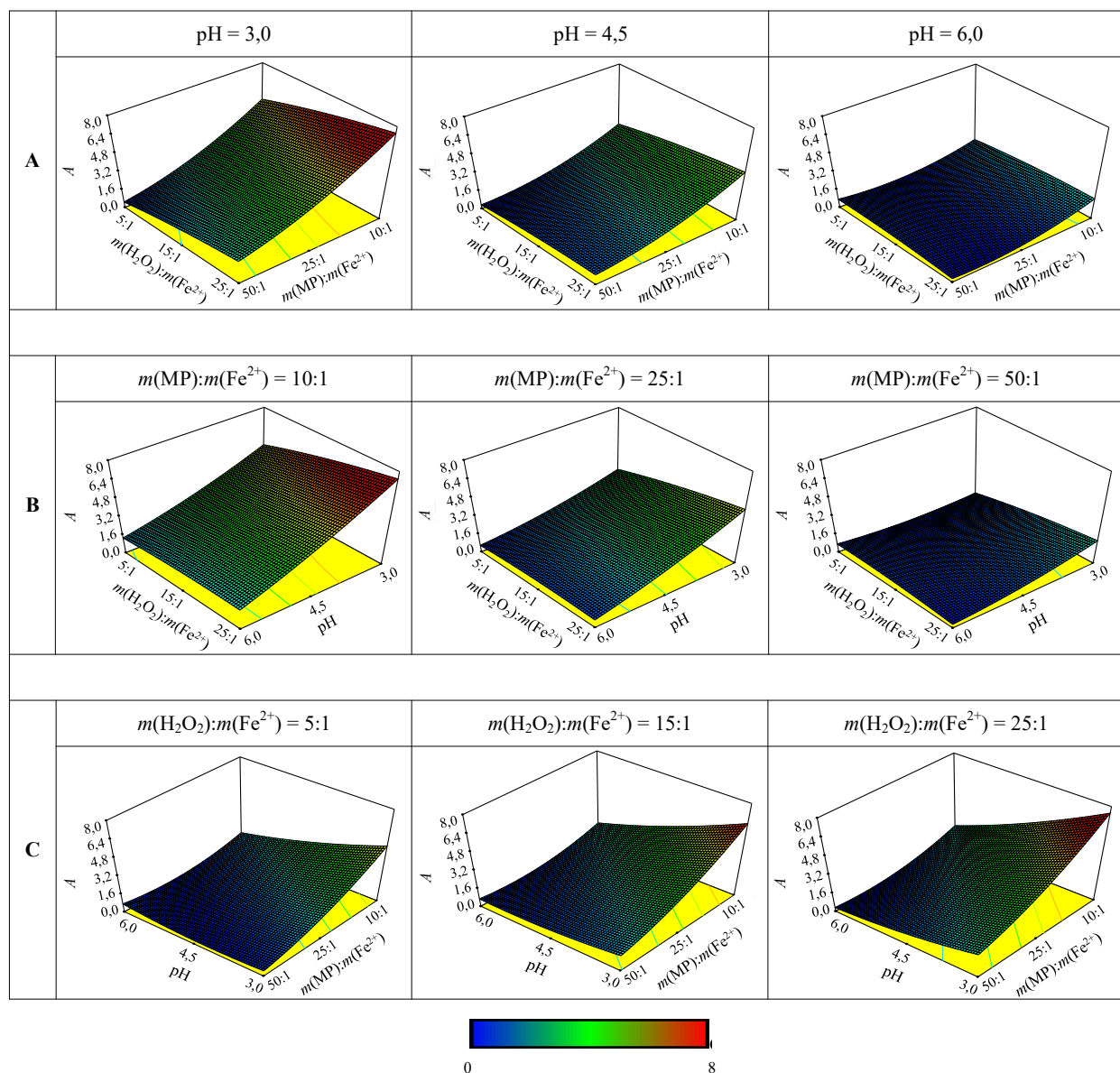
Slika 23. Utjecaj procesnih parametara na intenzitet (apsorbanciju A) karakteristične vrpce u ATR-FTIR spektru kod obrade PVC MP-a Fentonovim procesom pri konstantnim vrijednostima: A) pH, B) $m(\text{MP}) : m(\text{Fe})$ i C) $m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{Fe})$.

Slika 23 prikazuje utjecaj procesnih parametara na intenzitet karakteristične vrpce u ATR-FTIR spektru kod obrade PVC MP-a Fentonovim procesom. Ovisnost je opisana kvadratičnim modelom. Može se uočiti kako niži pH pogoduje uspješnosti tretmana. Osim nižeg pH, tretmanu pogoduje maksimalna koncentracija Fe^{2+} i srednja ispitivana vrijednost H_2O_2 . Optimalni uvjeti prikazani su u tablici 17, a iznose $\text{pH} = 3,0$, $m(\text{MP}) : m(\text{Fe}^{2+}) = 10 : 1$ i $m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{Fe}^{2+}) = 11 : 1$.



Slika 24. Utjecaj procesnih parametara na intenzitet (apsorbanciju A) karakteristične vrpce u ATR-FTIR spektru kod obrade LDPE MP-a foto-Fentonovim procesom pri konstantnim vrijednostima: A) pH, B) $m(\text{MP}) : m(\text{Fe})$ i C) $m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{Fe})$.

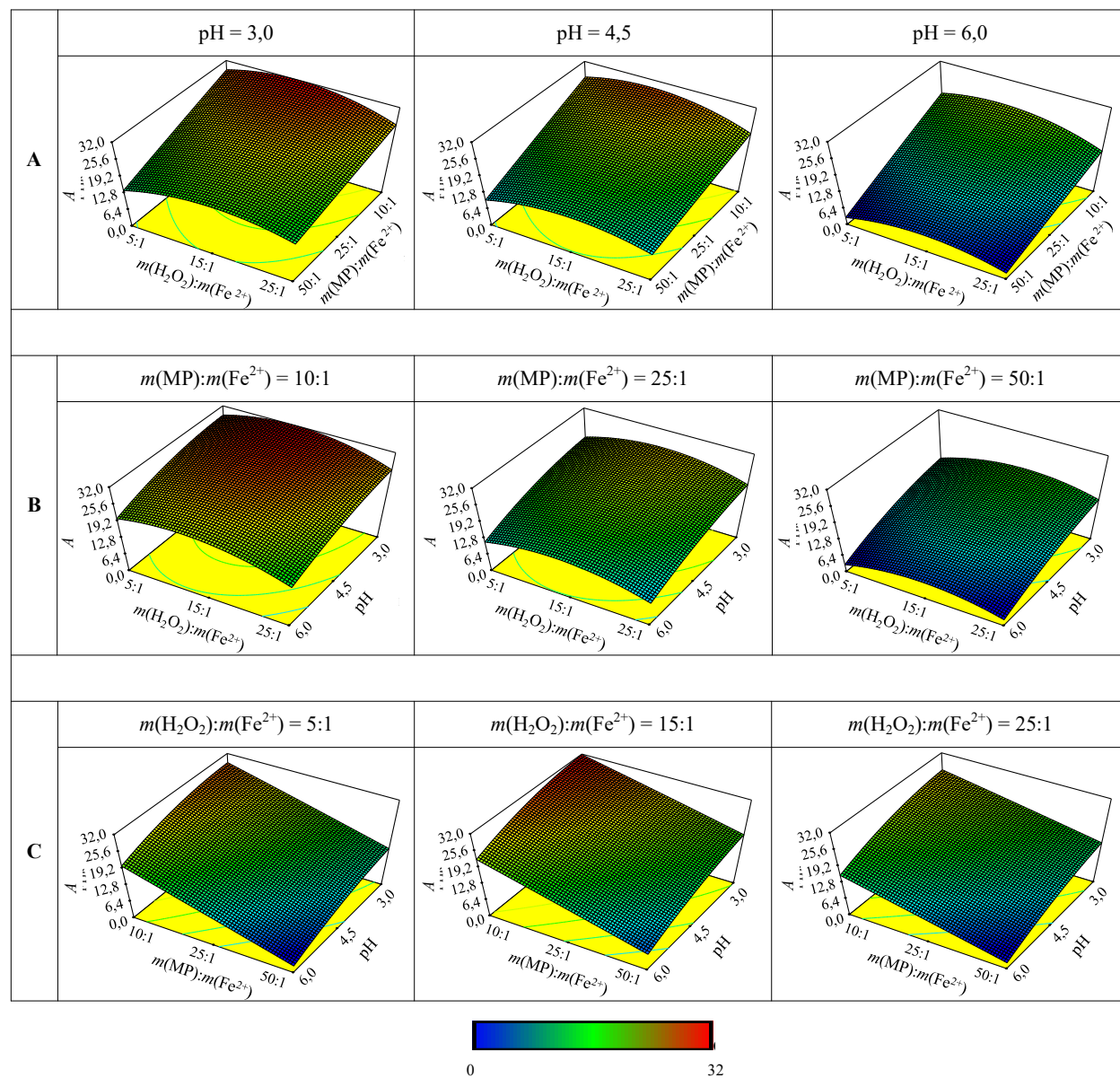
Na slici 24 prikazane su odzivne površine prema kvadratnom modelu za utjecaj procesnih parametara na apsorbanciju karakteristične vrpce u ATR-FTIR spektru, odnosno na razgradnju LDPE MP-a foto-Fentonovim procesom. Ovome tretmanu također pogoduje nizak pH uz gotovo maksimalnu koncentracija Fe^{2+} te najvišu ispitivanu vrijednost H_2O_2 . Optimalni uvjeti modela iznose $\text{pH} = 3,0$, $m(\text{MP}) : m(\text{Fe}^{2+}) = 12 : 1$ i $m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{Fe}^{2+}) = 25 : 1$ (tablica 17).



Slika 25. Utjecaj procesnih parametara na intenzitet (apsorbanciju A) karakteristične vrpce u ATR-FTIR spektru kod obrade PS MP-a foto-Fentonovim procesom pri konstantnim vrijednostima: A) pH, B) $m(\text{MP}) : m(\text{Fe})$ i C) $m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{Fe})$.

Slika 25 prikazuje odzivne površine prema kvadratnom modelu za utjecaj procesnih parametara na apsorbanciju karakteristične vrpce u ATR-FTIR spektru pri razgradnji PS MP-a foto-Fentonovim procesom. U usporedbi s LDPE-om (slika 24) može se uočiti puno više plavog područja na odzivnim površinama što ukazuje na lošiju razgradnju PS-a u usporedbi s LDPE-om.

Optimalni uvjeti ovog modela su $\text{pH} = 3,0$, $m(\text{MP}) : m(\text{Fe}^{2+}) = 11 : 1$ i $m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{Fe}^{2+}) = 19 : 1$ (tablica 17).



Slika 26. Utjecaj procesnih parametara na intenzitet (apsorbanciju A) karakteristične vrpce u ATR-FTIR spektru kod obrade PVC MP-a foto-Fentonovim procesom pri konstantnim vrijednostima: A) pH , B) $m(\text{MP}) : m(\text{Fe})$ i C) $m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{Fe})$.

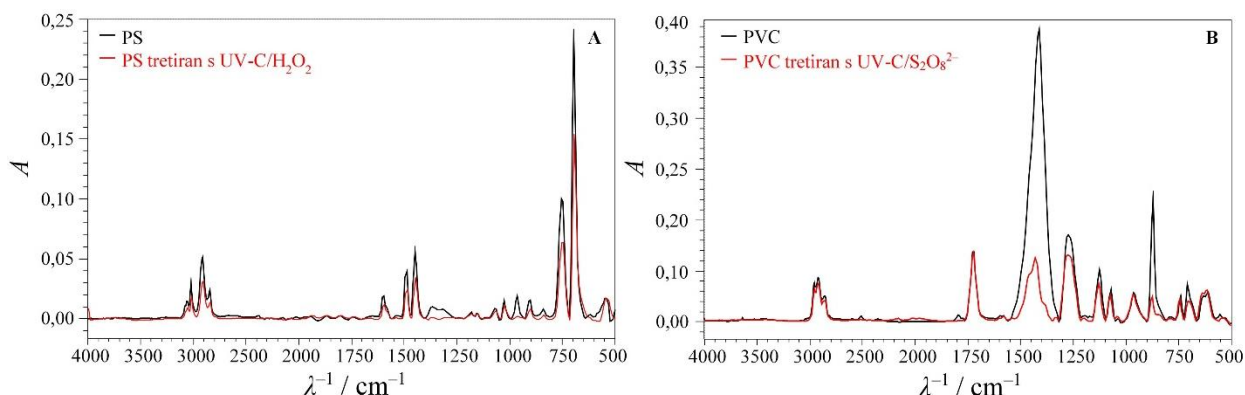
Odzivne površine opisane kvadratnim modelom na slici 26 prikazuju utjecaj procesnih parametara na apsorbanciju karakteristične vrpce ATR-FTIR spektra pri razgradnji PVC MP-a foto-Fentonovim procesom. Foto-Fentonov proces imao je najveći utjecaj na PVC MP-a što se može vidjeti usporedbom slika 23–26. *A* vrijednost u ovome slučaju iznosi znatno više u usporedbi s vrijednostima dobivenim kod LDPE-a (slika 24) i PS-a (slika 25). Optimalni uvjeti procesa su $\text{pH} = 3,0$, $m(\text{MP}) : m(\text{Fe}^{2+}) = 10 : 1$ i $m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{Fe}^{2+}) = 15 : 1$ (tablica 17).

Usporedbom svih odzivnih površina na slikama 23–26 može se uočiti da se najintenzivnija crvena područja dobivaju pri $\text{pH} 3$ što je u skladu s prethodnim istraživanjima Fentonovih procesa.^{328,329} Nadalje, površine odziva pokazuju da je velika količina dodanog željeza (mali omjer $m(\text{MP}) : m(\text{Fe}^{2+})$) korisna ne samo za obradu PVC-a, već i LDPE-a i PS-a. Navedeno je u skladu s nekim drugim izvješćima koja tvrde da je visoka koncentracija Fe^{2+} iona potrebna za razgradnju organskih onečišćujućih tvari homogenim Fentonovim procesom.^{201,330} U slučaju LDPE MP-a tretiranog foto-Fentonovim postupkom uočava se pozitivan učinak povišenih koncentracija H_2O_2 , pri čemu je optimalna količina dodanog H_2O_2 25 puta veća od količine dodanog Fe^{2+} . Za tretman PS-a foto-Fentonovim procesom, dovoljna je 19 puta veća količina H_2O_2 dok u slučaju obrade PVC-a, crvena područja pokrivaju niske do srednje koncentracije H_2O_2 , bez obzira promatramo li Fentonovu ili foto-Fentonovu površinu odziva. Optimalne količine dodanog H_2O_2 u slučaju PVC-a su 11 odnosno 15 puta veće od količine dodanog Fe^{2+} za Fenton i foto-Fentonov proces.

S obzirom na sve navedeno, može se zaključiti da AOP-i ne dovode do potpune mineralizacije niti jedne vrste ispitanih MP-a, no analiza ATR-FTIR spektara snimljenih nakon provedenih tretmana pokazala je da većina ispitanih AOP-a ipak uzrokuje površinsku razgradnju čestica, čime bi potencijalno mogli poslužiti kao predtretman biorazgradnji. Na temelju obrađenih rezultata, kao najbolja opcija za predtretman biorazgradnji odabran je UV-C/ H_2O_2 kod PS MP-a i UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ kod PVC MP-a. Razlog odabira fotooksidacijskih procesa u usporedbi s foto-Fentonovim procesom (koji je dao slične rezultate nakon tretmana) leži u težnji za što manjim onečišćenjem okoliša. U tablici 17 može se primijetiti kako svi optimalni uvjeti foto-Fentonovih procesa zahtijevaju minimalan pH (3) i gotovo maksimalnu količinu Fe^{2+} što dovodi u pitanje ekološku i ekonomsku isplativost ovakvog predtretmana kada bi se provodio u realnim sustavima. Zbog dodavanja velikih količina kiseline i željeza u sustav, foto-Fentonov predtretman zahtijevao bi naknadnu obradu tretirane vode.

Iako je željezo sastavni dio okoliša i neophodno je za funkcioniranje živih bića i okoliša u cjelini, previsoke koncentracije u okolišu i ljudskom organizmu mogu imati negativne posljedice. U vodi za piće, koncentracije željeza ne smiju prelaziti 0,3 mg/L³³¹. Povišene koncentracije željeza uzrokuju promjenu boje i okusa vode, a kod prevelikog unosa željeza u organizam može doći do zatajenja organa te do brojnih drugih štetnih učinaka.^{331,332} S druge strane, UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻, imaju puno prihvatljivije optimalno pH područje što znači da zahtijevaju značajno manji unos kiselina i/ili lužina u sustav, uz upotrebu oksidacijskih sredstava koja ne uzrokuju dodatno onečišćenje okoliša već se razgrađuju na bezopasne produkte koji ne zahtijevaju naknadno uklanjanje. Ove činjenice doprinijele su odabiru navedenih UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa kao ekološki i ekonomski prihvatljivih za predtretman MP-a od Fentonovih procesa.

Na slici 27 prikazani su početni ATR-FTIR spektri PS i PVC MP-a u usporedbi sa spektrima dobivenim nakon obrade MP-a UV-C/H₂O₂ (PS MP, slika 27A), odnosno UV-C/S₂O₈²⁻ procesom (PVC MP, slika 27B), pri optimalnim uvjetima navedenim u tablici 17.



Slika 27. Usporedba početnih ATR-FTIR spektara MP-a i spektara tretiranih najučinkovitijim AOP-om pri optimalnim uvjetima. Slučajevi predstavljaju: A) PS i B) PVC.

Nakon obrade PS-a UV-C/H₂O₂ procesom može se uočiti smanjenje intenziteta odabranog karakterističnog pika pri 694 cm⁻¹ (slika 27A). Uz smanjenje intenziteta navedenog pika, vidljivo je smanjenje intenziteta i svih preostalih karakterističnih pikova u ATR-FTIR spektru (karakteristični PS pikovi označeni su na slici 14C). Kod obrade PVC-a (slika 27B), UV-C/S₂O₈²⁻ tretman uzrokovao je drastično smanjenje pika na 1412 cm⁻¹ te određeno smanjenje intenziteta nekih drugih karakterističnih pikova.

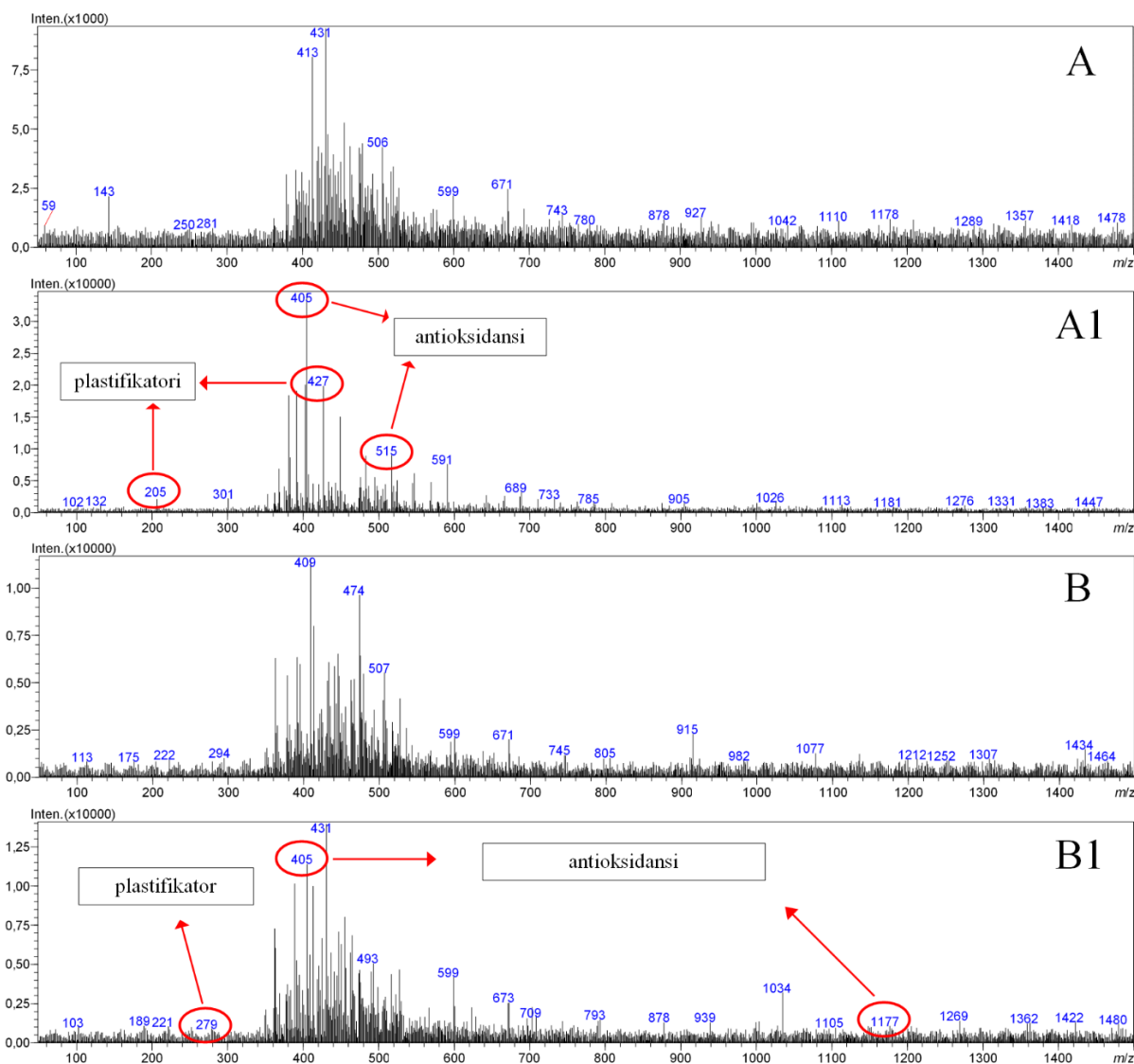
U ovom dijelu istraživanja, uz ATR-FTIR spektroskopiju, LC-MS analizom vodene faze, preostale nakon procesa obrade, potvrđeno je da je došlo do djelomične razgradnje PS i PVC MP-a. LC-MS analiza korištena je za otkrivanje prisutnosti aditiva u vodenoj fazi. Aditivi su obično ugrađeni u polimernu strukturu, ali su veze između aditiva i polimernog lanca mnogo slabije u usporedbi s vezama u čistoj polimernoj strukturi. Iz tog razloga, aditivi mogu vrlo lako migrirati na površinu plastike ili se ispustiti izravno u okoliš ako je plastika izložena nepovoljnim uvjetima kao što su u ovome slučaju tretman AOP-om. Prisutnost aditiva u vodenoj fazi obogaćenoj MP-ima može biti dokaz razgradnje ili fragmentacije plastike.^{35,333} Slika 28 prikazuje rezultate provedene LC-MS analize. Uz uzorke vodenih faza dobivenih nakon provedenih AOP tretmana, analizirane su i slijepe probe. Slijepe probe dobivene su miješanjem PS odnosno PVC MP-a na magnetskoj miješalici 60 min u destiliranoj vodi pri pH 7 za PS i pH 9 za PVC. LC-MS analiza pokazala je moguće otpuštanje aditiva tijekom oba AOP tretmana za PS i PVC MP.

Na slici 28, slučaj A1, označeni su aditivi primijećeni nakon izlaganja PS MP-a UV-C/H₂O₂ procesu pri optimalnim uvjetima. Aditiv s *m/z* omjerom 205 predstavlja dibutil ftalat.³³⁴ Dibutil ftalat često se koristi kao stabilizator različitih vrsta plastike pa tako i PS-a³³⁵; stoga njegova prisutnost u vodenoj fazi nije neobična. Slijedeći uočeni aditiv ima *m/z* omjer 427, a pripada diizononil cikloheksan-1,2-dikarboksilatu.^{336,337} Riječ je o plastifikatoru koji se koristi za dobivanje savitljivih plastika te je često zamjena za toksične plastifikatore. Iako je češće prisutna kod PVC-a, može se dodavati tijekom proizvodnje svih vrsta plastike.³³⁶ Pik s *m/z* omjerom 405 pripada 4,4'-bis(fenilizopropil)difenilaminu, a stručnjacima je poznat kao antioksidans 405 i često se može pronaći u PE-u, PP-u, PVC-u i drugim vrstama plastika.³³⁸ U ovome istraživanju zabilježen je kod obje ispitivane vrste MP-a. Posljednji zapaženi aditiv je antioksidans s *m/z* omjerom 517, a riječ je o oktadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroksihidrocinamatu, poznatijem kao irganox 1076.^{339,340} Irganox 1076 komercijalni je fenolni antioksidans koji se obično koristi za stabilizaciju različitih vrsta plastika u širokom rasponu primjene.³³⁹

Slika 28, slučaj B1, prikazuje aditive primijećene nakon tretmana PVC MP-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom pri optimalnim uvjetima. Pik s *m/z* omjerom 279 pripada poznatome plastifikatoru di-(2-etilheksil)-ftalatu (DEHP) koji se uobičajeno nalazi u PVC-u. DEHP je vrlo toksičan ftalat koji može imati štetan učinak na razvoj i reprodukciju.³⁴¹ Osim DEHP-a, primijećeni su i aditivi s *m/z* omjerima 405 i 1177. Aditiv omjera 405 je antioksidans karakterističan za PE, PP i PVC.³³⁸

Pik s m/z omjerom 1177 pripada antioksidansu pentaeritritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroksifenil)propionatu] ili skraćeno irganoxu 1010. Irganox 1010 dodaje se u PVC zbog stabilizacije materijala.^{342–344}

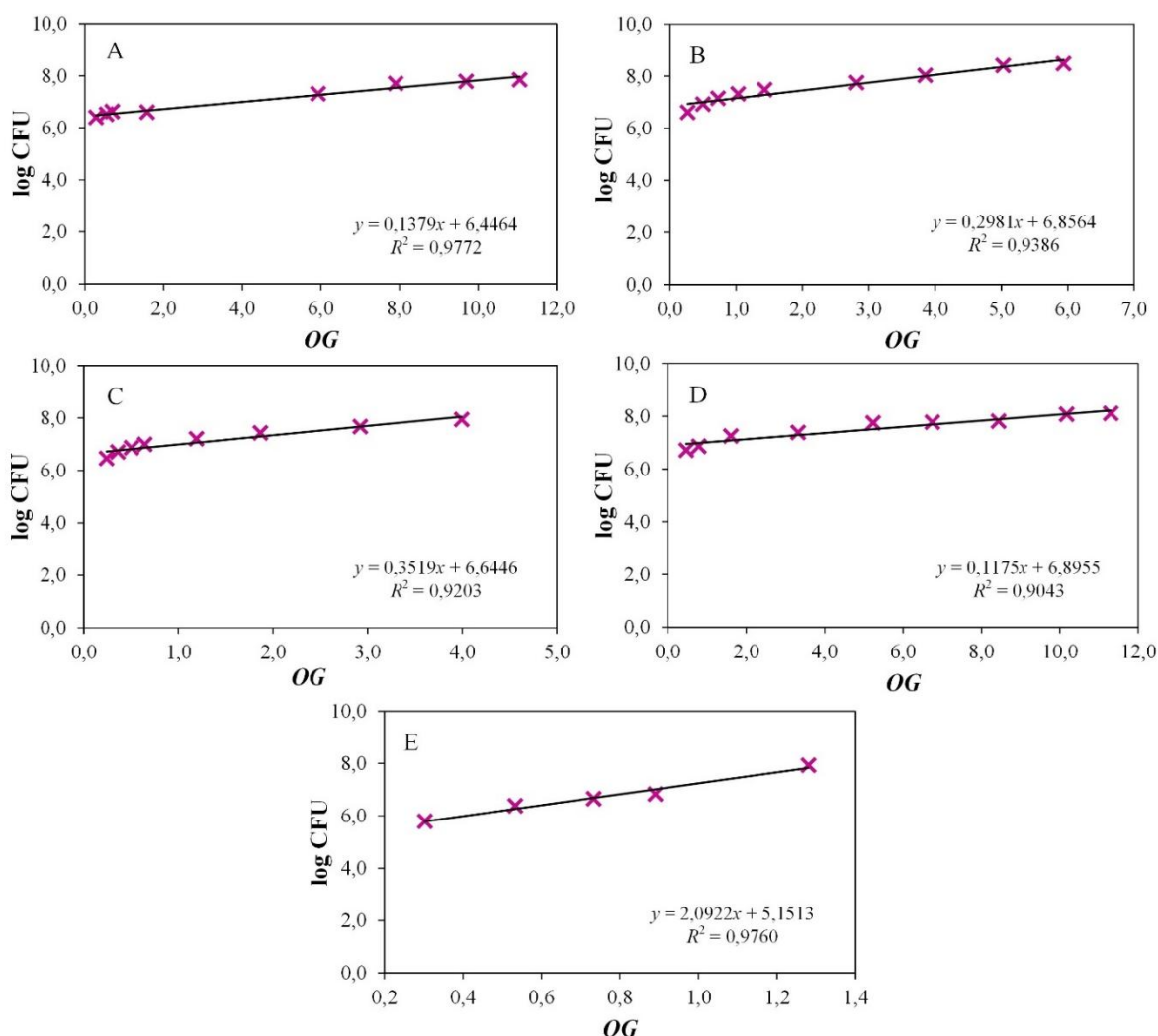
LC-MS analiza vodenih faza dodatno je potvrdila djelomičnu razgradnju obje vrste ispitivanih MP-a. Odabrani predtretmani uzrokuju površinsku razgradnju MP-a te se pretpostavilo se da će ovakav prethodni postupak značajno unaprijediti proces biorazgradnje.



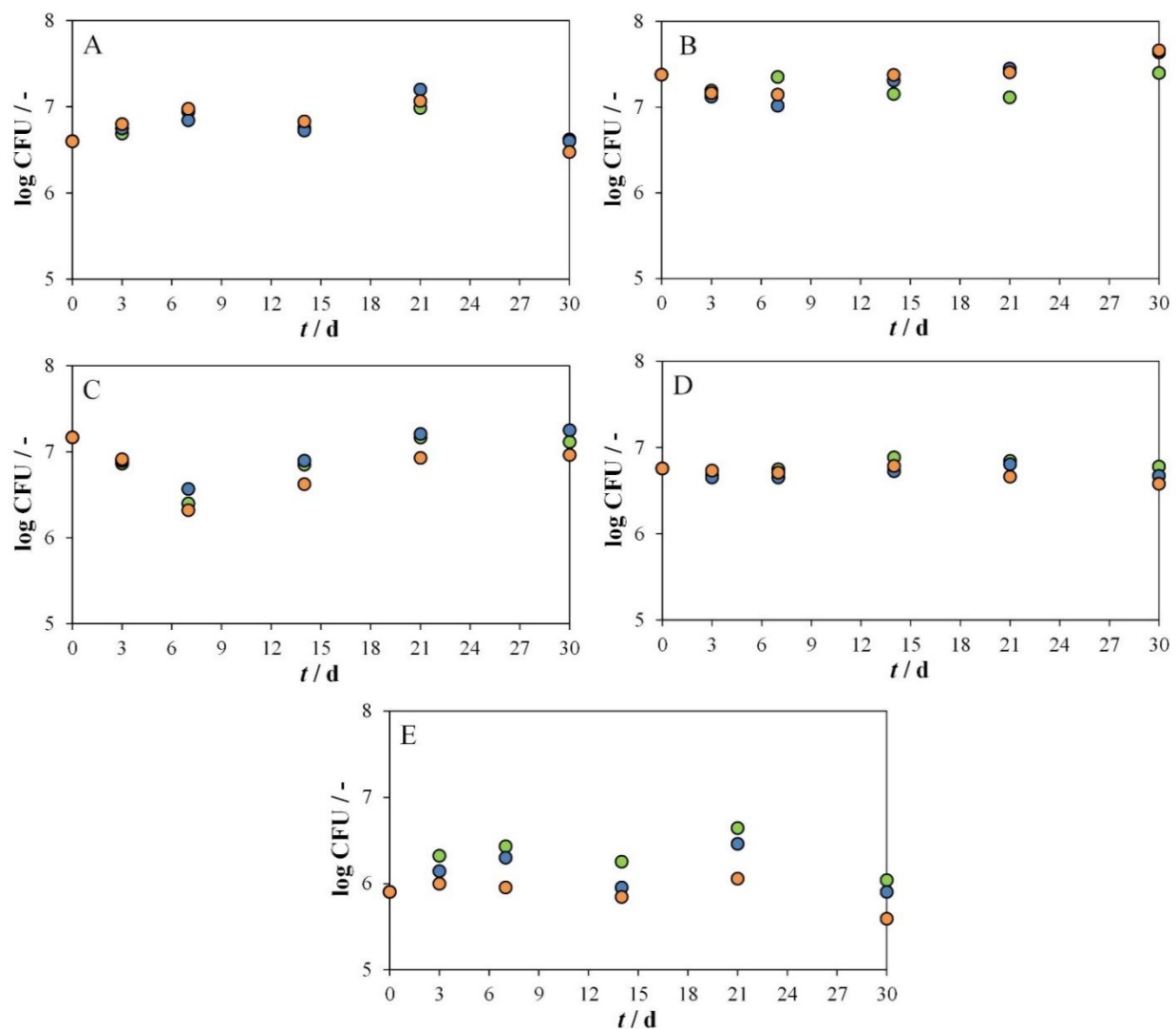
Slika 28. LC-MS spektri vodenih faza: A) kod slijepe probe za PS, A1) kod PS-a nakon provedbe UV-C/H₂O₂ tretmana pri optimalnim uvjetima, B) kod slijepe probe za PVC i B1) kod PVC-a nakon UV-C/S₂O₈²⁻ tretmana pri optimalnim uvjetima.

4.3 Preliminarni eksperimenti biorazgradnje

Na slici 29 prikazani su dijagrami ovisnosti log CFU vrijednosti o OG za pet ispitivanih kultura kvasaca: *Trichosporon* sp., *Candida parapsilosis*, *Rhodotorula glutinis*, *Saccharomyces cerevisiae* i *Geotrichum candidum*. Prema dijagramima prikazanim na slici 29 postavljeni su preliminarni eksperimenti biorazgradnje MP-a kako bi se odredio kvasac s najvećim potencijalom za biorazgradnju PS odnosno PVC MP-a. Uspješnost svakog kvasca određena je na temelju promjene log CFU vrijednosti tijekom 30 dana procesa. Slika 30 prikazuje dobivene rezultate.



Slika 29. Dijagrami ovisnosti log CFU o OG za: A) *Trichosporon* sp., B) *Candida parapsilosis*, C) *Rhodotorula glutinis*, D) *Saccharomyces cerevisiae* i E) *Geotrichum candidum*.



Slika 30. Promjene log CFU vrijednosti tijekom preliminarnih eksperimenata biorazgradnje primjenom kvasca: A) *Trichosporon* sp., B) *Candida parapsilosis*, C) *Rhodotorula glutinis*, D) *Saccharomyces cerevisiae* i E) *Geotrichum candidum*. Plavi krugovi prikazuju biorazgradnju PS-a, narančasti biorazgradnju PVC-a, a zeleni kontrolni eksperiment.

Za oba testirana uzorka: PS i PVC MP, *Geotrichum candidum* (slika 30E) imao je niže log CFU vrijednosti od kontrole tijekom cijelog eksperimenta, dok su *Trichosporon* sp. (slika 30A) i *Saccharomyces cerevisiae* (slika 30D) imali vrlo slične vrijednosti kao i kontrola. U slučaju *Rhodotorula glutinis* (slika 30C), promjena log CFU vrijednosti za PS također je bila vrlo slična kontroli, a u slučaju PVC-a čak i niža od kontrole.

Konačno, *Candida parapsilosis* (slika 30B) pokazala je fazu prilagodbe na oba MP-a, a nakon 14. dana pozitivno odstupanje log CFU vrijednosti od kontrolnih vrijednosti uočeno je i za PS i za PVC MP. Prema tome, *Candida parapsilosis* je odabrana za glavni pokus kao kvasac s najvećim potencijalom za biorazgradnju ispitivanih MP-a. Općenito, za *Candida* sp. se zna da može razgraditi razne alifatske i aromatske ugljikovodike³⁴⁵ uključujući plastiku poput PET-a³⁴⁶ i PUR-a³⁴⁷. Osim toga, poznato je da *Candida parapsilosis* može proizvoditi esterase³⁴⁸, koje se smatraju važnim enzimima za biorazgradnju PS-a pa ovakav ishod preliminarnih pokusa biorazgradnje nije neočekivan.

4.4 Glavni eksperimenti biorazgradnje

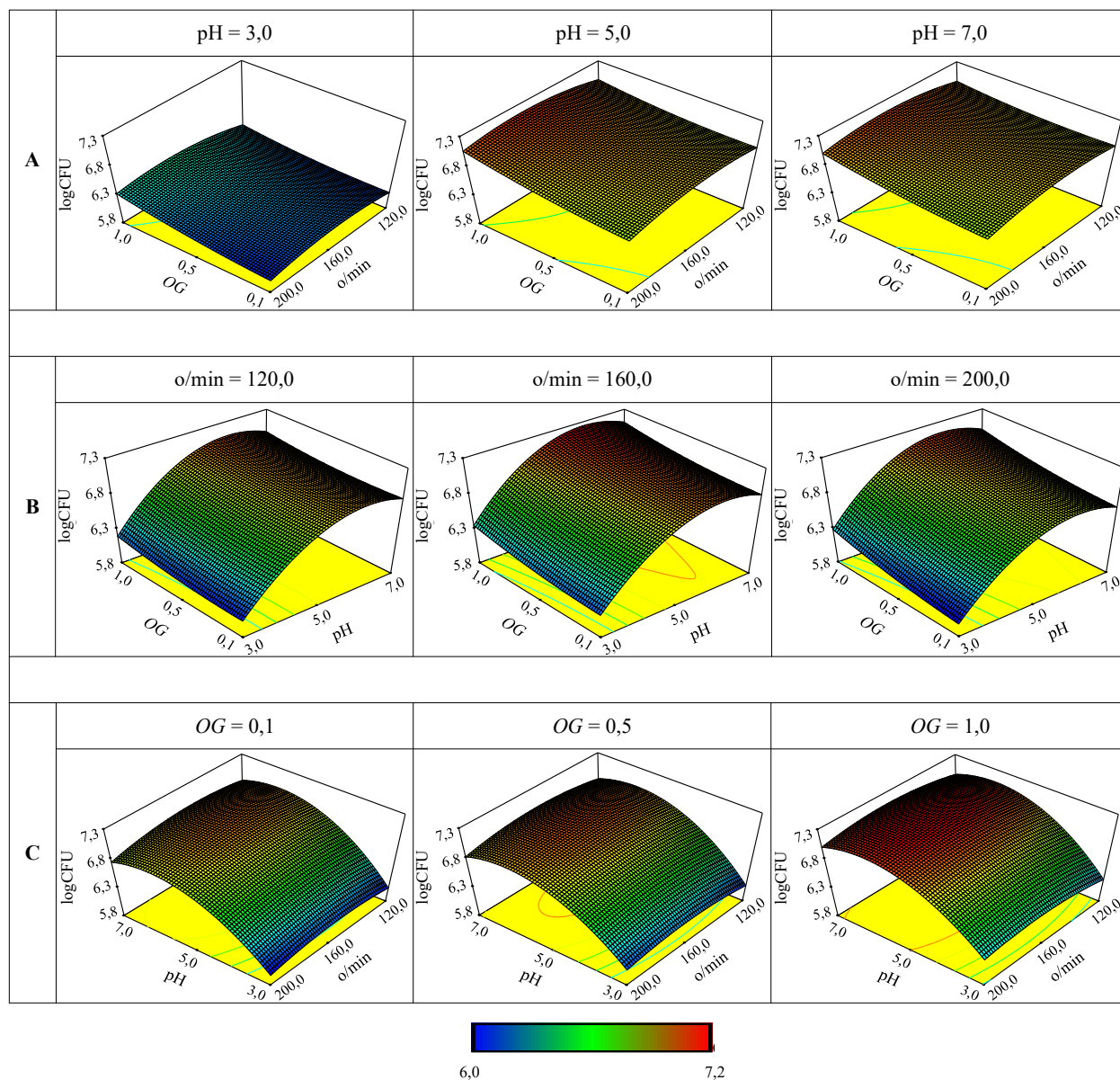
Nakon provedenih preliminarnih eksperimenata biorazgradnje, provedena je biorazgradnja PS i PVC MP-a primjenom izabranog kvasca s najvećim potencijalom: *Candida parapsilosis*. Glavni eksperimenti provedeni su prema dizajnu eksperimenta prikazanom u tablici 14, a optimalni uvjeti i značajni parametri procesa određeni su RSM pristupom opisanom u poglavlju 3.2.5. Rezultati analize prikazani su u tablici 18.

Tablica 18. Podaci statističke analize razvijenih kvadratičnih modela prema jednadžbi (27) za biorazgradnju MP-a.

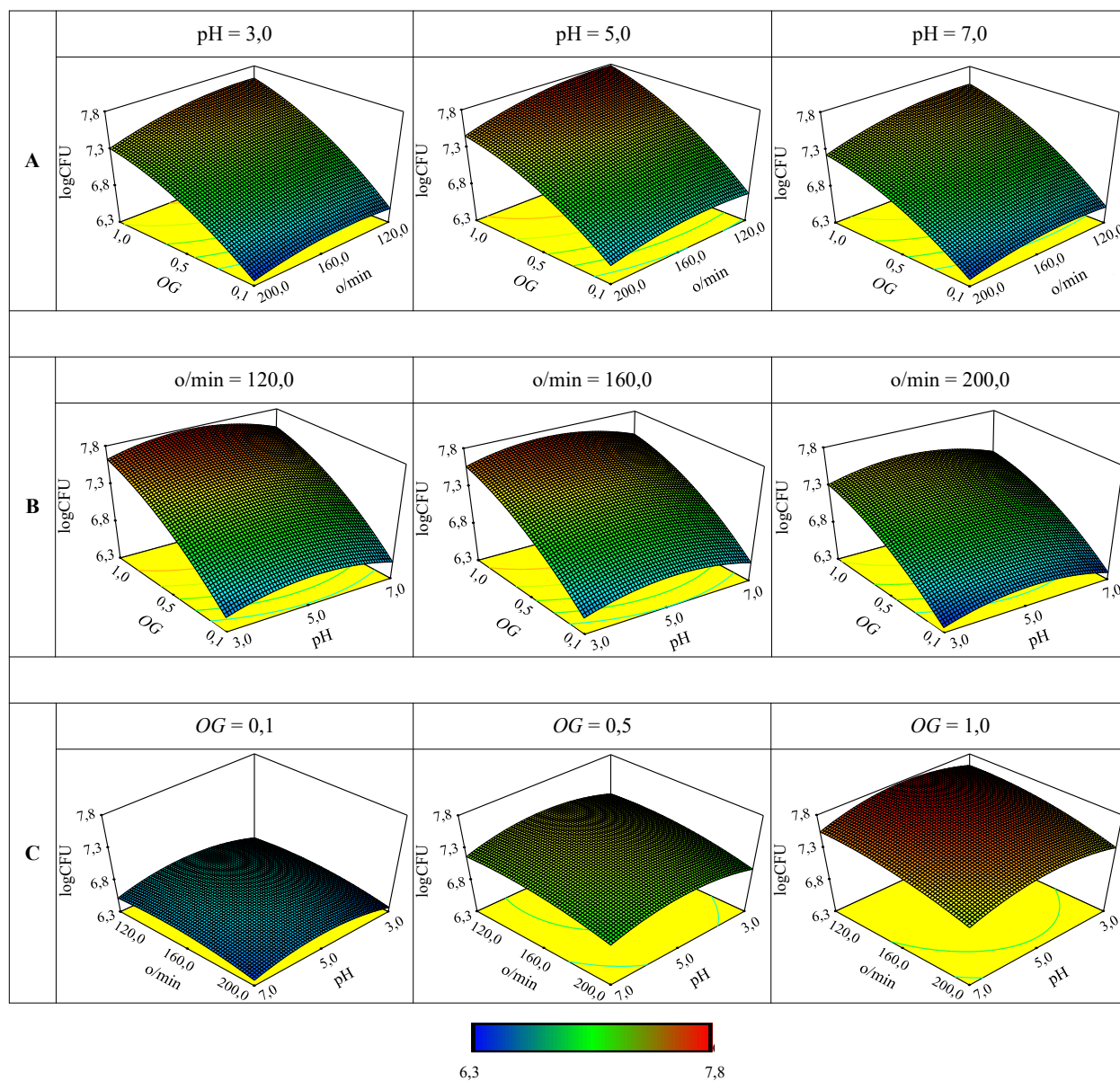
MP	Jednadžba modela	R^2	R^2_{adj}	F	p	Značajni parametri modela*
PS	$\begin{aligned} \log CFU = & 1,56 + 1,27 \cdot pH \\ & + 2,29 \cdot 10^{-2} \cdot o/min - 2,63 \cdot 10^{-1} \cdot OG \\ & - 2,03 \cdot pH \cdot o/min - 1,74 \cdot 10^{-2} \cdot pH \cdot OG \\ & + 2,08 \cdot o/min \cdot OG - 1,03 \cdot 10^{-1} \cdot pH^2 \\ & - 7,25 \cdot (o/min)^2 + 2,22 \cdot 10^{-1} \cdot OG^2 \end{aligned}$	0,9622	0,9422	48,05	< 0,0001	pH, OG i o/min
PVC	$\begin{aligned} \log CFU = & 4,14 + 4,59 \cdot 10^{-1} \cdot pH \\ & + 1,67 \cdot 10^{-2} \cdot o/min + 2,47 \cdot OG \\ & - 2,08 \cdot pH \cdot o/min - 2,92 \cdot 10^{-2} \cdot pH \cdot OG \\ & - 2,41 \cdot o/min \cdot OG - 4,46 \cdot 10^{-2} \cdot pH^2 \\ & - 5,63 \cdot (o/min)^2 - 7,60 \cdot 10^{-1} \cdot OG^2 \end{aligned}$	0,9368	0,9034	28,00	< 0,0001	pH, OG i o/min

* značajnost $p = 0,05$

Nakon statističke obrade dobivenih podataka, na temelju regresijskih koeficijenata R^2 i R^2_{adj} može se zaključiti da odabrani kvadratični modeli opisuju eksperimentalne podatke s visokom pouzdanošću (> 90 %). Svi ispitani parametri pokazali su se značajnima jer su p vrijednost njima odgovarajućih članova modela bile manje od 0,05.



Slika 31. Utjecaj procesnih parametara na log CFU kod biorazgradnje PS MP-a primjenom kvasca *Candida parapsilosis* pri konstantnom: A) pH, B) o/min i C) OG.



Slika 32. Utjecaj procesnih parametara na log CFU kod biorazgradnje PVC MP-a primjenom kvasca *Candida parapsilosis* pri konstantnom: A) pH, B) o/min i C) OG.

Slike 31 i 32 prikazuju modelom dobivene površine odziva za biorazgradnju PS MP-a, odnosno PVC MP-a, kvascem *Candida parapsilosis*. Crvena područja na površinama odziva prikazuju najučinkovitiju biorazgradnju odnosno uvjete pri kojima je log CFU bio najviši u 30. danu eksperimenta. *Candida parapsilosis* postigla je najveći log CFU pri pH od 5,67 odnosno 4,94 za PS i PVC. Ovi rezultati su u skladu s nekim literaturnim izvješćima³⁰² prema kojima bi optimalni pH za biorazgradnju kvascima trebao biti između 5,5 i 6,0.

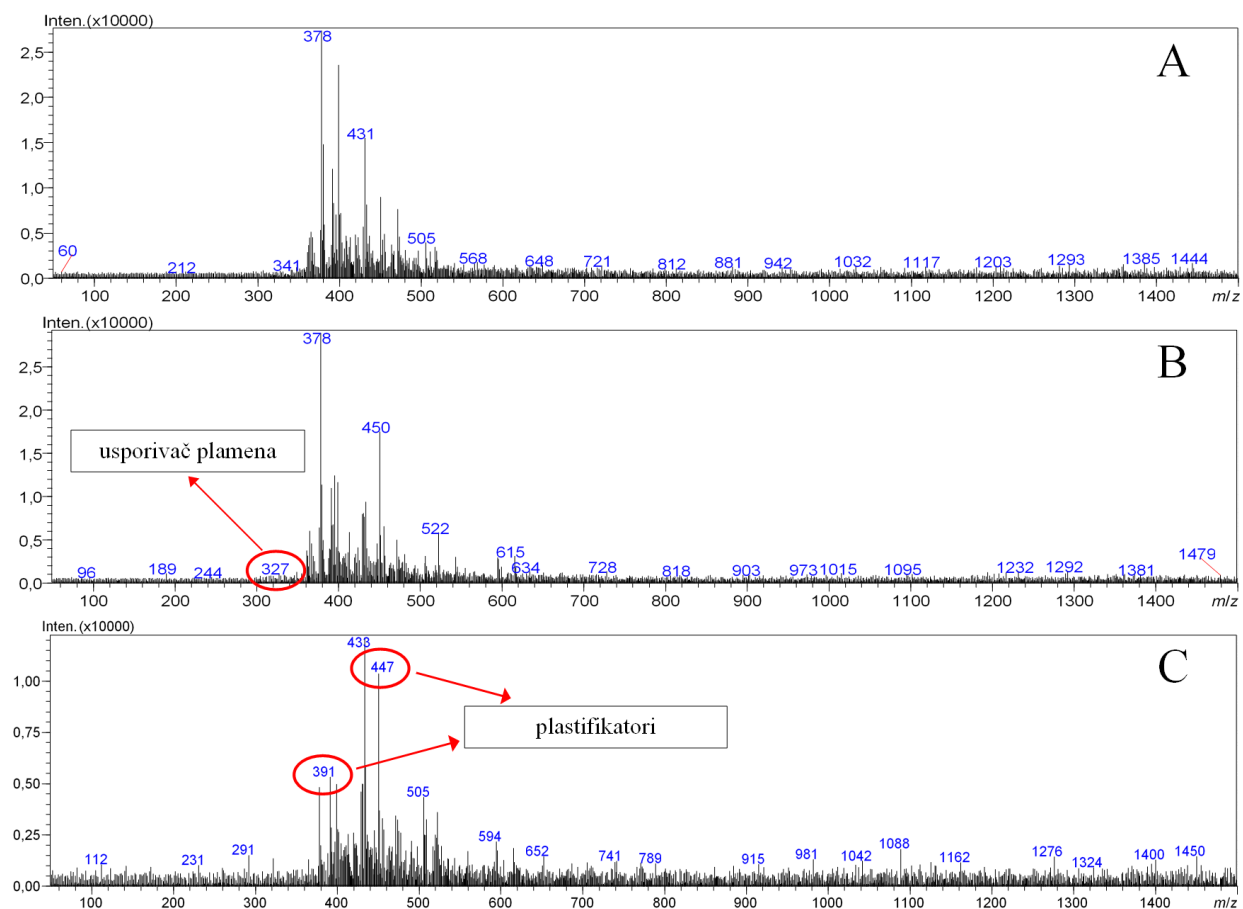
Nepovoljan učinak kiselijeg i bazičnijeg medija na biorazgradnju PS ili PVC MP-a kulturom *Candida parapsilosis* jasno se vidi na slikama. Brzina miješanja igra važnu ulogu u biorazgradnji poboljšavajući prijenos kisika u procesnu smjesu i osiguravajući homogene kemijske i fizikalne uvjete.³⁴⁹ *Candida parapsilosis* je aerobni mikroorganizam što znači da bi intenzivnije miješanje trebalo imati pozitivan učinak na aktivnost ovog kvasca. Međutim, utvrđeno je da najveća brzina miješanja nije optimalna za biorazgradnju. Optimalna brzina miješanja pokazala se 156 o/min za PS i 136 o/min za PVC MP-a. Uzrok ovakvog ponašanja nije istražen, ali pretpostavlja se da preintenzivno miješanje može oštetiti stanice kvasca ili možda spriječiti adsorpciju kvasca na površinu MP-a i na taj način negativno utjecati na stvaranje biofilma. Takve primjere imamo na nekim drugim kulturama. Naime, poznato je da intenzivno miješanje može promijeniti morfologiju bakterije *Escherichia coli*³⁵⁰, a pronađeno je i da velika brzina miješanja može negativno utjecati na proizvodnju enzima kod *Aspergillus luchuensis*³⁵¹ i *Aspergillus niger*³⁵². Nadalje, usporedba log CFU vrijednosti pri optimalnim uvjetima procesa (tablica 19) pokazala je da se *Candida parapsilosis* može bolje prilagoditi PVC MP-u nego PS MP-u. Jedan od razloga ovakvog ponašanja vjerojatno je molekularna struktura ova dva polimera. Naime, PS za razliku od PVC-a sadrži aromatski prsten, a poznato je da prisutnost aromatskih prstena u molekulskoj strukturi povećava toksični potencijal tvari.^{353,354} Naravno, to se ne može pouzdano tvrditi bez detaljne analize mehanizama toksičnosti oba ispitivana MP-a.

Tablica 19. Optimalni uvjeti za biorazgradnju PS i PVC MP-a primjenom *Candida parapsilosis*.

MP	pH	o/min	OG	log CFU*
PS	5,67	156	1,0	7,24
PVC	4,94	136	1,0	7,75

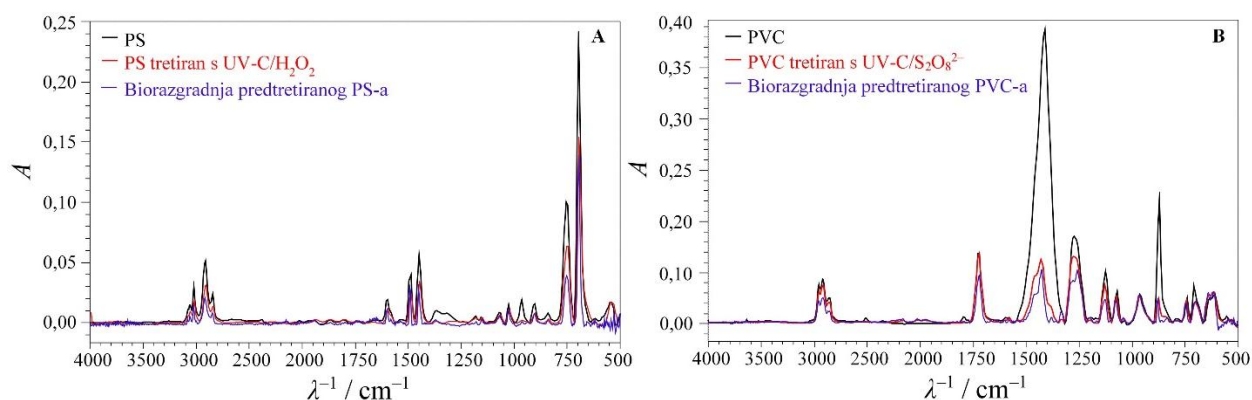
* prema optimalnom modelu

Nakon provedbe biorazgradnje pri optimalnim uvjetima, provedena je LC-MS analiza vodenih faza u svrhu detekcije otpuštenih aditiva. Rezultati analize prikazani su na slici 33.



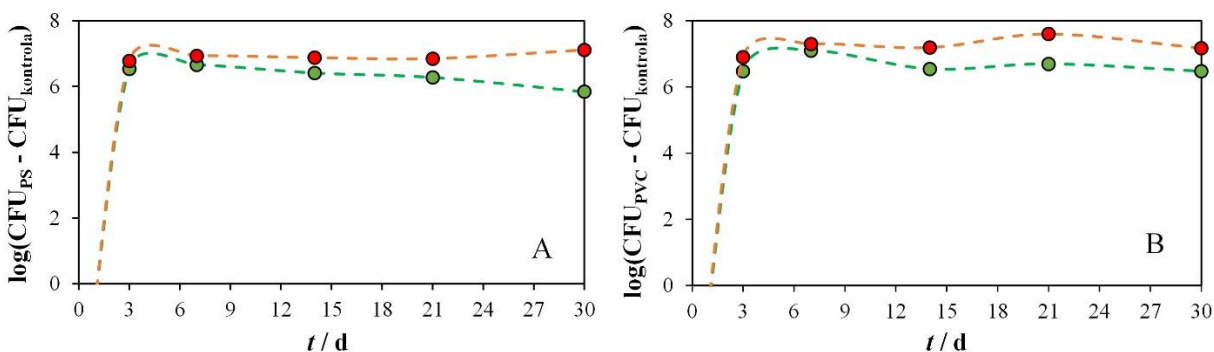
Slika 33. LC-MS spektri vodenih faza: A) kod mineralnog medija, B) kod PS-a nakon provedene biorazgradnje pri optimalnim uvjetima i C) kod PVC-a nakon provedene biorazgradnje pri optimalnim uvjetima.

Usporedba MS spektara dobivenih prije i nakon biorazgradnje PS-a pokazala je pojavu novog vrha pri m/z omjeru 327 (slika 33B). Ovaj vrh mogao bi predstavljati trifenil fosfat³⁵⁵, koji se obično koristi kao usporivač gorenja³⁵⁶. U eksperimentima biorazgradnje PVC-a, analiza MS spektra pokazala je pojavu dva nova pika s m/z omjerima 391 i 447 (slika 33C). Pik s omjerom 391 vrlo vjerojatno predstavlja već spomenuti DEHP, čiji su karakteristični m/z omjeri 149, 279 i 391.^{341,357,358} Pik s m/z omjerom 447 mogao bi predstavljati diizodecil ftalat.³⁵⁹ Navedeni kemijski spojevi jedni su od najčešće korištenih plastifikatora u proizvodnji PVC-a u Europi.³⁶⁰ Osim toga, oba ova spoja sadrže karbonilnu skupinu, tako da je njihovo otpuštanje s površine PVC-a u skladu s opaženim smanjenjem intenziteta ATR-FTIR pika u rasponu od 1720–1740 cm^{-1} što je prikazano na slici 34.



Slika 34. Usporedba ATR-FTIR spektara netretiranih MP uzoraka s spektrima uzoraka nakon tretmana AOP-om te spektrima uzoraka nakon tretmana AOP-om pa potom kulturom *Candida parapsilosis*. Slučajevi predstavljaju: A) PS i B) PVC.

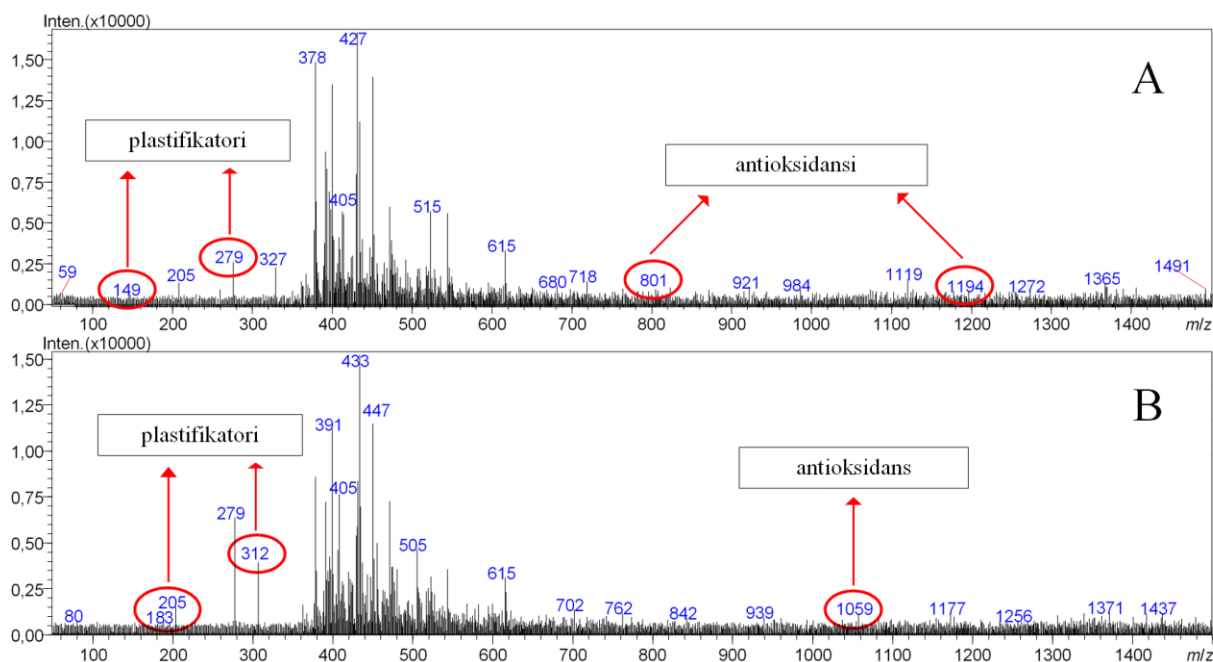
Za kraj cjelokupnog istraživanja, provedena je biorazgradnja netretiranog MP-a i MP-a prethodno tretiranih s odabranim AOP-om pri optimalnim uvjetima prikazanim u tablici 19 kako bi se moglo zaključiti da li predtretman AOP-om unaprjeđuje proces biorazgradnje. Usporedba CFU vrijednosti određivanih tijekom procesa biorazgradnje netretiranih MP uzoraka i MP uzoraka prethodno tretiranih AOP-om prikazane su na slici 35.



Slika 35. Usporedba CFU vrijednosti utvrđenih tijekom procesa biorazgradnje netretiranih MP uzoraka (zeleni krugovi) i MP uzoraka prethodno tretiranih AOP-om (narančasti krugovi). Slučajevi predstavljaju: A) PS i B) PVC.

Uspoređene CFU vrijednosti korigirane su za CFU vrijednosti kontrolnog eksperimenta. Na slici 34 jasno je da se prilagodba *Candida parapsilosis* na uvjete u sustavu odvijala unutar prva 3 dana i da je broj stanica kvasca nakon toga ostao praktički konstantan.

Izuzetak je eksperiment s netretiranim uzorkom PS-a, gdje se može uočiti blagi trend pada CFU tijekom tridesetog dana, što ukazuje da se kultura kvasca nije mogla prilagoditi ovom uzorku i iskoristiti ga kao izvor ugljika i energije. Također se može vidjeti da su razine CFU općenito više u uzorcima prethodno obrađenim AOP-om, bez obzira na vrstu MP-a, sugerirajući da su promjene uzrokovane AOP predobradom napravile MP prihvatljivijom za preživljavanje kulture *Candida parapsilosis*. Osim praćenja CFU-a, čestice MP-a analizirane su ATR-FTIR spektroskopijom te su spektri uspoređeni s spektrima snimljenim za netretirane uzorke MP-a kao i uzorke MP-a tretirane AOP-om. Naknadna biorazgradnja predtretiranih MP-a prouzročila je dodatno smanjenje svih karakterističnih pikova u oba slučaja što je prikazano na slici 34. Ovom analizom potvrđeno je da je predtretman pospješio efikasnost procesa biorazgradnje. Međutim, ponovno nije došlo do potpune mineralizacije ispitivanih MP uzorka. I u ovom slučaju provedena je LC-MS analiza vodenih faza dobivenih nakon provedene biorazgradnje predtretiranih MP-a uzorka, pri optimalnim uvjetima (slika 36). Osim prethodno navedenih aditiva uočeni su i neki novi.



Slika 36. LC-MS spektri vodenih faza: A) predtretirani PS nakon procesa biorazgradnje pri optimalnim uvjetima i B) predtretirani PVC nakon procesa biorazgradnje pri optimalnim uvjetima.

Za PS MP uz plastifikatore s m/z omjerima 205 i 427, usporivač gorenja s m/z omjerom 327 te antioksidanse s m/z omjerima 405 i 515 uočeni su i plastifikatori s m/z omjerima 149 i 279 te antioksidansi s m/z omjerima 801 i 1194 (slika 36A). Plastifikator s m/z omjerima 149 i 279 označava već spomenuti DEHP, odnosno ione dobivene njegovim raspadom.^{341,357,358,361} Antioksidans s m/z 801 nosi naziv tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroksibenzil) izocijanurat, a poznatiji je kao Irganox 3114.³⁶² Koristi se u brojnim komercijalnim plastikama s udjelom od 0,05 do 0,5 %.³⁶³ Irganox 1010, poznat kao pentaeritritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroksifenil)propionat), je fenolni antioksidans, a u masenom spektru nalazi se na m/z 1194. Irganox 1010 ima karakteristike niske hlapljivosti, visoke toplinske stabilnosti, netoksičnosti, dobre otpornosti na ekstrakciju te ima značajni i trajni antioksidativni učinak, što može značajno poboljšati vijek trajanja plastičnih proizvoda.³⁶⁴

Kod PVC MP-a, uz plastifikatore s m/z omjerima 279, 391 i 447 te antioksidans s m/z omjerom 1177 uočeni su još plastifikatori s m/z omjerima 183, 312 i 205 te antioksidans s m/z omjerom 1059 (slika 36B). Plastifikator s m/z omjerom 183 je difenilketon (benzofenon). Riječ je o fotosenzibilizatoru koji se često dodaje plastici kako bi bila otpornija na UV svjetlo.^{365,366} Uočen je i dibutil ftal, aditiv s m/z 205 koji je primijećen i kod PS-a.³³⁴ Posljednji detektirani plastifikator ima omjer m/z 312 i predstavlja benzil butil ftalat (BBP).^{367,368} BBP se široko koristi diljem svijeta kao plastifikator u industriji PVC-a.³⁶⁹ Nakon biorazgradnje predtretiranog PVC-a uočen je samo jedan antioksidans s m/z omjerom 1059, poznat kao Irganox 3125 (trijester 3,5-di-tert-butil-4-hidroksi hidro cimetne kiseline s 1,3,5-tris(2-hidroksietil)-S-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trionom)^{370,371}.

Nije neobično što je uočeno više plastifikatora nego ostalih aditiva s obzirom da oni čine čak 34 % svih proizvedenih aditiva dok usporivači gorenja čine 13 %, a antioksidansi tek 6 %.³⁷² Na temelju cjelokupne LC-MS analize vodenih faza, vidljivo je kako najviše otpuštenih aditiva u otopinama nakon biorazgradnje AOP-om predtretiranih uzoraka MP-a, što potvrđuje da AOP predtretman pospješuje biorazgradnju.

5 ZAKLJUČAK

Onečišćenje okoliša plastikom desetljećima zabrinjava čovječanstvo. Problem mikroplastike (MP-a) javio se unazad tek nekoliko godina, a posljedice koje može ostaviti na žive organizme i okoliš nisu zanemarive. U cilju pronalaska ekološki i ekonomski prihvatljivog rješenja uklanjanja MP čestica iz okoliša, u ovome radu ispitani su se napredni oksidacijski procesi (AOP-i) u kombinaciji s biorazgradnjom. AOP-i su vrlo učinkoviti i ekološki prihvatljivi za uklanjanje organskih onečišćujućih tvari dok je njihova ekonomska isplativost upitna. Biorazgradnja je pak ekološki i ekonomski vrlo isplativa, međutim njezina učinkovitost kod uklanjanja vrlo stabilnih čestica MP-a nije zadovoljavajuća. Smatralo se da bi njihova kombinacija trebala dati pozitivne rezultate kod uklanjanja MP-a iz vodenih sustava.

U početnom dijelu istraživanja ispitano je potencijal različitih AOP-ova u razgradnji polietilena niske gustoće (LDPE), polipropilena (PP), polistirena (PS) i poli(vinil-klorida) (PVC). Za osmišljavanje eksperimentalnog plana koristio se potpuni faktorski dizajn, pri čemu je svaki parametar testiran na tri razine. Ispitani su UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ proces, te Fentonov, foto-Fentonov i Fentonu sličan proces. Kao odziv korištene su površine karakterističnih linija ATR-FTIR spektra, a model kojim je opisana ovisnost razgradnje MP uzoraka o parametrima procesa bio je kvadratičan model. Za svaki proces određeni su optimalni uvjeti razgradnje.

Za UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procese ispitano je utjecaj početne pH vrijednosti otopine (testiran u rasponu od 4 do 10), početna koncentracija korištenog oksidansa (1–20 mM) i trajanje obrade (30–90 min). Učinkovitost razgradnje procijenjena je relativnom promjenom intenziteta odabranih karakterističnih ATR-FTIR vrpca: vibracija –CH₂– skupine u ravnini pri 1468 cm⁻¹ za LDPE, simetrično istezanje –CH₃ pri 1456 cm⁻¹ za PP, savijanje C-H izvan ravnine pri 694 cm⁻¹ za PS i savijanje CH₂ pri 1412 cm⁻¹ za PVC uzorke. Unutar raspona primijenjenih parametara, svi MP uzorci pokazali su se osjetljivima na testirane fotokemijske AOP-ove (UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ tretman). Statistička obrada rezultata potvrdila je značajan utjecaj sva tri ispitivana procesna parametra pri razgradnji gotovo svih ispitivanih MP-a. Jedini parametar koji nije bio utjecajan je pH pri razgradnji PP MP-a primjenom UV-C/H₂O₂ procesa. Na temelju analize odzivnih površina za ispitane AOP procese zaključeno je da je UV-C/H₂O₂ proces najmanji utjecaj imao na PP, nešto veći na LDPE dok je razgradnja PS i PVC MP-a bila značajnija.

Slično je zaključeno analizom odzivnih površina dobivenih kod primjene UV-C/S₂O₈²⁻ procesa. Utvrđeno da je UV-C/H₂O₂ tretman učinkovitiji u razgradnji PS uzoraka s maksimalnom učinkovitosti u blago kiselom okruženju, uz upotrebu maksimalne koncentracije peroksida i uz maksimalno trajanje tretmana. Za PVC uzorke, UV-C/S₂O₈²⁻ proces doveo je do najboljih rezultata. Maksimalna učinkovitost postignuta je u blago bazičnom okruženju sa srednjom koncentracijom peroksida (11,1 mM) tijekom 90 minuta (maksimalno trajanje tretmana).

Kod Fentonovih procesa ispitan je utjecaj početne pH vrijednosti otopine, omjera MP-a i željeza te omjera peroksida i željeza. Učinkovitost razgradnje procijenjena je na temelju intenziteta pika novonastale OH skupine u spektralnom rasponu 3000–3600 cm⁻¹. U globalu su svi ispitani Fentonovi procesi rezultirali slabijom razgradnjom MP-a u usporedbi s preostala dva primijenjena AOP-a. Foto-Fentonov proces pokazao se značajnim u razgradnji čak tri MP-a: LDPE-a, PS-a i PVC-a. PP je bio najmanje osjetljiv na tretmane, bez uočenih značajnih promjena u intenzitetima karakterističnih ATR-FTIR vrpca. Kod LDPE i PS MP-a, znakovi razgradnje uočeni su tek nakon foto-Fentonovog tretmana. PVC uzorci bili su najosjetljiviji na ispitane procese, jer su znakovi razgradnje uočeni nakon Fentonovog i foto-Fentonovog tretmana. Rezultati pokazuju da je od tri primijenjena tretmana, foto-Fentonov tretman najučinkovitiji u razgradnji PVC MP-a. S obzirom da se Fentonovi procesi nisu pokazali pretjerano učinkovitima u razgradnji MP-a pri odabranom trajanju obrade od 60 minuta, izgledno je da bi produljenje obrade dovelo do nešto bolje učinkovitosti, ali u ovom slučaju postavlja se pitanje ekonomske isplativosti produljenja. Osim slabije učinkovitosti, Fentonovi tretmani zahtijevaju nizak pH i dodavanje željeza u sustav što je dodatna mana ovih tretmana, pa su za istraživanje učinkovitosti AOP predtretmana u biorazgradnji MP-a odabrani UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesi.

Za preliminarne eksperimente biorazgradnje, iz okoliša je izolirano pet sojeva kvasca: *Candida parapsilosis*, *Geotrichum candidum*, *Rhodothorula glutinis*, *Saccharomyces cerevisiae* i *Trichosporon* sp. Provedena je biorazgradnja MP-a tijekom 30 dana pri literaturno preuzetim uvjetima. Među njima je kvasac *Candida parapsilosis* na temelju CFU vrijednosti identificiran kao mikroorganizam s najvećim potencijalom za biorazgradnju PS i PVC MP-a.

Glavni eksperimenti biorazgradnje provedeni su prema potpunom faktorskom dizajnu, gdje je ispitan utjecaj početne pH vrijednosti mineralnog medija, brzina miješanja rotacijske tresilice (o/min) i početna optička gustoća (OG) kvasca na tri razine.

Analizom rezultata potvrđeno da je došlo do većeg povećanja CFU-a u reaktorima s MP-om u usporedbi s reaktorima bez MP-a što dokazuje da *Candida parapsilosis* može koristiti ispitivanu MP kao izvor ugljika za rast i razvoj. Optimalni uvjeti za biorazgradnju PS-a su 156 o/min, početna *OG* od 1,0 i pH 5,67, dok su za PVC MP-a to bili 136 o/min, početna *OG* od 1,0 i pH 4,94. Usporedbom biorazgradnje PS i PVC MP-a, ustanovljeno je da se *Candida parapsilosis* bolje prilagodila PVC-u nego PS-u.

U završnici istraživanja provedena je biorazgradnja netretiranih i AOP-om tretiranih PS i PVC MP-a pri optimalnim uvjetima. Općenito govoreći, biorazgradnja predtretiranih uzoraka rezultirala je većim brojem stanica kvasca u sustavu biološke obrade u usporedbi s biološkom obradom prethodno netretiranih uzoraka, što ukazuje na pozitivan učinak predobrade MP-a. Rezultati impliciraju da bi povećanje trajanja prethodne obrade AOP-om ili dodavanje više peroksida u slučaju UV-C/H₂O₂ tretmana PS MP-a, dovelo do bolje razgradnje MP-a što bi moglo poboljšati učinkovitost biološke obrade. Međutim, takve promjene zahtijevaju delikatno razmatranje rastućih troškova (troškovi električne energije, troškovi lampe te troškovi kemikalija za oksidaciju i podešavanje pH) pa bi se morala pronaći ravnoteža između povećanih troškova obrade i povećane učinkovitosti.

Uz praćenje CFU, bolja biorazgradnja AOP-om tretiranih MP-a potvrđena je i ATR-FTIR spektroskopijom gdje se moglo uočiti veće smanjenje intenziteta karakterističnih pikova. LC-MS analizom dodatno je uočeno otpuštanje većeg broja aditiva nakon biorazgradnje predtretiranih uzoraka MP-a što je potvrdilo tezu da će AOP predtretman PS i PVC MP-a pospješiti njihovu biorazgradnju kvascem *Candida parapsilosis*.

Iako je dokazano da predtretman AOP-ima doprinosi boljoj biorazgradnji MP-a, stupanj razgradnje i dalje nije zadovoljavajući s obzirom da se teži potpunom uklanjanju MP-a iz vodenih sustava. Iz navedenog, vidljivo je kako ovo područje ima još puno mjesta za napredak i da su potrebna dodatna istraživanja kako bi se postupak uklanjanja MP-a iz vodenih sustava unaprijedio na željenu razinu. S obzirom na trenutne društvene trendove usmjerene na održivi razvoj i zelene tehnologije, kao i prednosti koje karakteriziraju tretmane poput biorazgradnje (visok metabolički potencijal gljiva, vrlo ekonomičan i ekološki prihvatljiv pristup), očekuje se intenziviranje istraživanja biorazgradnje MP-a kvascima. To uključuje, između ostalog, detaljnije istraživanje različitih predobrada koje bi mogle povećati učinkovitost biološke obrade.

6 LITERATURA

- 1 M. MacLeod, H.P.H. Arp, M.B. Tekman, A. Jahnke, The global threat from plastic pollution, *Science* 373 (2021) 61–65. <https://doi.org/10.1126/science.abg5433>
- 2 M.L. Pedrotti, F. Lombard, A. Baudena, F. Galgani, A. Elineau, S. Petit, M. Henry, R. Troublé, G. Reverdin, E. Ser-Giacomi, M. Kedzierski, E. Boss, G. Gorsky, An integrative assessment of the plastic debris load in the Mediterranean Sea, *Sci. Total Environ.* 838 (2022) 155958. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155958>
- 3 S. Zhang, J. Wang, X. Liu, F. Qu, X. Wang, X. Wang, S. Li, Y. Sun, Microplastics in the environment: A review of analytical methods, distribution, and biological effects, *TrAC Trends Anal. Chem.* 111 (2019) 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.12.002>
- 4 A.R. Aves, L.E. Revell, S. Gaw, H. Ruffell, A. Schuddeboom, N.E. Wotherspoon, M. LaRue, A.J. McDonald, First evidence of microplastics in Antarctic snow, *The Cryosphere* 16 (2022) 2127–2145. <https://doi.org/10.5194/tc-16-2127-2022>
- 5 W.W.Y. Lau, Y. Shiran, R.M. Bailey, E. Cook, M.R. Stuchtey, J. Koskella, C.A. Velis, L. Godfrey, J. Boucher, M.B. Murphy, R.C. Thompson, E. Janskowska, A.C. Castillo, T.D. Pilditch, B. Dixon, L. Koerselman, E. Kosior, E. Favoino, J. Gutberlet, S. Baulch, M.E. Atreya, D. Fischer, K.K. He, M.M. Petit, U.R. Sumaila, E. Neil, M.V. Bernhofen, K. Lawrence, J.E. Palardy, Evaluating scenarios toward zero plastic pollution, *Science* 369 (2020) 1455–1461. <https://doi.org/10.1126/science.aba9475>
- 6 J. Talvitie, A. Mikola, A. Koistinen, O. Setälä, Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies, *Water Res.* 123 (2017) 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.005>
- 7 L. Dayal, K. Yadav, U. Dey, K. Das, P. Kumari, D. Raj, R.R. Mandal, Recent advancement in microplastic removal process from wastewater – a critical review, *J. Hazard. Mater. Adv.* 16 (2024) 100460. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100460>
- 8 N. de O. Dos Santos, R. Busquets, L.C. Campos Insights into the removal of microplastics and microfibres by Advanced Oxidation Processes, *Sci. Total Environ.* 861 (2023) 160665. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160665>

- 9 A. Babu Ponnusami, S. Sinha, H. Ashokan, V.P. Mathew, S.P. Hariharan, J. Arun, K.P. Gopinath, H. Le Quynh, A. Pugazhendhi, Advanced oxidation process (AOP) combined biological process for wastewater treatment: A review on advancements, feasibility and practicability of combined techniques, *Environ. Res.* 237 (2023) 116944. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116944>
- 10 P. Yadav, A. Kumar, K. Ram, A. Kumar, R.K. Gupta, L. Dufossé, Microbial degradation of microplastics: Effectiveness, challenges, and sustainable solutions, *Curr. Res. Microb. Sci.* 9 (2025) 100495. <https://doi.org/10.1016/j.crmicr.2025.100495>
- 11 P.G.C.N.T. Pilapitiya, A.S. Ratnayake, The world of plastic waste: a review, *Cleaner Mat.* 11 (2024) 100220. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2024.100220>
- 12 R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.* 3 (2017) e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- 13 T.D. Nielsen, J. Hasselbalch, K. Holmberg, J. Strippel, Politics and the plastic crisis: A review throughout the plastic life cycle. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* 9 (2019) e360. <https://doi.org/10.1002/wene.360>
- 14 Plastics Europe, Plastics – the fast Facts 2025. URL: https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2025/09/PE_TheFacts_25_digital-1pager-scrollable.pdf (pristupljeno 12. siječnja 2026.)
- 15 Plastics Europe, Plastics – the fast Facts 2023, Bruxelles: Plastics Europe; 2023. URL: https://plasticseurope.org/de/wpcontent/uploads/sites/3/2023/11/PlasticsthefastFacts2023_printing.pdf (pristupljeno 28. studenog 2025)
- 16 D.K.A. Barnes, F. Galgani, R.C. Thompson, M. Barlaz, Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. B.* 364 (2009) 1985–1998. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>
- 17 A. Shrivastava, Introduction to Plastics Engineering, William Andrew, Elsevier Inc., 2018, Chennai, India, str. 17–48. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-39500-7.00002-2>
- 18 A.W. Verla, C.E. Enyoh, E.N. Verla, K.O. Nwornorh, Microplastic–toxic chemical interaction: a review study on quantified levels, mechanism and implication, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 1400. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1352-0>

- 19 C. Espinosa, M.A. Esteban, A. Cuesta, Microplastics in Aquatic Environments and Their Toxicological Implications for Fish, u: S. Sonia, M. L. Larramendy, Toxicology - New Aspects to This Scientific Conundrum, Hrvatska, 2016, str. 114–145.
<https://doi.org/10.5772/64815>
- 20 Y.V. Kissin, Polyethylene 2E: end-use properties and their physical meaning, Vol. 2, Carl Hanser Verlag, München, Njemačka, 2020, str. 1–6.
- 21 N.C. Paxton, M.C. Allenby, P.M. Lewis, M.A. Woodruff, Biomedical applications of polyethylene, Eur. Polym. J. 118 (2019) 412–428.
- 22 W.J. Shim, S.H. Hong, S. Eo, Marine Microplastics: Abundance, Distribution, and Composition, u: E.Y. Zeng, Microplastic Contamination in Aquatic Environments, Elsevier, India, 2018, 1–26. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813747-5.00001-1>
- 23 R.O. Ebewele, Polymer science and technology, CRC Press, New York, 1996, str. 42–108.
- 24 C. Maier, T. Calafut, Polypropylene, William Andrew, London, Engleska, 1998, str. 1–9, 11–25. <https://doi.org/10.1016/B978-188420758-7.50007-2>
- 25 K. Dybka-Ściepiń, H. Antolak, M. Kmiotek, D. Piechota, A. Koziróg, Disposable Food Packaging and Serving Materials—Trends and Biodegradability, Polymers 13 (2021) 3606. <https://doi.org/10.3390/polym13203606>
- 26 G. Akovali, Plastic materials: polyvinyl chloride (PVC), u: F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, A. Fucic, Toxicity of building materials, Woodhead Publishing, Turkey, 2012, str. 23–53. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Vinyl-Chloride>
- 27 W.H. Starnes Jr., Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride), Prog. Polym. Sci. 27 (2002) 2133–2170.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00063-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00063-1)
- 28 J.C. Capricho, K. Prasad, N. Hameed, M. Nikzad, N. Salim, Upcycling Polystyrene. Polymers 14 (2022) 5010. <https://doi.org/10.3390/polym14225010>
- 29 L.W. McKeen, Plastics used in medical devices, u: K. Modjarrad, S. Ebnesajjad, Handbook of polymer applications in medicine and medical devices, William Andrew, 2014, USA, str. 21–53.

- 30 S. Mandal, A. Dey, PET chemistry, u: S. Thomas, A. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, M.G. Thomas, Recycling of polyethylene terephthalate bottles, William Andrew, Chennai, India, 2018, str. 1–22. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-01084-7>
- 31 N.F.S. Khairul Anuar, F. Huyop, G. Ur-Rehman, F. Abdullah, Y.M. Normi, M.K. Sabullah, R. Abdul Wahab, An Overview into Polyethylene Terephthalate (PET) Hydrolases and Efforts in Tailoring Enzymes for Improved Plastic Degradation, *Int. J. Mol. Sci.* 23 (2022) 12644. <https://doi.org/10.3390/ijms232012644>
- 32 F. Kawai, M. Oda, T. Tamashiro, T. Waku, N. Tanaka, M. Yamamoto, M. Mizushima, T. Miyakawa, M. Tanokura, A novel Ca^{2+} -activated, thermostabilized polyesterase capable of hydrolyzing polyethylene terephthalate from *Saccharomonospora viridis* AHK₁₉₀, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 98 (2014) 10053–10064. <https://doi.org/10.1007/s00253-014-5860-y>
- 33 J.O. Akindoyo, M.D.H. Beg, S. Ghazali, M.R. Islam, N. Jeyaratnam, A.R. Yuvaraj, Polyurethane types, synthesis and applications – a review, *RSC Advances* 6 (2016). 114453–114482. <https://doi.org/10.1039/c6ra14525f>
- 34 Y. Loganathan, M.P.J. Kizhakedathil, A Review on Microplastics -An Indelible Ubiquitous Pollutant, *Biointerface Res. Appl. Chem.* 13 (2023) 126. <https://doi.org/10.33263/BRIAC132.126>
- 35 I.D. da Costa, L.L. Costa, I.R. Zalmon, Microplastics in Water from the Confluence of Tropical Rivers: Overall Review and a Case Study in Paraiba Do Sul River Basin, *Chemosphere* 338 (2023) 139493. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139493>
- 36 Q. Huang, M. Liu, X. Cao, Z. Liu, Occurrence of Microplastics Pollution in the Yangtze River: Distinct Characteristics of Spatial Distribution and Basin-Wide Ecological Risk Assessment, *Water Res.* 229 (2023) 119431. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119431>
- 37 G. Peng, P. Xu, B. Zhu, M. Bai, D. Li, Microplastics in freshwater river sediments in Shanghai, China: A case study of risk assessment in mega-cities, *Environ. Pollut.* 234 (2018) 448–456. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.034>
- 38 D. Huang, X. Li, Z. Ouyang, X. Zhao, R. Wu, C. Zhang, C. Lin, Y. Li, X. Guo, The Occurrence and Abundance of Microplastics in Surface Water and Sediment of the West

- River Downstream, in the South of China, *Sci. Total Environ.* 756 (2021) 143857.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143857>
- 39 M.E.M. Walton, M. Wedinger, V. Mason, M.K.O. Paler, E.B. Taboada, M.W. Skov, J.G. Hiddink, Global microplastic pollution at levels harmful to marine life, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 32 (2025). <https://doi.org/10.1007/s11356-025-37149-x>
- 40 S. O'Brien, C. Rauert, F. Ribeiro, E.D. Okoffo, S.D. Burrows, J.W. O'Brien, X. Wang, S.L. Wright, K.V. Thomas, There's something in the air: A review of sources, prevalence and behaviour of microplastics in the atmosphere, *Sci. Total Environ.* 874 (2023) 162193.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162193>
- 41 S. Hechmi, M.A. Bhat, A. Kallel, O. Khiari, Z. Louati, M.N. Khelil, R.I. Zoghlami, Y. Cherni, S. Melki, I. Trabelsi, N. Jedidi, Soil contamination with microplastics (MPs) from treated wastewater and sewage sludge: risks and sustainable mitigation strategies, *Discov. Environ.* 2 (2024). <https://doi.org/10.1007/s44274-024-00135-0>
- 42 S. Ziajahromi, P.A. Neale, L. Rintoul, F.D.L. Leusch, Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: development of a new approach to sample wastewater-based microplastics, *Water Res.* 112 (2017) 93–9. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.042>
- 43 T. Zhao, Y. Xu, M. Bi, H. Li, G. Li, M.C. Rillig, Soil properties explain the variability in tire wear particle effects in soil based on a laboratory test with 59 soils, *Environ. Pollut.* 375 (2025) 126271. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2025.126271>
- 44 A. Medyńska-Juraszek, A. Szczepańska, Microplastic Pollution in EU Farmland Soils: Preliminary Findings from Agricultural Soils (Southwestern Poland), *Agriculture* 13 (2023) 1733. <https://doi.org/10.3390/agriculture13091733>
- 45 T. Jenkins, B.D. Persaud, W. Cowger, K. Szigeti, D.G. Roche, E. Clary, S. Slowinski, B. Lei, A. Abeynayaka, E.S. Nyadjro, T. Maes, L.T. Hampton, M. Bergmann, J. Aherne, S.A. Mason, J.F. Honek, F. Rezanezhad, A.L. Lusher, A.M. Booth, R.D.L. Smith, P. Van Cappellen, Current State of Microplastic Pollution Research Data: Trends in Availability and Sources of Open Data, *Front. Environ. Sci.* 10 (2022) 912107.
<https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.912107>
- 46 S. Chatterjee, S. Sharma, Microplastics in our oceans and marine health, *Field Actions Sci. Rep.* 19 (2019) 54–61. <https://journals.openedition.org/factsreports/5257>

- 47 Y. Zhang, S. Kang, S. Allen, D. Allen, T. Gao, M. Sillanpää, Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives, *Earth-Sci. Rev.* 203 (2020) 103118.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103118>
- 48 A. Van Wezel, I. Caris, S.A.E. Kools, Release of primary microplastics from consumer products to wastewater in the Netherlands, *Environ. Toxicol. Chem.* 35 (2016) 1627–1631. <https://doi.org/10.1002/etc.3316>
- 49 C. Wang, J. Song, L.M. Nunes, H. Zhao, P. Wang, Z. Liang, H.P.H. Arp, G. Li, B. Xing, Global microplastic fiber pollution from domestic laundry, *J. Hazard. Mater.* 477 (2024) 135290. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.135290>
- 50 Y.K. Song, T.H. Kim, W.J. Shim, S.H. Hong, D.H. Im, Microplastic emissions from fishing ropes: Quantification, characteristics, and implications for marine pollution, *Mar. Pollut. Bull.* 217 (2025) 118049. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2025.118049>
- 51 A. Asadi, F. Khodadoost, N. Daglioglu, S.Eris, A systematic review on the occurrence and removal of microplastics during municipal wastewater treatment plants, *Environ. Eng. Res.* 30 (2025) 240366. <https://doi.org/10.4491/eer.2024.366>
- 52 M. Ferraz, A.L. Bauer, V.H. Valiati, U.H. Schulz, Microplastic Concentrations in Raw and Drinking Water in the Sinos River, Southern Brazil, *Water* 12 (2020) 3115.
<https://doi.org/10.3390/w12113115>
- 53 M. Claessens, S.D. Meester, L.V. Landuyt, K.D. Clerck, C.R. Janssen, Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast, *Mar. Pollut. Bull.* 62 (2011) 2199–2204. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.0>
- 54 M. Adeel, V. Granata, G. Carapella, L. Rizzo, Effect of microplastics on urban wastewater disinfection and impact on effluent reuse: Sunlight/H₂O₂ vs solar photo-Fenton at neutral Ph, *J. Hazard. Mater.* 465 (2024) 133102.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat>
- 55 X. Li, L. Chen, Q. Mei, B. Dong, X. Dai, G. Ding, E.Y. Zeng, Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water Res.* 142 (2018) 75–85.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.034>

- 56 A.A. Horton, S.J. Dixon, Microplastics: An introduction to environmental transport processes, Wiley Interdiscip. Rev. Water 5 (2017) e1268.
<https://doi.org/10.1002/wat2.1268>
- 57 J. Sun, X. Dai, Q. Wang, M.C.M. van Loosdrecht, B.J. Ni, Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal, Water Res. 152 (2019) 21–37.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.050>
- 58 K. Conley, A. Clum, J. Deepe, H. Lane, B. Beckingham, Wastewater treatment plants as a source of microplastics to an urban estuary: Removal efficiencies and loading per capita over one year, Water Res. X 3 (2019) 100030.
<https://doi.org/10.1016/j.wroa.2019.100030>
- 59 P.U. Iyare, S.K. Oukia, T. Bond, Microplastics removal in wastewater treatment plants: a critical review, Environ. Sci.: Water Res. Technol. 6 (2020) 2664–2675.
<https://doi.org/10.1039/d0ew00397b>
- 60 K. Waldschläger, S. Lechthaler, G. Stauch, H. Schüttrumpf, The way of microplastic through the environment – Application of the source-pathway-receptor model (review), Sci. Total Environ. 713 (2020) 136584. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136584>
- 61 C. Pironti, M. Ricciardi, O. Motta, Y. Miele, A. Proto, L. Montano, Microplastics in the Environment: Intake through the Food Web, Human Exposure and Toxicological Effects, Toxics 9 (2021) 224. <https://doi.org/10.3390/toxics9090224>
- 62 Y. Tang, Y. Liu, Y. Chen, W. Zhang, J. Zhao, S. He, C. Yang, T. Zhang, C. Tang, C. Zhang, Z. Yang, A review: Research progress on microplastic pollutants in aquatic environments, Sci. Total Environ. 766 (2020). 142572.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142572>
- 63 Y. Hu, M. Gong, J. Wang, A. Bassi, Current research trends on microplastic pollution from wastewater systems: a critical review, Rev. Environ. Sci. Biotechnol.. 18 (2019) 207–230. [https://doi.org/10.1007/s11157-019-09498-w\(0123456789](https://doi.org/10.1007/s11157-019-09498-w(0123456789)
- 64 C.B. Crawford, B. Quinn, Microplastic Pollutants, Elsevier, Amsterdam, 2017, str. 101–157. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809406-8.00005-0>

- 65 E. Hernandez, B. Nowack, D.M. Mitrano, Polyester textiles as a source of microplastics from households: a mechanistic study to understand microfiber release during washing, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 7036–7046. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01750>
- 66 European Commission, Commission Regulation (EU) 2023/2055 of 17 October 2023 on the restriction of intentionally added microplastics in products, *Official Journal of the European Union*, L 275 (2023) 1–27. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32023R2055>
- 67 A. Chamas, H. Moon, J. Zheng, Y. Qiu, T. Tabassum, J.H. Jang, M. Abu-Omar, S.L. Scot, S. Suh, Degradation rates of plastics in the environment, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8 (2020) 3494–3511. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>
- 68 A.B. Silva, M.F. Costa, A.C. Duarte, Biotechnology advances for dealing with environmental pollution by micro(nano)plastics: Lessons on theory and practices, *Curr. Opin. Environ. Sci. Health.* 1 (2018) 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2017.10.005>
- 69 L. Zeng, L. Li, J. Xiao, P. Zhou, X. Han, B. Shen, L. Dai, Microplastics in the Environment: A Review Linking Pathways to Sustainable Separation Techniques, *Separations* 12 (2025) 82. <https://doi.org/10.3390/separations12040082>
- 70 URL: <https://www.eea.europa.eu/en/circularity/sectoral-modules/plastics/microplastics-unintentionally-released-into-the-environment-in-the-eu> (pristup 27.11.2025.)
- 71 M. Lehtiniemi, S. Hartikainen, P. Näkki, J. Engström-Öst, A. Koistinen, O. Setälä, Size matters more than shape: Ingestion of primary and secondary microplastics by small predators, *Food Webs.* 17 (2018) e00097. <https://doi.org/10.1016/j.fooweb.2018.e00097>
- 72 X. Guo, J. Wang, The chemical behaviors of microplastics in marine environment: A review, *Mar. Pollut. Bull.* 142 (2019) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.019>
- 73 M. Cole, P. Lindeque, C. Halsband, T.S. Galloway, Microplastics as contaminants in the marine environment: A review, *Mar. Pollut. Bull.* 62 (2011) 2588–2597. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>
- 74 J. Greenshields, A. Anastasi, A.D. Irving, A. Capper, A systematic review to assess current surface water and sediment microplastic sampling practices in seagrass and

- mangrove ecosystems, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 31 (2024) 66615–66629.
<https://doi.org/10.1007/s11356-024-35690-9>
- 75 S. Kefer, O. Miesbauer, H.-C. Langowski, Environmental Microplastic Particles vs. Engineered Plastic Microparticles—A Comparative Review, *Polymers* 13 (2021) 2881.
<https://doi.org/10.3390/polym13172881>
- 76 M. Kooi, A.A. Koelmans, Simplifying Microplastic via Continuous Probability Distributions for Size, Shape, and Density, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 6 (2019) 551–557.
<https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00379>
- 77 H. Du, J. Wang, Characterization and environmental impacts of microplastics, *Gondwana Res.* 98 (2021) 63–75. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2021.05.023>
- 78 C. Campanale, I. Savino, I. Pojar, C. Massarelli, V.F. Uricchio, A Practical Overview of Methodologies for Sampling and Analysis of Microplastics in Riverine Environments. *Sustainability* 12 (2020) 6755. <https://doi.org/10.3390/su12176755>
- 79 G. Larrea, D. Elustondo, A. Durán, Extraction Methods of Microplastics in Environmental Matrices: A Comparative Review, *Molecules* 30 (2025) 3178.
<https://doi.org/10.3390/molecules30153178>
- 80 J.C. Prata, J.P. da Costa, A.C. Duarte, T. Rocha-Santos, Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review, *Trends Anal. Chem.* 110 (2019) 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.029>
- 81 V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R.C. Thompson, M. Thiel, Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 3060–3075. <https://doi.org/10.1021/es2031505>
- 82 M. Behbehani, S. Uddin, Y. Al-Babtain, M. Al-Sinan, S. Al-Ruwayeh, Sample Collection, Preparation, and Identification of Microplastics in Soil: Issues and Recommendations, in: S. Uddin, M. Zaman, Micro- and Nano-plastics in Soil and Crop Systems, *Sustainability Sciences in Asia and Africa*, Springer, Singapore, 2025, str. 55–82. https://doi.org/10.1007/978-981-95-2740-3_3/
- 83 International-Standard (ISO 18400-102), Soil quality — sampling — part 102: selection and application of sampling technique, 2017, Švicarska.

- 84 P.A. Withana, S.S. Senadheera, D. He, M.S. Bank, C. Gu, S. Y. Hwang, Y.S. Ok, Soil microplastic analysis: a harmonized methodology, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 54 (2024) 1138–116. <https://doi.org/10.1080/10643389.2023.2301052>
- 85 C.J. Weber, A. Santowski, P. Chiffard, Investigating the dispersal of macro- and microplastics on agricultural fields 30 years after sewage sludge application, *Sci. Rep.* 12 (2022) 6401. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10294-w>
- 86 J.N. Möller, M.G.J. Löder, C. Laforsch, Finding microplastics in soils: a review of analytical methods, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 2078–2090. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04618>
- 87 Y. Logvina, I.M. Matas, H. Ribeiro, L. Pinto da Silva, P. Rodrigues, J. Leitão, J.E. da Silva, Micro- and Nanoplastics in the Atmosphere: Methodology for Microplastics Size-Fractionation Sampling. *Microplastics* 3 (2024) 82–97. <https://doi.org/10.3390/microplastics3010006>
- 88 D.T. Lakchani, A. Jayasingh, R.A. Maithreepala, U. Ulrich, F. Collard, Microplastics in freshwater sediment in the Indo-Sri Lankan region: a review of methodologies, *Microplastics and Nanoplastic* 5 (2025) 1–19. <https://doi.org/10.1186/s43591-025-00123-y>
- 89 W.J. Shim, S.H. Hong, S.E. Eo, Identification methods in microplastic analysis: a review, *Anal. Methods* 9 (2017) 1384–1391. <https://doi.org/10.1039/c6ay02558g>
- 90 A. Rodríguez-Seijo, R. Pereira, Morphological and Physical Characterization of Microplastics, *Compr. Anal. Chem.* 75 (2017) 49–66. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.007>
- 91 I. Chubarenko, A. Bagaev, M. Zobkov, E. Esiukova, On some physical and dynamical properties of microplastic particles in marine environment, *Mar. Pollut. Bull.* 108 (2016) 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.0>
- 92 J.L. Stead, L. de Souza Leite, T. Bond, Gradient columns to measure the density of microplastics, *Sci. Total Environ.* 953 (2024) 176176. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.176176>

- 93 International-Standard (ISO 1183-2: 2019), Plastics – methods for determining the density of non-cellular plastics, u: Part 2: Density Gradient Column Method (ISO 1183:2019).
- 94 J. Schmidtman, H.-K. Weishäupl, L. Hopp, N. Meides, S. Peiffer, UV-weathering affects heteroaggregation and subsequent sedimentation of polystyrene microplastic particles with ferrihydrite, *Environ. Sci.: Processes Impacts* 27 (2025) 992–1002.
<https://doi.org/10.1039/D4EM00666F>
- 95 L. Shafea, V.J.M.N.L. Felde, S.K. Woche, J. Bachmann, S. Peth, Microplastics effects on wettability, pore sizes and saturated hydraulic conductivity of a loess topsoil, *Geoderma* 437 (2023) 116566. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2023.116566>
- 96 Y. Liang, J. Gu, K. Chen, H. Zhou, J. Peng, T. Cai, P. Na, C. Guo, W. Huang, C. Yang, Z. Dang, A Quantitative Relationship between Settling and Wettability for Weathered Microplastics in Aquatic Systems, *Environ Sci Technol.* 59 (2025) 11181–11193.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.4c11053>
- 97 V.K. Sharma, X. Ma, B. Guo, K. Zhang, Environmental factors-mediated behavior of microplastics and nanoplastics in water: A review, *Chemosphere* 271 (2021) 129597.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129597>
- 98 S. He, M. Jia, Y. Xiang, B. Song, W. Xiong, J. Cao, H. Peng, Y. Yan, W- Wang, Z. YanG, G. Zeng, Biofilm on microplastics in aqueous environment: Physicochemical properties and environmental implications, *J. Hazard. Mater.* 424 (2022) 127286.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127286>
- 99 K. Syberg, F.R. Khan, H. Selck, A. Palmqvist, G.T. Banta, J. Daley, L. Sano, M.B. Duhaime, Microplastics: addressing ecological risk through lessons learned, *Environ. Toxicol. Chem.* 34 (2015) 945–953. <https://doi.org/10.1002/etc.2914>
- 100 N.P. Ivleva, Chemical Analysis of Microplastics and Nanoplastics: Challenges, Advanced Methods, and Perspectives, *Chem. Rev.* 121 (2021) 11886–11936.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00178>
- 101 R. Okubo, A. Yamamoto, A. Kurima, T. Sakabe, Y. Ide, A. Isobe, Estimation of the age of polyethylene microplastics collected from oceans: Application to the western North

- Pacific Ocean, *Mar. Pollut. Bull.* 192 (2023) 114951.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114951>
- 102 J.P.G.L. Frias, R. Nash, Microplastics: Finding a consensus on the definition, *Mar. Pollut. Bull.* 138 (2019) 145–147. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.0>
- 103 N.R. Maddela, D. Kakarla, K. Venkatsedwarlu, M. Megharaj, Additives of plastics: Entry into the environment and potential risks to human and ecological health, *J. Environ. Manage.* 348 (2023) 119364. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119364>
- 104 N. Razeghi, A.H. Hamidian, C. Wu, Y. Zhang, M. Yang, Microplastic sampling techniques in freshwaters and sediments: a review, *Environ. Chem. Lett.* 19 (2021) 4225–4252. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01227-6>
- 105 M. Ricciardi, C. Pironti, O. Motta, Y. Miele, A. Proto, L. Montano, Microplastics in the Aquatic Environment: Occurrence, Persistence, Analysis, and Human Exposure, *Water*, 13 (2021) 973. <https://doi.org/10.3390/w13070973>
- 106 R. Dris, J. Gasperi, V. Rocher, M. Saad, N. Renault, B. Tassin, Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris, *Environ. Chem.* 12 (2015) 592. <https://doi.org/10.1071/EN14167>
- 107 T. Rocha-Santos, A.C. Duarte, A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 65 (2015) 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.10.011>
- 108 M. Eriksen, S. Mason, S. Wilson, C. Box, A. Zellers, W. Edwards, H. Farley, S. Amato, Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes, *Mar. Pollut. Bull.* 77 (2013) 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.0>
- 109 M. Hui, P. Shengyan, L. Shibin, B. Yingchen, S. Mandal, X. Baoshan, Microplastics in aquatic environments: Toxicity to trigger ecological consequences, *Environ. Pollut.* 261 (2020) 114089. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114089>
- 110 P. Pannetier, B. Morin, F. Le Bihanic, L. Dubreil, C. Clérandeau, F. Chouvellon, K.V. Arkel, M. Danion, J. Cachot, Environmental samples of microplastics induce significant toxic effects in fish larvae, *Environ. Int.* 134 (2020) 105047.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105047>

- 111 V. Godoy, M.A. Martín-Lara, M. Calero, G. Blázquez, Physical-chemical characterization of microplastics present in some exfoliating products from Spain, Mar. Pollut. Bull. 139 (2019) 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.12.026>
- 112 URL: <https://www.hzn.hr/default.aspx?id=165> (pristup 10.12.2025.)
- 113 C.N. Pope, D. Schlenk, F.J. Baud, History and basic concepts of toxicology; J. Belden, Introduction to ecotoxicology; J. Scott, M. Minghetti, Toxicity testing: in vitro models in ecotoxicology, u: C.N. Pope, J. Liu, An Introduction to Interdisciplinary Toxicology, 2020., str. 3–1; 381–393; 477–486.
- 114 M. Dusinska, E. Rundén-Pran, J. Schneckeburger, J. Kanno, Toxicity Tests: In Vitro and In Vivo, Adverse Effects of Engineered Nanomaterials, 2017., str. 51–82.
- 115 F. Gagné, Toxicity and Disruption of Quorum Sensing in *Aliivibrio fischeri* by Environmental Chemicals: Impacts of Selected Contaminants and Microplastics, J. Xenobiot. 7 (2017) 7101. <https://doi.org/10.4081/xeno.2017.7101>
- 116 M. Miloloža, K. Bule, V. Prevarić, M. Cvetnić, Š. Ukić, T. Bolanča, D. Kučić Grgić, Assessment of the Influence of Size and Concentration on the Ecotoxicity of Microplastics to Microalgae *Scenedesmus* sp., Bacterium *Pseudomonas putida* and Yeast *Saccharomyces cerevisiae*, Polymers 14 (2022) 1246. <https://doi.org/10.3390/polym14061246>
- 117 E. Davarpanah, L. Guilhermino, Single and combined effects of microplastics and copper on the population growth of the marine microalgae *Tetraselmis chuii*, Estuar. Coast. Shelf Sci. 167 (2015) 269–275. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.07.023>
- 118 F. Lagarde, O. Olivier, M. Zanella, P. Daniel, S. Hiard, A. Caruso, Microplastic interactions with freshwater microalgae: Hetero-aggregation and changes in plastic density appear strongly dependent on polymer type, Environ. Pollut. 215 (2016) 331–339. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.006>
- 119 Y. Wu, P. Guo, X. Zhang, Y. Zhang, S. Xie, J. Deng, Effect of microplastics exposure on the photosynthesis system of freshwater algae, J. Hazard. Mater. 374 (2019) 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.039>
- 120 Y. Mao, H. Ai, Y. Chen, Z. Zhang, P. Zeng, L. Kang, W. Li, W. Gu, Q. He, H. Li, Phytoplankton response to polystyrene microplastics: Perspective from an entire growth

- period, *Chemosphere* 208 (2018) 59–68.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.170>
- 121 S.B. Sjollem, P. Redondo-Hasselerharm, H.A. Leslie, M.H.S. Kraak, A.D. Vethaak, Do plastic particles affect microalgal photosynthesis and growth?, *Aquat Toxicol.* 170 (2016) 259–261. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.12.002>
- 122 C. Zhang, X. Chen, J. Wang, L. Tan, Toxic effects of microplastic on marine microalgae *Skeletonema costatum*: Interactions between microplastic and algae, *Environ. Pollut.* 220 (2017) 1282–1288. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.005>
- 123 L. Lei, S. Wu, S. Lu, M. Liu, Y. Song, Z. Fu, H. Shi, K.M. Raley-Susman, D. He, Microplastic particles cause intestinal damage and other adverse effects in zebrafish *Danio rerio* and nematode *Caenorhabditis elegans*, *Sci. Total. Environ.* 619 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.103>
- 124 Z. Wan, C. Wang, J. Zhou, M. Shen, X. Wang, Z. Fu, Y. Jin, Effects of polystyrene microplastics on the composition of the microbiome and metabolism in larval zebrafish, *Chemosphere* 217 (2019) 646–658. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.070>
- 125 Q. Chen, M. Gundlach, S. Yang, J. Jiang, M. Velki, D. Yin, H. Hollert, Quantitative investigation of the mechanisms of microplastics and nanoplastics toward zebrafish larvae locomotor activity, *Sci. Total. Environ.* 584 (2017) 1022–1031. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.156>
- 126 S. Rehse, W. Kloas, C. Zarfl, Short-term exposure with high concentrations of pristine microplastic particles leads to immobilisation of *Daphnia magna*, *Chemosphere.* 153 (2016) 91–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.133>
- 127 G. Jaikumar, J. Baas, N.R. Brun, M.G. Vijver, T. Bosker, Acute sensitivity of three Cladoceran species to different types of microplastics in combination with thermal stress, *Environ. Pollut.* 239 (2018) 733–740. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.069>
- 128 P. Zhang, Z. Yan, G. Lu, Y. Ji, Single and combined effects of microplastics and roxithromycin on *Daphnia magna*, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 26 (2019) 17010–17020. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05031-2>

- 129 A. Jemec, P. Horvat, U. Kunej, M. Bele, A. Kržan, Uptake and effects of microplastic textile fibers on freshwater crustacean *Daphnia magna*, Environ. Pollut. 219 (2016) 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.037>
- 130 A.J. Watts, M.A. Urbina, S. Corr, C. Lewis, T.S. Galloway, Ingestion of Plastic Microfibers by the Crab *Carcinus maenas* and Its Effect on Food Consumption and Energy Balance, Environ. Sci. Technol. 15 (2015) 14597–604. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04026>
- 131 C.M. Lanctôt, V.N. Bednarz, S. Melvin, H. Jacob, F. Oberhaensli, P.W. Swarzenski, C. Ferrier-Pagès, A.R. Carroll, M. Metian, Physiological stress response of the scleractinian coral *Stylophora pistillata* exposed to polyethylene microplastics, Environ. Pollut. 263 (2020) 114559. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114559>
- 132 International-Standard (ISO 11348-1), Water quality — Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test) — Part 3: Method using freeze-dried bacteria, 2007.
- 133 International-Standard (ISO 6341:2013), Water quality — Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) -- Acute toxicity test, 2012.
- 134 J. Yin, Y. Long, W. Xiao, D. Liu, Q. Tian, Y. Li, C. Liu, L. Chen, Y. Pan, Ecotoxicology of microplastics in *Daphnia*: A review focusing on microplastic properties and multiscale attributes of *Daphnia*, Ecotoxicol. Environ. Saf. 249 (2023) 114433. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114433>
- 135 S. Rezania, J. Park, M.F.M. Din, S.M. Taib, A. Talaiekhozani, K.K. Yadav, H. Kamyab, Microplastics pollution in different aquatic environments and biota: A review of recent studies, Mar. Pollut. Bull. 133 (2018) 191–208. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.022>
- 136 W. Wang, H. Gao, S. Jin, R. Li, G. Na, The ecotoxicological effects of microplastics on aquatic food web, from primary producer to human: A review, Ecotoxicol. Environ. Saf. 173 (2019) 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.113>

- 137 A. Tirkey, L.S.B. Upadhyay, Microplastics: An overview on separation, identification and characterization of microplastics, *Mar. Pollut. Bull.* 170 (2021) 112604.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.1126>
- 138 W. Wang, J. Ge, X. Yu, Bioavailability and toxicity of microplastics to fish species: A review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 189 (2020) 109913.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109913>
- 139 J.P. da Costa, A. Avellan, C. Mouneyrac, A. Duarte, T. Rocha-Santos, Plastic additives and microplastics as emerging contaminants: Mechanisms and analytical assessment, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 158 (2023) 116898.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116898>
- 140 M.C. Lahimer, N. Ayed, J. Horriche, S. Belgaied, Characterization of plastic packaging additives: Food contact, stability and toxicity. *Arab. J. Chem.* 10 (2017) 1938–1954.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.022>
- 141 L. Fu, J. Li, G. Wang, Y. Luan, W. Dai, Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 217 (2021) 112207.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112207>
- 142 Z. Akdogan, B. Guven, Microplastics in the Environment: A Critical Review of Current Understanding and Identification of Future Research Needs, *Environ. Pollut.* 254 (2019) 113011. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113011>
- 143 M. Bodzek, A. Pohl, Removal of microplastics in unit processes used in water and wastewater treatment: a review, *Arch. Environ. Prot.* 48 (2022) 102–128.
<https://doi.org/10.24425/aep.2022.143713>
- 144 W. Gao, Y. Zhang, A. Mo, J. Jiang, Y. Liang, X. Cao, D. He, Removal of microplastics in water: Technology progress and green strategies, *Green Anal. Chem.* 3 (2022) 100042. <https://doi.org/10.1016/j.greeac.2022.100042>
- 145 N.A. Sacco, F.M. Zoppas, A. Devard, M.d.P.G. Muñoz, G. García, F.A. Marchesini, Recent Advances in Microplastics Removal from Water with Special Attention Given to Photocatalytic Degradation: Review of Scientific Research, *Microplastics* 2 (2023), 278–303. <https://doi.org/10.3390/microplastics2030023>

- 146 M. Padervand, E. Lichtfouse, D. Robert, C. Wang, Removal of microplastics from the environment. A review, *Environ. Chem. Lett.* 18 (2020) 807–828.
<https://doi.org/10.1007/s10311-020-00983-1>
- 147 S.C. Ameta, R. Ameta, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology, Academic Press: Chennai, India, 2018.
- 148 V. Kumar, K. Singh, M.P. Shah, Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment, u M.P. Shah, *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants*, Elsevier, Amsterdam, Nizozemska, 2021, str. 1–31. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821011-6.00001-3>
- 149 A.K. Biń, S. Sobera-Madej, Comparison of the advanced oxidation processes (UV, UV/H₂O₂ and O₃) for the removal of antibiotic substances during wastewater treatment, *Ozone Sci. Eng.* 34 (2012) 136–139. <https://doi.org/10.1080/01919512.2012.650130>
- 150 R. Verma, L.M. Kundu, L.M. Pandey, Decontamination of distillery spent wash through advanced oxidation methods, u: M.P. Shah, *Advanced oxidation processes for effluent treatment plants*, Elsevier, Amsterdam, Nizozemska, 2021, str. 103–117.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821011-6.00006-2>
- 151 Y. Deng, R. Zhao, Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Curr. Pollut. Rep.* 1 (2015) 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
- 152 C. George, M. Ammann, B. D’Anna, D.J. Donaldson, S.A. Nizkorodov, Heterogeneous Photochemistry in the Atmosphere, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4218–4258.
<https://doi.org/10.1021/cr500648z>
- 153 F.J. Beltran, Ozone-UV radiation-hydrogen peroxide oxidation technologies, u: M.A. Tarr, *Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications*, Marcel Dekker, Inc. New York, 2003, str. 1-75.
- 154 W. Zheng, L. Jia, F. Huang, Vacuum-Ultraviolet Photon Detections, *iScience*, 23 (2020) 101145. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101145>
- 155 A. Zielnik, Basics of Polymer Degradation in Weathering. Technical guide 102, Atlas Material Testing Technology LLC: 2018. URL: https://www.atlas-mts.com/-/media/ametekatlas/files/knowledgecenter/library/technicaldocuments/atlas_tg102_basics

- [%20of%20polymer%20degradation%20in%20weathering_2018-03-01_az.pdf?la=en](#)
(pristupljeno 14.11.2023.)
- 156 G.J.M. Fechine, R.M. Souto-Maior, M.S. Rabello, Structural changes during photodegradation of poly(ethylene terephthalate), *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 4979–4984.
<https://doi.org/10.1023/A:1021067027612>
 - 157 R. Wilken, A. Holländer, J. Behnisch, Vacuum Ultraviolet Photolysis of Polyethylene, Polypropylene, and Polystyrene, *Plasmas Polym.* 7 (2002) 185–205.
<https://doi.org/10.1023/A:1016247524912>
 - 158 G. Moussavi, S. Shekoohian, Simultaneous nitrate reduction and acetaminophen oxidation using the continuous-flow chemical-less VUV process as an integrated advanced oxidation and reduction process, *J. Hazard. Mater.* 318 (2016) 329–338.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.062>
 - 159 G.J.M. Fechine, M.S. Rabello, R.M. Souto-Maior, The effect of ultraviolet stabilizers on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate), *Polym. Degrad. Stab.* 75 (2002) 153–159. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00214-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00214-2)
 - 160 C.R. Hurley, G.J. Leggett, Quantitative investigation of the photodegradation of polyethylene terephthalate film by friction force microscopy, contact-angle goniometry, and X-ray photoelectron spectroscopy, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 1688–1697.
<https://doi.org/10.1021/am900250q>
 - 161 O. Hanpanich, P. Wongkongkatep, T. Pongtharangkul, J. Wongkongkatep, Turning hydrophilic bacteria into biorenewable hydrophobic material with potential antimicrobial activity via interaction with chitosan, *Bioresource Technol.* 230 (2017) 97–102.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.047>
 - 162 J. Bayry, V. Aimanianda, J.I. Guijarro, M. Sunde, J.-P. Latgé, Hydrophobins—Unique Fungal Proteins, *PLoS Pathog.* 8 (2012) e1002700.
<https://doi.org/10.1371/journal.ppat.1002700>
 - 163 S. Ghosh, A. Qureshi, H.J. Purohit, Microbial degradation of plastics: Biofilms and degradation pathways, u: V. Kumar, R. Kumar, J. Singh, P. Kumar, Contaminants in Agriculture and Environment: Health Risks and Remediation, *Agro. Environ. Media*,

- Haridwar, India, 2019, str. 184–199. <https://doi.org/10.26832/AESA-2019-CAE-0153-014>
- 164 A. Krasowska, K. Sigler, How microorganisms use hydrophobicity and what does this mean for human needs?, *Front. Cell. Infect. Microbiol.* 4 (2014) 112. <https://doi.org/10.3389/fcimb.2014.00112>
- 165 L.D. Gómez-Méndez, D.A. Moreno-Bayona, R.A. Poutou-Piñales, J.C. Salcedo-Reyes, A.M. Pedroza-Rodríguez, A. Vargas, J.M. Bogoya, Biodeterioration of plasma pretreated LDPE sheets by *Pleurotus ostreatus*, *PLoS ONE* 13 (2018) e0203786. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0203786>
- 166 I. Gilan, Y. Hadar, A. Sivan, Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 65 (2004) 97–104. <https://doi.org/10.1007/s00253-004-1584-8>
- 167 J. L. Gejo, N. Manoj, S. Sumalekshmy, H. Glieman, T. Schimmel, M. Wörner, A.M. Braun, Vacuum-ultraviolet photochemically initiated modification of polystyrene surfaces: morphological changes and mechanistic investigations, *Photochem. Photobiol. Sci.* 5 (2006) 948–954. <https://doi.org/10.1039/B611874G>
- 168 J.G. Martínez, R. Benavides, C. Guerrero, B.E. Reyes, UV sensitisation of polyethylenes for grafting of maleic anhydride, *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.016>
- 169 B. Rånby, J.F. Rabek, G. Canbäck, Investigation of PVC Degradation Mechanism by ESR, *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.* 12 (1978) 587–608. <https://doi.org/10.1080/00222337808063165>
- 170 C. Petit, J. Bachmann, L. Michalek, Y. Catel, E. Blasco, J.P. Blinco, A.-N. Unterreiner, C. Barner-Kowollik, UV-induced photolysis of polyurethanes, *Chem. Commun.* 57 (2021) 2911–2914. <http://dx.doi.org/10.1039/D1CC00124H>
- 171 T. Sang, C.J. Wallis, G. Hill, G.J.P. Britovsek, Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions, *Eur. Polym. J.* 136 (2020) 109873. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109873>

- 172 M.S. Kim, C. Lee, J.-H. Kim, Occurrence of unknown reactive species in UV/H₂O₂ system leading to false interpretation of hydroxyl radical probe reactions, *Water Res.* 201 (2021) 117338. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117338>
- 173 M. Cvetnić, M. Novak Stankov, M. Kovačić, Š. Ukić, T. Bolanča, H. Kušić, B. Rasulev, D.D. Dionysiou, A. Lončarić Božić, Key structural features promoting radical driven degradation of emerging contaminants in water, *Environ. Int.* 124 (2019) 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.043>
- 174 H. Kaur, G. Hippargi, G.R. Pophali, A.K. Bansiwali, Treatment methods for removal of pharmaceuticals and personal care products from domestic wastewater, in: M.N.V. Prasad, M. Vithanage, A. Kapley, *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*, Butterworth-Heinemann, Chennai, India, 2019; str. 129–150. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816189-0.00006-8>
- 175 D.A. Armstrong, R.E. Huie, W.H. Koppenol, S.V. Lyman, G. Merényi, P. Neta, B. Ruscic, D.M. Stanbury, S. Steenken, P. Wardman, Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1139–1150. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-0502>
- 176 V. Hulea, E. Dumitriu, F. Fajula, Mild Oxidation of Organosulfur Compounds with H₂O₂ over Metal-Containing Microporous and Mesoporous Catalysts, *Catalysts* 11 (2021) 867. <https://doi.org/10.3390/catal11070867>
- 177 M.S. Elovitz, H. Shemer, J.R. Peller, K. Vinodgopal, M. Sivaganesan, K.G. Linden, Hydroxyl radical rate constants: Comparing UV/H₂O₂ and pulse radiolysis for environmental pollutants, *J. Water Supply Res. T.* 57 (2008) 391–401. <https://doi.org/10.2166/aqua.2008.102>
- 178 G. Wang, Destruction of humic acid in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide, *Water Res.* 34 (2000) 3882–3887. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00120-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00120-2)
- 179 T. Hüfner, A.-K. Weniger, T. Hofmann, Sorption of organic compounds by aged polystyrene microplastic particles, *Environ. Pollut.* 236 (2018) 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.022>

- 180 T. Easton, V. Koutsos, E. Chatzisyneon, Removal of polyester fibre microplastics from wastewater using a UV/H₂O₂ oxidation process, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023) 109057. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109057>
- 181 J.M. Hankett, A. Welle, J. Lahann, Z. Chen, Evaluating UV/H₂O₂ Exposure as a DEHP Degradation Treatment for Plasticized PVC, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 40649. <https://doi.org/10.1002/app.40649>
- 182 Y. Shao, Z. Pang, L. Wang, X. Liu, Efficient Degradation of Acesulfame by Ozone/Peroxymonosulfate Advanced Oxidation Process, *Molecules* 24 (2019) 2874. <https://doi.org/10.3390/molecules24162874>
- 183 M. Kovačić, H. Kušić, A. Lončarić Božić, D.D. Dionysiou, Advanced Oxidation Processes, in: P.A. Maurice, *Encyclopedia of Water: Science, Technology, and Society*, Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2019, str. 1925–1940. <https://doi.org/10.1002/9781119300762.wsts0064>
- 184 J. Gong, Y. Liu, X. Sun, O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater, *Water Res.* 42 (2008) 1238–1244. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.09.020>
- 185 A. Fischbacher, J. von Sonntag, C. von Sonntag, T.C. Schmidt, The •OH Radical Yield in the H₂O₂ + O₃ (Peroxone) Reaction, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 9959–9964. <https://doi.org/10.1021/es402305r>
- 186 R. Zafar, S.Y. Park, C.G. Kim, Surface modification of polyethylene microplastic particles during the aqueous-phase ozonation process, *Environ. Eng. Res.* 26 (2021) 200412. <https://doi.org/10.4491/eer.2020.412>
- 187 R. Lee, M.L. Coote, Mechanistic insights into ozone-initiated oxidative degradation of saturated hydrocarbons and polymers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 24663–24671. <https://doi.org/10.1039/C6CP05064F>
- 188 D. Patel, J. Wu, P. Chan, S. Upreti, G. Turcotte, T. Ye, Surface modification of low density polyethylene films by homogeneous catalytic ozonation, *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 1800–1806. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.03.009>

- 189 T.J. Swanson, Z. Jamal, J. Chapman, Ozone Toxicity, StatPearls Publishing: Treasure Island, FL, USA, 2022. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK430751/> (pristupljeno: 12. siječnja 2024.)
- 190 D. Nuvolone, D. Petri, F. Voller, The effects of ozone on human health, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2017) 8074–8088. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9239-3>
- 191 W. Hamd, E.A. Daher, T.S. Tofa, J. Dutta, Recent Advances in Photocatalytic Removal of Microplastics: Mechanisms, Kinetic Degradation, and Reactor Design, *Front. Mar. Sci.* 9 (2022) 885614. <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.885614>
- 192 B. Tadolini, L. Cabrini, The influence of pH on OH• scavenger inhibition of damage to deoxyribose by Fenton reaction, *Mol. Cell. Biochem.* 94 (1990) 97–104. <https://doi.org/10.1007/bf00214116>
- 193 Y. Chen, C.J. Miller, T.D. Waite, Heterogeneous Fenton Chemistry Revisited: Mechanistic Insights from Ferrihydrite-Mediated Oxidation of Formate and Oxalate, *Environ. Sci. Technol.* 55 (2021) 14414–14425. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00284>
- 194 B. Jain, A.K. Singh, H. Kim, E. Lichtfouse, V.K. Sharma, Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes, *Environ. Chem. Lett.* 16 (2018) 947–967. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0738-3>
- 195 R. Ameta, A.K. Chohadia, A. Jain, P.B. Punjabi, Fenton and Photo-Fenton Processes, u: S.C. Ameta, R. Ameta, *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, Academic Press, Chennai, India, 2018, str. 49–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6>
- 196 P.H. Sreeja, K.J. Sosamony, A Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photo-fenton Process for Textile Wastewater Treatment, *Proc. Technol.* 24 (2016) 217–223. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.065>
- 197 T. Mackul'ak, A. Takáčová, M. Gál, M. Marton, J. Ryba, PVC degradation by Fenton reaction and biological decomposition, *Polym. Degrad. Stab.* 120 (2015) 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.005>
- 198 D. Ortiz, M. Munoz, J. Nieto-Sandoval, C. Romera-Castillo, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, Insights into the degradation of microplastics by Fenton oxidation: From surface

- modification to mineralization, *Chemosphere* 309 (2022) 136809.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136809>
- 199 J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1–84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
 - 200 J.-C. Wang, H. Wang, Fenton treatment for flotation separation of polyvinyl chloride from plastic mixture, *Sep. Purif. Technol.* 187 (2017) 415–425.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.076>
 - 201 V. Piazza, A. Uheida, C. Gambardella, F. Garaventa, M. Faimali, J. Dutta, Ecosafety Screening of Photo-Fenton Process for the Degradation of Microplastics, *Water. Front. Mar. Sci.* 8 (2022) 791431. <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.791431>
 - 202 P. Liu, L. Qian, H. Wang, X. Zhan, K. Lu, C. Gu, S. Gao, New insights into the aging behavior of microplastics accelerated by advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 3579–3588. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00493>
 - 203 F. Miao, Y. Liu, M. Gao, X. Yu, P. Xiao, M. Wang, S. Wang, X. Wang, Degradation of polyvinyl chloride microplastics via an electro-Fenton-like system with a TiO₂/graphite cathode, *J. Hazard. Mater.* 339 (2020) 123023.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123023>
 - 204 D. Zhou, H. Zhang, L. Chen, Sulfur-replaced Fenton systems: Can sulfate radical substitute hydroxyl radical for advanced oxidation technologies?, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90 (2015) 775–779. <https://doi.org/10.1002/jctb.4525>
 - 205 J. Moreno-Andrés, J.J. Rueda-Márquez, T. Homola, J. Vielma, M.Á. Moríñigo, A. Mikola, M. Sillanpää, A. Acevedo-Merino, E. Nebot, I. Levchuk, A comparison of photolytic, photochemical and photocatalytic processes for disinfection of recirculation aquaculture systems (RAS) streams, *Water Res.* 181 (2020) 115928.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115928>
 - 206 Y. Lee, S. Lee, M. Cui, Y. Ren, B. Park, J. Ma, Z. Han, J. Khim, Activation of peroxodisulfate and peroxymonosulfate by ultrasound with different frequencies: Impact on ibuprofen removal efficient, cost estimation and energy analysis, *Chem. Eng. J.* 413 (2021) 127487. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127487>

- 207 P. Cai, J. Zhao, X. Zhang, T. Zhang, G. Yin, S. Chen, C.-L. Dong, Y.-C. Huang, Y. Sun, D. Yang, B. Xing, Synergy between cobalt and nickel on NiCo₂O₄ nanosheets promotes peroxymonosulfate activation for efficient norfloxacin degradation, Appl. Catal. B-Environ. 306 (2022) 121091. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121091>
- 208 L.D. Gómez-Méndez, D.A. Moreno-Bayona, R.A. Poutou-Piñales, J.C. Salcedo-Reyes, A.M. Pedroza-Rodríguez, A. Vargas, J.M. Bogoya, Biodeterioration of plasma pretreated LDPE sheets by *Pleurotus ostreatus*, PLoS ONE 13 (2018) e0203786. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0203786>
- 209 Y. Zhang, H. Jiang, H. Wang, C. Wang, Separation of hazardous polyvinyl chloride from waste plastics by flotation assisted with surface modification of ammonium persulfate: Process and mechanism, J. Hazard. Mater. 389 (2020) 121918. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121918>
- 210 K. Doukani, D. Boukirat, A. Boumezrag, H. Bouhenni, B. Yassine, Fundamentals of Biodegradation Process, u: G.A.M. Ali, A.S.H. Makhoulouf, Handbook of Biodegradable Materials, Springer Nature Switzerland AG, 2022., str. 57–83. https://doi.org/10.1007/978-3-030-83783-9_73-1
- 211 J.R.A. Bremer, Aerobic and Anaerobic Biodegradation, J. Ecosys. Ecograph. 12 (2022) 1000325. <https://doi.org/10.4172/2157-7625.1000325>
- 212 A.J. Folayan, A. Dosunmu, B. Oriji, Aerobic and anaerobic biodegradation of synthetic drilling fluids in marine deep-water offshore environments: Process variables and empirical investigations, Energy Rep. 9 (2023) 2153–2168. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.01.034>
- 213 L. Wu, W. Wei, L. Song, M. Woźniak-Karczewska, Ł. Chrzanowski, B.-J. Ni, Upgrading biogas produced in anaerobic digestion: Biological removal and bioconversion of CO₂ in biogas, Renew. Sustain. Energy Rev. 150 (2021) 111448. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111448>
- 214 N. Tahri, W. Bahafid, H. Sayel, N. El Ghachtouli, Biodegradation: Involved Microorganisms and Genetically Engineered Microorganisms, u: R. Chamy, F. Rosenkranz, Biodegradation - Life of Science, IntechOpen, 2013., str. 290–320. <https://doi.org/10.5772/56194>

- 215 A. Bakir, S.J. Rowland, R.C. Thompson, Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions, *Environ. Pollut.* 185 (2014) 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.007>
- 216 J.-D. Gu, Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 52 (2003) 69–91. [https://doi.org/10.1016/s0964-8305\(02\)00177-4](https://doi.org/10.1016/s0964-8305(02)00177-4)
- 217 S. Klein, I.K. Dimzon, J. Eubeler, T.P. Knepper, Analysis, Occurrence, and Degradation of Microplastics in the Aqueous Environment, u: M. Wagner, S. Lambert, *Freshwater Microplastics*, Springer, 2017., str. 51–67. https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5_3
- 218 J.-G. Gu, J.-D. Gu, Methods currently used in testing microbiological degradation and deterioration of a wide range of polymeric materials with various degree of degradability: a review, *J. Polym. Environ.* 13 (2005) 65–74. <https://doi.org/10.1007/s10924-004-1230-7>
- 219 T. Ahmed, M. Shahid, F. Azeem, I. Rasul, A.S. Shah, M. Noman, A. Hameed, N. Manzoor, I. Manzoor, S. Muhammad, Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 7287–7298. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1234-9>
- 220 M. Santo, R. Weitsman, A. Sivan, The Role of the Copper-Binding Enzyme—Laccase—In the Biodegradation of Polyethylene by the Actinomycete *Rhodococcus Ruber*, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 84 (2013) 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.03.001>
- 221 M.G. Yoon, H.J. Jeon, M.N. Kim, Biodegradation of polyethylene by a soil bacterium and AlkB cloned recombinant cell, *J. Bioremed. Biodegrad.* 3 (2012) 145. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000145>
- 222 H.J. Jeon, M.N. Kim, Functional analysis of alkane hydroxylase system derived from *Pseudomonas aeruginosa* E7 for low molecular weight polyethylene biodegradation, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 103 (2015) 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.04.024>
- 223 P. Ganesh, D. Dineshrajn, K. Yoganathan, Production and screening of depolymerising enzymes by potential bacteria and fungi isolated from plastic waste dump yard sites, *Int. J. Appl. Res.* 3 (2017) 693–695. <https://www.researchgate.net/profile/Yoganathan->

- [Kamaraj/publication/328571896_International_Journal_of_Applied_Research/links/5bd625554585150b2b8c7f76/International-Journal-of-Applied-Research.pdf](https://www.kamarajpublication.com/publication/328571896_International_Journal_of_Applied_Research/links/5bd625554585150b2b8c7f76/International-Journal-of-Applied-Research.pdf)
- 224 K. Nanthini Devi, P. Raju, P. Santhanam, S. Dinesh Kumar, N. Krishnaveni, J. Roopavathy, P. Perumal, Biodegradation of low-density polyethylene and polypropylene by microbes isolated from Vaigai River, Madurai, India. *Arch Microbiol.* 203 (2021) 6253–6265. <https://doi.org/10.1007/s00203-021-02592-0>
 - 225 A.J. Mohan, V.C. Sekhar, T. Bhaskar, K.M. Nampoothiri, Microbial assisted High Impact Polystyrene (HIPS) degradation, *Bioresour. Technol.* 213 (2016) 204–207. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.021>
 - 226 S. Yoshida, K. Hiraga, I. Taniguchi, K. Oda, *Ideonella sakaiensis*, PETase, and MHETase: From identification of microbial PET degradation to enzyme characterization, *Meth. Enzymol.* 648 (2021) 187–205. <https://doi.org/10.1016/bs.mie.2020.12.007>
 - 227 R. Jabloun, M. Khalil, I.E. Ben Moussa, A.-M. Simao-Beaunoir, S. Lerat, R. Brzezinski, C. Beaulieu, Enzymatic Degradation of p-Nitrophenyl Esters, Polyethylene Terephthalate, Cutin, and Suberin by Sub1, a Suberinase Encoded by the Plant Pathogen *Streptomyces scabies*, *Microbes Environ.* 35 (2020) ME19086. <https://doi.org/10.1264/jsme2.ME19086>
 - 228 R.-J. Müller, H. Schrader, J. Profe, K. Dresler, W.-D. Deckwer, Enzymatic Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate): Rapid Hydrolyse Using a Hydrolase from *T. Fusca*, *Macromol. Rapid Commun.* 26 (2005) 1400–1405. <https://doi.org/10.1002/marc.200500410>
 - 229 T. Nakajima-Kambe, F. Onuma, N. Kimpara, T. Nakahara, Isolation and Characterization of a Bacterium Which Utilizes Polyester Polyurethane as a Sole Carbon and Nitrogen Source, *FEMS Microbiol. Lett.* 129 (1995) 39–42. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.1995.tb07554.x>
 - 230 J.F. Oasma, J.L. Toca-Herrera, S. Rodríguez-Couto, Uses of laccases in the food industry, *Enzyme. Res.* 2010 (2010) 918761. <https://doi.org/10.4061/2010/918761>
 - 231 H.V. Sowmya, M. Krishnappa, B. Thippeswamy, Degradation of polyethylene by *Trichoderma harzianum*—SEM, FTIR, and NMR analyses, *Environ. Monit. Assess.* 186 (2014) 577–6586. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3875-6>

- 232 J. Zhang, D. Gao, Q. Li, Y. Zhao, L. Li, H. Lin, Y. Zhao, Biodegradation of polyethylene microplastic particles by the fungus *Aspergillus flavus* from the guts of wax moth *Galleria mellonella*, *Sci. Total Environ.* 704 (2020) 135931.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135931>
- 233 B.R. Kang, S.B. Kim, H.A. Song, T.K. Lee, Accelerating the Biodegradation of High-Density Polyethylene (HDPE) Using *Bjerkandera adusta* TBB-03 and Lignocellulose Substrates, *Microorganisms* 7 (2019) 304.
<https://doi.org/10.3390/microorganisms7090304>
- 234 N. Khatoon, A. Jamal, M.I. Ali, Lignin peroxidase isoenzyme: A novel approach to biodegrade the toxic synthetic polymer waste, *Environ. Technol.* 40 (2019) 1366–1375.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1422550>
- 235 T. Sumathi, B. Viswanath, A. Sri Lakshmi, D.V.R. SaiGopal, Production of Laccase by *Cochliobolus* sp. Isolated from Plastic Dumped Soils and Their Ability to Degrade Low Molecular Weight PVC, *Biochem. Res. Int.* 2016 (2016) 9519527.
<http://dx.doi.org/10.1155/2016/9519527>
- 236 L. Tahir, M.I. Ali, M. Zia, N. Atiq, F. Hasan, S. Ahmed, Production and Characterization of Esterase in *Lantinus tigrinus* for Degradation of Polystyrene, *Pol. J. Microbiol.* 62 (2013) 101–108. <http://www.pjmonline.org/wp-content/uploads/archive/vol6212013101.pdf>
- 237 A. Carniel, É. Valoni, J. Nicomedes, A. da Conceição Gomes, A.M. de Castro, Lipase from *Candida antarctica* (CALB) and cutinase from *Humicola insolens* act synergistically for PET hydrolysis to terephthalic acid, *Process Biochem.* 59 (2017) 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.07.023>
- 238 S. Liebming, A. Eberl, F. Sousa, S. Heumann, G. Fischer-Colbrie, A. Cavaco-Paulo, G.M. Guebitz, Hydrolysis of PET and bis-(benzoyloxyethyl) terephthalate with a new polyesterase from *Penicillium citrinum*, *Biocatal. Biotransform.* 25 (2007) 171–177.
<https://doi.org/10.1080/10242420701379734>
- 239 T. Takamoto, H. Shirasaka, H. Uyama, S. Kobayashi, Lipase-catalyzed hydrolytic degradation of polyurethane in organic solvent, *Chem. Lett.* 30 (2001) 492–493.
<https://doi.org/10.1246/cl.2001.492>

- 240 G. Mathur, R. Prasad, Degradation of Polyurethane by *Aspergillus flavus* (ITCC 6051) Isolated from Soil, Appl. Biochem. Biotechnol. 167 (2012) 1595–1602. <https://doi.org/10.1007/s12010-012-9572-4>
- 241 S. Khan, S. Nadir, Z.U. Shah, A.A. Shah, S.C. Karunarathna, J. Xu, A. Khan, S. Munir, F. Hasan, Biodegradation of polyester polyurethane by *Aspergillus tubingensis*, Environ. Pollut. 225 (2017) 469–480. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.03.012>
- 242 S.P. Pandey, T. Shukla, V.K. Dhote, D.K. Mishra, R. Maheshwari, R.K. Tekade, Use of polymers in controlled release of active agents, u: R.K. Tekade, Basic Fundamentals of Drug Delivery, Academic Press, India, 2019., str. 113–172. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817909-3.00004-2>
- 243 B. Guo, P.X. Ma, Synthetic biodegradable functional polymers for tissue engineering: a brief review, Sci. China Chem. 57 (2014) 490–500. <https://doi.org/10.1007/s11426-014-5086-y>
- 244 Y. Tokiwa, B. Calabia, C. Ugwu, S. Aiba, Biodegradability of plastics, Int. J. Mol. Sci. 10 (2009) 3722–3742. <https://doi.org/10.3390/ijms10093722>
- 245 S. Ghatge, Y. Yang, J.-H. Ahn, H.-G. Hur, Biodegradation of polyethylene: a brief review, Appl. Biol. Chem. 63 (2020) 1–14. <https://doi.org/10.1186/s13765-020-00511-3>
- 246 S. Kliem, M. Kreutzbruck, C. Bonten, Review on the biological degradation of polymers in various environments, Materials 13 (2020) 4586. <https://doi.org/10.3390/ma13204586>
- 247 A. Eltoukhy, Y. Jia, R. Nahurira, M.A. Abo-Kadoum, I. Khokhar, J. Wang, Y. Yan, Biodegradation of endocrine disruptor Bisphenol A by *Pseudomonas putida* strain YC-AE1 isolated from polluted soil, Guangdong, China, BMC Microbiol. 20 (2020) 1–14. <https://doi.org/10.1186/s12866-020-1699-9>
- 248 A.A. Hussein, S.H. Khudhair, I.K. Al-Mayaly, Optimum conditions for LDPE strips biodegradation by local bacterial isolates, J. Int. Environ. Appl. Sci. 10 (2015) 399–407.
- 249 E.B.M. Tamnou, A.T. Arfao, M.E. Nougang, C.S. Metsopkeng, O.V.N. Ewoti, L.M. Mounang, P.A. Nana, L.-R.A. Takang-Etta, F. Perrière, T. Sime-Ngando, M. Nola, Biodegradation of polyethylene by the bacterium *Pseudomonas aeruginosa* in acidic aquatic microcosm and effect of the environmental temperature, Environ. Chall. 3 (2021) 100056. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100056>

- 250 W. Gao, M. Xu, W. Zhao, X. Yang, F. Xin, W. Dong, H. Jia, X. Wu, Microbial Degradation of (Micro)plastics: Mechanisms, Enhancements, and Future Directions, *Fermentation* 10 (2024) 441. <https://doi.org/10.3390/fermentation10090441>
- 251 L. Xu, H. Chen, Z. Dai, F. Wei, M. Zhang, Degradation of food-contact plastics in use: Effect of temperature and chemical composition, *Environ. Eng. Res.* 30 (2025) 250041. <https://doi.org/10.4491/eer.2025.041>
- 252 C.D. Rummel, A. Jahnke, E. Gorokhova, D. Kühnel, M. Schmitt-Jansen, Impacts of biofilm formation on the fate and potential effects of microplastic in the aquatic environment, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 4 (2017) 258–267. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00164>
- 253 S. Kubowicz, A.M. Booth, Biodegradability of plastics: challenges and misconceptions, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 12058–12060. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04051>
- 254 A.H. Ekanayaka, S. Tibpromma, D. Dai, R. Xu, N. Suwannarach, S.L. Stephenson, C. Dao, S.C. Karunarathna, A Review of the Fungi That Degrade Plastic, *J. Fungi* 8 (2022) 772. <https://doi.org/10.3390/jof8080772>
- 255 G. Lear, J. Kingsbury, S. Franchini, V. Gambarini, S. Maday, J. Wallbank, L. Weaver, O. Pantos, Plastics and the Microbiome: Impacts and Solutions, *Environ. Microbiome* 16 (2021) 2. <https://doi.org/10.1186/s40793-020-00371-w>
- 256 G.C. DSouza, R.S. Sheriff, V. Ullanat, A. Shrikrishna, A.V. Joshi, L. Hiremath, K. Entoori, Fungal biodegradation of low-density polyethylene using consortium of *Aspergillus* species under controlled conditions, *Heliyon* 7 (2021) e07008. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07008>
- 257 B.M. Kyaw, R. Champakalakshmi, M. Kishore Sakharkar, C.S. Lim, K.R. Sakharkar, Biodegradation of low density poly-ethene (LDPE) by *Pseudomonas* species, *Indian J. Microbiol.* 52 (2012) 411–419. <https://doi.org/10.1007/s12088-012-0250-6>
- 258 K. Harshvardhan, B. Jha, Biodegradation of low-density polyethylene by marine bacteria from pelagic waters, Arabian Sea, India, *Mar. Pollut. Bull.* 77 (2013) 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.025>

- 259 K.L. Rogers, J.A. Carreres-Calabuig, E. Gorokhova, N.R. Posth, Micro-by-micro interactions: How microorganisms influence the fate of marine microplastics, *Limnol. Oceanogr. Lett.* 5 (2020) 18–36. <https://doi.org/10.1002/lol2.10136>
- 260 J. Yang, Y. Yang, W.-M. Wu, J. Zhao, L. Jiang, Evidence of polyethylene biodegradation by bacterial strains from the guts of plastic-eating waxworms, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 13776–13784. <https://doi.org/10.1021/es504038a>
- 261 H.M. Lee, H.R. Kim, E. Jeon, H.C. Yu, S. Lee, J. Li, D.-H. Kim, Evaluation of the biodegradation efficiency of four variou types of plastics by *Pseudomonas aeruginosa* isolated from the gut extract of superworms, *Microorganisms* 8 (2020) 1341. <https://doi.org/10.3390/microorganisms8091341>
- 262 H.S. Auta, C.U. Emenike, B. Jayanthi, S.H. Fauziah, Growth kinetics and biodeterioration of polypropylene microplastics by *Bacillus* sp. and *Rhodococcus* sp. isolated from mangrove sediment, *Mar. Pollut. Bull.* 127 (2018) 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.11.036>
- 263 A. Paço, K. Duarte, J.P. da Costa, P.S.M. Santos, R. Pereira, M.E. Pereira, A.C. Freitas, A.C. Duarte, T.A.P. Rocha-Santos, Biodegradation of polyethylene microplastics by the marine fungus *Zalerion maritimum*, *Sci. Total Environ.* 586 (2017) 10–15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.017>
- 264 R. Sangeetha Devi, V. Rajesh Kannan, D. Nivas, K. Kannan, S. Chandru, A. Robert Antony, Biodegradation of HDPE by *Aspergillus* spp. from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India, *Mar. Pollut. Bull.* 96 (2015) 32–40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.05.050>
- 265 H.S. Auta, C.U. Emenike, B. Jayanthi, S.H. Fauziah, Screening for polypropylene degradation potential of bacteria isolated from Mangrove ecosystems in Peninsular Malaysia, *Int. J. Biosci. Biochem. Bioinform.* 7 (2017) 245–251. <https://doi.org/10.17706/ijbbb.2017.7.4.245-251>
- 266 L. Giacomucci, N. Raddadi, M. Soccio, N. Lotti, F. Fava, Polyvinyl chloride biodegradation by *Pseudomonas citronellolis* and *Bacillus flexus*, *N. Biotechnol.* 52 (2019) 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2019.04.005>

- 267 M.I. Ali, S. Ahmed, I. Javed, N. Ali, N. Atiq, A. Hameed, G. Robson, Biodegradation of starch blended polyvinyl chloride films by isolated *Phanerochaete chrysosporium* PV1, Int. J. Environ. Sci. Technol. 11 (2013) 339–348. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0220-5>
- 268 S. Yoshida, K. Hiraga, T. Takehana, I. Taniguchi, H. Yamaji, Y. Maeda, K. Toyohara, K. Miyamoto, Y. Kimura, K. Oda, A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate), Science 35 (2016) 1196–1199. <https://doi.org/10.1126/science.aad6359>
- 269 P. Pfohl, D. Bahl, M. Rückel, M. Wagner, L. Meyer, P. Bolduan, G. Battagliarin, T. Hüffer, M. Zumstein, T. Hofmann, W. Wohlleben, Effect of Polymer Properties on the Biodegradation of Polyurethane Microplastics, Environ. Sci. Technol. 56 (2022) 16873–16884. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c05602>
- 270 A.E. Stepien, J. Zebrowski, Ł. Piszczyk, V.V. Boyko, S.V. Riabov, T. Dmitrieva, V.I. Bortnitskiy, M. Gonchar, R. Wojnarowska-Nowak, J. Ryszkowska, Assessment of the impact of bacteria *Pseudomonas denitrificans*, *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus subtilis* and yeast *Yarrowia lipolytica* on commercial poly(ether urethanes), Polym. Test. 63 (2017) 484–493. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.08>
- 271 A.M. Brandon, S.-H. Gao, R. Tian, D. Ning, S.-S. Yang, J. Zhou, W.-M. Wu, C.S. Criddle, Biodegradation of polyethylene and plastic mixtures in Mealworms (Larvae of *Tenebrio molitor*) and effects on the gut microbiome, Environ. Sci. Technol. 52 (2018) 6526–6533. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02301>
- 272 J. Peixoto, L.P. Silva, R.H. Krüger, Brazilian Cerrado soil reveals an untapped microbial potential for unpretreated polyethylene biodegradation, J. Hazard. Mater. 324 (2017) 634–644. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.037>
- 273 N. Mohanan, Z. Montazer, P.K. Sharma, D.B. Levin, Microbial and enzymatic degradation of synthetic plastics, Front. Microbiol. 11 (2020) 2837. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.580709>
- 274 H.A. El-Dash, N.E. Yousef, A.A. Aboelazm, Z.A. Awan, G. Yahya, A.M. El-Ganiny, Optimizing Eco-Friendly Degradation of Polyvinyl Chloride (PVC) Plastic Using Environmental Strains of *Malassezia* Species and *Aspergillus fumigatus*, Int. J. Mol. Sci. 24 (2023) 15452. <https://doi.org/10.3390/ijms242015452>

- 275 R. Mor, A. Sivan, Biofilm formation and partial biodegradation of polystyrene by the actinomycete *Rhodococcus ruber*: biodegradation of polystyrene, *Biodegradation* 19 (2008) 851–858. <https://doi.org/10.1007/s10532-008-9188-0>
- 276 A.K. Chaudhary, R.P. Vijakyakumar, Studies on biological degradation of polystyrene by pure fungal cultures, *Environ. Dev. Sustain.* 22 (2020) 4495–4508. <https://doi.org/10.1007/s10668-019-00394-5>
- 277 A. Walter, L. Sopracolle, M. Mutschlechner, M. Spruck, C. Griesbeck, Biodegradation of different PET variants from food containers by *Ideonella sakaiensis*, *Arch Microbiol* 204 (2022) 711. <https://doi.org/10.1007/s00203-022-03306-w>
- 278 K. Hiraga, I. Taniguchi, S. Yoshida, Y. Kimura, K. Oda, Biodegradation of waste PET, *EMBO Rep.* 20 (2019) e49365. <https://doi.org/10.15252/embr.201949365>
- 279 A. Magnin, L. Hoornaert, E. Pollet, S. Laurichesse, V. Phalip, L. Avérous, Isolation and characterization of different promising fungi for biological waste management of polyurethanes, *Microb. Biotechnol.* 12 (2019) 544–555. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.13346>
- 280 H.S. Auta, C.U. Emenike, S.H. Fauziah, Screening of *Bacillus* strains isolated from mangrove ecosystems in Peninsular Malaysia for microplastic degradation, *Environ. Pollut.* 231 (2017) 1552–1559. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.043>
- 281 R.A. Wilkes, L. Aristilde, Degradation and metabolism of synthetic plastics and associated products by *Pseudomonas* sp.: capabilities and challenges, *J. Appl. Microbiol.*, 123 (2017) 582–593. <https://doi.org/10.1111/jam.13472>
- 282 J. Li, H.R. Kim, H.M. Lee, H.C. Yu, E. Jeon, S. Lee, D.H. Kim, Rapid biodegradation of polyphenylene sulfide plastic beads by *Pseudomonas* sp., *Sci. Total Environ.* 720 (2020) 137616. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137616>
- 283 J. Yuan, J. Ma, Y. Sun, T. Zhou, Y. Zhao, F. Yu, Microbial degradation and other environmental aspects of microplastics/plastics, *Sci. Total Environ.* 715 (2020) 136968. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136968>
- 284 J.G. Speight, Handbook of industrial hydrocarbon processes. Vol. 2, CD & W Inc. Laramie, Sjednjenje Američke Države, 2020, str. 597–649. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809923-0.00014-x>

- 285 K. Zhang, A.H. Hamidian, A. Tubić, Y. Zhang, J.K.H. Fange, Wu, C., P.K.S. Lame, Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review, *Environ. Pollut.* 274 (2021) 116554.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116554>
- 286 O. Motta, A. Proto, F. De Carlo, F. De Caro, E. Santoro, L. Brunetti, M. Capunzo, Utilization of chemically oxidized polystyrene as co-substrate by filamentous fungi, *Int. J. Hyg. Environ. Health* 212 (2009) 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2007.09.014>
- 287 M. Hakkarainen, A.-C. Albertsson, Environmental Degradation of Polyethylene, *Adv. Polym. Sci.* 169 (2004) 177–200. <https://doi.org/10.1007/b13523>
- 288 N. Gillings, S. Todde, M. Behe, C. Decristoforo, P. Elsinga, V. Ferrari, O. Hjelstuen, P.K. Peitl, J. Kozirowski, P. Laverman, T.L. Mindt, M. Ocak, M. Pat, EANM guideline on the validation of analytical methods for radiopharmaceuticals, *EJNMMI Radiopharm Chem.* 5 (2020) 1–29. <https://doi.org/10.1186/s41181-019-0086-z>
- 289 J. Brandon, M. Goldstein, M.D. Ohman, Long-term aging and degradation of microplastic particles: Comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns, *Mar. Pollut. Bull.* 110 (2016) 299–308. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.048>
- 290 D. Depan, W. Chirdon, A. Khatlab, Morphological and Chemical Analysis of Low-Density Polyethylene Crystallized on Carbon and Clay Nanofillers, *Polymers* 13 (2021) 1558. <https://doi.org/10.3390/polym13101558>
- 291 H. Rajandas, S. Parimannan, K. Sathasivam, M. Ravichandran, L. Su Yin, A novel FTIR-ATR spectroscopy based technique for the estimation of low-density polyethylene biodegradation, *Polym. Test.* 31 (2012) 1094–1099.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.07>
- 292 J. Fang, L. Zhang, D. Sutton, X. Wang, T. Lin, Needleless Melt-Electrospinning of Polypropylene Nanofibres, *J. Nanomater.* 2012 (2012) 1–9.
<https://doi.org/10.1155/2012/382639>
- 293 J. Fang, Y. Xuan, Q. Li, Preparation of polystyrene spheres in different particle sizes and assembly of the PS colloidal crystals, *Sci. China Technol. Sci.* 53 (2010) 3088–3093.
<https://doi.org/10.1007/s11431-010-4110-5>

- 294 D. Olmos, E.V. Martín, J. González-Benito, New molecular-scale information on polystyrene dynamics in PS and PS–BaTiO₃ composites from FTIR spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 24339–24349. <https://doi.org/10.1039/c4cp03516j>
- 295 E.J. Park, B.C. Park, Y.J. Kim, A. Canlier, T. S. Hwang, Elimination and Substitution Compete During Amination of Poly(vinyl chloride) with Ehtylenediamine: XPS Analysis and Approach of Active Site Indeks, *Macromol. Res.* 26 (2018) 913–923. <https://doi.org/10.1007/s13233-018-6123-z>
- 296 Z.H. Amar, S.F. Chabira, M. Sebaa, B. Ahmed, Structural changes undergone during thermal aging and/or processing of unstabilized, dry-blend and rigid PVC, investigated by FTIR-ATR and curve fitting, *Ann. Chim. Sci. Mater.* 43 (2019) 59–68. <https://doi.org/10.18280/acsm.430109>
- 297 C. Campanale, I. Savino, C. Massarelli, V.F. Uricchio, Fourier Transform Infrared Spectroscopy to Assess the Degree of Alteration of Artificially Aged and Environmentally Weathered Microplastics, *Polymers* 15 (2023) 911. <https://doi.org/10.3390/polym15040911>
- 298 N. Fukuda, Apparent diameter and cell density of yeast strains with different ploidy, *Sci Rep* 13 (2023) 1513. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28800-z>
- 299 J.G. Black, *Microbiology: Principles and Explorations*, John Wiley & Sons: Hoboken, SAD, 2012; str. 975.
- 300 Y. Gong, P. Ding, M.-J. Xu, C.-M. Zhang, K. Xing, S. Qin, Biodegradation of phenol by a halotolerant versatile yeast *Candida tropicalis* SDP-1 in wastewater and soil under high salinity conditions, *J. Environ. Manag.* 289 (2021) 112525. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112525>
- 301 A. Peña, N.S. Sánchez, H. Álvarez, M. Calahorra, J. Ramírez, Effects of high medium pH on growth, metabolism and transport in *Saccharomyces cerevisiae*, *FEMS Yeast Res.* 15 (2015) 1–13. <https://doi.org/10.1093/femsyr/fou005>
- 302 N. Magan, *Fungi in Extreme Environments*, u: C.P. Kubicek, I.S., Druzhinina, *Environmental and Microbial Relationships*, Springer: Berlin/Heidelberg, Njemačka, 2007; str. 85–103. https://doi.org/10.1007/978-3-540-71840-6_6

- 303 R. Eyjolfsson, Chapter One—Introduction, u: Design and Manufacture of Pharmaceutical Tablets, Academic Press: London, UK, 2015; str. 1–28. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802182-8.00001-5>
- 304 M. Miloloža, Š. Ukić, M. Cvetnić, T. Bolanča, D. Kučić Grgić, Optimization of Polystyrene Biodegradation by *Bacillus cereus* and *Pseudomonas alcaligenes* Using Full Factorial Design, Polymers 14 (2022) 4299. <https://doi.org/10.3390/polym14204299>
- 305 M. Cvetnić, Š. Ukić, H. Kušić, T. Bolanča, A. Lončarić Božić, Photooxidative Degradation of Pesticides in Water; Response Surface Modeling Approach. J. Adv. Oxid. Technol. 20 (2017) 20160172. <https://doi.org/10.1515/jaots-2016-0172>
- 306 M. Markić, M. Cvetnić, Š. Ukić, H. Kušić, T. Bolanča, A. Lončarić Božić, Influence of process parameters on the effectiveness of photooxidative treatment of pharmaceuticals, J. Environ. Sci. Health A 53 (2018) 338–351. <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1401394>
- 307 M. Miloloža, K. Bule, Š. Ukić, M. Cvetnić, T. Bolanča, H. Kušić, V. Ocelić Bulatović, D. Kučić Grgić, Ecotoxicological Determination of Microplastic Toxicity on Algae *Chlorella* sp.: Response Surface Modeling Approach, Water Air Soil Pollut. 232 (2021) 327. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05267-0>
- 308 J. Kang, L. Zhou, X. Duan, H. Sun, Z. Ao, S. Wang, Degradation of cosmetic microplastics via functionalized carbon nanosprings, Matter 1 (2019) 745–758. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.06.004>
- 309 J. Lu, S. Ma, J. Gao, Study on the Pressurized Hydrolysis Dechlorination of PVC, Energ. Fuel. 16 (2002) 1251–1255. <https://doi.org/10.1021/ef020048t>
- 310 A. Ahmed, G.A. El-Hiti, A.G. Hadi, D.S. Ahmed, M.A. Baashen, H. Hashim, E. Yousif, Photostabilization of Poly(vinyl chloride) Films Blended with Organotin Complexes of Mefenamic Acid for Outdoor Applications, Appl. Sci. 11 (2021) 2853. <https://doi.org/10.3390/app11062853>
- 311 N.M. Ainali, D.N. Bikiaris, D.A. Lambropoulou, Aging effects on low- and high-density polyethylene, polypropylene and polystyrene under UV irradiation: An insight into decomposition mechanism by Py-GC/MS for microplastic analysis, J. Anal. Appl. Pyrolysis 158 (2021) 105207. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105207>

- 312 R.H. Myers, D.C. Montgomery, C.M. Anderson-Cook, Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Usign Designed Experiments, Vol. 3, John Wiley and Sons, New York, SAD, 2009, str. 62–78.
- 313 J. Lee ,U. von Gunten, J.-H. Kim, Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks, Environ. Sci. Technol. 54 (2020) 3064–3081. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07082>
- 314 Y. Xiao, L. Zhang, J. Yue, R.D. Webster, T.-T. Lim, Kinetic modeling and energy efficiency of UV/H₂O₂ treatment of iodinated trihalomethanes, Water Res. 75 (2015) 259–269. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.044>
- 315 X. Ding, L. Gutierrez, J.-P. Croué, M. Li, L. Wang, Y. Wang, Hydroxyl and sulfate radical-based oxidation of RhB dye in UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: Kinetics, mechanisms, and comparison, Chemosphere 253 (2020).126655. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126655>
- 316 J. Račyte, M. Rimeika, Factors influencing efficiency of UV/H₂O₂ advanced oxidation process, Kalmar ECO-TECH '07, Švedska, 2007, str. 26–28. <https://doi.org/10.15626/Eco-Tech.2007.081>
- 317 J. Herrera-Ordóñez, The role of sulfate radicals and pH in the decomposition of persulfate in aqueous medium: A step towards prediction, Chem. Eng. J. Adv. 11 (2022), 100331. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100331>.
- 318 Z. Honarmandrad, X. Sun, Z. Wang, M. Naushad, G. Boczkaj, Activated persulfate and peroxymonosulfate based advanced oxidation processes (AOPs) for antibiotics degradation—A review, Water Resour. Ind. 29 (2023) 100194. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2022.100194>
- 319 B. Kost, M. Basko, M. Bednarek, M. Socka, B. Kopka, G. Łapienis, T. Biela, P. Kubisa, M. Brzezinski, The influence of the functional end groups on the properties of polylactide-based materials, Prog. Polym. Sci. 130 (2022) 101556. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101556>
- 320 X. Liu, Organic Chemistry I; Kwantlen Polytechnic University: Surrey, BC, Canada, 2021, str. 198.

- 321 M.C. Celina, E. Linde, E. Martinez, Carbonyl Identification and Quantification Uncertainties for Oxidative Polymer Degradation, *Polym. Degrad. Stab.* 188 (2021) 109550. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.1>
- 322 A. Kumari, D.R. Chaudhary, B. Jha, Destabilization of polyethylene and polyvinylchloride structure by marine bacterial strain, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 26, 1507–1516. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3465-1>
- 323 URL: https://chem.libretexts.org/Courses/Martin_Luther_College/Organic_Chemistry_-_MLC/03:_Alcohols_Ethers_Thiols_Sulfides_and_Amines/3.01:_Alcohols_and_Phenols/3.1.12:_Spectroscopy_of_Alcohols_and_Phenols (pristup 3.7.2024.).
- 324 S. Gaumet, J.-L. Gardette, Photo-oxidation of poly(vinyl chloride): Part 2—A comparative study of the carbonylated products in photo-chemical and thermal oxidations, *Polym. Degrad. Stab.* 33 (1991) 17–34. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(91\)90027-O](https://doi.org/10.1016/0141-3910(91)90027-O)
- 325 Y. Zhang, J.N. Pedersen, B.E. Eser, Z. Guo, Biodegradation of polyethylene and polystyrene: From microbial deterioration to enzyme discovery, *Biotechnol. Adv.* 60 (2022) 107991. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2022.107991>
- 326 E. Yousif, A. Hasan, Photostabilization of poly(vinyl chloride)—Still on the run, *J. Taibah Univ. Sci.* 9 (2015) 421–448. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2014.09.007>
- 327 L.B. Payne, The Dehydrochlorination Mechanism of the Internal Allylic Chloride Structure in Poly(vinyl chloride), Ph.D. Thesis, College of William & Mary, Williamsburg, VA, USA, 2020. <https://dx.doi.org/doi:10.21220/s2-x2cs-0908>
- 328 Y.S. Jung, W.T. Lim, J. Park, Y. Kim, Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation, *Environ. Technol.* 30 (2009) 183–190. <https://doi.org/10.1080/09593330802468848>
- 329 F. Ogata, T. Nakamura, N. Kawasaki, Improvement of the Homogeneous Fenton Reaction for Degradation of Methylene Blue and Acid Orange II, *Chem. Pharm. Bull.* 66 (2018) 585–588. <https://doi.org/10.1248/cpb.c18-00097>
- 330 X. Li, J. Wang, A.I. Rykov, V.K. Sharma, H. Wei, C. Jin, X. Liu, M. Li, S. Yu, C. Sun, D.D. Dionysiuo, Prussian blue/TiO₂ nanocomposites as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of organic pollutants in water, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 504–514. <https://doi.org/10.1039/C4CY00947A>

- 331 R.K. Kamble, M.G. Thakare, A.B. Ingle, Iron in the Environment, Indian J. Env. Prot. 33 (2013) 881-888.
https://www.researchgate.net/publication/287311836_Iron_in_the_environment/citations
- 332 N. Khatri, S. Tyagi, D. Rawtani, Recent strategies for the removal of iron from water: A review, J. Water Process Eng. 19 (2017) 291–304.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.08.015>
- 333 J.N. Hahladakis, C.A. Velis, R. Weber, E. Iacovidou, P. Purnell, An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling, J. Hazard. Mater. 344 (2018) 179–199.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>
- 334 URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dibutyl-Phthalate> (pristup 18.01.2025.)
- 335 A. G. Taylor, J. P. Harmon, The effect of dibutyl phthalate (DBP) plasticizer on the stability of optical properties of polystyrene (PS) after exposure to gamma radiation, Polym. Degrad. Stab. 41 (1993) 9–15. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90054-m](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90054-m)
- 336 H. M. Koch, A. Schütze, W. Völkel, M. Wöckner, Diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate (DINCH) – Determination of DINCH metabolites in urine by LC-MS/MS, Biomonitoring Method – Translation of the German version from 2023, MAK Collect Occup Health Saf. (2023) Doc903. https://doi.org/10.34865/bi16641278eoj23_1or
- 337 A. Kuklya, B. Poelke, K. Michna, S. Lehmann, O. Kappenstein, I. Sarvan, A. Luch, A. Roloff, T. Bruhn, A multi-technique approach for the quantification of 60 plasticizers and selected additives using GC- and LC-MS/MS and its application for beverages in the BfR MEAL study, Food Chem. 446 (2024) 138874.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138874>
- 338 URL: https://www.scienoc.com/antioxidant_405.html (pristup 18.01.2025.)
- 339 A. Xu, S. Roland, X. Colin, Physico-chemical characterization of the blooming of Irganox 1076® antioxidant onto the surface of a silane-crosslinked polyethylene, Polym. Degrad. Stab. 171 (2020) 109046.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109046>

- 340 URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16386#section=GC-MS> (pristup
18.01.2025.)
- 341 T. Rothenbacher, W. Schwack, Rapid and nondestructive analysis of phthalic acid esters
in toys made of poly(vinyl chloride) by direct analysis in real time single-quadrupole
mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 23 (2009) 2829–2835.
<https://doi.org/10.1002/rcm.4194>
- 342 J. D. Vargo, K. L. Olson, Characterization of additives in plastics by liquid
chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 353 (1986) 215–224.
[https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)87091-6](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)87091-6)
- 343 URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Irganox-1010> (pristup 18.1.2025.)
- 344 M. S. Dopico-García, J. M. López-Vilariño, M. V. González-Rodríguez, Antioxidant
Content of and Migration from Commercial Polyethylene, Polypropylene, and Polyvinyl
Chloride Packages, *J. Agric. Food Chem.* 55 (2007) 3225–3231.
<https://doi.org/10.1021/jf070102>
- 345 M. Hashem, S.A. Alamri, S.S.A.A. Al-Zomyh, S.A. Alrumman, Biodegradation and
detoxification of aliphatic and aromatic hydrocarbons by new yeast strains, *Ecotoxicol.*
Environ. Saf. 151 (2018) 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.064>
- 346 A. Khoddami, M. Morshed, H. Tavani, Effects of Enzymatic Hydrolysis on Drawn
Polyester Filament Yarns, *Iran. Polym. J.* 10 (2001) 363–370.
- 347 U. Zafar, A. Houlden, G.D. Robson, Fungal communities associated with the
biodegradation of polyester polyurethane buried under compost at different temperatures,
Appl. Environ. Microbiol. 79 (2013) 7313–7324. <https://doi.org/10.1128/AEM.02536-13>
- 348 M. Mroczyńska, A. Brillowska-Dąbrowska, Virulence of Clinical *Candida* Isolates,
Pathogens 10 (2021) 466. <https://doi.org/10.3390/pathogens10040466>
- 349 Y. Zhou, L.R. Han, H.W. He, B. Sang, D.L. Yu, J.T. Feng, X. Zhang, Effects of
Agitation, Aeration and Temperature on Production of a Novel Glycoprotein GP-1 by
Streptomyces kanasensis ZX01 and Scale-Up Based on Volumetric Oxygen Transfer
Coefficient, *Molecules* 23 (2018) 125. <https://doi.org/10.3390/molecules23010125>
- 350 N.A. Valdez-Cruz, G.I. Reynoso-Cereceda, S. Pérez-Rodríguez, S. Restrepo-Pineda, J.
González-Santana, A. Olvera, G. Zavala, A. Alagón, M.A. Trujillo-Roldán, Production of

- a recombinant phospholipase A2 in *Escherichia coli* using resonant acoustic mixing that improves oxygen transfer in shake flasks, *Microb. Cell Fact.* 16 (2017) 129.
<https://doi.org/10.1186/s12934-017-0746-1>
- 351 M. Seth, S. Chand, Biosynthesis of tannase and hydrolysis of tannins to gallic acid by *Aspergillus awamori*—Optimisation of process parameters, *Process Biochem.* 36 (2000) 39–44. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00179-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00179-5)
- 352 D. Ibrahim, H. Weloosamy, S.-H. Lim, Effect of agitation speed on the morphology of *Aspergillus niger* HFD5A-1 hyphae and its pectinase production in submerged fermentation, *World. J. Biol. Chem.* 6 (2015) 265–271.
<https://doi.org/10.4331/wjbc.v6.i3.265>
- 353 Z.Y. Al-Sahhaf, Hematological and biochemical effects of an air freshener in rabbits, *J. Am. Sci.* 8 (2012) 70–73. <http://www.jofamericanscience.org/journals/am-sci/am0808/>
- 354 D. Philibert, T. Parketon, S. Marteinson, B. de Jourdan, Assessing the Toxicity of Individual Aromatic Compounds and Mixtures to American Lobster (*Homarus americanus*) Larvae Using a Passive Dosing System, *Environ. Toxicol. Chem.* 40 (2021) 1379–1388. <https://doi.org/10.1002/etc.4988>
- 355 URL: <https://massbank.eu/MassBank/RecordDisplay?id=MSBNK-Eawag-EQ363802> (pristup 10.02.2025.).
- 356 K. H. Pawlowski, B. Schartel, Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene blends, *Polym. Int.* 56 (2007) 1404–1414.
<https://doi.org/10.1002/pi.2290>
- 357 M.H. El-Sayed, Di-(2-ethylhexyl) Phthalate, a Major Bioactive Metabolite with Antimicrobial and Cytotoxic Activity Isolated from the Culture Filtrate of Newly Isolated Soil Streptomyces (*Streptomyces mirabilis*, NSQu-25), *World Appl. Sci. J.* 21 (2013) 465–475. <https://doi.org/10.5829/idosi.wasj.2013.21.4.2868>
- 358 URL: https://massbank.eu/MassBank/RecordDisplay?id=MSBNK-BGC_Munich-RP019801&dsn=BGC_Munich (pristup 10.02.2025.)
- 359 URL: https://massbank.eu/MassBank/RecordDisplay?id=MSBNK-Antwerp_Univ-AN112602&dsn=Antwerp_Univ (pristup 10.02.2025.)

- 360 URL: <http://www.seepvcforum.com/en/content/16-plasticisers> (pristup 10.02.2025.)
- 361 URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diisooctyl-phthalate#section=Raman-Spectra> (pristup 10.02.2025.)
- 362 A. Jackson, A. Buzy, K. Jennings, J. Scrivens, The application of electrospray ionisation and tandem mass spectrometry to the analysis of polymer additives, *Eur. J. Mass Spectrom.* 2 (1996) 115. <https://doi.org/10.1255/ejms.62>
- 363 J. Saunier, V. Mazel, C. Aymes-Chodur, N. Yagoubi, Blooming of Irganox 3114® antioxidant onto a medical grade elastomer, Impact of the recrystallization conditions on the antioxidant polymorphism, on the film wettability and on the antioxidant leachability, *Int. J. Pharm.* 437 (2012) 89–99. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.07.060>
- 364 Q. Zheng, W. Fang, J. Fan, Determination of Antioxidant Irganox 1010 in Polypropylene by Infrared Spectrometry. *IOP Conference Series, Earth Environ. Sci.* 514, (2020) 052046. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/514/5/052046>
- 365 M. W. Sabaa, E. H. Oraby, A. S. Abdel Naby, R. R. Mohamed, Anthraquinone derivatives as organic stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) against photo-degradation, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 2530–2543. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.05.015>
- 366 V. B. Ivanov, M. A. Zhuravlev, Kinetics of sensitised photo-oxidation of polyvinyl chloride, *Polym. photochem.* 7 (1986) 55–64. [https://doi.org/10.1016/0144-2880\(86\)90039-4](https://doi.org/10.1016/0144-2880(86)90039-4)
- 367 URL: <https://pubchemlite.lcsb.uni.lu/e/compound/2347> (pristup 10.02.2025.)
- 368 M.-L. Chen, J.-S. Chen, C.-L. Tang, I.-F. Mao, The internal exposure of Taiwanese to phthalate—An evidence of intensive use of plastic materials, *Environ. Int.* 34 (2008) 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.07.004>
- 369 Ó. Herrero, R. Planelló, G. Morcillo, The plasticizer benzyl butyl phthalate (BBP) alters the ecdysone hormone pathway, the cellular response to stress, the energy metabolism, and several detoxication mechanisms in *Chironomus riparius* larvae, *Chemosphere* 128 (2015) 266–277. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.01.05>
- 370 URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/64868> (pristup 10.02.2025.)
- 371 L. Deenadayalan, S. Pillai, J. Smith, J. Steed, J. Stahl-Zheng, Determination of Irganox compounds extracted from food packaging using 4 food simulants, *SCIEX*, Njemačka,

- 2022., str. 1–6. https://sciex.com/content/dam/SCIEX/pdf/tech-notes/food-and-beverage/food-and-beverage/MKT-26570-A_Irganox-6500-food_simulants_final.pdf
- 372 P. R. Sutkar, R. D. Gadewar, V. P. Dhulap, Recent trends in degradation of microplastics in the environment: A state-of-the-art review, J. Hazard. Mater. Adv. 11 (2023) 100343. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100343>

ŽIVOTOPIS

Kristina Bule Možar rođena je u Zagrebu 20. rujna 1995. godine. Pohađala je osnovnu školu „Oš Vukomerec“ i srednju školu „X. gimnazija Ivan Supek“ u Zagrebu. Nakon završetka srednje škole, 2014. godine upisala je preddiplomski studij Ekoinženjerstvo na Sveučilištu u Zagrebu Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Po završetku preddiplomskog studija, 2018. godine upisala je diplomski studij Ekoinženjerstvo na istoimenom Fakultetu. Tijekom diplomskog studija, 2020. godine, osvojila je rektorovu nagradu za rad pod nazivom *Ekotoksikološki učinci mikroplastike na okolišne organizme*, izrađen pod sumentorstvom izv. prof. dr. sc. Dajane Kučić Grgić i dr. sc. Tvrtka Smitala. Iste godine je i diplomirala, braneći rad nazivom *Određivanje toksičnosti mikroplastike* izrađen također pod sumentorstvom izv. prof. dr. sc. Dajane Kučić Grgić i dr. sc. Tvrtka Smitala. Neposrdno nakon diplomiranja zaposlila se na Fakultetu na Zavodu za analitičku kemiju kao asistent-doktorand na projektu Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom *Primjena naprednih oksidacijskih tehnologija obrade voda za uklanjanje mikroplastike* (HRZZ-IP-2019-04-9661, voditelj projekta prof. dr. sc. Tomislav Bolanča). Rezultate svojih istraživanja objavila je u četiri znanstvena rada u eminentnim znanstvenim časopisima, a uz znanstveno-istraživački rad sudjelovala je na brojnim domaćim i međunarodnim kongresima. Na 28. Hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera sudjelovala je s usmenim priopćenjem, dok je na ostalim kongresima sudjelovala s posterskim propćenjima. Tijekom zaposlenja aktivno sudjeluje na nizu manifestacija za promociju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije poput Festivala znanosti, MUZZA, SMOTRA Sveučilišta u Zagrebu i drugima. Redovito sudjeluje u stručnim projektima koje provode FKIT-ova spin-off tvrtka Comprehensive Water Technology te FKIT-ov Zavod za industrijsku ekologiju gdje primjenjuje stečeno znanje. Trenutno sudjeluje na još dva projekta: na projektu *Izloženost, biološki učinci i sudbina mikroplastike u akvatičkih organizama pod različitim antropogenim utjecajima* (PlastOrgAnoTox) financiranom od strane Hrvatske zaklade za znanost te na projektu *Znanje + Kreativnost = STEM Inspiracija* (šifra projekta: SF.2.4.06.04.0015) kojeg financira Europski socijalni fond plus (ESF+).

Publicirani radovi:

1. K. Bule Možar, M. Miloloža, V. Martinjak, M. Cvetnić, H. Kušić, T. Bolanča, D. Kučić Grgić, Š. Ukić, Potential of advanced oxidation as pretreatment for microplastics biodegradation, *Separations* 10 (2023) 132.
<https://doi.org/10.3390/separations10020132>
2. K. Bule Možar, M. Miloloža, V. Martinjak, M. Cvetnić, V. Ocelić Bulatović, V. Mandić, A. Bafti, Š. Ukić, D. Kučić Grgić, T. Bolanča, Bacteria and yeasts isolated from the environment in biodegradation of PS and PVC microplastics: screening and treatment optimization, *Environments* 10 (2023) 207.
<https://doi.org/10.3390/environments10120207>
3. K. Bule Možar, M. Miloloža, V. Martinjak, F. Radovanović-Perić, A. Bafti, M. Ujević Bošnjak, M. Markić, T. Bolanča, M. Cvetnić, D. Kučić Grgić, Š. Ukić, Evaluation of Fenton, Photo-Fenton and Fenton-like Processes in Degradation of PE, PP, and PVC Microplastics, *Water* 16 (2024) 673.
<http://doi.org/10.3390/w16050673>
4. K. Bule Možar, M. Miloloža, V. Martinjak, M. Ujević Bošnjak, M. Markić, T. Bolanča, M. Cvetnić, D. Kučić Grgić, Š. Ukić, The Potential of AOP Pretreatment in the Biodegradation of PS and PVC Microplastics by *Candida parapsilosis*, *Water* 16 (2024) 1389.
<http://doi.org/10.3390/w16101389>