

Przegląd metod identyfikacji mikroplastików w ściekach komunalnych

A review of methods for identification of microplastics in municipal wastewater

PAULINA ORMANIEC, JERZY MIKOSZ

DOI 10.36119/15.2022.7-8.7

Zanieczyszczenie środowiska tworzywami sztucznymi to obecnie jeden z czołowych problemów ochrony środowiska na całym świecie. Ogromnym problemem, do tej pory nie uregulowanym prawnie, jest obecność mikroplastików w ściekach miejskich. Mikroplastiki to drobiny tworzyw sztucznych, które swoją wielkością nie przekraczają 5 mm. W artykule omówiono ogólnie dostępne metody identyfikacji mikroplastików wyizolowanych z próbek pochodzących z oczyszczalni ścieków, uwzględniając podział na metody chemiczne i metody fizyczne. Charakterystykę przedstawionych metod opracowano na podstawie przeglądu źródeł literaturowych. Analiza fizyczna w dużej mierze opiera się na określeniu rozmiaru i liczby oraz na określeniu innych właściwości fizycznych, tj. kolor lub kształt. W tym celu stosuje się mikroskopy, w szczególności mikroskopy optyczne. Ponadto, żeby ocenić, czy obserwowane cząstki są wykonane z tworzywa sztucznego, przeprowadza się test topnienia i test gorącej igły. Chemiczna analiza mikroplastików opiera się na określeniu polimeru z jakiego składa się badany mikroplastik. Wśród powszechnie stosowanych analiz największą popularnością wyróżnia się spektroskopia w podczerwieni z transformacją fourierowską (FTIR), która wykorzystuje trzy metody optymalizujące: spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia wewnętrznego (ATR), detektor płaszczyzny ogniskowej (FPA) oraz mikro-FTIR. Niniejsza praca skupia się na przeglądzie aktualnych badań dotyczących identyfikacji i charakteryzacji mikroplastików w oczyszczalniach ścieków. Pomimo, że dotychczasowe badania skupiające się na mikroplastikach niewątpliwie podniosły poziom zrozumienia tego tematu, jasne jest, że nadal wiele pytań pozostaje bez odpowiedzi, a tym samym kluczowa staje się standaryzacja metod identyfikacji mikroplastików.

Słowa kluczowe: mikroplastik, oczyszczalnia ścieków, ścieki miejskie, osady ściekowe

Pollution of the environment with plastic waste is currently one of the leading global environmental problems. A huge concern, not yet legally regulated, is the presence of microplastic in municipal wastewater treatment plants. Microplastic is plastic particles that do not exceed 5 mm in size. The article discusses generally available identification methods of microplastic isolated from wastewater treatment plants samples, taking into account the division into chemical and physical methods. The characteristics of the presented methods have been developed based on a review of literature sources. A physical analysis involves the evaluation of size and number or other physical properties such as color and shape. For this purpose, microscopes are used, in particular optical microscopes. In addition, a melt test and a hot needle test are performed to confirm that the observed particles are made of plastic. Chemical analysis of microplastics is based on the determination of polymer composition. Among the commonly used analyzes, the most popular is Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, which uses three optimization methods: Attenuated Total Reflectance (ATR), Focal Plane Array (FPA) and micro-FTIR. This work focuses on a review of current research on the identification and characterization of microplastics in wastewater treatment plants. Although the research focused on microplastics to date has undoubtedly raised the level of understanding of the topic, but it is clear that many questions remain unanswered and thus the standardization of methods for identifying microplastics becomes crucial.

Keywords: microplastic, wastewater treatment plant, municipal wastewater, sewage sludge

Wstęp

Zanieczyszczenie środowiska mikrodrobinami plastiku to obecnie jeden z największych problemów ochrony środowiska na całym świecie. Tworzywa sztuczne to grupa materiałów, które znajdują ogromne zastosowanie we wszystkich dziedzinach życia. Zalicza się do nich ma-

teriały, których głównymi składnikami są syntetyczne, naturalne lub modyfikowane polimery wzbogacane innymi substancjami pomocniczymi. W 2016 roku produkcja plastiku przekroczyła 330 mln ton, a już w roku 2019 osiągnęła liczbę bliską 370 mln ton, z czego w samej Europie ilość ta sięgnęła prawie 58 mln ton [1]. Pomimo szerokiego zastosowania oraz ni-

skich kosztów produkcji, materiały te są uważane za niebezpieczne dla środowiska. Coraz więcej uwagi poświęca się mikroplastikowi (MP). Z definicji MP to substancja stała, nierozpuszczalna w wodzie oraz nieulegająca degradacji niewielka część tworzywa sztucznego. Wielkość cząstek nie przekracza 5 mm [2]. Ramowa Dyrektywa Wodna w sprawie jakości

mgr inż. Paulina Ormaniec, <https://orcid.org/0000-0003-3434-4517>, dr hab. inż. Jerzy Mikosz, prof. PK, <https://orcid.org/0000-0002-1464-2675> – Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki Adres do korespondencji/Corresponding author: paulina.ormaniec@pk.edu.pl

wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi przewiduje podniesienie standardów jakości wody. W tym celu planowane jest wprowadzenie na listę obserwacyjną mikrozanieczyszczeń, takich jak farmaceutyki, substancje zaburzające gospodarkę hormonalną czy MP [3].

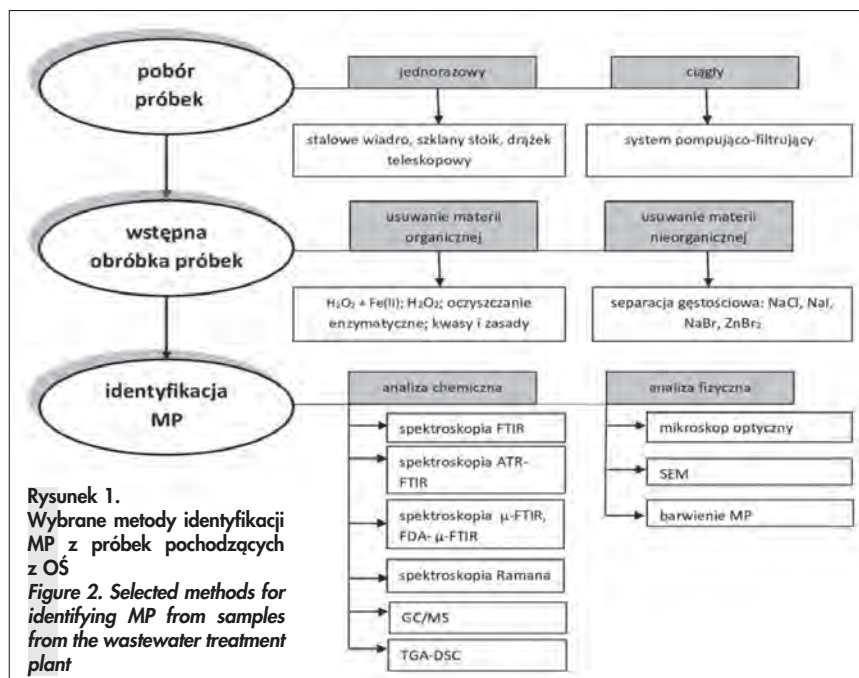
Różnorodność pochodzenia MP pozwala na wyodrębnienie kilku największych jego źródeł w środowisku naturalnym. Należą do nich m. in. MP produkowane w mikroskopijnych wielkościach spotykane np. w kosmetykach do higieny osobistej, produktach medycznych oraz farmaceutykach [4]. W dużym stopniu na ilość MP w środowisku wpływa pranie syntetycznych ubrań, z których uwalniane MP mogą przedostać się przez oczyszczalnie ścieków (OŚ) do wód powierzchniowych stanowiąc realne zagrożenie dla środowiska [5]. Innym źródłem zanieczyszczenia środowiska wtórnymi MP jest emisja z ruchu drogowego, czyli pyłu z opon samochodowych i poziomych znaków drogowych [6]. Jednym z głównych źródeł zanieczyszczenia środowiska MP jest rozpad większych tworzyw sztucznych wywołany szeregiem procesów (oddziaływania fizyczne, chemiczne oraz biologiczne). OŚ uważane są za jedno z głównych źródeł MP w wodach powierzchniowych. Obecność tych zanieczyszczeń stanowi poważne zagrożenie dla organizmów żywych [7]. Zawartość i rodzaj MP w OŚ zależy w dużej mierze od składu ścieków bytowych, a także od rodzaju powierzchni i stopnia uprzemysłowienia miejsca, z którego pochodzą. W porównaniu do mezo- i makropłastików, niewielki rozmiar MP utrudnia ich zebranie i charakterystykę w próbkach pochodzących z OŚ. Cząsteczki plastiku występujące w środowisku naturalnym różnią się od siebie w zakresie rozmiarów o różnej gęstości, składzie chemicznym, kolorze czy kształcie. W ramach znormalizowanego systemu sortowania MP według rozmiaru i koloru opracowanego przez Crawforda i Quinna (standardised size and colour sorting (SCS) system) wyizolowane MP podzielić można na grupy w oparciu o pięć kategorii: rozmiar, kształt, kolor, typ polimeru oraz ilość takich samych cząstek. Ze względu na rozmiar MP w metodzie SCS wyróżnia się MP (cząstki o rozmiarach mieszczących się w zakresie od 5mm do 1mm) oraz mini-MP, czyli cząstki o wielkościach od 1µm do 1mm. Dodatkowo biorąc pod uwagę kształt i morfologię cząstek MP istnieje możliwość wyodrębnienia 5 grup MP: kulczki, fragmenty, włókna, folie, pianki oraz 5 grup mini-MP, tj. mikrokulczki, mikrofragmenty, mikrowłókna, mikrofolie, mi-

kropianki [8]. Istniejące metody stosowane do poboru, izolacji i identyfikacji MP są często czasochłonne, wymagają zastosowania różnych technik analitycznych oraz kosztownych urządzeń laboratoryjnych.

Wykrywanie MP w próbkach środowiskowych obejmuje trzy podstawowe etapy: pobieranie próbki, wstępną obróbkę i charakterystykę MP [9]. Brak standaryzacji metod badania MP w próbkach pochodzących z OŚ powoduje trudności w porównaniu obecnie dostępnych i opracowanych metod (rys. 1) [10]. Pobieranie próbek ścieków i osadów ściekowych odbywać się może na dwa sposoby. Pierwszym z me-

z wykorzystaniem innych wodnych roztworów soli, tj. jodek sodu, bromek sodu czy bromek cynku [12, 19]. Powszechnie przyjmuje się, że separacja oparta na różnicy gęstości może być wygodną i skuteczną techniką do zastosowania w celu oddzielenia MP od materii nieorganicznej.

Artykuł ten ma na celu przedstawienie stosowanych metod identyfikacji MP w próbkach pochodzących z OŚ. Zawiera przegląd praktycznych problemów i wyzwań związanych z obecnymi metodami jakościowej identyfikacji MP oraz pomaga w oszacowaniu różnych technik używanych do charakteryzowania MP w OŚ.



chanizmów pobierania prób z OŚ jest pobór jednorazowy [11, 12]. Ogromna dostępność używanych naczyń wpływa na popularność tego mechanizmu, jednakże jest on czasochłonny oraz mniej wydajny w porównaniu z metodą ciągłego pobierania próbek, gdzie stosuje się system pompowania i filtracji [13]. Wstępna obróbka próbek polega na usunięciu materii organicznej i nieorganicznej, odbywa się z użyciem szeregu działań laboratoryjnych. Wśród metod usuwania materii organicznej największą popularnością cieszy się reakcja Fentona [11, 14]. Roztwór nadtlenu wodoru może być także stosowany samodzielnie [15]. Stosuje się także oczyszczanie enzymatyczne, często w połączeniu z etapem utleniania próbki [16, 17]. W celu usunięcia zanieczyszczeń nieorganicznych zastosowanie znajduje separacja gęstościowa przy użyciu odpowiedniego roztworu soli. Najczęściej stosowaną solą w tej metodzie jest wodny roztwór chlorku sodu (NaCl) [18]. Można spotkać się także

Metody identyfikacji MP

Identyfikacja MP opiera się na określeniu rodzaju polimeru z jakiego tworzywo sztuczne jest wykonane, ponadto ma na celu zidentyfikowanie badanego materiału pod względem wizualnym. W literaturze spotyka się podział identyfikacji cząstek tworzyw sztucznych na analizę chemiczną i fizyczną [20]. Analiza fizyczna w dużej mierze opiera się na określeniu rozmiaru, liczebności oraz ocenie innych właściwości fizycznych, takich jak kolor i kształt. Można to zrobić „gołym okiem” lub przy użyciu odpowiedniej aparatury. Analiza chemiczna służy głównie do badania składu MP. Analiza ta wymaga użycia drogich i specjalistycznych urządzeń laboratoryjnych.

Analiza fizyczna

W celu analizy fizycznej najczęściej używanym urządzeniem jest stereomikroskop. Mikroskop stereoskopowy umożliwia wizualną ocenę badanego materiału.

Pozwala na zdefiniowanie wielu właściwości fizycznych MP, takich jak: kształt, kolor, rozmiar. Na przykład Lv i in. użyli mikroskopu spektroskopowego do identyfikacji wyizolowanych MP o wielkości od 62,5 do 125 µm, sklasyfikowali je według ich cech morfologicznych wyróżniając fragmenty, włókna, folie i pianki [14]. Również Estahbanati i in. do wizualnej charakterystyki wyizolowanych MP posłużyli się stereomikroskopem. W rezultacie MP zostały sklasyfikowane jako pierwotne lub wtórne na podstawie kształtu i tekstury powierzchni [21]. Lares i in. wyizolowane MP scharakteryzowali wizualnie za pomocą cyfrowego mikroskopu optycznego. Pozwoliło to na podział analizowanych cząstek i włókien na 54 podgrupy pod względem spirali włókien oraz kształtów przekroju, połysku i twardości fragmentów [11].

Chociaż zastosowanie mikroskopów pozwala na wizualną identyfikację MP w próbkach środowiskowych poprzez określenie ich liczby, wielkości i kształtu, metody te są czasochłonne i zawodne. Dlatego Maes i in. zaproponowali metodę barwienia fluorescencyjnego barwnikiem Nile Red (NR). Obecność struktury polimerowej wiązania C-H pozwala to na identyfikację kolorowych cząstek za pomocą mikroskopu fluorescencyjnego [22].

Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) także znajduje zastosowanie w identyfikacji morfologii MP. Li i in. w próbkach osadów ściekowych zidentyfikowali pięć rodzajów MP wykorzystując w tym celu SEM, wyróżniając: włókna, fragmenty, folie, płatki i mikrokulki [23]. W zależności od charakteru obserwowanych elektronów w analizie SEM stosuje się różne detektory. Ze względu na szybkość analizy, łatwość w obsłudze oraz dokładność wyników szerokie zastosowanie znajduje rentgenowska spektroskopia energodispersyjna (EDS). Analiza SEM-EDS wykorzystana została w celu identyfikacji nieorganicznych dodatków badanych tworzyw sztucznych. Wykazali m. in. obecność glinu, tytanu, baru oraz cyrkonu w próbkach MP [24].

Analiza wizualna jest bardzo krytycznym krokiem w charakterystyce MP. Nie jest jednak wystarczająca, aby w pełni potwierdzić obecność i rodzaj polimerów. Biorąc pod uwagę nieskuteczność obserwacji wzrokowej w odróżnianiu właściwości chemicznych włókien od innych obecnych cząstek, konieczna jest ich dalsza charakterystyka. W tym celu wykorzystuje się spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), spektroskopię Ramana i inne techniki analityczne.

Analiza chemiczna

Charakterystyka chemiczna MP opiera się na identyfikacji typów polimerów, z których składają się badane MP. Najczęściej stosowaną metodą analizy MP jest spektroskopia FTIR. Jest to metoda analityczna wykorzystywana do badania struktury poszczególnych cząstek oraz składu badanych mieszanin. Na przykład Ziajahromi i in. scharakteryzowali MP przy użyciu spektroskopii FTIR, która pozwoliła zauważyć, że w ściekach po oczyszczeniu trzeciego, drugiego i pierwszego stopnia znajduje się odpowiednio około 0.28, 0.48 i 1.54 MP/l. Poli(tereftalan etylenu) stanowił największy odsetek zidentyfikowanych MP [25]. Również Talvite i in. zidentyfikowali izolowane MP w próbkach z oczyszczalni przy użyciu spektroskopii FTIR. W analizowanych próbkach zidentyfikowano trzynaście rodzajów polimerów. Dominującym polimerem był polistyren [26]. Niestety spektroskopia FTIR ma ograniczenie polegające na tym, że może wykrywać tylko mikrodrobiny plastiku o wielkości do 500 µm. Instrumenty analityczne o lepszych specyfikacjach wykorzystywane są do podwyższenia dolnej granicy oznaczenia. Spektroskopia FTIR wykorzystuje trzy technologie optymalizujące: tłumione całkowite odbicie (ATR), detektor matrycy ogniskowej (FPA) i mikro-FTIR.

Spektroskopia w podczerwieni z osłabionym odbiciem Fouriera (ATR-FTIR) jest szybkim i skutecznym narzędziem do identyfikacji MP z próbek środowiskowych. ATR-FTIR znajduje większe zastosowanie do analizy MP o nieregularnym kształcie i pozwala na identyfikację cząstek o wielkościach do 45 µm [27]. Quinn i in. wykorzystując spektroskopię ATR-FTIR podczas swoich badań potwierdzili obecność MP o minimalnej wielkości 200 µm [28]. Również Lv i in. wykorzystali spektroskopię ATR-FTIR do identyfikacji wykrytych MP. Najmniejsza zidentyfikowana cząstka miała rozmiar 62,5 µm [14].

W przypadku bardzo szczegółowych analiz chemicznych dobrym wyborem jest detektor ogniskowej matrycy (FPA) w połączeniu ze spektroskopią FTIR, umożliwiającą identyfikację MP mniejszych niż 20 µm. Detektor FPA w połączeniu z techniką ATR osiąga bardzo wysoką rozdzielczość przestrzenną. Niedawny postęp w obrazowaniu mikro-FTIR opartym na matrycy ogniskowej (FPA) wydaje się być znacznie skuteczniejszy w określaniu widma pojedynczych cząstek w próbce, prowadząc do wysokiego wyniku pomiaru wszystkich MP. Tagg i in. skutecznie zobrazowali i zidentyfikowali różne typy polimerów w MP o rozmiarze większym od 25 µm [29].

Mikroskopia FTIR pozwala na wykrywanie najmniejszych cząstek w pierwszej kolejności wizualnie, a następnie ich identyfikację chemiczną. Mintening i in. udowodnili, że FPA-mikro-FTIR pozwala na charakterystykę próbek poniżej 20 µm [17]. Ciągły rozwój obrazowania mikro-FTIR w oparciu o FPA może zwiększyć efektywność wyznaczania widma pojedynczych cząstek w badanej próbce, a tym samym wpłynąć na wysoką wydajność charakterystyki MP.

Spektroskopia Ramana, podobnie jak spektroskopia FTIR, służy do precyzyjnego wykrywania polimerów tworzyw sztucznych w oparciu o charakterystyczne widma wiązań w cząstce. Spektroskopia Ramana pozwala na analizę próbki zawierającej elementy nieorganiczne lub organiczne [30]. Lares i in. wykorzystali spektroskopię mikro-Ramana do wykrywania MP z próbek ścieków, osadów i wody z jeziora. Dolna granica wyznaczonej wielkości frakcji wynosiła 250 µm [11]. Sobhani i in. udowodnili, że mieszanina pięciu polimerów została zidentyfikowana metodą spektroskopii Ramana. Zwrócili uwagę, że próbka nie wymaga specjalnego przygotowania, a MP są wykrywalne na tle gleby i piasku. Dzięki odwzorowaniu obrazu MP mogą być indywidualnie identyfikowane [31]. Podsumowując, spektroskopia Ramana umożliwia identyfikację mniejszych cząstek (do 1 µm) niż spektroskopia FTIR. Spektroskopia Ramana charakteryzuje się znacznie dłuższym czasem pomiaru, dlatego analiza FTIR jest zalecana dla cząstek plastiku o rozmiarach w zakresie 50-500 µm, a spektroskopia Ramana dla mniejszych [13].

Wśród metod oznaczania MP wyróżnić można także metody inwazyjne. Ze względu na fakt, że próbka w trakcie analizy bezpowrotnie ulega zniszczeniu, metody te nie cieszą się dużą popularnością. Majewsky i in. wykorzystali analizę termogravimetryczną z różnicową kalorymetrią skaningową (TGA-DSC). Jednakże, spośród spodziewanych siedmiu polimerów w próbkach ścieków komunalnych Majewsky i in. zidentyfikowali jedynie dwa z nich (polipropylen (PP) oraz polietylen (PE)). Ponadto metoda TGA-DSC, ze względu na swoją inwazyjność, nie pozwala na zidentyfikowanie MP pod względem ich rozmiaru, ilości czy kształtu [32]. Termiczna ekstrakcja z desorpcją w połączeniu z chromatografią gazową sprzężoną ze spektrometrem mas (TED-GC/MS) to dwuetapowe podejście analityczne, gdzie oznaczenie ilościowe polimerów w próbkach środowiskowych opiera się na określonych produktach rozkładu. Goedecke i in.

potwierdzili, że metoda TED-GC/MS pozwala na jednoznaczne oznaczenie badanych polimerów, ponadto jest niezależna od składu badanej próbki i umożliwia określenie mieszanin badanych tworzyw sztucznych. Jednakże, jest to złożona analiza, bardzo wrażliwa na zanieczyszczenia. Ponadto, ze względu na brak dostępnych specyfikacji identyfikacja PVC przy użyciu tej metody jest niemożliwa [33]. Metoda pirolitycznej chromatografii gazowej z detekcją mas (Py-GC/MS) składa się z dwóch etapów. Pierwszym z nich jest etap pirolizy, gdzie pod wpływem wysokiej temperatury złożone związki ulegają rozkładowi do prostszych substancji lotnych, które w drugim etapie identyfikowane są w spektrometrze mas. Metoda Py-GC/MS pozwala na jednoczesne oznaczenie typu badanego polimeru oraz zawartości zanieczyszczeń organicznych w badanej próbce bez użycia rozpuszczalników i bez zanieczyszczenia ła [24].

Podsumowanie

Miejskie OŚ otrzymują ogromną ilość MP z działalności domowej oraz przemysłowej. Przez to uważane są za jedno z głównych źródeł MP uwalnianych do środowiska naturalnego. Brak standardowych metod procedur poboru, izolowania oraz identyfikacji MP w OŚ jest nadal dużym problemem. W artykule przedstawiono wykorzystywane i ogólnodostępne metody identyfikacji MP, a ich podsumowanie zestawiono w tabeli 1. Ze względu

na niewielki rozmiar badanych cząstek identyfikacja polimerów, które wchodzi w skład badanego MP jest bardzo trudna.

W oparciu o dostępne wyniki badań literaturowych zauważyć można, że identyfikacja MP odbywa się w dwóch etapach. Pierwszym z nich jest analiza fizyczna, która ma na celu określenie właściwości MP, takich jak: kształt, kolor, rozmiar oraz ilość. Ze względu na ogólną dostępność i stosunkowo niską cenę najczęściej wykorzystywany do tego jest mikroskop stereoskopowy. Pozwala on na określenie właściwości fizycznych badanego MP, jednakże metoda ta jest bardzo czasochłonna. Dodatkowo określona przy pomocy stereoskopu ilość badanych MP obarczona jest błędem wynikającym z pracy analityka. W celu ich uniknięcia stosuje się test gorącej igły lub test topnienia. Jednak, testy te powodują topnienie, kurczenie oraz degradację MP, co znacznie utrudnia dalszą identyfikację badanych cząstek. Wydaje się, że najlepszą metodą identyfikacji MP jest SEM, nie wpływa on na degradację badanego materiału, a dodatkowo analiza ta nie jest obciążona błędem ludzkim.

W identyfikacji chemicznej MP, czyli jakościowym oznaczeniu badanych polimerów, wyróżnia się dwa rodzaje metod: metody inwazyjne i nieinwazyjne. Ze względu na fakt bezpowrotnego zniszczenia badanej próbki analizy inwazyjne cieszą się zdecydowanie mniejszą popularnością w porównaniu do analiz nieinwazyjnych. Zauważyć można, że najczęściej

wykorzystywaną metodą do badania struktury poszczególnych cząstek oraz składu mieszanin cząsteczkowych jest spektroskopia FTIR, która w połączeniu z technikami optymalizującymi pozwala na wykrycie cząstek do rozmiarów 10 µm. Spektroskopia Ramana również jest techniką popularną, zalecaną do identyfikacji MP, co więcej mikroskopia Ramanowska pozwala na analizowanie próbek osiągających rozmiary 1 µm.

Podsumowując należy stwierdzić, że pomimo dużej różnorodności stosowanych technik oznaczania MP w próbkach wciąż brakuje zweryfikowanego standardu identyfikacji i charakterystyki MP, a tym samym istnieje konieczność rozwoju nowych metod wykrywania i identyfikacji MP w ściekach miejskich. Należy zauważyć, że procedury izolacji oraz charakterystyki MP w próbkach ścieków i osadów ściekowych są nadal pracochłonne i czasochłonne, dodatkowo w dużym stopniu zależne są od umiejętności i doświadczenia człowieka. W celu skutecznego regulowania oraz eliminowania MP w OŚ, które bezpośrednio trafiają do środowiska, istnieje pilna potrzeba ujednoczenia procedury dla poboru, obróbki chemicznej oraz identyfikacji i charakterystyki MP w próbkach ścieków i osadach ściekowych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] PlasticEurope (2020). Plastics – the Facts 2020. An analysis of European plastics production, demand and waste data, strona internetowa: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2020/> dostęp w dn. 13.05.2022
- [2] GESAMP (2015). Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment (IMO/FAO/UNESCO IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/ UNEP/ UNDP Wspólna grupa ekspertów pracująca nad naukowymi aspektami ochrony środowiska morskiego (Kershaw, P. J., ed.), strona internetowa: <http://www.gesamp.org/publications/reports-and-studies-no-90>, dostęp w dn. 10.05.2020
- [3] Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption
- [4] Duis, K., Coors, A. (2016). Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. *Environmental Sciences Europe*, 28, 2, DOI: 10.1186/s12302-015-0069-y
- [5] Ghosh, P., Patra, R., Patra, P., Das, N.C., Mukherjee, S., Patra, B.C., Behera, B., Bhatlacharya, M. (2021). Emerging Threats of Microplastic Contaminant in Freshwater Environment (Shit, P.K., Adhikary, P.P., Sengupta, D., ed.) Spatial Modeling and Assessment of Environmental Contaminants. Environmental Challenges and Solutions. Springer, Cham. DOI: 10.1007/978-3-030-63422-3
- [6] Tamis, J.E., Koelmans, A.A., Dröge, R., Kaag N.H.B.M., Keur, M.C., Tromp P.C., Jongbloed,

Tabela 1. Zestawienie technik analitycznych używanych do identyfikacji MP
Table 2. Summary of analytical techniques used to identify MP

CHARAKTERYSTYKA FIZYCZNA			
Metoda	Uzyskane informacje	Uwagi	Źródło
mikroskop/ mikroskop stereoskopowy	rozmiar, kształt, kolor, liczba MP	metoda czasochłonna, zależna od rozmiaru badanej cząstki, obciążona dużym błędem ludzkim	[11, 14, 21]
metoda barwienia fluorescencyjnego barwnikiem NR	potwierdzenie struktury polimerowej, liczba MP	barwienie niektórych cząstek organicznych	[22]
skaningowy mikroskop elektronowy (SEM)	morfologia powierzchni MP	-	[23]
spektroskopia SEM-EDS	morfologia powierzchni MP	identyfikacja nieorganicznych dodatków badanych tworzyw sztucznych	[24]
CHARAKTERYSTYKA CHEMICZNA			
Metoda	Uzyskane informacje	Uwagi	Źródło
spektroskopia FTIR, ATR-FTIR, mikro-FTIR, FPA-mikro-FTIR	rodzaj polimeru	analiza pracochłonna, ograniczony rozmiar cząstki maksymalnie do 20 µm, konieczność wykonania widm dla pojedynczych cząstek i usunięcia materii przeszkadzającej	[14, 17, 25 – 29]
spektroskopia Ramana	rodzaj polimeru oraz informacje o strukturze cząstek	barwa MP może przeszkadzać w oznaczeniu, brak konieczności usunięcia materii przeszkadzającej, możliwa identyfikacja cząstek do 1 µm, bardzo długi czas pomiaru	[11, 30, 31]
TGA-DSC	ilościowa analiza MP	metoda inwazyjna dla MP, ograniczona niską masą próbki	[32]
TED-GC/MS	rodzaj polimerów	metoda inwazyjna dla MP, brak dostępnych specyfikacji dla niektórych polimerów, możliwe określenie mieszanin polimerów	[33]
Py-GC/MS	analiza produktów rozkładu termicznego	metoda inwazyjna dla MP, pozwala na badanie zawartości zanieczyszczeń organicznych	[24]

- R.H. (2021). Environmental risks of car tire microplastic particles and other road runoff pollutant. *Microplastics and Nanoplastics* 1(10), DOI: 10.1186/s43591-021-00008-w
- [7] Jiang, Y., Yang, F., Kazmi, S.S.U.H., Zhao, Y., Chen, M., Wang, J. (2022). A review of microplastic pollution in seawater, sediments and organisms of the Chinese coastal and marginal seas. *Chemosphere*, 286, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131677
- [8] Crawford, C.B., Quinn, B. (2017). *Microplastic Pollutants*, Elsevier, 2017. DOI: 10.1016/C2015-0-04315-5.
- [9] Wąsowski, J., Bogdanowicz, A. (2020). Mikroplastiki w środowisku wodnym, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa
- [10] Hamidian, A.H., Ozumchelouei, E. J., Feizi, F., Wu, C., Zhang, Y., Yang, M. (2021). A review on the characteristics of microplastics in wastewater treatment plants: A source for toxic chemicals. *Journal of Cleaner Production*, 295, DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126480
- [11] Lares, M., pöö, M., Sillanpää, M. (2018). Occurrence, Ncibi, M.C., Sillanidentification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Research*, 133, 236-246, DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.049
- [12] Leslie, H.A., Brandsma, S.H., Van Velzen, M.J.M., Veithaak, A.D. (2017). Microplastics en route: Field measurements in the Dutch river delta and Amsterdam canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. *Environment International*, 101, 133-142, DOI: 10.1016/j.envint.2017.01.018
- [13] Liu, Y., Wang, B., Pileggi, V., Chang, S. (2022). Methods to recover and characterize microplastics in wastewater treatment plants. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 5, DOI: 10.1016/j.cscee.2022.100183
- [14] Lv, X., Dong, Q., Zuo, Z., Liu, Y., Huang, X., Wu, W.-M. (2019). Microplastics in a municipal wastewater treatment plant: Fate, dynamic distribution, removal efficiencies, and control strategies. *Journal of Cleaner Production*, 225, 579-586, DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.321
- [15] Zeri, C., Adamopoulou, A., Koi, A., Koutsikos, N., Lytras, E., Dimitriou, E. (2021). Rivers and Wastewater-Treatment Plants as Microplastic Pathways to Eastern Mediterranean Waters: First Records for the Aegean Sea, Greece. *Sustainability*, 13(10), 5328, DOI: 10.3390/su13105328
- [16] Löder, M.G.J., Imhof, K.H., Ladehoff, M., Löschel, L.A., Lorenz, C., Mintenig, S., Piehl, S., Prompke, S., Schrank, I., Laforsch, C., Gerdt, G. (2017). Enzymatic purification of microplastics in environmental samples. *Environmental Science and Technology*, 51, 14283-14292, DOI: 10.1021/acs.est.7b03055
- [17] Mintenig, S.M., Int-Veen, I., Löder, M.G.J., Primpke, S., Gerdt, G. (2017). Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Research*, 108, 365-372, DOI: 10.1016/j.watres.2016.11.015
- [18] Bayo, J., López-Castellanos, J., Olmos, S. (2020). Abatement of microplastic from municipal effluents by two different wastewater treatment Technologies. *Water Pollution XV*, 15-26, DOI: 10.2495/wp200021
- [19] Alvim, C.B., Mendoza-Roca, J.A., Bes-Pia, A. (2020). Wastewater treatment plant as microplastics release source – Quantification and identification techniques. *Journal of Environmental Management*, 255, DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109739
- [20] Urzędniczek, H. (2020). Ocena przydatności metod analizy zanieczyszczenia mikrocząsteczkami plastików pod kątem automatyzacji pomiarów. DOI: 10.13140/RG.2.2.12869.47847
- [21] Estahbanati, S., Fahrenfeld, N.L. (2016). Influence of wastewater treatment plant discharges on microplastic concentrations in surface water. *Chemosphere*, 162, 277-284, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.07.083
- [22] Maes, T., Jessop, R., Wellner, N., Haupt, K., Mayes A.G. (2017). A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red. *Scientific Reports*, 7, 44501, DOI: 10.1038/srep44501
- [23] Li, X., Chen, L., Mei, Q., Dong, B., Dai, X., Ding, G., Zeng, E.Y. (2018). Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water Research*, 142, 75-85, DOI: 10.1016/j.watres.2018.05.034
- [24] Fries, E., Dekiff, J.H., Willmeyer, J., Nuelle M.-T., Ebert, M., Remy, D. (2013). Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environmental Science Processes & Impacts*, 15, 1949-1956, DOI: 10.1039/c3em00214d
- [25] Ziajahromi, S., Neale, P.A., Rintoul, L., Leusch, F.D.L. (2017). Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics. *Water Research*, 112, 93-99, DOI: 10.1016/j.watres.2017.01.042
- [26] Talvitie, J., Mikola, A., Koistinen, A., Setälä, O. (2017). Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Research*, 123, 401-407, DOI: 10.1016/j.watres.2017.07.005
- [27] Hu, Y., Gong, M., Wang, J., Bassi, A. (2019). Current research trends on microplastic pollution from wastewater systems: a critical review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 18, 207-230, DOI: 10.1007/s11157-019-09498-w
- [28] Quinn, B., Murphy, F., Ewins, C. (2017). Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment. *Analytical Methods*, 9, 1491-1498., DOI: 10.1039/C6AY02542K
- [29] Tagg, A. S., Sapp, M., Harrison, J.P., Ojeda, J.J. (2015). Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FT-IR Imaging. *American Chemical Society*, 87, 6032-6040, DOI: 10.1021/acs.analchem.5b00495
- [30] Elert, A.M., Becker, R., Duemichen, E., Eisen-traut, P., Falkenhagen, J., Strum, H., Braun, U. (2017). Comparison of different methods for MP detection: What can we learn from them, and why asking the right question before measurements matters? *Environmental Pollution*, 231, 1256-1264, DOI: 10.1016/j.envpol.2017.08.074
- [31] Sobhani, Z., Amin, M.A., Naidu, R., Megharaj, M., Fang, C. (2019). Identification and visualisation of microplastics by Raman mapping. *Analytica Chimica Acta*, 1077, 191-199, DOI: 10.1016/j.aca.2019.05.021
- [32] Majewsky, M., Bitter, H., Eiche, E., Horn, H. (2016). Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). *Science of The Total Environment*, 568, 507-511, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.017
- [33] Goedecke, C., Dittmann, D., Eisen-traut, P., Wiesner, Y., Schartel, B., Klack, P., Braun, U. (2020). Evaluation of thermoanalytical methods equipped with evolved gas analysis for the detection of microplastic in environmental samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 152, DOI: 10.1016/j.jaap.2020.104961