

Usuwanie mikroplastików z wód i ścieków

Removal of microplastics from water and wastewater

BOŻENA MROWIEC

DOI 10.36119/15.2023.10.8

W artykule opisano charakterystykę procesów oczyszczania wód i ścieków w zakresie usuwania mikroplastików (MPs). Pośród fizycznych metod oczyszczania za najbardziej efektywne w usuwaniu MPs uznaje się procesy membranowe oraz filtrację pospieszną. Metody chemiczne, takie jak: koagulacja, elektrokoagulacja czy zaawansowane utlenianie cechuje zróżnicowana efektywność, jednak są udoskonalane w kierunku poprawy wydajności usuwania MPs. W grupie metod biologicznych najbardziej efektywne są bioreaktory membranowe. Zastosowanie zróżnicowanych i wielostopniowych technologii oczyszczania wód i ścieków daje możliwość eliminacji MPs nawet w zakresie 98-100%. Ograniczeniem zastosowania efektywnej technologii są koszty eksploatacyjne, utylizacja odpadów oraz zapewnienie ograniczenia ponownej migracji MPs do środowiska.

Słowa kluczowe: oczyszczanie wody i ścieków, zanieczyszczenia z tworzyw sztucznych, mikroplastiki, usuwanie mikroplastików, efektywność procesu

The article presents characteristics of the processes of water and wastewater treatment in the field of microplastics (MPs) removing. Among the physical methods of treatment membrane techniques and rapid filtration are the most effective in MPs eliminating. Chemical methods such as coagulation, electrocoagulation and advanced oxidation are moderately effective, but they are being improved to higher efficiency of MPs removal. In the group of biological methods, membrane bioreactors are the most effective. The use of diversified and multi-stage water and wastewater treatment technologies makes it possible to MPs eliminate even in the range of 98-100%. The application of effective technology is limited by operating costs and the problem of waste disposal, so that the removed MPs are not returned to the environment.

Keywords: waters and wastewater treatment, plastic pollution, microplastics, microplastics removal, process efficiency

Wstęp

Mikroplastik (MPs), definiowany jako cząstki tworzyw sztucznych mniejsze niż 5 mm, uznawany jest obecnie za jeden z najistotniejszych zanieczyszczeń środowiska [1]. Wynika to z faktu, że jego występowanie stwierdzone zostało w każdym z podstawowych komponentów środowiska, tj. w wodzie, glebie i powietrzu. Poza tym, cząstki MPs obecne są w wielu organizmach, w tym również w organizmie człowieka, a także w produktach żywnościowych, np. w wodzie butelkowanej, miodzie, cukrze czy soli [1-10]. Badania naukowe wykazały, że MPs stanowią poważne zagrożenie dla organizmów bytujących w różnych ekosystemach. Mikrocząstki wnikają do organizmów wraz z pożywieniem i migrują do kolejnych poziomów troficznych, w tym człowieka. Dodatkowo, cząstki mogą zawierać różnego rodzaju domieszki chemiczne, stosowane w trakcie produkcji tworzyw sztucznych oraz zaadsorbowane np.

z wody, toksyczne substancje i w ten sposób transportować je do organizmów [9-11]. Obecnie wpływ mikrozanieczyszczeń z tworzyw sztucznych na ekosystemy nie jest dokładnie rozpoznany, brak jest także jednoznacznych i potwierdzonych dowodów szkodliwego wpływu tego rodzaju zanieczyszczeń na zdrowie człowieka. Niemniej jednak, coraz częściej podnoszoną kwestią jest to, jaki wpływ na organizm ludzki wywierają długocześnie pochłanianie MPs. Również podnoszonym problemem jest fakt, że odpady z tworzyw sztucznych prowadzą do zmiany środowiska w skali globalnej, zanieczyszczenie wód morskich plastikiem jest nieodwracalne i wszechobecne na całym świecie i z tego względu niezbędne są działania zmierzające do ograniczenia odprowadzania zanieczyszczeń z tworzyw sztucznych do środowiska.

W odniesieniu do środowiska wodnego wyróżnia się zanieczyszczenia mikroplastikiem pierwotnym (cząstki tworzyw sztucznych wytworzone w formie bardzo

drobego granulatu do jego dalszego przetwarzania, bądź jako składnik innych produktów) i wtórnym (cząstki tworzyw sztucznych powstające w efekcie rozpadu większych plastikowych elementów pod wpływem działania różnych czynników zewnętrznych). Źródłami tych zanieczyszczeń są odpływy z oczyszczalni ścieków, spływy powierzchniowe z terenów zurbanizowanych (w tym depozycja atmosferyczna) i terenów rolniczych nawożonych osadami komunalnymi, transport, rybołówstwo i rekreacja wodna (bezpośrednie straty z boi, łodzi, sieci i innych obiektów wodnych) oraz odpady komunalne z terenów rekreacyjnych i turystycznych [2, 4, 5, 10]. Oczyszczalnie ścieków traktowane są jako istotne źródła ładunku MPs wprowadzanego do wód śródlądowych. W ściekach wprowadzanych do oczyszczalni znaczący udział stanowią MPs w postaci włókien uwalnianych z odzieży i innych wyrobów włókienniczych. Granulki mikroplastików pochodzą ze stosowanych past do zębów, kosmetyków,

dr hab. inż. Bożena Mrowiec, prof. UBB <https://orcid.org/0000-0003-4227-5857> – Uniwersytet Bielsko-Bialski w Bielsku-Białej, Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska, Bielsko-Biała.
Adres do korespondencji/Corresponding author: bmrowiec@ubb.edu.pl

mydeł czy środków czyszczących. Natomiast cząstki w postaci błon stanowią głównie MPs wtórny pochodzący z materiałów opakunkowych [1, 10-13]. Dane literaturowe wskazują bardzo zróżnicowaną efektywność usuwania MPs w trakcie procesu oczyszczania ścieków, bo od 25 – 99,9 %, co zależy od stosowanej technologii [1, 5, 10-16]. Znaczenie ma również dokładność i metodyka oznaczeń zawartości PMs. Podobnie jest w przypadku oczyszczania wód, w tym wód przeznaczonych do spożycia. Dane literaturowe podają, że MPs w trakcie realizowanych konwencjonalnych procesów oczyszczania wody usuwane są w zakresie 70 – 90% [2, 17-18]. Niemniej jednak wyniki badań wskazują, że ich pozostałość może być nadal istotna i wpływać na stan zdrowia konsumentów.

Obecnie, analizą efektywności usuwania MPs z wód i ścieków zajmuje się wielu badaczy, którzy prezentują dobrą skuteczność standardowo stosowanych procesów, jak: koagulacja, filtracja pospieszna, procesy biologiczne i membranowe czy ozonowanie. Prowadzone są również badania w skali laboratoryjnej nad usprawnieniem procesów konwencjonalnych w zakresie usuwania MPs, a także proponowane są nowe sposoby w tym zakresie, takie jak np. adsorpcja, elektrokoagulacja, separacja magnetyczna czy fotodegradacja [10, 15, 19-22].

W opracowaniu zaprezentowano wybrane sposoby i metody, które mają znaczenie w kontekście praktycznego i efektywnego usuwania MPs z wód i ścieków.

Sposoby usuwania mikroplastików z wód i ścieków

W ostatnim czasie wyróżniono wiele technologii mających zastosowanie do usuwania MPs ze środowiska wodnego, które ogólnie można sklasyfikować jako: fizyczne, chemiczne i biologiczne. Pamiętać jednak należy, że usunięcie MPs nie zawsze stanowi ostateczne rozwiązanie problemu, ponieważ zależnie od stosowanego procesu, mogą pozostać produkty odpadowe, które dalej wymagać będą odpowiedniego zagospodarowania, aby MPs nie trafiły ponownie do środowiska naturalnego.

Metody fizyczne

Filtracja pospieszna

Filtracja pospieszna z wykorzystaniem złóż piaskowych jest powszechnie stosowana w oczyszczaniu wód i cechuje ją również wysoka zdolność do zatrzymywania

MPs > 10-20 μm [23-24]. W złożu filtra pospiesznego (antracyt, piasek kwarcowy i żwir), zanieczyszczenia zatrzymywane są w wyniku adsorpcji fizycznej lub naprężenia mechanicznych. Ponadto, ze względu na interakcje hydrofilowe, MPs przylegają do powierzchni ziaren piasku lub są na nich adsorbowane, co z czasem zmniejsza wydajność filtracji. Adsorpcja MPs jest nieodwracalna z powodu obecności grup funkcyjnych, takich jak grupy hydroksylowe na powierzchni MPs, powodując silniejsze interakcje z ziarnami złoża filtracyjnego [15]. Filtracja pospieszna rozważana jest często do usuwania MPs ze ścieków po procesie biologicznego oczyszczania jako trzeci stopień w układzie technologicznym. Zastosowanie filtracji pospiesznej poprawia efekt oczyszczania ścieków, a w kontekście usuwania MPs efektywność zwiększa się w zakresie 97 – 98,9 %. Również w przypadku zastosowania filtra dyskowego o średnicy porów 10 μm , w trzecim stopniu oczyszczania ścieków można uzyskać do 99,1% usunięcia MPs [25-26]. Na wydajność filtracji w tym przypadku ma wpływ czas retencji hydraulicznej, prędkość przepływu wody, wielkość porów i zanieczyszczenie filtra. Zastosowanie takiego rozwiązania jest stosunkowo tanie i efektywność usunięcia MPs podczas filtracji jest wysoka, ale niektóre najmniejsze cząstki (20–100 μm) mogą znajdować się w odpływie z filtra [15].

Filtracja membranowa

Filtracja membranowa uznawana jest za wszechstronną technologię zarówno w oczyszczaniu wód jak i ścieków. Do usuwania MPs można wykorzystać takie procesy i techniki, jak: mikrofiltrację, ultrafiltrację, nanofiltrację i odwróconą osmozę a także bioreaktory membranowe – uznawane za najefektywniejsze. O efektywności usuwania zanieczyszczeń decyduje materiał, z którego wykonana jest membrana, wielkość porów, grubość i charakterystyka jej powierzchni. Podczas filtracji membranowej, zależnie od techniki i wielkości cząstek, można usunąć MPs w zakresie 95 – 100%. Proces ma jednak wady, takie jak niski przepływ przez membranę, zanieczyszczenie membrany (fouling) i konieczność stosowania wysokiego ciśnienia transmembranowego, co generuje wysokie koszty procesu [15, 23, 27]. Ponadto wykazano, że MPs mogą wchodzić w interakcje z powierzchnią membrany ze względu na swoje specyficzne właściwości fizykochemiczne, takie jak hydrofobowość, ładunek powierzchniowy czy chropowatość [28]. Sugeruje się jednak, że zastosowanie procesów z wykorzysta-

niem różnych technik membranowych do usuwania MPs będzie wzrastało w kolejnych latach. Pomimo problemów eksploatacyjnych filtracja membranowa pozwala usuwać MPs do poziomu nanocząstek, szczególnie w połączeniu z innymi standardowymi procesami oczyszczania, co ma znaczenie szczególnie w przypadku produkcji wody przeznaczonej do spożycia [22, 29].

Adsorpcja

Mechanizm usuwania MPs może przebiegać na zasadzie oddziaływań elektrostatycznych, tworzeniu mostków wodorowych oraz oddziaływań typu $\pi-\pi$ pomiędzy adsorbentem a cząstkami tworzywa sztucznych. Usuwanie adsorpcyjne charakteryzuje się dobrą skutecznością w przypadku MPs < 10 μm [23]. Jako sorbenty zdolne do usuwania PMs z wód wskazuje się adsorbenty granulowane i w formie sproszkowanej, takie jak węgiel aktywny i biowęgiel, a także syntetyczne metaloorganiczne materiały porowate oraz materiały z dodatkiem grafenu [15, 23, 30-32]. Efektywność usuwania MPs w procesie adsorpcji jest zróżnicowana, szczególnie w odniesieniu do nowo testowanych sorbentów oraz zależna od liczby cykli ich stosowania i rodzaju usuwanych cząstek. Jednak dla niektórych sorbentów, w tym biowęgla, wyniki wskazują, że można uzyskać usunięcie MPs w zakresie 85 – 100 % [30-32]. Adsorpcja prezentuje się jako skuteczna i efektywna metoda usuwania MPs z wód, szczególnie w połączeniu z filtracją pospieszną. Zużyte sorbenty, zależnie od składu chemicznego, wymagają odpowiedniej metody utylizacji.

Separacja magnetyczna

Do usuwania MPs wykorzystuje się nanocząstki magnetyczne o dużej powierzchni właściwej, działające jako adsorbenty cząstek tworzyw sztucznych o powierzchniowym ładunku dodatnim. Namagnesowane MPs można łatwo i szybko oddzielić od wody za pomocą siły magnetycznej. Testowano wykorzystanie magnetycznych nanorurek węglowych (M-CNTs) i biowęgla, które pozwoliły usunąć ponad 90% MPs [33-34]. Również nano- Fe_3O_4 można wykorzystać do namagnesowania MPs i ich usunięcia poprzez oddziaływanie magnetyczne. Średni wskaźnik usuwania dla czterech powszechnych MPs (PE, PP, PS i PET) wyniósł od 63–87% [35]. W tym przypadku podkreśla się jednak problemy ze stosowaniem dużych dawek materiałów magnetycznych, konieczność dodatkowego procesu ich oddzielania od wody oraz

wymaganą regenerację, co wiąże się z istotnymi ograniczeniami zastosowań technicznych.

Sedymentacja

Proces sedymentacji jest powszechnie stosowany w oczyszczaniu wód i ścieków, pozwala on również na usuwanie MPs. Z uwagi na często wysoką obecność cząstek tworzyw sztucznych w ściekach komunalnych, proces ten był wielokrotnie analizowany w kontekście zatrzymywania tego rodzaju zanieczyszczeń. W procesie sedymentacji w osadnikach wstępnych głównie są usuwane MPs ciężkie i uwieszone w zawieszinie organicznej. Badania wskazują na zróżnicowaną efektywność, jednak podczas sedymentacji wstępnej usunąć można nawet do 99 % MPs [36], zależnie od ich wielkości, rodzaju (szczególnie gęstości), kształtu i innych specyficznych właściwości. Granulki i fragmenty tworzyw sztucznych należą do MPs, które najłatwiej można usunąć podczas sedymentacji (odpowiednio 83% i 91%), w mniejszym stopniu usuwane są włókna (około 79%) [37]. MPs o wymiarach 100–1000 μm usunięto w zakresie 84–88% w oczyszczalniach ścieków w USA [38], natomiast w Korei Południowej efektywność sedymentacji w eliminacji MPs ze ścieków wynosiła tylko 57–64% [26]. Główną wadą sedymentacji w usuwaniu MPs jest fakt, że nie są one całkowicie eliminowane, lecz są uwieszone i zagęszczane w osadzie, co powoduje ryzyko zawracania MPs wraz z cieczą osadową ponownie do ścieków, a w przypadku osadów zagospodarowywanych rolniczo uwalnianie do środowiska wodnego i glebowego [39].

Flotacja

W procesie odtłuszczenia ścieków z wykorzystaniem flotacji powietrznej, usuwane są lekkie, pływające cząstki MPs, głównie PE i PP a także cząstki tworzyw o średniej gęstości, które przytaczają się do pęcherzyków powietrza. W przypadku tego procesu również istotne znaczenie ma kształt i wielkość MPs. Według Long i in. [37] granulki i fragmenty tworzyw sztucznych mogą być usuwane poprzez flotację na poziomie odpowiednio 83% i 91%. Gorsze efekty uzyskano w przypadku włókien, efektywność flotacji wynosiła dla MPs tylko 79%. Wyższą efektywność flotacji powietrznej w usuwaniu MPs ze ścieków, na poziomie 95%, uzyskali w swoich badaniach Talvite i in. [25]. Jednak zaznaczono stosunkowo małą zawartość MPs w oczyszczanych ściekach, na poziomie ok. 2 cząstek/ dm^3 . Efektywność procesu flotacji w usuwaniu MPs można

zwiększyć poprzez stosowanie skutecznych flokulantów w celu oddzielania cząstek tworzyw sztucznych od substancji łatwo sedymentujących. Przykładowo, chlorek cynku zastosowano do separacji MPs o wymiarach 100 μm – 10 mm, uzyskując efektywność oddzielenia na poziomie ok. 96% [40]. Wydzielane w procesie odpady wymagają odpowiedniej metody utylizacji, zależnie od charakteru chemicznego stosowanych substancji wspomagających i usuniętych zanieczyszczeń.

Metody chemiczne

Koagulacja

Koagulacja należy do podstawowych metod oczyszczania wód i niektórych rodzajów ścieków, wskazywana jest także jako skuteczna metoda usuwania MPs. Obdarzone ładunkiem powierzchniowym cząstki tworzyw sztucznych, np. ujemnie naładowane PS i PE odpychają się z powodu oddziaływań elektrostatycznych i utrzymują stabilny stan w środowisku wodnym. Koagulanty o przeciwnych ładunkach powierzchniowych mogą zneutralizować i przyciągać MPs oraz agregować je tworząc duże kłaczkę [23]. Powszechnie stosowane koagulanty glinu i żelaza w zróżnicowanym zakresie wykazują zdolność usuwania MPs. Stwierdzono jednak, że lepszą efektywnością charakteryzują się w takich przypadkach koagulanty glinowe. Według badań Zhou i in. [41] początkowy potencjał cząstek PS i PE wynosił odpowiednio – 15,77 i – 14,55 mV. Po dodaniu polichlorku glinu (PAC) w procesie koagulacji potencjał dzeta PS i PE MPs obniżył się do wartości odpowiednio – 0,49 i 3,79 mV. Podobnie w przypadku koagulacji za pomocą chloru żelaza(III) (FeCl_3) po reakcji potencjał dzeta cząstek PS i PE wyniósł odpowiednio – 0,57 i – 7,76 mV [41]. Efektywność koagulacji MPs zależy od rodzaju i dawki stosowanego koagulantu, rodzaju, wielkości i ilości usuwanych cząstek oraz w pewnym stopniu od pH, szczególnie w odniesieniu do mniejszych MPs (0,5 mm) [22]. Ponadto duże znaczenie mają warunki prowadzenia procesu koagulacji, takie jak czas i szybkość mieszania, efekty mostkowania i flokulacja zmiatająca, jakość wody, w tym obecność substancji organicznych i mętność [15, 22-23, 41-42]. Wartości efektywności usuwania MPs w procesie koagulacji podawane przez badaczy są bardzo zróżnicowane, np. Hidayaturrahman i Lee [26] badali usuwanie MPs w procesie koagulacji przy zastosowaniu chloru poliglinu (PAC) z różnymi początkowymi zawartościami cząstek

(4200 MPs/ dm^3 , 5840 MPs/ dm^3 i 31400 MPs/ dm^3). Wyniki wykazały, że efektywność usuwania wynosiła odpowiednio 53,8%, 47,1% i 81,6%. Wang i in. [43] wykazali, że większe MPs są usuwane łatwiej podczas koagulacji. Usunięcie na poziomie 100% uzyskano dla dużych cząstek (> 10 μm), natomiast 45–75% w przypadku cząstek małych (5–10 μm). Biorąc pod uwagę kształt MPs, najwięcej usunięto włókien (51–61%) dlatego, że łatwiej adsorbowały się na tworzących się kłaczkach. Wykazano również, że cząstki PET były usuwane z największą efektywnością (59–69%) w porównaniu z cząstkami PP, PS i PAM. W przypadku koagulacji cząstek małych, znaczenie ma dawka i rodzaj koagulantu. Według Ma i in. [22, 44] usuwanie cząstek PE ($d < 0,5$ mm) przy $\text{pH} = 7,0$ wyniosło tylko 8,2% i 12,7% przy zastosowaniu odpowiednio 0,5 mM i 5 mM chloru żelaza ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Natomiast przy zastosowaniu chloru glinu ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 15 mM usunięcie MPs wynosiło prawie 37%. Jednak skuteczność koagulacji cząstek o wymiarach $0,5 < d < 1$ mm wynosiła 20,6%, dla cząstek $1 < d < 2$ mm – 11,7%, natomiast dla MPs $2 < d < 5$ mm – 4,4%. Na wzrost efektywności procesu koagulacji w odniesieniu do cząstek 0,5 mm wpływ ma także dodatek anionowego poliakrylamidu (15 mg/l), w takim przypadku obserwowano wzrost efektywności usuwania MPs z 25,8 do 61,2% [22]. Proces koagulacji ma zalety, takie jak prosta obsługa i niskie koszty, ale wadami są zakwaszenie wody i powstające osady pokoagulatoryjne zawierające skoncentrowane MPs, które wymagają odpowiedniej utylizacji. Z tego względu poszukuje się nowych, bezpiecznych oraz efektywnych koagulantów i flokulantów.

Elektrokoagulacja

Elektrokoagulacja to technika, w której koagulant jest generowany w środowisku reakcji. Tworzenie wodorotlenków metali zachodzi w wyniku zasilania prądem i uwalniania kationów Al^{3+} lub Fe^{2+} z elektrod aluminiowych lub żelazowych do wody zawierającej jony hydroksylowe. Tworzące się wodorotlenki glinu lub żelaza wywołują koagulację destabilizując obecne w wodzie koloidy, w tym MPs. Badania laboratoryjne wskazują na skuteczność tego procesu w usuwaniu MPs do 99,2% [45]. Podobnie wysoką skuteczność tego procesu, wynoszącą 98% usunięcia MPs ze ścieków pralniczych uzyskali Akarsu i Deniz [46]. Technika ta ponadto pozwala ograniczyć ilość powstających osadów, zwiększyć wydajność oczyszczania i jest łatwa w zakresie automatyzacji procesu.

Pomimo jednak wielu zalet ma także pewne wady operacyjne, takie jak konieczność wymiany anod oraz pasywacja katod, a także wysoki koszt zasilania [15].

Utlenianie

Utlenianie chemiczne MPs przyczynia się do degradacji mikroplastików i ich mineralizacji, jednak w wielu przypadkach nie powoduje całkowitego utlenienia. Przykładowo, chlorowanie powoduje głównie zwiększenie liczebności cząstek tworzyw sztucznych o mniejszych wymiarach. Efekty degradacji nie zachodzą w przypadku polipropylenu, nawet przy zastosowaniu dużych dawek utleniacza i długiego czasu ekspozycji [47]. Zjawisko tylko częściowej degradacji (6,4%) zaobserwowano także w przypadku fotokatalizycznego utleniania HDPE. Po naświetlaniu powierzchnia MPs stawała się szorstka, popękana i ziarnista. Efektami degradacji były łamliwe płatki, a to przyczyniało się do zwiększenia liczby mniejszych cząstek, nawet w skali nano [48]. Niektóre badania potwierdzają skuteczne działanie ozonu na degradację polimerów (PE, PP i PET). Ozonowanie może ułatwić degradację polimeru poprzez zwiększenie napięcia powierzchniowego polimeru, zmniejszenie jego hydrofobowości czy obniżenie temperatury topnienia i modyfikację właściwości mechanicznych. Chen i in. [49] oraz Hidayaturrahman i Lee [26] poprzez ozonowanie uzyskali ok. 90% usuwanie MPs. Zaawansowane utlenianie obejmuje technologie oparte na reakcji Fentona i fotokatalizie, wykorzystujące głównie rodniki hydroksylowe. Proces elektro-Fentona z wykorzystaniem katod TiO_2 /grafit (TiO_2/C) wykorzystano do degradacji PVC. Wyniki wykazały, że PVC może być degradowany zarówno przy udziale katody i utlenianiu przez rodniki hydroksylowe, uzyskując 75% dechlorację i 56% degradację masy cząsteczkowej. Sugeruje się, że proces ten może być skuteczny również w odniesieniu do innych tworzyw, jak PS, PP i PE [50].

Metody biologiczne

Biodegradacja i spożywanie przez organizmy wodne

Pomimo dużej odporności na biodegradację większości tworzyw sztucznych niektóre specyficzne mikroorganizmy wykazują zdolność do rozkładu konwencjonalnych plastików. Biodegradacja i fotokataliza mogą powodować przekształcanie MPs w proste i nieszkodliwe substancje, a nawet doprowadzić do całkowitej mineralizacji polimerów. Mikroorganizmy kolo-

nizują się na powierzchni MPs, a następnie wydzielają enzymy pozakomórkowe, które odgrywają kluczową rolę w depolimeryzacji MPs. Jednak biodegradacja zależy od rodzaju tworzywa, jego charakterystyki fizycznej i chemicznej oraz warunków środowiskowych (np. obecności enzymów, temperatury, promieniowania słonecznego) [14]. Aktywność bakterii mieszanych, złożonych głównie z *Bacillus* sp. i *Paenibacillus*, które zostały wyizolowane ze składowiska odpadów, wykorzystano do badań degradacji PE. Wyniki wskazały, że masa i średnie średnice cząstek PE zmniejszyły się odpowiednio o 14,7% i 22,8% po 60 dniach inkubacji [51]. W innych badaniach testowano 36 gatunków bakteryjnych do degradacji tworzyw sztucznych i sporządzono serię kombinacji szczepów. Odkryto, że połączenie czterech gatunków obniżyło masę MPs z LDPE, HDPE i PP odpowiednio o 58,2%, 46,6% i 56,3% [52]. W przypadku środowisk morskich potwierdzono również sorpcję MPs na powierzchni alg morskich oraz wodorostów. W tym przypadku znaczenie ma ładunek powierzchniowy tworzywa, ponieważ MPs z dodatnim ładunkiem powierzchniowym są w większym stopniu adsorbowane w porównaniu do cząstek o ładunku powierzchniowym ujemnym [53]. Drugim kierunkiem badań jest zjawisko spożywania MPs przez organizmy wodne (zooplankton) czy bezkręgowce (matcze, ślimaki, robaki, chrząszcze) [15]. Takie procesy mają znaczenie z punktu widzenia ich wykorzystania w oczyszczaniu ścieków i wód naturalnych.

Proces osadu czynnego i złoża biologiczne

Biologiczne oczyszczanie ścieków pozwala na usunięcie MPs w zakresie 2 – 98%. Ze względu na zróżnicowane technologie biologicznego oczyszczania wydajności usuwania MPs mogą być także znacznie zróżnicowane. Dla procesu osadu czynnego efektywność oszacowano w zakresie 3,6 – 98% [9, 11, 15, 26, 36]. Usuwanie MPs zachodzi na skutek adsorpcji i agregacji w kłaczkach osadu czynnego. Uważa się, że w tym procesie usuwane są głównie cząstki mniejsze niż 300 μm . Cząstki mogą być także wchłaniane przez mikroorganizmy i degradowane do produktów nieszkodliwych, a istotną rolę odgrywa czas zatrzymania ścieków w reaktorze biologicznym i zawartość substancji pożywkowych w ściekach [11-12]. Im dłuższy czas retencji tym większe przemieszanie biolofilu na cząstkach MPs powodujące zmiany ich powierzchni, rozmiaru, gęstości i ładunku. MPs o większych rozmiarach

mogą być dalej usuwane w osadnikach wtórnych, dlatego MPs o rozmiarach >300 μm stanowią tylko 8% w odpływie z oczyszczalni [54]. W procesie osadu czynnego usuwanych jest również więcej MPs o nieregularnych kształtach, a w ściekach oczyszczonych dominują głównie włókna [54-55]. W przypadku złóż biologicznych mechanizm zatrzymywania MPs również opiera się na adsorpcji, a cząstki te stają się dodatkowo podłożem dla rozwijających się mikroorganizmów tworząc biofilm. Jednak skuteczność tej metody w usuwaniu MPs oczyszczania ścieków w porównaniu z osadem czynnym jest mniejsza, ale usuwane są mniejsze cząstki [9].

Systemy hydrofitowe (wetlands)

Badania Wang i in. [16] wykazały ponad 90% usunięcia MPs w przypadku doczyszczania ścieków na terenach bagiennych z przepływem poziomym i pionowym. Czas degradacji MPs zależy od charakterystyki siedlisk, różniących się zagęszczeniem i pokryciem roślinnością wodno-błotną oraz rodzaju i formy MPs. Uwzględniając cały proces oczyszczania ścieków, stwierdzono 98% efektywność usuwania MPs z zastosowaniem sztucznych bagien jako trzeciego stopnia oczyszczania. Z tego względu uważa się, że systemy hydrofitowe mogą stanowić wydajny, przyjazny dla środowiska i opłacalny proces doczyszczania w celu znacznego zmniejszenia MPs w odpływie z oczyszczalni ścieków [15].

Bioreaktor membranowy

Technologie z wykorzystaniem bioreaktorów membranowych stają się coraz bardziej popularne w kontekście usuwania specyficznych zanieczyszczeń ze ścieków, w tym również MPs. Łączą w sobie mechanizm separacji membranowej i osadu czynnego. Większość MPs jest zatrzymywana w biofilmie, a dominującą rolę w usuwaniu tych zanieczyszczeń odgrywa adsorpcja. Stosowane membrany w takich bioreaktorach charakteryzują się wielkością porów na poziomie 0,1 μm , co warunkuje zatrzymywanie MPs [13]. Osiągnięta efektywność usunięcia MPs w zakresie 99,4 – 100% [25, 36, 56] wskazuje, że biotechnologia membranowa jest najbardziej efektywna w porównaniu z innymi, nawet trójstopniowymi technologiami oczyszczania ścieków i usuwa MPs wszystkich kształtów. Uważa się, że bioreaktory membranowe obecnie stanowią najwydajniejsze urządzenia w technologii oczyszczania ścieków [29, 57]. Przy ich zastosowaniu uzyskuje się znaczną poprawę

jakości odprowadzanych ścieków, wyeliminowanie osadników wtórnych oraz łatwe dopasowanie do ilości oczyszczanych ścieków. MPs pozostają jednak w osadzie po filtracji, więc muszą być odpowiednio utylizowane. Dalszych badań wymaga także wpływ zatrzymywanych i degradowanych MPs na trwałość i funkcjonalność stosowanych membran [15].

Biofiltr

Biofiltracja stosowana jest najczęściej jako etap doczyszczania ścieków, po oczyszczeniu biologicznym. W zatrzymywaniu MPs odgrywają rolę procesy fizycznej filtracji oraz adsorpcja biofilmu i przebiegające procesy biologiczne. Technologia z wykorzystaniem złoża biofiltru jest często stosowana po systemie bioreaktora. MPs w dopływie do biofiltra są zazwyczaj mniejsze i charakteryzują się mniejszą gęstością, co zwiększa trudności w ich usuwaniu. Jednak biofiltracja wykazuje wysoką skuteczność usuwania MPs ze ścieków [15]. Nadmiar drobnoustrojów i zatrzymane MPs są łatwo usuwane przez płukanie strumieniem wody, jednak popłuczyny mogą zawierać zwiększoną zawartość tych zanieczyszczeń [58].

Podsumowanie

Efektywne usuwanie MPs z wody i ścieków jest niezbędne, aby uniknąć szeregu problemów środowiskowych i zdrowotnych zwierząt i ludzi. Wiele metod w tym zakresie jest już rekomendowanych jako wysoko skuteczne, np. bioreaktory membranowe i filtracja membranowa, a w odniesieniu do innych, np. chemiczne utlenianie, jednak skuteczność eliminacji MPs jest nadal wyzwaniem, ze względu na powstawanie produktów pośrednich rozkładu. Zastosowanie w procesie technologicznym odpowiedniego sposobu usuwania MPs zależy również od specyficznego charakteru wód i ścieków, w których MPs stanowią jedno z wielu rodzajów zanieczyszczeń. Drugim istotnym zagadnieniem jest koszt i możliwości zastosowania wydajnego procesu w technologii oczyszczania wody lub ścieków. Ponadto należy uwzględnić, że źródła, drogi transportu i rodzaje MPs są zróżnicowane, z tego względu każdy proces jednostkowy zwykle nie zapewnia wystarczającego stopnia usunięcia. W przypadku metod fizycznych znaczenie ma szczegółowa charakterystyka usuwanych MPs, w celu zastosowania odpowiedniego procesu (szczególnie rozmiar, kształt, gęstość i właściwości powierzchniowe MPs) do skutecznego ich usuwania. W tej grupie filtracja, w tym fil-

tracja membranowa, charakteryzuje się wysoką skutecznością w usuwaniu tego typu zanieczyszczeń. Problemem są produkty odpadowe, a w przypadku filtracji membranowej dodatkowo wydajność procesu i koszty eksploatacyjne. Zastosowanie metod chemicznych znacząco zwiększa usuwanie MPs, jednak wykorzystanie tylko procesów chemicznych nie jest wystarczające. Ponadto mogą powstawać produkty uboczne, które wymagają specjalnej obróbki i utylizacji, np. w koagulacji. Procesy utleniania degradują tworzywa sztuczne, jednak w wielu przypadkach powstają liczne mniejsze MPs, w tym nanoplastiki, co nie prowadzi do ostatecznego ich usunięcia, a wręcz przeciwnie wzrasta narażenie na pobieranie MPs przez organizmy żywe. Biologiczne metody oczyszczania charakteryzują się zróżnicowaną efektywnością w usuwaniu MPs, jednak bioreaktory membranowe i sztuczne tereny bagienne wykazują najwyższą efektywność w zatrzymywaniu nawet najmniejszych cząstek i mogą być stosowane przy różnych warunkach środowiskowych. W wielu przypadkach również klasyczny proces osadu czynnego może być efektywny w usuwaniu MPs. W tym zakresie znaczenie ma zaangażowanie odpowiednich mikroorganizmów oraz podatność zanieczyszczeń na biodegradację.

Prezentowane wyniki badań w zakresie obecności i usuwania MPs wskazują, że rodzaj, wielkość cząstek i warunki eksploatacyjne istotnie wpływają na zachowanie i toksyczność MPs w środowisku wodnym. Efektywne systemy oczyszczania ukierunkowane na usuwanie MPs są pilnie potrzebne, aby ograniczyć ich emisję do środowiska wodnego i glebowego, co wymaga dalszych badań i analiz w tym zakresie.

Temat zaprezentowany podczas II Konferencji Naukowo-Technicznej „Nauka-Technologia-Środowisko” w dniach 27-29 września 2023 r. w Wiśle. Konferencja finansowana przez Ministra Edukacji i Nauki w ramach programu „Doskonała nauka” – moduł „Wsparcie konferencji naukowych” (projekt nr DNK/SP/546599/2022).



LITERATURA

[1] Singh S., Kalyanasundaram M., Diwan V. Removal of microplastics from wastewater: available techniques and way forward. *Water Science and Technology* 2021, 84(12), 3689-3704. Doi: 10.2166/wst.2021.472

[2] Pivokonsky M., Cermakova L., Novotna K., Peer P., Gajthaml T., Janda V. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. *Science of the Total Environment* 2018, 643, 1644-1651.

[3] Mintening S.M., Löder M.G., Primpke S., Gerdtz G. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Science of the Total Environment*. 2019, 648, 631-635.

[4] He D., Luo Y., Lu S., Liu M., Song Y., Lei L. Microplastics in soil: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. *Trends in analytical chemistry* 2018, 109, 163-172.

[5] Dris R., Gasperi J., Mirande C., Mandin C., Guerrouache M., Langlois V., Tassin, B. A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environmental Pollution* 2017, 221, 453-458.

[6] Kosuth M., Mason S. A., Wattenberg E. V. Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt. *PLOS One* 2018, 13, 1-18. Doi:10.1371/journal.pone.0194970.

[7] Barboza L.G., Vethaak A.D., Lavorante B.R., Lundebye A.K., Guilhermino L. Marine microplastic debris: An emerging issue for food security, food safety and human health. *Mar. Pollut. Bull.* 2018, 133, 336-348.

[8] Conti G. O., Ferrante M., Banni M., Favara C., Nicolosi I., Cristaldi A., Fiore M., Zuccarello P. Micro – and nano-plastics in edible fruits and vegetables. The first diet risks assessment for the general population. *Environmental Research* 2020, 187, 109677. doi:10.1016/j.envres.2020.109677

[9] Zhang Q., Xu E.G., Li J., Chen Q., Ma L., Zeng E. Y., Shi H. A review of microplastics in table salt, drinking water, and air: direct human exposure. *Environmental Science and Technology*, 2020, 54(7), 3740-3751, doi: 10.1021/acs.est.9b04535

[10] Mrowiec B. Występowanie mikroplastików w słodkich wodach powierzchniowych. *Instal* 2022, 10, 64-67, doi:10.36119/15.2022.10.9.

[11] Ngo P.L., Pramanik N/K., Shah K., Rouchand R. Pathway, classification and removal efficiency of microplastics in wastewater treatment plants. *Environmental Pollution*, 2019, 255, 113326, [https://doi.org/10.1016/j/envpol.2019.113326](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113326).

[12] Kown H.J., Hidayaturrehman H., Peera S.G., Lee T.G. Elimination of microplastics at different stages in wastewater treatment plants. *Water* 2022, 14, 2404.

[13] Liu W., Zhang J., Liu H., Guo X., Zhang X., Yao X., Cao Z., Zhang T. A review of the removal of microplastics in global wastewater treatment plants: Characteristics and mechanisms. *Environmental International*, 2021, 146, 106277.

[14] Dey T.K., Uddin M.E., Jamal M. Detection and removal of microplastics in wastewater: evolution and impact. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021, 28, 16925-16947.

[15] Bodzek M., Pohl A. removal of microplastics in unit processes used in water and wastewater treatment: a review. *Archives of Environmental Protection*, 2022, 48(4), 102-128.

[16] Wang Q., Hernandez-Crespo C., Santoni M., Van Hulle S., Rousseau D.P. Horizontal subsurface flow constructed wetlands as tertiary treatment: Can they be an efficient barrier for microplastics pollution? *Sci. Total Environ.* 2020, 137785, doi: 10.1016/j.scpt.2019.05.052

[17] Dalmau-Soler J., Ballesteros-Cano R., Boleda M.R., Paraira M., Ferrer N., Lacorte S. Microplastics from headwaters to tap water:

- occurrence and removal in a drinking water treatment plant in Barcelona Metropolitan area (Catalonia, NE Spain), *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2021, 28, 59462–59472.
- [18] Cheng Y.L., Kim J.G., Kim H.B., Choi J.H., Tsang Y.F., Baek K. Occurrence and removal of microplastics in wastewater treatment plants and drinking water purification facilities; a review. *Chem. Eng. J.* 2021, 410, 128381.
- [19] Zhang Y., Diehl A., Lewandowski A., Gopalakrishnan K., Baker T. Removal efficiency of micro- and nanoplastics (180nm-125mm) during drinking water treatment. *Sci. Total Environ.* 2020, 720, 137383.
- [20] Wang J., Sun C., Huang Q., Chi Y., Yan J., Adsorption and thermal degradation of microplastics from aqueous solutions by Mg/Zn modified magnetic biochars, *J. Hazard. Mater.* 2021, 419, 126486.
- [21] Shi X., Zhang X., Gao W., Zhang Y., He D. Removal of microplastic from water by magnetic nano-Fe₃O₄, *Sci. Total Environ.* 2022, 802, 149838.
- [22] Ma B., Xue W., Hu C., Liu H., Qu J., Li L. Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment, *Chem. Eng. J.* 2019a, 359, 159–167.
- [23] Gao W., Zhang Y., Mo A., Jiang J., Liang Y., Cao X., He D. Removal of microplastics in water: Technology progress and green strategies. *Green Analytical Chemistry*, 2022, 3, 100042, <https://doi.org/10.1016/j.greac.2022.100042>.
- [24] Badola N., Bahuguna A., Sasson Y., Chauhan J.S. Microplastics removal strategies: A step toward finding the solution. *Front. Environ. Sci. Eng.* 2022, 16(1): 7, doi: 10.1007/s11783-021-1441-3
- [25] Talvitie J., Mikola A., Koistinen A., Setälä O. Solution to microplastic pollution – removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Res.* 2017a, 123, 401-407.
- [26] Hidayatullah H., Lee, T.G. A study on characteristics of microplastic in wastewater of South Korea: Identification, quantification, and fate of microplastics during treatment process. *Mar. Pollut. Bull.* 2019, 146, 696–702, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.06.071.
- [27] Yahyanezhad N., Bardi M.J., Aminirad H. An evaluation of microplastics fate in the wastewater treatment plants: frequency and removal of microplastics by microfiltration membrane. *Water Practice and Technology* 2021. <https://doi.org/10.2166/wpt.2021.036>
- [28] Enfrin M., Dumée L.F. Lee, J. Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes – origin, impact and potential solutions, *Water Research.* 2019, 161, 621–638, doi: 10.1016/j.watres.2019.06.049
- [29] Poverio T., Piacentini E., Mazzei R. Membrane processes for microplastic removal. *Molecules* 2019, 24, 4148. <https://doi.org/10.3390/molecules24224148>
- [30] Chen Y., Chen Y., Miao C., Wang Y., Gao G., Yang R., Zhu H., Wang J., Li S., Lan Y. Metal-organic framework-based foams for efficient microplastics removal. *J. Mater. Chem. A* 2020, 8, 14644–14652.
- [31] Siipola V., Pflugmacher S., Romar H., Wendling L., Koukkari P. Low-cost biochar adsorbents for water purification including microplastics removal. *Appl. Sci.* 2020, 10, 788, doi: 10.3390/app10030788.
- [32] Sun C., Wang Z., Chen L., Li F. Fabrication of robust and compressive chitin and graphene oxide sponges for removal of microplastics with different functional groups. *Chem. Eng. J.* 2020, 393, 124796.
- [33] Tang Y., Zhang S., Su Y., Wu D., Zhao Y., Xie B. Removal of microplastics from aqueous solutions by magnetic carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* 2021, 406, 126804.
- [34] Wang J., Sun C., Huang Q., Chi Y., Yan J. Adsorption and thermal degradation of microplastics from aqueous solutions by Mg/Zn modified magnetic biochars. *J. Hazard. Mater.* 2021, 419, 126486.
- [35] Shi X., Zhang X., Gao W., Zhang Y., He D. Removal of microplastics from water by magnetic nano-Fe₃O₄. *Sci. Total Environ.* 2022, 802, 149838.
- [36] Lares M., Ncibi M.C., Sillanpää M., Sillanpää M. Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Res.*, 2018, 133, 236–246, doi: 10.1016/j.watres.2018.01.049
- [37] Long Z., Pan Z., Wang W., Ren J., Yu X., Lin L., Lin H., Chen H., Jin X. Microplastic abundance, characteristics, and removal in wastewater treatment plants in a coastal city of China, *Water Res.* 2019, 155, 255–265, doi:10.1016/j.watres.2019.02.028
- [38] Michielsens M.R., Michielsens E.R., Ni J., Duhaime M.B. Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed, *Environmental Science: Water Research and Technology*, 2016, 2(6), 1064–1073, doi:10.1039/C6EW00207B.
- [39] Mrowiec B. Problem obecności mikroplastiku w ściekach i osadach ściekowych. Zagrożenia i zarządzanie w gospodarce wodno-ściekowej XXI wieku – wybrane problemy. *Wydawnictwo Naukowe Akademii Techniczno-Humanistycznej*, 2021, 17-31.
- [40] Coppock R.L., Cole M., Lindeque P.K., Queirós A.M., Galloway T.S. A small-scale, portable method for extracting microplastics from marine sediments, *Environmental Pollution*, 2017, 230, 829–837, doi:10.1016/j.envpol.2017.07.017
- [41] Zhou G., Wang Q., Li J., Li Q., Xu H., Ye Q., Wang Y., Shu S., Zhang J. Removal of polystyrene and polyethylene microplastics using PAC and FeCl₃ coagulation: performance and mechanism, *Sci. Total Environ.* 2021, 752, 141837.
- [42] Tang W, Li H., Fei L., Wei B., Zhou T, Zhang H. The removal of microplastics from water by coagulation: A comprehensive review. *Sci. Total Environ.* 2022, 851, 158224.
- [43] Wang Z., Lin T., Chen W. Occurrence and removal of microplastics in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP), *Sci. Total Environ.* 2020, 700, 134520.
- [44] Ma B., Xue W. Ding Y., Hu C., Li H., Qu J. Removal characteristics of microplastics by Fe-based coagulants during drinking water treatment. *J. Environ. Sci.* 2019b, 78, 267-275.
- [45] Padervand M., Lichtfouse E., Didier R., Wang C. Removal of microplastics from the environment. A review. *Environmental Chemistry Letters* 2020, 18, 807-828. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00983-1>
- [46] Akarsu C., Deniz, F. Electrocoagulation/electroflotation process for removal of organics and microplastics in laundry wastewater, *CLEAN–Soil, Air, Water*, 2020, 49, 2000146, doi:0.1002/clen.202000146
- [47] Liu W., Zhang J., Liu H., Guo X., Zhang X., Yao X., Cao Z., Zhang T. A review of the microplastics in global wastewater treatment plants. Characteristics and mechanisms. *Environment International* 2021, 146, 106277. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106277>
- [48] Ariza – Tarazona M.C., Villarreal-Chiu J.F., Barbieri V., Siligardi C., Cedillo-Gonzalez E.I. New strategy for microplastic degradation: green photocatalysis using a protein-based porous N-TiO₂ semiconductor. *Ceram. int.* 2019, 45(7) 9618-9624. doi.org/10.1016/j.ceramint. 2018.10.208
- [49] Chen R., Qi M., Zhang G. Yi C. Comparative experiments on polymer degradation technique of produced water of polymer flooding oilfield, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, 113, 012208, doi: 10.1088/1755-1315/113/1/012208
- [50] Miao F., Liu Y., Gao M., Yu X., Xiao P., Wang M., Wang S., Wang X. Degradation of polyvinyl chloride microplastics via an electro-Fenton-like system with a TiO₂/graphite cathode. *J. Hazard. Mater.* 2020, 399, 123023.
- [51] Park S.Y., Kim C.G. Biodegradation of micro-polyethylene particles by bacterial colonization of a mixed microbial consortium isolated from a landfill site, *Chemosphere*, 2019, 222, 527–533.
- [52] Skariyachan S., Pati A.A., Shanka A., Manjunath M., Bachappanavar N., Kiran S. Enhanced polymer degradation of polyethylene and polypropylene by novel thermophilic consortia of *Brevibacillus* sps. and *Aneurinibacillus* sp. screened from waste management landfills and sewage treatment plants, *Polym. Degrad. Stab.* 2018, 149, 52–68.
- [53] Nolte T.M., Hartmann N.B., Kleijn J.M., Garnes j., van de Meent D., Hendriks A.J., Baun A. The toxicity of plastic nanoparticles to green algae as influenced by surface modification, medium hardness and cellular adsorption. *Aquat. Toxicol.* 2017, 183, 11-20. <https://doi.org/101016/j.aquatox.2016.12.005>
- [54] Talvitie J., Mikola A., Setälä O., Heinonen M., Koistinen A. How well is microlitter purified from wastewater? – a detailed study on the stepwise removal of microlitter in a tertiary level wastewater treatment plant. *Water Research*, 2017b, 109, 164-172.
- [55] Ziajahromi S., Neale P.A., Rintoul L., Leusc, F.D. Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: development of a new approach to sample wastewater-based microplastics. *Water Research*, 2017, 112, 93–99, doi: 10.1016/j.watres.2017.01.042
- [56] Baresel C., Harding M. Fang J. Ultrafiltration/granulated active carbon-biofilter: efficient removal of a broad range of micropollutants, *Applied Sciences*, 2019, 9(4), 710, doi: 10.3390/app9040710.
- [57] Xiao K., Lianga S., Wang X., Chena C., Huang X. Current state and challenges of full-scale membrane bioreactor applications: A critical review, *Bioresour. Technol.* 2019, 271, 473–481, doi: 10.1016/j.biortech.2018.09.061
- [58] Rocher V., Paffoni C., Goncalves A., Guérin S., Azimi S., Gasperi J., Moilleron R., Pauss A. Municipal wastewater treatment by biofiltration: comparisons of various treatment layouts. Part 1: assessment of carbon and nitrogen removal. *Water Sci. Technol.* 2012., 65, 1705–1712, doi: 10.2166/wst.2012.105