

OMNIPRESENCE OF PLASTICS: A REVIEW OF THE MICROPLASTIC SOURCES AND DETECTION METHODS

СВЕПРИСУТНОСТ ПЛАСТИКЕ: ПРЕГЛЕД ПОТЕНЦИЈАЛНИХ ИЗВОРА МИКРОПЛАСТИКЕ И САВРЕМЕНИХ НАЧИНА ДЕТЕКЦИЈЕ

Kristian Pastor¹
Biljana Isić²
Mirjana Horvat³
Zoltan Horvat⁴
Marko Ilić¹
Marijana Ačanski¹
Milorad Marković⁵

UDK: 504.5:678.7
DOI: 10.14415/zbornikGFS39.03
CC-BY-SA 4.0 license

Summary: Plastic polymers are present in all aspects of modern human life, with their production increasing significantly year by year. Microplastics (MPs) are plastic units with a size range of 1 μm to 5 mm, omnipresent in nature. They have been detected in water, soil, air, food, and drinking water and thus represent a severe threat to human health, especially because they represent a good adsorbent for hydrophobic toxic chemicals, such as PAHs, pesticides, and others. The analysis of MPs from environmental samples requires specific sample preparation procedures. In order to detect, identify and characterize MP particles, various methods have been employed, including: optical and scanning electron microscopy; infra-red and Raman spectroscopy; gas and liquid chromatography; and tagging methods, all of them with certain advantages and

Резиме: Пластични полимери су присутни у свим аспектима савременог људског живота, а њихова производња се значајно повећава из године у годину. Микропластику (МП) чине пластичне јединице величине од 1 μm до 5 мм, свеprisутне у природи. Откривена је у води, земљи, ваздуху, храни и води за пиће и стога представља озбиљну претњу по људско здравље, посебно зато што је и добар адсорбент за хидрофобне токсичне материја, као што су ПАХ-ови, пестициди и др. Анализа МП из узорака животне средине захтева специфичне поступке припреме узорака. Да би се детектовале, идентификовале и окарактерисале честице МП, користе се разне методе, укључујући: оптичку и скенирајућу електронску микроскопију; инфрацрвену и Раман спектроскопију; гасну и течну хроматографију, са одређеним

¹University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia, e-mail: kristian.pastor@uns.ac.rs

² ALFÖLDVÍZ Regionális Víziközmű-szolgáltató Zártkörűen Működő Részvénytársaság, 5600 Békéscsaba, Hungary

³ University of Novi Sad, Faculty of Civil Engineering Subotica, Kozaracka street 2a, 24000 Subotica, Serbia, e-mail: isicm@gf.uns.ac.rs

⁴ University of Novi Sad, Faculty of Civil Engineering Subotica, Kozaracka street 2a, 24000 Subotica, Serbia, e-mail: horvatz@gf.uns.ac.rs

⁵ University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Trg Dositeja Obradovica 6, 21000 Novi Sad, Serbia

limitations. Recently, the MP issue has been more acknowledged, but still, many questions arise and wait to be solved. Further studies are necessary to improve existing analysis methods, and more education is needed to raise awareness amongst the general public about the emerging problem of plastics in nature.

Keywords: Microplastics; Environment; Micropollutants; Sampling; Analysis; Health risk.

1. INTRODUCTION

Widespread use of plastic polymers has changed the way of our lives, and its huge production has resulted in a serious environmental threat [1], thus becoming a significant cause of concern among scientists, politicians, and the general public [2]. Its price and unique set of properties make it extremely popular for use in everyday life [3]. The global production of plastic is increasing with an annual rate of 8.7% [4]. In 2016, world production of plastic surpassed 320 million tons, most of which is intended for packaging, i.e., for immediate disposal [2]. Most of the common plastics resin production is used in packaging with a relatively short lifetime and ends up routinely in litter as well as in municipal solid waste. Plastics account for 10–15% by weight of municipal solid waste, depending on the location [5]. The majority of plastics include polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), polyvinylchloride (PVC), and polyethylene terephthalate (PET) [4]. When inappropriately dumped or mismanaged, plastic waste can accumulate in the environment and can be subjected to degradation by several agents or routes, such as solar radiation, mechanical forces, and microbial action. This leads to fragmentation and breakdown of those

предностима и ограничењима. Иако се проблему МП посвећује све више пажње, ипак остаје мноштво питања која чекају да буду решена. Даље студије су неопходне да би се побољшале постојеће методе анализе, а додатна едукација да би се повећала свест шире јавности о овом новом проблему у природи.

Кључне речи: Микропластика; Животна средина; Микрополутанти; Узорковање; Анализа; Здравствени ризик.

1. УВОД

Широка употреба пластичних полимера променила је начин нашег живота, а њихова огромна производња резултирала је озбиљном еколошком претњом [1], постајући тако значајан разлог за забринутост научника, политичара и шире јавности [2]. Њихова цена и карактеристике чине их изузетно погодним за свакодневну употребу [3]. Глобална производња пластике се повећава са годишњом стопом од 8,7% [4]. У 2016. години светска производња пластике премашила је 320 милиона тона, од чега је већина намењена за паковање, тј. за тренутно одлагање након коришћења [2]. Дакле, већина произведене пластике користи се у амбалажним материјалима са релативно кратким животним веком и брзо завршава у смећу и чврстом комуналном отпаду. Пластика чини 10–15 мас.% чврстог комуналног отпада [5]. Пластика најчешће подразумева следеће полимере: полиетилен (ПЕ), полипропилен (ПП), полистирен (ПС), поливинилхлорид (ПВЦ) и полиетилен терефталат (ПЕТ) [4]. Када се неадекватно одложи или се њиме лоше управља, пластични отпад се може акумулирати у животnoj средини и бити подвргнут разградњи помоћу сунчевог зрачења,

larger materials into microplastics - MPs [2], which have already been detected in water, air, sediment, and even in several species of organisms [6]. A recent definition of MPs follows the logical differentiation along the standard international unit nomenclature (SI units) of MPs = 5 mm – 1 µm. Due to the evolving research on plastic particles, nanoplastics are also of particular concern because they are expected to be as ubiquitous as their bulk counterparts. Nanoplastic is usually categorized as plastic particles smaller than 1 µm, which is also an important priority with regard to enhancement of contaminant transport in the environment and potential risks to human health [7]. However, MPs are the targeted plastic particles to review in this study.

MPs can be characterized, detected and quantified using a variety of methods such as fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy (RS), scanning electron microscopy (SEM), high-performance liquid chromatography (HPLC), and gas chromatography (GC) [8].

This review study is aimed to evaluate the current status of the occurrence of MPs in nature and represent contemporary sampling, detection, and identification methods.

2. OCCURENCE IN NATURE

2.1. Water Sources

The presence of small fragments of plastics in the oceans, estuaries, bodies of freshwater, and even in the remote arctic ice is now well established [5].

The observed differences between types and amounts of MPs indicate that import, export, and residence times of MPs may vary depending on their characteristics, mostly size and the specific density of the polymers [9].

MPs are found in all parts of the water column. Due to their structure,

механичких сила и деловањем микроорганизама. То доводи до фрагментације материјала на честице тзв. микропластике - МП [2], које су већ откривене у води, ваздуху, седименту, па чак и у живим организмима [6]. Дефиниција МП следи номенклатуру међународног система јединица - СИ система МП = 5 mm - 1 µm. Нанопластика, коју чине пластичне честице мање од 1 µm, је такође посебно забрињавајућа, јер се очекује да ће бити једнако свеприсутна, јер је лака за транспорт у животној средини и тиме представља ризик по људско здравље [7]. Међутим, овај прегледни рад ће се фокусирати на честице микропластике.

Честице МП могу бити окарактерисане, детектоване и квантификоване применом различитих техника као што су: инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовим трансформацијама (FTIR), Раман спектроскопија (RS), скенирајућа електронска микроскопија (SEM), високо-притисна течна хроматографија (HPLC) и гасна хроматографија (GC) [8].

Овај прегледни рад има за циљ да процени тренутни статус МП у природи и представи савремене методе њеног узорковања, детекције и идентификације.

2. ПРИСУСТВО У ПРИРОДИ

2.1. Извори у води

Присуство фрагмената пластике у океанима, слатководним системима, па чак и у арктичком леду, сада је добро утврђено [5].

Време боравка честица МП може се разликовати у зависности од њихових карактеристика, углавном величине и специфичне густине полимера [9].

Честице МП се налазе у свим деловима воденог стуба. Због своје структуре, полимери имају

polymers have a specific density ($0.9-2.3 \text{ g cm}^{-3}$), which is lower than the density of water ($1.02 \text{ to } 1.03 \text{ g cm}^{-3}$) which leads to the floating of plastics and MPs on the water surface [10]. Overgrowth by micro- and macro-organisms causes an increase in specific density and thus contributes to a loss in buoyancy and sinking of MPs [9]. MPs of low specific density spend a long time at the sea surface (or in the water column), where they can potentially be transported over long distances. However, MPs of high specific density are negatively buoyant and thus sink more rapidly to the seafloor; consequently, they are expected to accumulate in subtidal sediments near their sources [9]. Fragmentation does not affect particle density because it does not change the chemical composition. Furthermore, the concentration of MPs in the oceans depends on the period in which it is sampled - for example: if coastal winds are low, the concentration is higher [11]. Water that flows at a lower speed has lower energy, and plastic denser than its environment will deposit. In areas of faster water flow, plastic is easier to carry and resuspend. Furthermore, areas of lower salinity show an increase in plastic deposition as a result of an increase in plastic density [12]. Ultimately, the exact distribution of MPs in the water column is still unknown [13]. MPs from cosmetics, cleaning products, medicines, and mostly from washing machines that release microfibers end up in municipal wastewater [11]. Microfibers come from synthetic fabrics from which much of the garment is made [12]. Furthermore, due to microscopic sizes, particles pass through filters on wastewater treatment plants, and end up in rivers or soil by directly discharged treated water or using waste sludge [14, 15]. MPs have also been detected in the Adriatic Sea. According to the amount and presence of plastic waste, the

специфичну густину ($0,9-2,3 \text{ g/cm}^3$), нижу од густине воде ($1,02-1,03 \text{ g/cm}^3$), што доводи до плутања пластике и МП на површини вода [10]. Прекомерни раст микро- и макроорганизама на површини МП узрокује повећање специфичне густине и на тај начин доприноси тоњењу МП на дно [9]. Честице МП мале специфичне густине проводе много времена на површини (или у воденом ступцу), одакле се могу транспортовати на велике удаљености. Међутим, МП високе специфичне густине брже тоне на морско дно; сходно томе, очекује се да се акумулира у седиментима у близини својих извора [9]. Фрагментација не утиче на густину честица, јер не мења хемијски састав. Даље, концентрација МП у океанима зависи од периода у коме се узоркује - на пример: ако су обални ветрови слаби, концентрација је већа [11]. Вода која тече спорије има мању енергију, а пластика гушћа од њеног окружења ће се таложити. У подручјима бржег протока воде, пластику се лакше носи и ресуспендује. Даље, подручја са мањим салинитетом показују пораст наноса пластике као резултат повећања њене густине [12]. Тачна расподела МП у воденом ступцу још увек није позната [13]. МП из козметике, производа за чистињење, лекова, и машина за прање веша које ослобађају микровлакна завршава у комуналним отпадним водама [11]. Микровлакна потичу од синтетичких тканина од којих је направљен већи део одеће [12]. Даље, због микроскопских величина, честице пролазе кроз филтере на постројењима за пречишћавање отпадних вода и завршавају у рекама или земљишту директним испуштањем пречишћене воде или преко отпадног муља [14, 15]. Честице МП су откривене и у Јадранском мору. Према количини пластичног отпада, Јадранско море

Adriatic Sea is the most polluted in Europe after the northeastern part of the Mediterranean and Celtic Seas. Research has shown that in the northern Adriatic extremely high concentrations of MPs were detected, with an average value of about 406,000 particles / km², which is among the highest recorded concentrations in the Mediterranean Sea so far [16].

Generally, MPs have become one of the emerging contaminants in the aquatic environment, including rivers, lakes, water treatment plants, and drinking water. However, there is still a lack of sufficient knowledge about MPs in freshwaters, such as their health effects and fast monitoring [15].

2.2. Presence in Soil

MPs can reach the beach by wind, direct disposal of plastic waste, and discharge from wastewater treatment plants [11, 12, 15]. The next source of soil MPs is agriculture; MPs can be discharged due to degradation directly from greenhouse materials and foils and waste sludge, irrigation water, and biosolids [17, 18]. Plastic that accidentally ends up in municipal waste intended for composting is sometimes not noticed and removed, so such compost contains large pieces of plastic and fragmented MPs. If such compost is used as a fertilizer, large amounts of MPs are introduced into the soil and further infiltrated through the soil [12]. MPs in soils may be transported horizontally by wind and water and transported vertically by water or soil biota; and can even be gradually degraded by microbiology or physicochemical drivers [4].

In general, there is little information about the source and fate of MPs in terrestrial ecosystems. In future research, it is urgent to address the distribution, transport, and degradation of MPs in terrestrial environments in order to reveal environmental behaviors and effects [4].

је најзагађеније у Европи након североисточног дела Средоземног мора и Келтског мора. Истраживања су показала да су на северном Јадрану откривене изузетно високе концентрације МП, од око 406 000 честица/км², што је међу највећим до сада забележеним концентрацијама у Средоземном мору [16].

Генерално, честице МП су постале један од нових загађивача у воденим системима, укључујући реке, језера, постројења за пречишћавање отпадне воде и воду за пиће. Међутим, још увек нема довољних информација о присуству МП у слатким водама, њеним ефектима на здравље људи и методама за брз мониторинг [15].

2.2. Присуство у земљишту

Честице МП могу доспети до обале ветром, директним одлагањем пластичног отпада и испуштањем из постројења за пречишћавање отпадних вода [11, 12, 15]. Следећи извор МП у земљишту је пољопривреда, због разградње материјала и фолија стаклене баште, одлагање отпадног муља, вода за наводњавање и ђубриво [17, 18]. Пластика која случајно заврши у комуналном отпаду намењеном за компостирање понекад се не примети и не уклони, па такав компост садржи велике комаде пластике и уситњене честице МП. Ако се такав компост користи као ђубриво, велике количине МП уносе се у земљиште и даље инфилтрирају кроз земљиште [12]. МП у земљишту може се хоризонтално преносити ветром и водом, а вертикално водом или живим организмима земљишта; а процеси деградације врше се микробиолошким или физичко-хемијским путем [4].

Уопштено речено, мало је података о извору и судбини честица МП у копненим екосистемима. Будућа истраживања требала би да се фокусирају на дистрибуцију,

транспорт и деградацију МП у копненом окружењу, како би се изучило њено понашање и ефекти на животну средину [4].

2.3. Air Pollution

MPs are now also acknowledged as atmospheric pollutants. Recent studies have demonstrated the existence of MPs in the area of urban, rural, and remote atmosphere and atmospheric deposition. There is significant potential for long-range transport and therefore, influence locations far from MP pollution sources [7].

Some of the sources of air-circulating MPs are: synthetic fabric (clothing, car seats, etc.), tires, city dust, building materials, industrial emissions, traffic, and sludge left behind in wastewater treatment plants [6, 15]. The degradation of plastic textile fibers produces fibrous MPs [19]. Fibers and fragments are the most frequently identified microplastic shapes in the atmosphere [7]. Some fibrous MPs may be inhaled. Most of them are likely to be subjected to mucociliary clearance; however, some may persist in the lung, causing localized biological responses, including inflammation [6, 19]. The scattering of MPs in the air depends on: the vertical gradient of the pollutant concentration (higher concentrations are at lower altitudes), wind speed (higher wind speed causes better scattering of MPs), wind direction, precipitation, and temperature (lower temperatures increase nucleation and condensation) [6, 15].

Further studies are needed to estimate atmospheric concentrations of these emerging contaminants and to understand better the interaction between atmospheric MPs and other chemicals, ecosystems, and human exposure [6, 7].

2.4. Food and Beverage Contamination

As persistent contaminants, MPs can be taken up by soil biota. Therefore, it

2.3. Загађење ваздуха

Установљено је да су честице МП присутне и у форми загађивача атмосфере. Недавне студије доказале су постојање МП у подручју урбане и руралне атмосфере, као и у атмосферском талогу. Постоји значајан потенцијал за транспорт на велике даљине, тако да утиче на загађење локалитета удаљених од извора загађења [7].

Неки од извора МП у ваздуху су: синтетичка тканина (одећа, седишта за аутомобиле итд.), гуме, градска прашина, грађевински материјали, индустрија, саобраћај и муљ из постројења за пречишћавање отпадних вода [6, 15]. Разградња пластичних текстилних влакана ствара влакнасте честице МП [19]. Влакна су најчешће идентификовани облици микропластике у атмосфери [7]. Неке влакнасте честице МП могу се удахнути и задржати у плућима, узрокујући локализоване биолошке реакције, укључујући упале [6, 19]. Распршивање МП у ваздуху зависи од: вертикалног градијента концентрације (веће концентрације су на нижим надморским висинама), брзине ветра (већа брзина ветра изазива боље расејавање МП), смера ветра, падавина и температуре (ниже температуре повећавају нуклеацију и кондензацију) [6, 15].

Даља истраживања су потребна да би се процениле концентрације ових загађивача у атмосфери и да би се боље разумела интеракција између атмосферске МП и других хемикалија, екосистема и људског здравља [6, 7].

2.4. Контаминација хране и пића

Као перзистентни загађивачи, честице МП могу да се акумулирају у

is important to investigate the potential toxicity of MPs on soil organisms. In this way, MPs can be transferred through the food chain and thus pose a potential risk to human health [4]. Seabirds feed on plastics from the sea surface [9]. Significant amounts of MPs are found in aquatic species intended for human consumption [20]. Around 1000 particles of MPs per person are introduced through sea salt. According to research on tap water samples around the world, a large proportion of drinking water is contaminated with MPs. Microplastic particles were also found in bottled drinking water [12, 21], beer, honey, and sugar [20].

3. ANALYSIS METHODS

Due to the different shapes, size distribution, and other properties such as transparency, translucency, and surface roughness, the detection of these smaller plastics becomes challenging in practical field conditions. After appropriate sampling procedures, to address the problematic issue of microplastic detection, several methods based on visual inspection, chemical, and optical techniques have been suggested [22].

3.1. Sampling

Sampling and analysis of microplastic particles pose a problem due to different sizes, shapes, color, chemical composition, and adsorption/desorption of toxic substances [11, 13]. The analysis of MPs begins with proper sampling methods, depending on the medium for investigation.

A Manta sampling trawl net and a Neuston catamaran for horizontal sampling are usually used in surface waters. Manta trawl works on the principle of traction and on each side has wing-like structures, while the

биљном и животињском свету. Због тога је важно испитати потенцијалну токсичност МП на живе организме тла. На овај начин, честице МП се могу пренети кроз ланац исхране и тако представљати потенцијални ризик по људско здравље [4]. Морске птице се хране честицама МП са површине воде [9]. Значајне количине МП налазе се у воденим животињским врстама, намењеним за људску исхрану [20]. Преко морске соли уноси се око 1000 честица МП по особи. Испитивањем узорака пијаће воде широм света, утврђено је да је велики проценат воде за пиће загађен честицама МП, које су такође детектоване и у флашираној води за пиће [12, 21], пиву, меду и шећеру [20].

3. МЕТОДЕ АНАЛИЗЕ

Због различитих облика, расподеле величине и других својстава као што су прозирност и храпавост површине, анализа МП постаје изазов у практичним теренским условима. Након одговарајућих поступака узорковања, за детекцију МП постоји неколико метода заснованих на визуелном прегледу, хемијским и оптичким техникама [22].

3.1. Методе узорковања

Као што је речено, узорковање и анализа честица МП представљају велики проблем због различитих величина, облика, боје, хемијског састава честица МП и адсорпције/десорпције токсичних супстанци на њихову површину [11, 13]. Анализа започиње правилним методама узорковања, које зависе од матрикса за испитивање.

Вучна Манта мрежа и Неустон катамаран за хоризонтално узорковање обично се користе у површинским водама. Манта мрежа ради на принципу вуче и са обе стране има структуре налик крилима,

Neuston catamaran has guides on each side of the net, which allow them to be stable and float on the surface of the water. The mesh sizes used for microplastic sampling range from 53 μm to 3 mm. This sampling principle is most commonly used due to the assumption that 95% of the MPs are located 15 cm below the water surface [2, 10, 15].

MPs can be sampled horizontally and vertically through the entire water column. The Bongo plankton nets, with a mesh diameter of about 500 μm are used for horizontal sampling. This mesh type consists of a pair of circular aluminum frames connected to a center shaft to which a flow meter and nylon plankton nets are attached. The net is lowered to a selected depth that is often just above the bottom and is pulled at that depth at a given speed over a period of time. On the other hand, for the purpose of vertical sampling, the mesh is lowered to a certain depth and pulled towards the surface [2, 10].

Depending on the sediment type, samples from the seabed are collected using: box corer, Ekman, and Van Veen grabs. Sampling with grabs causes sample disturbances. Therefore, they are most suitable for surface or group sampling. In contrast, the box corer collects smaller amounts of sample and allows the investigation of microplastic deposition over time. Furthermore, the box corer is used for sampling a relatively small sampling area of around 25 cm^2 [2, 10].

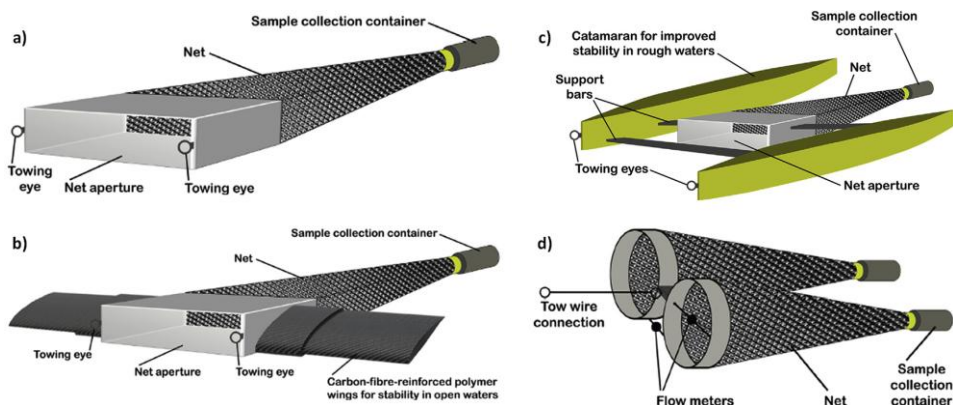
Land surface samples are collected using iron spoons or non-plastic shovels to a depth of 5 cm. After sampling, the MPs need to be separated from the sediment, and this is based on the difference in density using a high-density solution of NaCl (1.2 g/cm^3), ZnCl_2 (1.5-1.7 g/cm^3), CaCl_2 (1.5 g/cm^3), or NaI (1.6-1.8 g/cm^3) [23].

док Неустон катамаран има водилице са обе стране мреже, које му дају стабилност и омогућавају плутање на површини воде. За узорковање микропластике користе се отвори величине од 53 μm до 3 mm. Овај принцип узорковања најчешће се користи због претпоставке да се 95% МП налази на 15 cm испод површине воде [2, 10, 15].

МП се може узорковати хоризонтално и вертикално кроз читав водени стуб. Бонго планктонске мреже, пречника пора око 500 μm , користе се за хоризонтално узорковање. Ова врста мрежице састоји се од пара округлих алуминијумских оквира повезаних са средишњом осовином на коју су причвршћени мерач протока и најлонске планктон-мреже. Мрежа се спушта на одабрану дубину која је често мало изнад дна и повлачи се на тој дубини, при одређеној брзини, током одређеног временског периода. С друге стране, у сврху вертикалног узорковања, мрежа се спушта на одређену дубину и повлачи према површини [2, 10].

У зависности од типа седимента, узорци са морског дна сакупљају се помоћу кутијастог језгра, Екман и Ван Веен хватаљки. Узорковање кутијастим језгром је најпогодније за површинско или групно узорковање, за узорковање релативно малих површина од око 25 cm^2 [2, 10].

Узорци копнене површине узимају се гвозденим кашикама или непластичним лопатама до дубине од 5 cm. Након узимања узорака, МП се одваја од седимента, на принципу разлике у густинама помоћу различитих раствора велике густине: NaCl (1,2 g/cm^3), ZnCl_2 (1,5-1,7 g/cm^3), CaCl_2 (1,5 g/cm^3), или NaI (1,6-1,8 g/cm^3) [23].



Слика 1 – Опрема за узорковање микропластике у површинским деловима: а) нојстон мреже; б) манта мрежа; ц) катамаран; и средњим деловима мора: бонго мреже [2, 10].

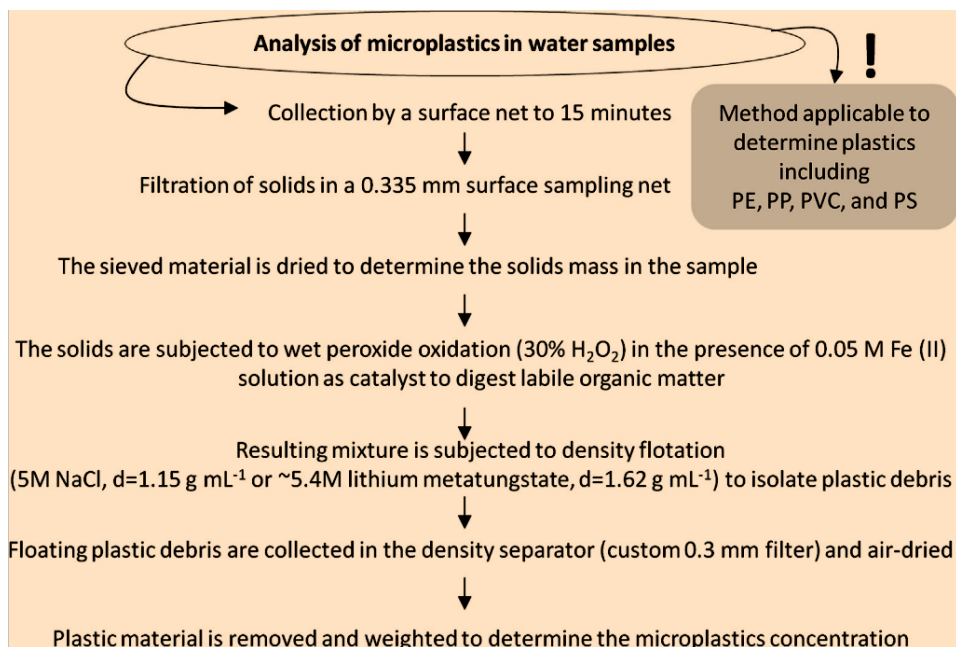
Figure 1 – Types of equipment for sampling MPs in surface seawater: a) neuston net; b) manta trawl; and, c) catamaran, as well as in mid-water level: d) bongo nets [2, 10].

3.2. Detection and Identification

In order to separate the microplastic particles from the water sample, filtration or sieving can be performed. Filtration is performed using a filter paper with pore sizes of 1-2 μm . Sieves of various mesh size separate microplastic particles depending on the particle size, with the help of motor vibrations. It is also possible to use an elutriation process in which the particles are separated based on size, shape, and density by a gas or liquid flowing in the opposite direction to the direction of sedimentation [10, 15]. Further identification of MPs itself can be difficult due to the possibility of confusing it with organic matter. In order to prevent this, it is necessary to degrade organic matter using enzymatic catalytic reactions with: hydrogen peroxide, a hydrogen peroxide and sulfuric acid solution or hydrogen peroxide in the presence of iron (II) ions (Fenton's reagent) [14]. An example of the MPs analysis procedure in water samples as described by Masura et al. [24] is given in Figure 2.

3.2. Детекција и идентификација

Да би се честице МП одвојиле из узорка воде, може се извршити филтрација или просејавање. Филтрација се врши помоћу филтер папира са величинама пора од 1-2 μm . Сита различите величине отвора раздвајају честице МП у зависности од величине, помоћу моторних вибрација. Такође је могуће користити поступак елутриације у коме се честице одвајају на основу величине, облика и густине гасом или течношћу који теку у супротном смеру од смера седиментације [10, 15]. Даља идентификација може бити тешка због могућности адсорбовања органске материје. Да би се ово спречило, неопходно је разградити органску материју користећи ензимске каталитичке реакције са: водоник-пероксидом, водоник-пероксидом и раствором сумпорне киселине или водоник-пероксидом у присуству феро-јона (Фентонов реагенс) [14]. Пример поступка анализе МП у узорцима воде како су описали Масура и сар. [24] дат је на слици 2.



Слика 2 – Секвенцијални кораци у анализи МП у воденим узорцима. PE: полиетилен; PP: полипропилен, PVC: поливинил хлорид; PS: полистирен [24].

Figure 2 – Sequential steps for the analysis of MPs in water samples. PE: polyethylene; PP: polypropylene, PVC: polyvinyl chloride; PS: polystyrene [24].

Microplastic detection is based on physical characteristics such as size, shape, texture, and color. A naked-eye visual inspection can be performed, where particles with a size of 5-1 mm are observed, or using an optical microscope, which can detect particles with a size of 1 mm - 1 μm. Further identification is performed using spectroscopic techniques such as FT-IR (Fourier-transform infrared spectroscopy), Raman spectroscopy, and pyrolytic Gas chromatography with Mass spectrometry (Py-GC-MS), which allow determining the type of plastic. In addition to the optical microscope, it is possible to use a scanning electron microscope (SEM) to analyze the physical properties of MPs, particle sizes, and surface features/morphology, but also to distinguish plastic from non-plastic

Детекција МП заснива се на физичким карактеристикама као што су величина, облик, текстура и боја. Може се извршити визуелни преглед голим оком, где се посматрају честице величине 5-1 mm, или помоћу оптичког микроскопа, за величине 1 mm - 1 μm. Даља идентификација се врши помоћу инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовим трансформацијама, Раман спектроскопије и пиролитичке гасне хроматографије са масеном спектрометријом, које омогућавају одређивање врсте пластике. Поред оптичког микроскопа, могуће је користити и скенирајући електронски микроскоп (SEM) за анализу физичких својстава МП, величине честица и површинских карактеристика - морфологије, али и за разликовање пластичних од

materials. However, the method is costly and time-consuming [10]. An overview of commonly used analytical techniques in microplastic detection and identification is given in Table 1.

непластичних материјала. Међутим, метода је скупа и дуготрајна [10]. Преглед најчешће коришћених аналитичких техника у детекцији и идентификацији МП дат је у Табели 1.

Табела 1 – Преглед уобичајено коришћених аналитичких техника у анализи МП [15].
Table 1 – Summary of commonly used analytical techniques for analysis of MPs [15].

Methodology	Particle Size	Advantages	Limitations
Visual Methods			
<i>Microscopic Counting</i>			
Samples are pretreated. Particles identified and counted by using an optical microscope.	µm range	Samples with a high amount of large MPs. Short time and low cost.	The nature of the samples cannot be determined and it is necessary to couple with identification methods listed below.
Spectroscopic Methods			
<i>Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FTIR)</i>			
Samples are subjected to infrared radiation with defined range. Plastic polymers have highly specific IR spectra with distinct band patterns	> 500 µm Smaller particle down to 20 µm by microscopy coupled FTIR.	Nondestructive, well established, fast and quite reliable.	Samples must be IR active. Nontransparent particles are difficult to be analyzed. Expensive and require experienced personals. The sample must be pretreated to eliminate IR active water. The detection is affected by the environmental matrix (e.g., biofilm formation on polymer), which creates difficulty in the

			data interpretation.
<i>Raman Spectroscopy (RS)</i>			
The interaction of the irradiated laser light with the molecules and atoms of the sample results in differences in the frequency of the back-scattered light when compared to the irradiating laser. The Raman shift can be detected, leading to substance-specific Raman spectra.	Microscopy coupled RS method is suitable for particles size > 1 μm .	Small particles 1 - 20 μm , high spatial resolution and relatively low sensitivity. For nontransparent and dark particles. Fast chemical mapping. Fast and automatic data collection/processing.	Interferences of fluorescence from biological, organic and inorganic impurities, hampering the identification of MPs. Sample requires purification before analysis. Appropriate Raman acquisition parameters are important. RS is timeconsuming.
<i>Scanning Electron Spectroscopy</i>			
The sample images are produced by the interaction of an electron beam with the sample.	μm scale	Provides a high-resolution image of the samples.	High vacuum. No detailed identification information.
Chromatographic Methods			
<i>Pyrolysis GC/MS</i>			
Samples are thermally treated under ambient conditions and the released gaseous compounds are trapped, and subsequently transferred to a GC column, coupled to a quadrupole - MS. The spectra of pyrolysis products are then compared to a database of common plastic types.	> 500 μm	Sensitive and reliable.	Only one particle with certain weight can be assessed per run. The pyrolysis database is only available for selected polymers.
<i>Liquid Chromatography</i>			
Samples are dissolved by selected solvents. Different molar mass distribution is measured by size exclusion chromatography and quantification is based on HPLC analysis.	Sample size of several milligrams is required for the chemical extraction.	High recoveries of selected polymers.	Inability to determine the physical characteristics (size). Only small amount of samples can be

			assessed per run. Only specific polymers can be analyzed.
Other Methods			
<i>Tagging Method</i>			
Hydrophobic dye adsorbs onto surfaces of MPs and renders them fluorescent when they irradiated with blue light	µm range	Straightforward, fast, low cost.	Other organic particles might be stained (overestimation).

4. CONCLUSIONS

Microplastics are particles made of different polymeric materials with various shapes, and sizes below 5 mm. They have been detected in water, air, sediment, and even in several species of organisms, so their accumulation in nature poses a significant threat to both flora and fauna. Lately, the microplastic issue has been more acknowledged, but still, many questions arise and wait to be solved. Due to the toxic effects, it is necessary to reduce the disposal of plastics in the environment, to develop new or improve existing methods of assessment, and to implement legislation that would reduce and control the release of MPs into the environment. We also have a duty to evaluate our personal relationship with plastic and educate young and old about a problem that will not be easily solved. To this end, a collaboration between environmental, epidemiological, and water, soil, air, and food quality communities is required to set up relevant research programmes, which will include specific monitoring strategies.

4. ЗАКЉУЧЦИ

Микропластику чине честице различитих полимерних материјала, различитих облика, а величина испод 5 mm. Откривене су у води, ваздуху, седименту, па чак и у неколико врста живих организама, па њихова акумулација у природи представља значајну претњу, како за флору, тако и за фауну. Иако се проблему микропластике у последње време придаје све више значаја, ипак остаје мноштво питања која чекају на одговор. Због штетних ефеката, неопходно је смањити одлагање пластике у животну средину, развити нове или побољшати постојеће методе мерења и применити законодавство, којим би се контролисало испуштање МП у животну средину. Дужни смо и да променимо свој лични однос са пластиком, као и да едукујемо младе и старе о проблему који није лако решити. У том циљу потребна је сарадња између удружења за заштиту животне средине и здравствених и прехранбених институција, како би се креирали релевантни истраживачки програми, који ће укључивати специфичне стратегије мониторинга.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia [Programmes no. 451-03-9/2021-14/200134 and 451-03-9/2021-14/200093].

ЗАХВАЛНИЦА

Аутори се захваљују Министарству просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (програми бр. 451-03-9/2021-14/200134 и 451-03-9/2021-14/200093).

REFERENCES

- [1] Su L, Xue Y, Li L, Yang D, Kolandhasamy P, Li D, Shi H, Microplastics in Taihu Lake, China, *Environmental Pollution* 216 (2016) 711-719.
- [2] Silva AB, Bastos AS, Justino CIL, da Costa JP, Duarte AC, Rocha-Santos TAP, Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review, *Analytica Chimica Acta* 1017 (2018) 1-19.
- [3] Van Cauwenberghe L, Devriese L, Galgani F, Robbins J, Janssen CR, Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects, *Marine Environmental Research* 111 (2015) 5-17.
- [4] He D, Luo Y, Lu S, Liu M, Song Y, Lei L, Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks, *Trends in Analytical Chemistry* 109 (2018) 163-172.
- [5] Andrady AL, The plastic in microplastics: A review, *Marine Pollution Bulletin* 119 (2017) 12-22.
- [6] Prata CJ. Airborne microplastics: Consequences to human health? *Environmental Pollution* 234 (2018) 115-126.
- [7] Zhang Y, Kang S, Allen S, Allen D, Gao T, Sillanpaa E, Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives, *Earth-Science Reviews* 203 (2020) 103118.
- [8] Ružaj L, Mikroplastika u okolišu, diplomski rad, preddiplomski, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Hrvatska, 2019.
- [9] Hidalgo-Ruz V, Gutow L, Thompson LC, Thiel M, Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification, *Environmental Science and Technology* 46 (2012) 3060-3075.
- [10] Crawford C.B., Quinn B., Microplastic collection techniques, in: C.B. Crawford, B. Quinn (Eds.), *Microplastic Pollutants*, Elsevier Inc., 2017, pp. 179-202.
- [11] Nerland IL, Halsband C, Allan I, Thomas K V. Microplastics in marine environments: Occurrence, distribution and effects, Norwegian Institute for Water Research, 2014.
- [12] Welden N, Microplastics: emerging contaminants requiring multilevel management. In: Letcher, T. M. and Vallero, D. A. (eds.) *Waste: a Handbook for Management [Second Edition]*. Academic Press: Amsterdam, 2019, pp. 405-424.
- [13] Rios Mendoza LM, Balcer M, Microplastics in freshwater environments: A review of quantification assessment, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 113 (2019) 402-408.
- [14] Pico Y, Alfathan A, Barcelo D, Nano- and microplastic analysis: Focus on their occurrence in freshwater ecosystems and remediation technologies, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 113 (2018) 409-425.
- [15] Li J, Liu H, Chen JP, Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection, *Water Research* 137 (2018) 362-374.
- [16] Bule K, Zadro K, Tolić A, Radin E, Miloloža M, Očelić Bulatović V i Kučić Grgić D, Mikroplastika u morskom okolišu Jadrana, *Kemijska Industrija* 69 (5-6) (2020) 303-310.
- [17] Zhang S, Wang J, Liu X, Qu F, Wang X, Wang X, Li Y, Sun Y, Microplastics in the environment: A review of analytical methods, distribution, and biological effects. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 111 (2019) 62-72.
- [18] Lv W, Zhou W, Lu S, Huang W, Yuan Q, Tian M, Lv W, He D, Microplastic pollution in rice-fish co-culture system: A report of three farmland stations in Shanghai, China, *Science of the Total Environment* 652 (2019) 1209-1218.

- [19] Gasperi J, Wright SL, Dris R, Collard F, Mandin C, Guerrouache M, Langlois V, Kelly FJ, Tassin B, Microplastics in air: Are we breathing it in?, *Current Opinion in Environmental Science & Health* 1 (2018) 1–5.
- [20] Rist S, Carney Almroth B, Hartmann NB, Karlsson TM, A critical perspective on early communications concerning human health aspects of microplastics, *Science of the Total Environment* 626 (2018) 720–726.
- [21] Novotna K, Cermakova L, Pivokonska L, Cajthaml T, Pivokonsky M, Microplastics in drinking water treatment – Current knowledge and research needs, *Science of the Total Environment* 667 (2019) 730–740.
- [22] Asamoah BO, Kanyathare B, Roussey M, Peiponen K-E, A prototype of a portable optical sensor for the detection of transparent and translucent microplastics in freshwater, *Chemosphere* 231 (2019) 161-167
- [23] Radovan A-M, Mikroplastika - nevidljiva prijetnja zdravlju i okolišu, Undergraduate thesis, University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering, Zagreb, Croatia, 2019.
- [24] Masura J, Baker J, Foster G, Arthur C, Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for Quantifying Synthetic Particles in Waters and Sediments, NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48, 2015.