

Politechnika Krakowska
im. Tadeusza Kościuszki
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Katedra Technologii Środowiskowych

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Paulina ORMANIEC

***Badania nad występowaniem i przemianami
mikro- i nanoplastików w komunalnych
oczyszczalniach ścieków***

Promotor:
dr hab. inż. Jerzy Mikosz, prof. PK

Kraków, 2025

*Szczególne wyrazy wdzięczności kieruje do mojego promotora
dr hab. inż. Jerzego Mikosza, prof. PK za niecenione wsparcie, inspirujące
wskazówki oraz okazane zaufanie, które były dla mnie źródłem motywacji.
Dziękuję również za cierpliwość, zrozumienie i ogromny entuzjazm, które towarzyszyły
mi na każdym etapie pracy nad niniejszą rozprawą.*

Spis treści

Streszczenie

Summary

1. Wprowadzenie	1
2. Cel i zakres pracy.....	3
3. Część teoretyczna	5
3.1. Podstawy wiedzy o polimerach i tworzywach sztucznych.....	5
3.1.1. Charakterystyka polimerów	5
3.1.1.1. Klasyfikacja polimerów	5
3.1.1.2. Właściwości polimerów	9
3.1.2. Charakterystyka tworzyw sztucznych	14
3.1.3. Światowa produkcja tworzyw sztucznych.....	16
3.2. Stan wiedzy na temat mikro- i nanoplastików	18
3.2.1. Definicja mikro- i nanoplastików	18
3.2.2. Źródła mikro- i nanoplastików	21
3.2.2.1. Pierwotne drobiny tworzyw sztucznych	21
3.2.2.1.1. Mikroplastiki pierwotne	22
3.2.2.1.2. Nanoplastiki pierwotne.....	23
3.2.2.2. Wtórne drobiny tworzyw sztucznych.....	24
3.2.2.2.1. Mikroplastiki wtórne	26
3.2.2.2.2. Nanoplastiki wtórne.....	27
3.2.3. Występowanie mikroskopijnych drobin sztucznych.....	27
3.2.3.1. Środowisko wodne	28
3.2.3.2. Środowisko glebowe	30
3.2.3.3. Atmosfera	31
3.2.3.4. Organizmy żywe	31
3.2.4. Negatywne skutki dla środowiska i zdrowia ludzkiego	33
3.3. Mikro- i nanoplastiki w ściekach komunalnych.....	35
3.3.1. Metodyka oznaczania i identyfikacji	35
3.3.1.1. Pobór próbek	35
3.3.1.2. Wstępna obróbka próbek.....	36
3.3.1.2.1. Usunięcie materii organicznej	36
3.3.1.2.2. Usunięcie materii nieorganicznej	40

3.3.1.3. Identyfikacja cząstek polimerowych	42
3.3.1.3.1. Identyfikacja mikroplastików	43
3.3.1.3.2. Identyfikacja nanoplastików	47
3.3.2. Występowanie mikro- i nanoplastików w oczyszczalniach ścieków	50
3.3.3. Skutki dla procesu oczyszczania ścieków	58
4. Krytyczna ocena braków w wiedzy i metodach badawczych	60
5. Badania własne.....	62
5.1. Założenia i ogólny opis badań	62
5.2. Tezy pracy	63
5.3. Metody badawcze	63
5.3.1. Pobór próbek	64
5.3.2. Udoskonalenie metody izolowania i identyfikacji mikroplastików	65
5.3.2.1. Usunięcie materii organicznej	65
5.3.2.2. Usunięcie materii nieorganicznej	66
5.3.2.3. Identyfikacja wyizolowanych mikroplastików.....	66
5.3.3. Oznaczanie zawartości nanoplastików — metoda własna.....	68
5.3.4. Metoda usuwania mikro- i nanoplastików	71
5.4. Opis badań własnych	72
5.4.1. Opracowanie metody badawczej.....	74
5.4.1.1. Przygotowanie materiałów modelowych.....	74
5.4.1.1.1. Przygotowanie próbki modelowej mikro- i nanoplastików	74
5.4.1.1.2. Przygotowanie próbki modelowej materii organicznej	75
5.4.1.1.3. Przygotowanie próbki modelowej materii nieorganicznej	76
5.4.1.2. Usunięcie materii organicznej — mikroplastiki	77
5.4.1.2.1. Oksydacja przy użyciu reakcji Fentona	77
5.4.1.2.2. Oksydacja nadtlakiem wodoru.....	78
5.4.1.2.3. Trawienie materii organicznej zasadą	78
5.4.1.2.4. Trawienie materii organicznej kwasem	79
5.4.1.2.5. Porównanie efektywności zastosowanych metod	79
5.4.1.3. Usunięcie materii nieorganicznej — mikroplastiki	81
5.4.1.4. Nanoplastiki — metoda własna	84
5.4.2. Badania terenowe	87

5.4.2.1. Charakterystyka technologiczna badanych oczyszczalni ścieków	88
5.4.2.2. Przebieg badań w oczyszczalniach ścieków	93
5.4.2.3. Pobór próbek	93
5.4.2.4. Zawartość mikro- i nanoplastików w oczyszczalniach ścieków	94
5.4.2.4.1. Ścieki surowe	95
5.4.2.4.2. Ścieki oczyszczone	97
5.4.2.4.3. Odcieki pochodzące z przeróbki osadów ściekowych	100
5.4.3.3.4. Odwodnione osady ściekowe	105
5.4.3. Usuwanie mikro- i nanoplastików	107
5.4.3.1. Koagulacja	108
5.4.3.2. Flotacja	110
5.4.3.3. Koagulacja + flotacja	111
6. Analiza i dyskusja wyników	115
6.1. Dobowa zawartość tworzyw sztucznych w badanych oczyszczalniach	115
6.2. Analiza potencjalnych źródeł mikroplastików w badanych próbkach	118
6.2.1. Zakład Oczyszczania Ścieków Kraków-Płaszów	118
6.2.2. Zakład Oczyszczania Ścieków w Niepołomicach	123
6.3. Analiza obiegu mikroplastików komunalnych oczyszczalniach ścieków	127
6.3.1. Obieg mikroplastików ze względu na rozmiar	127
6.3.2. Obieg mikroplastików ze względu na rodzaj polimeru	131
6.3.3. Obieg mikroplastików ze względu na kształt	134
6.4. Usuwanie mikro- i nanoplastików	138
7. Podsumowanie wyników badań i weryfikacja tez badawczych	141
7.1. Podsumowanie wyników badań	141
7.2. Weryfikacja tez badawczych	144
8. Kierunki dalszych badań	147
Bibliografia	148
Spis rysunków	171
Spis tabel	173
Załączniki	

Streszczenie

Celem niniejszej pracy jest poszerzenie i pogłębienie wiedzy w zakresie mikro- i nanoplastików obecnych w komunalnych oczyszczalniach ścieków. Szczególną uwagę poświęcono występowaniu mikro- i nanoplastików na różnych etapach procesów technologicznych, degradacji i przemianom mikroplastików oraz ocenie efektywności usuwania mikro- i nanoplastików ze ścieków.

Zakres pracy obejmuje przedstawienie aktualnego stanu wiedzy na temat mikro- i nanoplastików, ze szczególnym uwzględnieniem badań nad mikro- i nanoplastikami w komunalnych oczyszczalniach ścieków. Badania własne obejmują badania laboratoryjne i badania terenowe. Badania terenowe przeprowadzono w dwóch komunalnych oczyszczalniach ścieków, obejmując nimi ścieki surowe i oczyszczone, odcieki pochodzące z przeróbki osadów ściekowych oraz odwodnione osady ściekowe. W ramach badań laboratoryjnych opracowano i zweryfikowano metody analityczne izolowania i identyfikacji mikroplastików oraz przeprowadzono badania nad półilościową metodą oznaczania nanoplastików w ściekach i osadach ściekowych, które następnie zastosowano do analizy próbek pobranych w badanych oczyszczalniach ścieków. Następnie przeprowadzono badania nad oceną efektywności usuwania mikro- i nanoplastików z modelowej wodnej próbki tworzyw sztucznych z wykorzystaniem koagulacji i flotacji ciśnieniowej analizując sekwencję tych procesów.

Izolowanie mikroplastików obecnych w badanych ściekach i osadach ściekowych wykonano zgodnie z opracowaną metodą badawczą obejmującą etap oczyszczania próbki usuwania materii organicznej z użyciem reakcji Fentona oraz materii nieorganicznej z wykorzystaniem separacji gęstościowej wodnym roztworem chlorku cynku. Identyfikację wyizolowanych cząstek oparto na wykorzystaniu mikroskopu stereoskopowego, co pozwoliło na charakterystykę cech fizycznych badanego materiału oraz spektrofotometru z transformatą Fouriera w podczerwieni (FTIR) modułem tłumionego całkowitego odbicia (ATR) w celu potwierdzenia składu polimerowego badanego tworzywa sztucznego. Określenie szacowanej zawartości nanoplastików oparto na zaproponowanej w pracy metodzie własnej półilościowego oznaczania zawartości nanoplastików wykorzystującej różnice w temperaturach całkowitej degradacji badanych materiałów. Proponowana i testowana metoda usuwania mikro- i nanoplastików bazuje na połączeniu dwóch procesów jednostkowych: koagulacji i flotacji ciśnieniowej.

Studia literaturowe i wyniki badań nad metodą izolowania i identyfikacją mikroplastików ze ścieków i osadów ściekowych wskazują, że metody rekomendowane w literaturze, z ich ewentualną niewielką modyfikacją, mogą być skuteczne i wiarygodne, jednak często nie są łatwo dostępne. Proponowana autorska metoda półilościowego oznaczania zawartości nanoplastików wykazuje znaczący potencjał do opracowania łatwej i dostępnej metody szacowania zawartości części nanoplastików w ściekach i osadach ściekowych. Przeprowadzone badania terenowe wykazały, że mikroplastiki obecne w komunalnych oczyszczalniach ścieków w procesie przeróbki osadów ściekowych ulegają fragmentacji na mniejsze cząstki i wraz z odciekami zawracane są do obiegu technologicznego przyczyniając się do wzrostu zawartości mikroskopijnych

tworzyw sztucznych w ściekach oczyszczonych oraz w osadach odwodnionych. Pomimo stosunkowo wysokiej efektywności usuwania mikro- i nanoplastików w procesach oczyszczania ścieków, wraz ze ściekami oczyszczonymi do środowiska uwalnianych może być nawet kilka miliardów sztuk mikroplastików na dobę. Ponadto, wyniki badań wskazują na wysoką akumulację mikro- i nanoplastików w odwodnionych osadach ściekowych. To czyni komunalne oczyszczalnie ścieków ważną barierą dla przedostawania się mikroskopijnych tworzyw sztucznych do środowiska wodnego. Przeprowadzone laboratoryjne badania nad usuwaniem mikro- i nanoplastików z wykorzystaniem sekwencji procesów koagulacji i flotacji ciśnieniowej wskazują na wysoki potencjał takiego układu dla redukcji zawartości tworzyw sztucznych w wodzie i ściekach. Jednak metoda ta wymaga dalszych pogłębionych badań w celu określenia szczegółowych parametrów technologicznych i ich ewentualnego uzupełnienia o inne procesy jednostkowe.

Przedstawione w niniejszej pracy badania mają charakter nowatorski, ponieważ przedstawiają szczegółowy obieg mikroplastików w komunalnych oczyszczalniach ścieków nie tylko pod względem jakościowym, ale także ilościowym, w tym masowym, z uwzględnieniem danych o ich fragmentacji w procesach przeróbki osadów ściekowych. Zastosowane w pracy metody analityczne wykazują skuteczność w oznaczaniu mikroplastików w ściekach i osadach ściekowych, a proponowana półilościowa metoda oznaczania zawartości nanoplastików jest całkowicie autorskim podejściem analitycznym. Przedstawiona i wstępnie zbadana sekwencja procesów jednostkowych do usuwania mikro- i nanoplastików jest perspektywicznym podejściem i może stanowić perspektywiczne podejście w usuwaniu mikroskopijnych tworzyw sztucznych ze ścieków.

Summary

This study aims to broaden and deepen knowledge about micro- and nanoplastics present in municipal wastewater treatment plants. Particular attention was paid to the occurrence of micro- and nanoplastics at different stages of the technological processes, involved, how they degrade and transform, and how effectively they can be removed from wastewater.

The scope of work includes a comprehensive review of extant knowledge concerning micro- and nanoplastics, with a particular emphasis on research on micro- and nanoplastics in municipal wastewater treatment plants. The present study is grounded in empirical research, encompassing both laboratory and field studies. Field research was conducted at two municipal wastewater treatment facilities, encompassing raw and treated wastewater, leachate from sewage sludge processing, and dewatered sewage sludge. As part of the laboratory research, analytical methods for the isolation and identification of microplastics were developed and verified. Furthermore, research was conducted on a semi-quantitative method for the determination of nanoplastics in wastewater and sewage sludge. These methods were then used to analyze samples taken from the tested wastewater treatment plants under study. Subsequently, research was conducted to assess the effectiveness of removing micro- and nanoplastics from a model water sample of plastics using coagulation and dissolved air flotation, analyzing the sequence of these processes.

The isolation of microplastics present in the tested wastewater and sewage sludge was performed in accordance with a developed research method. The method involved the purification of the sample, removal of organic matter using the Fenton reaction, and removal of inorganic matter using density separation with an aqueous zinc chloride solution. The identification of the isolated particles was based on the use of a stereoscopic microscope, which allowed for the characterization of the physical features of the tested material, and a Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy to confirm the polymer composition of the tested plastic. The estimated nanoplastic content was determined based on a proprietary method of semi-quantitative nanoplastic content determination proposed in the study, which utilizes differences in the total degradation temperatures of the tested materials. The proposed and tested method for removing micro- and nanoplastics is based on a combination of two unit processes: coagulation and dissolved air flotation.

Literature studies and research results indicate that methods for the isolation and identification of microplastics from wastewater and sewage sludge, with minor modifications, can be effective and reliable, but are often not readily available. The proposed method of semi-quantitative determination of nanoplastics content shows significant potential for the development of an easy and accessible method for estimating the content of some nanoplastics in wastewater and sewage sludge. Field studies have shown that microplastics present in municipal wastewater treatment plants in the process of are fragmented into smaller particles and, together with the leachate, are returned to the technological cycle, contributing to an increase in the content of microscopic plastics in treated wastewater and dewatered sludge. Despite the relatively high efficiency of

micro- and nanoplastics removal in wastewater treatment processes, up to several billion pieces of microplastics may be released into the environment with treated wastewater every day. Furthermore, research results indicate a high accumulation of microplastics in dewatered sewage sludge. This renders municipal wastewater treatment facilities a significant impediment to the entry of microscopic plastics into the aquatic environment. Laboratory studies on the removal of micro- and nanoplastics using a sequence of coagulation and dissolved air flotation processes indicate the high potential of such a system for reducing plastic content in water and wastewater. However, this method requires further in-depth research in order to determine the detailed technological parameters and their possible supplementation with other unit processes.

The research presented in this paper is innovative because it describes the detailed circulation of microplastics in municipal wastewater treatment plants not only in terms of quality but also in terms of quantity, including mass, taking into account data on their fragmentation in sewage sludge treatment processes. The analytical methods used in this study are effective in determining microplastics in wastewater and sewage sludge, and the proposed semi-quantitative method for determining the content of nanoplastics is a completely original analytical approach. The presented and preliminarily tested sequence of unit processes for the removal of micro- and nanoplastics is a promising approach and may constitute a promising approach to the removal of microscopic plastics from wastewater.

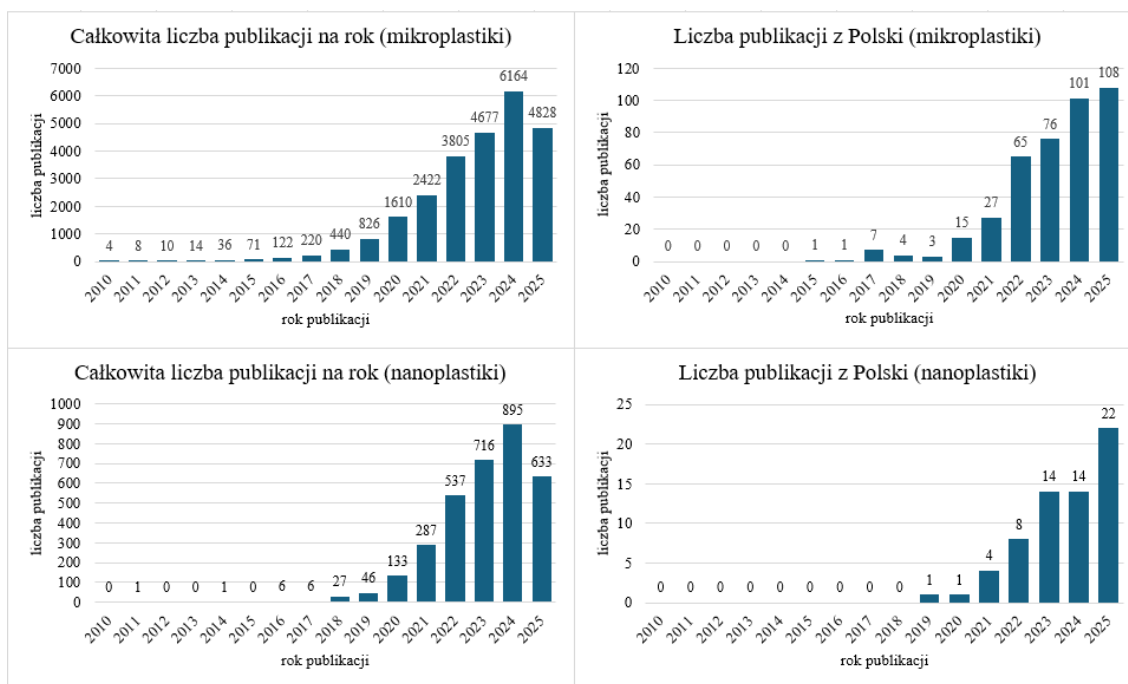
1. Wprowadzenie

Tworzywa sztuczne od kilkudziesięciu lat stanowią fundament gospodarki oraz życia codziennego. Ze względu na niskie koszty produkcji, trwałość i wszechstronność zastosowań ich globalna produkcja stale wzrasta, przy czym tylko niewielka część wyprodukowanych tworzyw sztucznych podlega recyklingowi. W konsekwencji znaczne ilości tworzyw sztucznych przedostają się do środowiska, gdzie rozpadają się na mniejsze cząstki (mikro- i nanoplastiki), które obecnie uważane są za zanieczyszczenia budzące coraz większe obawy. Obecność tych cząstek została potwierdzona w wodach powierzchniowych, glebach oraz powietrzu (Atugoda i in., 2023; Haque i Fan, 2023). Udokumentowana obecność mikro- i nanoplastików w roślinach oraz organizmach zwierząt i ludzi wskazuje na ich powszechne występowanie i potencjalne ryzyko dla zdrowia człowieka (Ali i in., 2024).

Aktualnie, w zależności od źródła istnieją różne definicje mikro- i nanoplastików. Zazwyczaj mikroplastiki definiuje się jako cząstki tworzyw sztucznych o rozmiarach poniżej 5 mm, natomiast nanoplastiki jako cząstki o rozmiarach poniżej 1 μm (Shao i in., 2025). Wielkość identyfikowanych mikro- i nanoplastików bardzo często uwarunkowana jest zastosowanymi metodami analitycznymi oraz celem badań, co z kolei wpływa na trudności w porównywaniu wyników między różnymi źródłami. Cechą charakterystyczną tych cząstek jest ich wysoka trwałość, różnorodność składu chemicznego oraz cech morfologicznych, a także zdolność do adsorpcji innych zanieczyszczeń.

Oczyszczalnie ścieków pełnią ważną rolę w ograniczaniu emisji mikro- i nanoplastików do środowiska. W literaturze podkreśla się, że większość cząstek tworzyw sztucznych akumuluje się w osadach ściekowych, które często znajdują zastosowanie w dalszej gospodarce, np. jako nawozy (Mesquita i in., 2023). Pomimo, że mikro- i nanoplastiki akumulują się głównie w osadach ściekowych, są one także obecne w ściekach oczyszczonych. Nawet niewielka liczba cząstek tworzyw sztucznych w litrze ścieków oczyszczonych skutkuje setkami milionów cząstek w przeliczeniu na dobową objętość ścieków, które codziennie uwalniane są do środowiska wodnego (Ormaniec i Mikosz, 2024).

Wzrost zainteresowania mikro- i nanoplastikami w środowisku skutkował ogromnym wzrostem liczby publikacji naukowych. Analiza bazy Scopus wskazuje, że w latach 2020–2024 liczba publikacji zawierających słowa kluczowe „microplastic”, „microplastics”, „microplastic pollution”, „microplastic particles” wzrosła ponad trzykrotnie. Jeszcze bardziej dynamiczny przyrost dotyczy badań nad nanoplastikami. Publikacji, gdzie wśród słów kluczowych znajdują się „nanoplastic” i „nanoplastics” przybyło w tym samym okresie niemal siedmiokrotnie. Podobny trend zauważalny jest w Polsce, gdzie również rozwój badań nad mikro- i nanoplastikami znacząco przyspieszył (rys. 1.1).



Rys. 1.1. Wzrost liczby publikacji naukowych dla mikro- i nanoplastików na świecie i w Polsce (opracowanie własne na podstawie analizy danych w bazie Scopus (dostęp w dn. 09.2025))

Pomimo wyraźnego wzrostu zainteresowania występowaniem mikro- i nanoplastików w środowisku, wiedza na temat tych cząstek w komunalnych oczyszczalniach ścieków pozostaje ograniczona. Aktualnie większość badań skupia się na oznaczaniu liczbowym zawartości mikroplastików w ściekach surowych, oczyszczonych oraz osadach ściekowych. Badania te skupiają się zwykle na określeniu stopnia usuwania cząstek tworzyw sztucznych lub ich charakterystyce w pojedynczych punktach ciągu technologicznego. Istnieją także badania skupiające się na wpływie cząstek mikro- i nanoplastików na procesy oczyszczania ścieków. Jednak brakuje jednoznacznych danych opisujących całościowo procesy oczyszczania ścieków pod tym względem oraz zrozumienia mechanizmów, które decydują o zachowaniu cząstek tworzyw sztucznych na poszczególnych etapach procesu technologicznego. Zrozumienie tych mechanizmów jest kluczowym krokiem w dalszych badaniach nad metodami usuwania tych cząstek ze ścieków. Można stwierdzić, że aktualne luki w wiedzy dotyczą nie tylko obecności mikro- i nanoplastików w ściekach, ale także zrozumienia ich losu oraz poznania dynamiki ich przemian zachodzących podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych.

Niniejsza praca ma na celu wypełnienie luk w istniejącej wiedzy poprzez zbadanie występowania i przemian mikro- i nanoplastików w komunalnych oczyszczalniach ścieków. Przedstawiono wyniki badań nad zawartością mikro- i nanoplastików na różnych etapach oczyszczania ścieków oraz źródła tych cząstek w ściekach surowych. Ponadto scharakteryzowano ich zachowanie na poszczególnych etapach oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych, co pomoże w zrozumieniu mechanizmu przemian mikro- i nanoplastików w procesach technologicznych.

2. Cel i zakres pracy

Ogólnym celem niniejszej pracy doktorskiej jest poszerzenie i pogłębienie wiedzy na temat obiegu i przemian mikro- i nanoplastików w komunalnych oczyszczalniach ścieków. Szczegółowe cele pracy dotyczą pozyskania nowej wiedzy na temat występowania mikro- i nanoplastików w komunalnych oczyszczalniach ścieków na różnych etapach procesu technologicznego, degradacji mikroplastików do nanoplastików oraz oceny efektywności ich usuwania ze ścieków. Dla osiągnięcia tych celów niezbędne było określenie zarówno liczby cząstek mikroplastików, jak i ich przybliżonej masy, a także przybliżonej masy nanoplastików występujących na różnych etapach oczyszczania ścieków.

Zakres niniejszej pracy doktorskiej obejmuje prezentację aktualnego stanu wiedzy teoretycznej dotyczącej mikro- i nanoplastików w ściekach komunalnych oraz przedstawia oryginalne rozwiązanie problemów naukowych związanych z analizą występowania i przemianami mikro- i nanoplastików w oczyszczalniach ścieków komunalnych. Problemy te dotyczą w szczególności weryfikacji dotychczas stosowanych metod badań laboratoryjnych pozwalających na wyizolowanie mikro- i nanoplastików z próbek ścieków komunalnych.

Szczegółowy zakres pracy obejmuje część literaturową (rozdział 3) ze szczegółowym opisem podstaw teoretycznych oraz aktualnego stanu wiedzy na temat polimerów i tworzyw sztucznych (rozdział 3.1). W dalszej części przedstawiono aktualny stan wiedzy na temat mikro- i nanoplastików, z uwzględnieniem ich definicji, źródeł pochodzenia oraz występowania w środowisku naturalnym i w organizmach żywych (rozdział 3.2). Kolejno, skupiono się na mikro- i nanoplastikach w oczyszczalniach ścieków, gdzie zaprezentowano aktualne informacje na temat metod izolowania i identyfikacji tych cząstek w próbkach ścieków oraz osadach ściekowych (rozdział 3.3.1). Rozdział rozwinięto o aktualne raporty i dane dotyczące występowania i charakterystyki cząstek mikro- i nanoplastików w komunalnych oczyszczalniach ścieków (rozdział 3.3.2). Przegląd literatury zamyka analiza wpływu mikro- i nanoplastików na procesy oczyszczania ścieków (rozdział 3.3.3).

W oparciu o przegląd literatury i aktualne dane w rozdziale 4 przedstawiono krytyczną ocenę istniejących już badań, ze szczególnym uwzględnieniem ich ograniczeń oraz obszarów, które wymagają dalszego rozwinięcia. Co dodatkowo było podstawą do przeprowadzonych w niniejszej pracy badań własnych.

W części doświadczalnej (rozdział 5) przedstawiono założenia badań (rozdział 5.1) oraz tezy pracy (rozdział 5.2). Kolejno w rozdziale 5.3 przedstawiono metody badawcze wykorzystywane w dalszych badaniach, z uwzględnieniem metod poboru próbek w oczyszczalniach ścieków (rozdział 5.3.1). Następnie przedstawiono metody izolowania i identyfikacji mikroplastików, które w następnym etapie poddano weryfikacji i udoskonaleniu (rozdział 5.3.2). W rozdziale 5.3.3 omówiono założenia teoretyczne oraz ogólną charakterystykę proponowanej metody własnej półilościowego oznaczania zawartości nanoplastików w próbkach ścieków i osadów ściekowych. Następnie skupiono się na opisie metod wykorzystywanych w badaniach nad usuwaniem mikro- i nanoplastików ze ścieków (rozdział 5.3.4).

Opis badań własnych (rozdział 5.4) obejmuje badania nad opracowaniem procedur analitycznych izolowania i oznaczania mikroplastików z próbek ścieków i osadów ściekowych (rozdział 5.4.1.2 oraz 5.4.1.3) oraz szczegółowe badania nad opracowaniem półilościowej metody oznaczania nanoplastików (rozdział 5.4.1.4). Badania te poprzedzone zostały przygotowaniem materiałów modelowych, co opisane zostało w rozdziale 5.4.1.1. Badania terenowe z wykorzystaniem wcześniej opracowanych metod badawczych przedstawiono w rozdziale 5.4.2. Przedstawiono charakterystykę technologiczną badanych obiektów (rozdział 5.4.2.1) oraz opis punktów poboru próbek z uwzględnieniem przebiegu badań dla badanych oczyszczalni ścieków (rozdział 5.4.2.2). W rozdziale 5.4.2.4 przedstawiono wyniki badań zawartości i charakterystyki mikroplastików oraz częściowe zawartości nanoplastików odpowiednio w ściekach surowych i oczyszczonych, w odciekach pochodzących z przeróbki osadów ściekowych oraz w odwodnionych osadach ściekowych. Kolejny rozdział (5.4.3) poświęcony został badaniom nad metodą usuwania mikro- i nanoplastików z próbek ścieków z wykorzystaniem jednostkowych metod oczyszczania ścieków i wody.

Analiza i dyskusja wyników (rozdział 6) zawiera szacowaną dobową zawartość tworzyw sztucznych oraz potencjalny stopień usuwania mikroplastików w badanych oczyszczalniach ścieków (rozdział 6.1). Kolejne rozdziały poświęcone zostały analizie potencjalnych źródeł mikroplastików w ściekach surowych na podstawie cech charakterystycznych wyizolowanych cząstek (rozdział 6.2) oraz analizie obiegów mikroplastików w badanych obiektach (rozdział 6.3). Obieg mikroplastików przedstawiony został w zależności od ich rozmiarów, kształtów oraz rodzaju zidentyfikowanych polimerów. Dyskusję wyników kończy analiza wyników badań nad usuwaniem mikro- i nanoplastików (rozdział 6.4).

Kończącą część pracy stanowią rozdziały poświęcone podsumowaniu otrzymanych wyników (rozdział 7) oraz wskazaniu możliwych kierunków przyszłej pracy (rozdział 8).

3. Część teoretyczna

3.1. Podstawy wiedzy o polimerach i tworzywach sztucznych

Aktualna powszechność stosowania polimerów oraz tworzyw sztucznych stawia wysokie wyzwania dla środowiska. Coraz większy nacisk stawia się na zrównoważony rozwój i ochronę środowiska, dlatego powszechne wykorzystanie tworzyw sztucznych, ich produkcja, a także utylizacja jest rosnącym wyzwaniem dla środowiska. Polimery będące związkami o długich łańcuchach powtarzających się jednostek (merów) posiadają unikalne właściwości chemiczne i fizyczne, które sprawiają, że są niezwykle wszechstronne w swoim zastosowaniu. Tworzywa sztuczne, wytwarzane na bazie polimerów, stanowią podstawę dla wielu innowacyjnych rozwiązań w dziedzinach takich jak inżynieria materiałowa, przemysł chemiczny, czy medycyna.

3.1.1. Charakterystyka polimerów

3.1.1.1. Klasyfikacja polimerów

Związki chemiczne o dużej masie cząsteczkowej składające się z powtarzających się jednostek strukturalnych, połączonych ze sobą wiązaniami kowalencyjnymi nazywane są polimerami. Małe powtarzające się w łańcuch polimerowych jednostki strukturalne to monomery (Billmeyer, 1984; Odian, 2004). Słowo „polimer” pochodzi od greckich słów *poly* (wiele) i *meros* (części), co oznacza „wiele części”. Innymi słowy, polimer jest długołańcuchową cząsteczką, która składa się z dużej liczby powtarzających się jednostek o identycznej strukturze (Fried, 2014). Po raz pierwszy terminu polimery, w kontekście chemii, użył niemiecki chemik Hermann Staudinger w 1920 roku. Swoje badania oparł na koncepcji, że wielkocząsteczkowe związki, zbudowane z powtarzających się jednostek monomerowych mogą być opisywane jako polimery (Staudinger, 1920). Teoria ta początkowo spotkała się z dużym oporem w świecie naukowym, jednakże z czasem i potwierdzeniem tych teorii Staudinger w 1953 roku otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii (Staudinger, 1953).

Wśród licznych polimerów wyróżniamy m.in. podział ze względu na ich pochodzenie. Rozróżnia się wówczas związki syntetyczne oraz naturalne lub naturalnie modyfikowane (Szlezyngier i Brzozowski, 2012a). Polimery naturalne to substancje wielkocząsteczkowe pochodzenia naturalnego, np. polisacharydy, białka i polinukleoidy. Polimery syntetyczne to rodzaj polimerów wytwarzanych w procesach chemicznych. Składają się z monomerów, które są syntetyzowane w procesach polimeryzacji, takich jak reakcje addycji lub kondensacji. Polimery syntetyczne są podstawą tworzyw sztucznych i materiałów wykorzystywanych w wielu dziedzinach przemysłu (Wójcikiewicz, 2005). Wśród najważniejszych polimerów syntetycznych, które znajdują największe zastosowanie w technologii i życiu człowieka wyróżnia się: polietylen, polipropylen, polichlorek winylu, polistyren, poli(tereftalan etylenu), poliamidy i poliuretany.

Obecność wyjątkowo dużych makrocząsteczek, które składają się z wielu atomów jest charakterystyczną cechą polimerów. Typowa długość polimerów mieści się w przedziale od 100 do 100000 nm, z kolei szerokość łańcucha polimerów o budowie liniowej nie

przekracza szerokości tych cząsteczek i wynosi około 1 nm (Pielichowski i Puszyński, 2012). Budowa łańcuchowa polimerów może być prosta, rozgałęziona lub usieciowana. Klasyfikacja polimerów według budowy chemicznej wyróżnia: polimery z łańcuchem węglowym (np. polipropylen), polimery heterołańcuchowe (np. poliestry), polimery heterocykliczne (np. poliimid), polimery o nie węglowym łańcuchu głównym (np. poliorganosilany) oraz polimery nieorganiczne (np. poli(chlorek fosfonitrylu) (Koszkul i Suberlak, 2004).

Ze względu na strukturę nadcząsteczkową polimerów wyróżniamy polimery krystaliczne i bezpostaciowe (amorficzne). Struktura nadcząsteczkowa polimerów odnosi się do przestrzennego ułożenia łańcuchów polimerowych (Pielichowski i Puszyński, 2003). Polimery bezpostaciowe występują w postaci ciał jednofazowych i charakteryzują się wzajemnym nieuporządkowanym ułożeniem makrocząsteczek. W zależności od temperatury przemiany wyróżnia się trzy podstawowe stany fizyczne polimerów amorficznych: szklisty, elastyczny i plastyczny (Wójcikiewicz, 2005). Do polimerów amorficznych zalicza się m. in. polistyren, poli(chlorek winylu), poli(metakrylan metylu), poliwęglan czy pochodne celulozy, np. octan celulozy (Koszkul i Suberlak, 2004). Polimery krystaliczne to polimery, które charakteryzują się regularną, liniową budową łańcucha makrocząsteczek lub zawierają grupy o dużej polarności, rozmieszczone równomiernie wzdłuż makrocząsteczki. Do polimerów krystalicznych zaliczamy m. in. polietylen, polipropylen czy poli(tereftalan etylenu) (Billmeyer, 1984).

Kolejnym kryterium podziału polimerów jest mechanizm tworzenia polimerów (polimeryzacja). Proces chemiczny w wyniku, którego małe cząsteczki zwane monomerami łączą się w długie łańcuchy tworząc polimery nazywany jest polimeryzacją (Sikora, 2006). Związki wielkocząsteczkowe, które następnie znajdują zastosowanie jako tworzywa sztuczne otrzymuje się w wyniku polimeryzacji addycyjnej (poliaddycji), polimeryzacji kondensacyjnej (polikondensacji) albo modyfikacji polimerów naturalnych lub syntetycznych (Pielichowski i Puszyński, 2003). Polimeryzacja addycyjna, znana również jako polimeryzacja łańcuchowa, jest procesem chemicznym, w którym monomery z wiązaniami podwójnymi lub potrójnymi łączą się ze sobą w długie łańcuchy polimerowe. Proces ten odbywa się przez sekwencyjne dodawanie monomerów do aktywnego centrum reakcji, którym może być wolny rodnik, kation, anion lub kompleks metaloorganiczny (Szlezzyngier i Brzozowski, 2012a). W zależności od mechanizmu reakcji polimeryzację addycyjną dzieli się na rodnikową, kationową, anionową i koordynacyjną. Wśród polimerów addycyjnych wyróżnia się: polietylen, polipropylen, polistyren czy poliakrylonitryl (Fried, 2014). Polimeryzacja kondensacyjna to proces chemiczny, w którym monomery z różnymi grupami funkcyjnymi reagują ze sobą, tworząc polimery i jednocześnie uwalniając małe cząsteczki, takie jak metanol, woda, amoniak czy chlorowodór. Jest to proces stopniowy, w którym powstające polimery są wynikiem powtarzalnych reakcji między grupami funkcyjnymi monomerów. Fenoplasty, aminoplasty, poliestry, poliamidy, poliimidy, silikon czy żywice epoksydowe klasyfikowane są jako polimery kondensacyjne. Modyfikacja polimerów jest procesem pozwalającym na dostosowanie właściwości polimerów do szerokiego zakresu zastosowań przemysłowych. Dzięki różnorodnym technikom modyfikacji polimerów, możliwe jest poprawienie wytrzymałości mechanicznej, elastyczności,

odporności na temperaturę, przewodnictwa elektrycznego oraz wielu innych właściwości, które są kluczowe dla specyficznych zastosowań (Pielichowski i Puszyński, 2003).

Reakcja polimerów na temperaturę decyduje o ich właściwościach termicznych, a te z kolei wpływają na sposób przetwarzania polimerów oraz możliwości ich zastosowania. Ze względu na właściwości termiczne, polimery dzielą się na: termoplasty, duroplasty (utwardzalne) oraz elastomery. Termoplasty są zdolne do wielokrotnego, odwracalnego przechodzenia ze stanu stałego w stan plastyczny lub ciekły pod wpływem temperatury. Duroplasty ze względu na tworzenie się struktury przestrzennie usieciowanej mogą być modyfikowane tylko jednokrotnie (Koszkul i Suberlak, 2004). Elastomery to rodzaj polimerów charakteryzujących się wyjątkową elastycznością i zdolnością do odwracalnego odkształcania pod wpływem sił zewnętrznych. Po usunięciu siły deformującej, elastomery szybko powracają do swojego pierwotnego kształtu, co sprawia, że są idealne do zastosowań wymagających sprężystości i wytrzymałości mechanicznej. Najpopularniejszymi elastomerami są kauczuki i gumy (Tomasik, 1986). Elastomery charakteryzują małą wartością modułu Younga (od 1 do 4 MPa) oraz odwracalnym wydłużeniem przy rozciąganiu. Polimery o dużym module Younga (ponad 100 MPa) oraz nieodwracalnym wydłużeniem przy rozciąganiu nazywamy plastomerami. Do plastomerów zalicza się polimery termoplastyczne i utwardzalne (Koszkul i Suberlak, 2004).

Najczęściej spotykane polimery wraz z ich charakterystyką chemiczną przedstawiono w Tab. 3.1.

Tab. 3.1. Charakterystyka wybranych polimerów (opracowanie własne na podstawie: (Crawford i Quinn, 2017; Pielichowski i Puszyński, 2003; Szlezyngier i Brzozowski, 2012a))

Nazwa	Akronim	Wzór	Monomer
POLIMERY ADDYCYJNE			
polietylen niskociśnieniowy	LDPE	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ <i>eten</i>
polietylen wysokociśnieniowy	HDPE		
polipropylen	PP	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$ <i>propen</i>
polistyren	PS	$\left[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH}_2 \right]_n$	$\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_5$ <i>styren</i>
poli(chlorek winylu)	PVC	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ <i>chlorek winylu</i>
politetrafluoroetylen	PTFE	$\left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ <i>tetrafluoroeten</i>

poli(octan winylu)	PVAC		$\text{CH}_2=\text{CHOC}(=\text{O})\text{CH}_3$ <i>octan winylu</i>
poliakrylonitryl	PAN		$\text{CH}_2=\text{CH-CN}$ <i>akrylonitryl</i>
poliakryloamid	PAM		$\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{ON})\text{H}_2$ <i>akryloamid</i>
poli(metakrylan metylu)	PMMA		$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{H}_3$ <i>metakrylan metylu</i>
poliuretany	PUR		$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}^1-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ <i>dizocyjanian</i> $\text{HO}-\text{R}^2-\text{OH}$ <i>diol</i>
POLIMERY KONDENSACYJNE			
fenoplasty	PF		$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ <i>fenol</i> HCOH <i>metanal</i>
poli(tereftalan etylenu)	PET		$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H}_2\text{OH})_2)$ <i>tereftalan di-2-hydroksyetylu</i>
poliwęglan	PC		$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ <i>bisfenol A</i> COCl_2 <i>fosgen</i>
poliamidy	PA		$\text{H}_2\text{N}-\text{R}^1-\text{NH}_2$ <i>diamina</i> $\text{ClCO}-\text{R}-\text{COCl}$ <i>dichlorek kwasu dikarboksylowego</i>
poliimidy	PI		
			<i>bezwodnik kwasu piromelitowego</i> $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ <i>diamina</i>

3.1.1.2. Właściwości polimerów

Polimery charakteryzują się różnymi, unikalnymi właściwościami mechanicznymi, fizycznymi i chemicznymi przez co mogą być dostosowane do specyficznych potrzeb. Właściwości takie jak wytrzymałość mechaniczna, elastyczność, odporność na działanie chemikaliów oraz stabilność termiczna czynią polimery niezastąpionymi w wielu zastosowaniach przemysłowych.

Jednym z najczęściej wykorzystywanych polimerów jest **polietylen (PE)**. Ze względu na swoje unikalne właściwości fizyczne i chemiczne znajduje zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu. Jego dwie formy poprzez różnice w stopniu rozgałęzienia oraz gęstości (LDPE i HDPE) wykazują różne właściwości fizyczne (Szezyngier i Brzozowski, 2012a). LDPE charakteryzuje się dużą elastycznością i niską gęstością. Jest polimerem miękkim, woskowatym i przezroczystym (Pielichowski i Puszyński, 2003). LDPE wykorzystywany jest w produkcji toreb, miękkich butelek i opakowań, różnego rodzaju foli, worków i arkuszy. Stosowany jest także do produkcji wykładzin i mebli zewnętrznych (Crawford i Quinn, 2017). Z kolei HDPE ma większą wytrzymałość mechaniczną i większą gęstość. Znajduje zastosowanie w produkcji pojemników na chemikalia i żywność, butelek na napoje, skrzynek, wiader czy rur. PE jest również wykorzystywany w medycynie do produkcji jednorazowych strzykawek, worków na krew, rurek do infuzji oraz opakowań na leki. Jego biokompatybilność¹ i sterylność czynią go idealnym materiałem do zastosowań medycznych. Pomimo licznych zalet, stosowanie PE wiąże się z pewnymi wyzwaniem, głównie związanymi z jego niezwykle trudną biodegradowalnością², a tym samym negatywnym wpływem na środowisko.

Polipropylen (PP), choć droższy niż PE, znajduje zastosowanie przy materiałach o wyższej sztywności, lepszym połysku oraz trwałości kształtu (Pielichowski i Puszyński, 2003). Ze względu na odporność na wiele kwasów, zasad, soli oraz rozpuszczalników organicznych PP znajduje szerokie zastosowanie w produkcji opakowań chemicznych. Poprzez swoją strukturę chemiczną jest bardzo odporny na atak mikroorganizmów, co sprawia, że jest trudny do degradacji w warunkach naturalnych. Znajduje zastosowanie w produkcji foli opakowaniowych do żywności czy farmaceutyków. Często używany jest do produkcji butelek, pojemników na żywność i napoje oraz kubków jednorazowych (Szezyngier i Brzozowski, 2012a). Włókna produkowane z PP charakteryzują się wysoką odpornością chemiczną, wytrzymałością mechaniczną oraz wysoką elastycznością. Ze względu na te cechy PP używany jest do produkcji tkanin, dywanów, wykładzin, odzieży sportowej i technicznej, a także sieci rybackich i sznurów (Pielichowski i Puszyński, 2003). Znajduje również zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, gdzie używany jest do produkcji różnych części samochodowych, takich jak zderzaki, deski rozdzielcze, pokrywy akumulatorów i wewnętrzne wykończenia (Crawford i Quinn, 2017).

¹biokompatybilność – (biozgodność) cecha materiału lub substancji warunkująca jego prawidłowe działanie w organizmie żywym

²biodegradowalność – zdolność polimerów do ulegania rozkładowi na proste związki chemiczne pod wpływem działania mikroorganizmów oraz czynników środowiskowych

Polistyren (PS) jest polimerem twardym, ale jednocześnie kruchym i łamliwym. Charakteryzuje się doskonałymi właściwościami dielektrycznymi przez co znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle elektrycznym i elektronicznym, a także w produkcji kabli (Szlezyngier i Brzozowski, 2012a). Często stosowany jest do produkcji opakowań, zwłaszcza tych jednorazowego użytku (kubki, talerze, sztucce, pojemniki na żywność oraz tacki). Jego przezroczystość i sztywność sprawiają, że jest chętnie stosowany do pakowania produktów spożywczych. W budownictwie PS znajduje zastosowanie głównie jako materiał izolacyjny. Płyty z polistyrenu ekspandowanego (EPS) i ekstrudowanego (XPS) są używane do izolacji termicznej ścian, dachów i podłóg (Crawford i Quinn, 2017). Pomimo pewnych ograniczeń mechanicznych, takich jak kruchość, PS pozostaje ważnym materiałem, we współczesnym społeczeństwie.

Wszechstronne właściwości **poli(chlorku winylu) (PVC)** sprawiają, że polimer ten znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu i codziennego życia. PVC charakteryzuje się wysoką wytrzymałością mechaniczną, co sprawia, że jest odporny na uszkodzenia i odkształcenia. Jest twardy i sztywny, przez co jest powszechnie stosowany w budownictwie, głównie do produkcji rur i kształtek do instalacji wodociągowych i kanalizacyjnych, okien i drzwi, a także sidingów i paneli ściennych (Pielichowski i Puszyński, 2003). Doskonałe właściwości izolacyjne oraz odporność na warunki atmosferyczne pozwalają na zastosowanie go w izolacji kabli i przewodów elektrycznych. Ponadto wykorzystuje się go do produkcji opakowań, takich jak butelki na wodę, oleje, detergenty oraz folie do pakowania żywności (Crawford i Quinn, 2017).

Politetrafluoroetylen (PTFE), bardziej znany pod nazwą handlową Teflon[®], jest polimerem fluorowym o dużej odporności termicznej i chemicznej. Szeroko stosowany w przemyśle chemicznym do produkcji uszczelek, zaworów, uszczelnień, rurek i wykładzin reaktorów chemicznych, a także w postaci włókien do wytwarzania tkanin filtracyjnych używanych do czyszczenia gorących gazów i cieczy agresywnych. Jego właściwości antyadhezyjne oraz wcześniej wspomniana wysoka odporność na temperatury pozwalają na zastosowanie PTFE jako tworzywa powłokowego (np. powłoka nieprzywierająca w naczyniach kuchennych, takich jak patelnie czy garnki). Polimer ten znajduje szerokie zastosowanie w lotnictwie i kosmonautyce, m.in. w samolotach odrzutowych w urządzeniach wykorzystujących wielkie częstotliwości (np. radary pokładowe czy systemy komunikacji radiowej) (Pielichowski i Puszyński, 2003). Pomimo wysokiej ceny, PTFE pozostaje ważnym materiałem, który zaspakaja wiele potrzeb współczesnego świata.

Poli(octan winylu) (PVAC) jest przezroczystym, termoplastycznym materiałem. W zależności od ciężaru cząsteczkowego jest miękki i żywicowaty (przy małym ciężarze cząsteczkowym) lub twardy, o wyższej temperaturze mięknięcia i trwałości kształtu (przy dużym ciężarze cząsteczkowym). PVAC jest powszechnie stosowany jako baza dla klejów, zwłaszcza szkolnych, biurowych i do drewna (Fried, 2014). Wykorzystywany jest jako składnik w farbách lateksowych i powłokach ochronnych. W przemyśle papierniczym stosowany jest w produkcji papieru i tektury, gdzie działa jako środek wiążący. Używany jest do wykończenia tkanin w przemyśle tekstylnym zapewniając odpowiednią sztywność i wygląd tkanin (Pielichowski i Puszyński, 2003).

Ceniony za swoje wyjątkowe właściwości mechaniczne i chemiczne, **poliakrylonitryl (PAN)**, jest jednym z kluczowych polimerów wykorzystywanych w przemyśle tekstylnym. W odróżnieniu od innych polimerów akrylowych, PAN wykazuje dobrą odporność na typowe rozpuszczalniki, co zwiększa jego trwałość w różnych warunkach użytkowania (Pielichowski i Puszyński, 2003). PAN jest wykorzystywany w produkcji tekstyliów domowych, takich jak zasłony, narzuty i pokrowce. Włókna te są łatwe w utrzymaniu, odporne na zagniecenia i długo zachowują swoje właściwości estetyczne. Ponadto powszechnie używane są do produkcji swetrów, szali, czapek, rękawiczek i innych wyrobów odzieżowych. Są one często stosowane jako alternatywa dla wełny, ponieważ są lżejsze, miększe i tańsze. Dodatkowo PAN znajduje zastosowanie w tworzywach termoplastycznych i elastomerach jako kopolimer z innymi monomerami, takimi jak styren i butadien (Fried, 2014; Pielichowski i Puszyński, 2003; Szlezyngier i Brzozowski, 2012a).

Poliakryloamid (PAM) charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością w wodzie, wykazując dużą zdolność do tworzenia żeli w obecności wody, co jest wykorzystywane w procesach flokulacji i zagęszczania. Te właściwości pozwalają na stosowanie PAM jako flokulantów w oczyszczaniu ścieków i wody. Jako środek stabilizujący wykorzystywany w procesach otrzymywania włókien wpływa na poprawę komfortu noszenia odzieży poprzez zmniejszanie gromadzenia się ładunków elektrostatycznych na tkaninach. Ze względu na swoje właściwości znajduje zastosowanie w produkcji klejów i dyspergatorów. W rolnictwie PAM jest używany do poprawy struktury gleby i zwiększenia jej retencji wody. Pomaga w redukcji erozji gleby i zwiększeniu efektywności nawadniania (Green i Stott, 2001; Pielichowski i Puszyński, 2003).

Poli(metakrylan metylu) (PMMA), znany również jako akryl, pleksi lub szkło akrylowe, jest przezroczystym termoplastycznym tworzywem sztucznym. Na tle innych tworzyw polimerowych wyróżnia się bardzo dobrymi właściwościami optycznymi, zwłaszcza dużą przepuszczalnością światła widzialnego i promieni nadfioletowych oraz dużą odpornością na działanie czynników atmosferycznych. W porównaniu do szkła krzemianowego płyty PMMA charakteryzują się wyższą plastycznością, są lżejsze, bardziej odporne na uszkodzenia mechaniczne i stłuczenia. Dzięki tym właściwościom znajduje zastosowanie w produkcji okien, świetlików czy osłon przeciwsłonecznych. W przemyśle motoryzacyjnym stosowany jest do produkcji reflektorów, szyb i innych elementów, które wymagają dużej przezroczystości i odporności na uderzenia. W elektronice znajduje zastosowanie do produkcji ekranów, soczewek i pryzmatów. Dzięki swojej biokompatybilności i przezroczystości stosowany jest do produkcji soczewek kontaktowych, implantów dentystycznych czy protez (Crawford i Quinn, 2017; Pielichowski i Puszyński, 2003; Szlezyngier i Brzozowski, 2012a).

Ze względu na swoje unikalne właściwości mechaniczne, chemiczne i termiczne **poliuretany (PUR)** znajdują zastosowanie w wielu branżach. Metoda otrzymywania poliuretanów pozwala na otrzymanie materiałów o różnych właściwościach. Elastyczne pianki PUR znajdują zastosowanie w przemyśle odzieżowym, tapicerskim, samochodowym czy lotniczym. Z kolei pianki sztywne, które charakteryzują się większą gęstością i wytrzymałością znajdują zastosowanie przede wszystkim w budownictwie do wytwarzania ścian, podłóg, ram okiennych, drzwi oraz jako materiał izolacji akustycznej

i cieplnej (Pielichowski i Puszyński, 2003). PUR znajduje zastosowanie jako powłoki antykorozyjne do metalu i drewna. Wykorzystywany jest do produkcji uszczelki, powłok ochronnych, membran wodoodpornych czy przy produkcji skóry syntetycznej. Powlekane wyroby PUR wykorzystywane są do produkcji lekkiego obuwia oraz wierzchniej części butów zimowych (Wójcikiewicz, 2005). Zdolność PUR do przyjmowania różnych form, od elastycznych pianek po sztywne panele, sprawia, że jest niezastąpiony w budownictwie, przemyśle motoryzacyjnym, meblarstwie, elektronice i sporcie. Wyróżnia się dwa rodzaje elastomerów PUR: **poliester uretanowy (AU)** oraz **polieter uretanowy (EU)**. Charakteryzują się doskonałą odpornością na zużycie oraz wysoką elastycznością (Szlezyngier i Brzozowski, 2012a).

Polimery kondensacyjne charakteryzują się złożoną strukturą i nierzadko wyższą wytrzymałością chemiczną i mechaniczną w porównaniu do polimerów addycyjnych. Znajdują zastosowanie w materiałach inżynierskich, tekstyliach czy kompozytach.

Fenoplasty (PF), inaczej zwane żywicami syntetycznymi, charakteryzują się różnymi właściwościami w zależności od warunków reakcji ich wytwarzania. Żywice nowolakowe stosuje się do produkcji tłoczyw, z których powstają wyroby bakelitowe i lakiery. Żywice rezolowe, kruche ciała stałe o barwie zależnej od katalizatora, wykorzystuje się do laminatów, tworzyw dielektrycznych, lakierów antykorozyjnych oraz odlewania płyt i prętów. Fenoplasty, takie jak żywice fenolowo-formaldehadowe i fenolowo-furfurylowe, cechują się ognioodpornością i znajdują zastosowanie w odzieży ochronnej. Wyroby fenolowe wyróżniają się dobrą odpornością mechaniczną, dielektryczną i atmosferyczną, a warstwowe tworzywa fenolowe są powszechne w elektro- i radiotechnice oraz odlewnictwie (Pielichowski i Puszyński, 2012; Szlezyngier i Brzozowski, 2012a; Wójcikiewicz, 2005).

Poliestry (PES) są grupą związków, zawierającymi w łańcuchu głównym wiązania estrowe (-O-CO-). Największe znaczenie w grupie poliestrów liniowych ma **poli(tereftalan etylenu) (PET)**. W praktyce wyróżnia się krystaliczny i amorficzny PET. Krystaliczny PET, twardy i nieprzezroczysty, stosuje się w produkcji elementów mechanicznych i narzędzi wymagających wysokiej wytrzymałości. Amorficzny PET, przezroczysty i elastyczny, wykorzystuje się do produkcji butelek, opakowań kosmetyków i farmaceutyków. Folie PET znajdują zastosowanie w izolacji urządzeń elektrycznych (Pielichowski i Puszyński, 2003; Szlezyngier i Brzozowski, 2012a; Wójcikiewicz, 2005). PET odgrywa kluczową rolę w przemyśle tekstylnym. Włókna PET cechują się wysoką wytrzymałością na rozciąganie i ścieranie, dodatkowo są odporne na zgniecenia. Stosowane są również jako tkaniny kordowe do produkcji radialnych opon samochodowych (Wójcikiewicz, 2005). Recykling PET z butelek zmniejsza zużycie surowców i ogranicza odpady, wspierając zrównoważony rozwój. Włókna r-PET są wykorzystywane w produkcji tkanin do odzieży, akcesoriów i tekstyliów technicznych, często mieszanych z bawełną dla uzyskania pożądanych właściwości. Choć r-PET jest nieco sztywniejszy i mniej wytrzymały niż pierwotne włókna PET, spełnia wysokie standardy jakości w wielu zastosowaniach (Palme i in., 2017; Park i Kim, 2014). **Poli(tereftalan butylenu) (PBT)** podobnie jak PET należy do grupy poliestrów. Charakteryzuje się dobrą wytrzymałością, sztywnością oraz twardością, małą chłonnością wody, dobrą odpornością na starzenie cieplne oraz małym zużyciem

tarciowym. Znajduje zastosowanie w produkcji kół zębatach, uszczelnień czy elementów pomp. Ponadto znajduje zastosowanie do wytwarzania tkanin używanych w sporcie i rekreacji czy tkanin technicznych, plecaków, namiotów lub pokrowców na meble ogrodowe (Szlezyngier i Brzozowski, 2012a). Kolejnym wyróżnianym poliestrem jest **poli(tereftalan cykloheksylenodimetyleny) (PCT)**, który charakteryzuje się wysoką odpornością na uderzenia oraz elastycznością. Znajduje zastosowanie w przemyśle do filtracji i izolacji. Ponadto dzięki swojej miękkości i sprężystości włókna PCT wykorzystywane są do produkcji dywanów, materaców czy poduszek (Deopura i in., 2008).

Poliwęglany (PC) są liniowymi, nasyconymi PES, które w zależności od rodzaju części węglowodorowej łańcucha dzielą się na alifatyczne, alifatyczno-aromatyczne i aromatyczne. PC łączą bardzo dobre właściwości mechaniczne i termiczne z właściwościami elektrycznymi i optycznymi. Charakteryzują się wysoką wytrzymałością na uderzenia przy jednoczesnym zachowaniu sztywności i przejrzystości. Ponadto ich przepuszczalność światła porównywalna jest z przepuszczalnością szkła (Wójcikiewicz, 2005). Dzięki swoim właściwościom wykorzystywany jest do produkcji hełmów i tarcz ochronnych, łusek do amunicji myśliwskiej, szyb kuloodpornych i pancernych, pokryć osłon zabezpieczających okienka w bankach czy osłon dla publiczności na lodowiskach hokejowych. Znajduje także zastosowanie w produkcji różnych narzędzi medycznych, takich jak strzykawki, inhalatory i urządzenia diagnostyczne ze względu na swoją biokompatybilność i łatwość sterylizacji (Pielichowski i Puszyński, 2012; Szlezyngier i Brzozowski, 2012a; Wójcikiewicz, 2005).

Poliamidy (PA) to związki wielkocząsteczkowe, które zawierają w swojej budowie powtarzające się ugrupowanie amidowe. W zależności od struktury chemicznej i sposobu wytwarzania wyróżnia się kilka rodzajów PA. PA 66, znany również jako Nylon 66, wyróżnia się doskonałymi właściwościami użytkowymi, przez co znajduje zastosowanie w produkcji żyłek wędkarskich, szczeciny syntetycznej czy izolacji przewodów elektrycznych. PA 6 używany jest do produkcji włókien syntetycznych. PA 11 odporny jest na światło i wiele czynników chemicznych, m.in. zasady czy rozcieńczone kwasy utleniające. Żyłki lub włókna wykonane z PA 11 wykazują bardzo dużą elastyczność i wytrzymałość na rozerwanie. Ponadto PA w postaci proszku wykorzystywany jest do natryskowego powlekania powierzchni metalowych (Pielichowski i Puszyński, 2003; Wójcikiewicz, 2005). Wprowadzenie pierścieni aromatycznych lub alicyklicznych do łańcucha poliamidowego znacząco poprawia odporność cieplną tworzywa. Spośród włókien z PA aromatycznych największą wytrzymałością oraz najwyższą temperaturą topnienia wyróżnia się Kevlar®. Znajduje zastosowanie w przemyśle wojskowym do produkcji kamizelek kuloodpornych czy osłon balistycznych, a także w produkcji opon, elementów konstrukcyjnych oraz odzieży ochronnej dla strażaków, ratowników i pracowników przemysłowych (Sabir, 2018).

Specyficzna struktura **poliimidów (PI)** determinuje ich bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe, dużą twardość, sztywność oraz ognioodporność. Wykazują odporność na ścieranie i dobre właściwości dielektryczne. Charakteryzują się dużą odpornością na działanie wielu chemikaliów, w tym kwasów, zasad, olejów

i rozpuszczalników organicznych, co czyni je idealnymi do zastosowań w trudnych warunkach przemysłowych. Z PI wytwarza folie, laminaty czy masy zalewowe stosowane do wypełniania, hermetyzacji i ochrony komponentów przed uszkodzeniami mechanicznymi, wilgocią, chemikaliami i temperaturą (Wójcikiewicz, 2005). Znajdują także zastosowanie w postaci włókien termoodpornych i trudno palnych (Pielichowski i Puszyński, 2003).

3.1.2. Charakterystyka tworzyw sztucznych

Zrozumienie właściwości i struktury polimerów pozwala na ich efektywne wykorzystanie w różnych, wspomnianych wcześniej zastosowaniach. W rzeczywistości, wiele tych zastosowań znajduje odzwierciedlenie w tworzywach sztucznych. Tworzywo sztuczne, inaczej zwane tworzywem polimerowym lub tworzywem wielkocząsteczkowym to materiał, którego właściwości i strukturę określa polimer, który jest jego głównym składnikiem (Sikora, 2006). Oprócz polimeru tworzywa polimerowe mogą zawierać (Głowińska i in., 2022):

- dodatki funkcyjne — plastyfikatory, stabilizatory, antystatyki, środki zmniejszające palność;
- barwniki i pigmenty;
- napelniacze i środki wzmacniające i inne.

Różnego rodzaju dodatki do tworzyw sztucznych są stosowane w celu poprawy ich właściwości, wydajności i funkcjonalności. Jednym z najczęściej stosowanych dodatków są plastyfikatory (zmiękczacze). Mają za zadanie zwiększyć odkształcalność i zmniejszyć twardość tworzywa sztucznego (Sikora, 2006). Plastyfikatory zmniejszają siły międzycząsteczkowe w materiale, co prowadzi do obniżenia jego temperatury zeszklenia, zwiększenia plastyczności i ułatwienia przetwarzania. Najczęściej stosowane plastyfikatory to estry kwasów ftalowego i fosforowego. Ponadto używa się plastyfikatorów bazujących na kwasach: abietynowym, adypinowym, sebacynowym oraz wyższych kwasach tłuszczowych. Wśród specjalnych plastyfikatorów, opracowanych z myślą o konkretnych specjalistycznych zastosowaniach (m. in. przemysł medyczny, motoryzacja), gdzie uniwersalne rozwiązania są niewystarczające wyróżnia się m.in. chloroparafiny, poliole, polieterole (Szlezyngier i Brzozowski, 2012b).

Stabilizatory mają za zadanie opóźnić proces degradacji tworzyw sztucznych i dzielą się na (Pielichowski i Puszyński, 2003):

- antyutleniacze — związki chemiczne, które stabilizują tworzywo sztuczne poprzez zapobieganie jego utlenianiu;
- antyozonaty — związki chemiczne, które dodane do tworzyw polimerowych chronią je przed degradacyjnym działaniem ozonu;
- fotostabilizatory — związki chemiczne, które skutecznie adsorbują, rozpraszają lub neutralizują promieniowanie ultrafioletowe;
- termostabilizatory — związki chemiczne, mające zapobiegać rozkładowi tworzyw sztucznych pod wpływem temperatury;

- dezaktywatory metali — związki chemiczne, które neutralizują szkodliwy wpływ metalowych zanieczyszczeń na tworzywa sztuczne. Działają poprzez wiązanie jonów metali, co zapobiega ich katalitycznemu działaniu na procesy degradacji.

Antystatyki (przeciwstatyki) to substancje chemiczne dodawane do tworzyw polimerowych w celu zmniejszenia ich zdolności do gromadzenia ładunków elektrostatycznych obu znaków. Wyróżnia się antystatyki wewnętrzne i zewnętrzne (Sikora, 2006). Ładunki elektrostatyczne mogą powodować różne problemy, np. przyciąganie kurzu lub trudności w przetwarzaniu materiałów, co wpływa na trudności w użytkowaniu tworzyw sztucznych. Antystatyki działają poprzez zwiększenie przewodnictwa elektrycznego materiału, co umożliwia rozpraszanie ładunków elektrostatycznych. Najliczniejszą grupą substancji o działaniu antystatycznym są związki azotowe oraz fosforowe (Pielichowski i Puszyński, 2003).

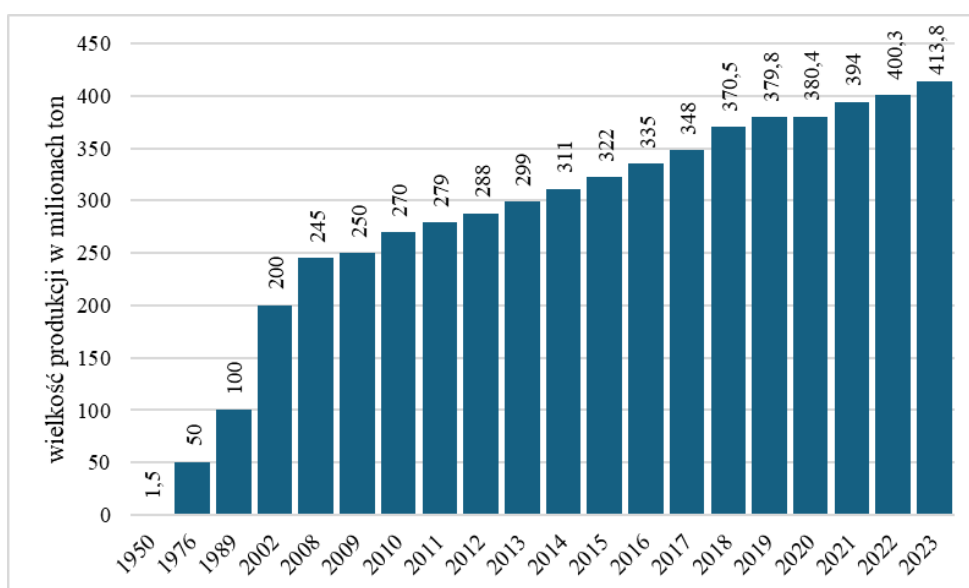
Tworzywa sztuczne charakteryzują się różnym stopniem palności. Palność tworzyw polimerowych zależy od ich składu chemicznego, struktury molekularnej oraz dodatków, które mogą być dodawane w celu zmniejszenia ich palności. Większość polimerów jest palna jak np. PS, PMMA czy PVAC. Niektóre polimery, na przykład twardy PVC oraz PC, palą się łatwo przy działaniu zewnętrznego ognia, ale gasną po usunięciu płomienia. Istnieje jedynie mała grupa polimerów trudno palnych — są to np. PF. Palność polimerów można zmniejszyć dodając do tworzyw sztucznych opóźniacze palenia, zwane inaczej antypirenami (Sikora, 2006). Oprócz zmniejszenia ogólnej palności tworzyw sztucznych, a co za tym idzie zapalności i palności powierzchniowej, opóźniacze palenia powinny ograniczyć dostęp powietrza podczas spalania i zmniejszać ilość wydzielanego dymu. Ponadto powinny jedynie w niewielkim stopniu podnosić koszt procesów przetwórczych i pozostawać w tworzywach sztucznych podczas ich długotrwałego użytkowania. Wśród stosowanych w przetwórstwie tworzyw sztucznych antypirenów wyróżnia się: specjalne związki nieorganiczne, fosforowe związki organiczne, chlorowcowe związki organiczne oraz chlorowcowe związki organiczne fosforu (Szlezyngier i Brzozowski, 2012b).

Barwniki i pigmenty dodawane do tworzyw sztucznych mają na celu nadanie materiałom odpowiednich właściwości kolorystycznych i estetycznych, ale mogą także wpływać na ich właściwości użytkowe, takie jak odporność na promieniowanie UV, wilgoć i temperaturę, co zwiększa trwałość produktów. Barwniki będące substancjami organicznymi, zawierają grupy auksochromowe (umożliwiające barwienie) oraz chromoforowe (nadające barwę). Klasyfikowane są według budowy chemicznej (barwniki azowe, azynowe, antrachinonowe, chinoidowe, nitrowe i nitrozowe, indygowe, di- i triarylometanowe, polienowe i pironowe) i metody barwienia (np. bezpośrednie, zaprawowe czy kadziowe). Pigmenty w odróżnieniu od barwników nie rozpuszczają się w materiałach, którym nadają kolor, lecz tworzą zawiesinę w medium. W zależności od swojej budowy mogą powodować absorpcję lub odbicie powierzchniowe światła. Wyróżnia się pigmenty nieorganiczne (np. dwutlenek tytanu, tlenki metali), które często są tańsze i łatwiejsze do zdyspergowania i zapewniające lepsze krycie niż pigmenty organiczne (np. ftalocyjaniny, peryleny), które zazwyczaj są mniej toksyczne, wykazując jednocześnie mniejszą stabilność termiczną (Muller, 2011).

Napełniacze i środki stabilizujące to materiały dodawane do tworzyw sztucznych w celu poprawy ich właściwości mechanicznych lub modyfikacji innych właściwości fizycznych i chemicznych, m.in. uderzalności, twardości, stabilności termicznej czy ścieralności. Ich stosowanie służy także do obniżenia kosztów produkcji tworzyw sztucznych. Przykłady takich wypełniaczy obejmują mączkę drzewną, glinę, talk, popiół lotny, piasek, mikę, kulki szklane, włókno szklane, włókna węglowe, sadzę lub grafit (Fried, 2014; Szezyngier i Brzozowski, 2012b).

3.1.3. Światowa produkcja tworzyw sztucznych

Polimery i tworzywa sztuczne, dzięki swojej wszechstronności, stosunkowo niskim kosztom produkcji oraz szerokim możliwościom modyfikacji, odgrywają kluczową rolę w różnych sektorach przemysłu, co skutkuje ich powszechnym zastosowaniem. Światowa produkcja tworzyw sztucznych rośnie z roku na rok. W roku 1950 na świecie wyprodukowano 1,5 mln ton tworzyw sztucznych, a do roku 1976 odnotowano wzrost produkcji do 50 mln ton rocznie (Shanmugam i in., 2020). Przez kolejne lata, tj. do roku 2007 wzrost ten sięgnął do 260 mln ton rocznie. Trend ten uległ chwilowemu zatrzymaniu w roku 2008 (245 mln ton rocznie), co wynikało z kryzysu finansowego na świecie. Jednak od roku 2010 znów odnotowano wzrost produkcji tworzyw sztucznych do 265 mln ton rocznie (PlasticsEurope, 2009; PlasticsEurope, 2011). W roku 2019 produkcja wzrosła do 368 mln ton (PlasticsEurope, 2021). Po ponownym okresie spowolnienia w 2020 roku spowodowanym pandemią COVID-19, światowa produkcja tworzyw sztucznych w 2021 roku osiągnęła 390,7 mln ton, a w roku 2022 — 400,3 mln ton (PlasticsEurope, 2024). W 2021 roku Chiny odpowiadały za 1/3 światowej produkcji tworzyw sztucznych, a Unia Europejska wraz z Norwegią, Szwajcarią i Wielką Brytanią za 15%. Szacuje się, że 90,2% wszystkich tworzyw sztucznych wyprodukowanych zostało z surowców nieodnawialnych (PlasticsEurope, 2022). Roczną produkcję tworzyw sztucznych na świecie w latach 1950–2023 przedstawiono na rys. 3.1.



Rys. 3.1. Roczna produkcja tworzyw sztucznych na świecie w latach 1950–2023 (opracowanie własne na podstawie: (Statista, 2024))

Pomimo ciągłego wzrostu produkcji tworzyw sztucznych na całym świecie udział Europy w produkcji maleje. W latach 2006–2022 europejska produkcja tworzyw sztucznych w skali globalnej zmalała o 8%. W roku 2022 w państwach europejskich największym producentem tworzyw sztucznych były Niemcy (13 mln ton rocznie), kolejno Belgia (7,3 mln ton rocznie) oraz Holandia (6,2 mln ton rocznie). Polska zajmuje ósme miejsce na europejskim rynku produkcji tworzyw sztucznych, osiągając produkcję na poziomie 2,4 miliona ton (PlasticsEurope, 2024). Warto zaznaczyć, że globalnie rynek tworzyw sztucznych pozostaje jednym z kluczowych sektorów światowej gospodarki. Unia Europejska podjęła działania na rzecz ograniczenia tworzyw sztucznych już w roku 2018. Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej 2018/852 z dnia 18 maja 2018 r. zmieniająca dyrektywę 94/62/WE w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych, dyrektywa 2018/850 z dnia 30 maja 2018 r. zmieniająca dyrektywę 1999/31/WE w sprawie składowania odpadów oraz dyrektywa 2018/851 z dnia 30 maja 2018 r. zmieniająca dyrektywę 2008/98/WE w sprawie odpadów wprowadziły nowe, wiążące cele dotyczące ograniczenia ilości odpadów na poziomie unijnym, które mają być osiągnięte do 2025, 2030 oraz 2032 roku. Zestaw regulacji, znany jako Pakiet Odpadowy, nakłada na państwa członkowskie obowiązek priorytetowego podejmowania działań w celu zapobiegania powstawaniu odpadów, ich ponownego wykorzystania i recyklingu, przed składowaniem i spalaniem. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Unii Europejskiej z dnia 5 czerwca 2019 roku w sprawie zmniejszenia wpływu niektórych produktów z tworzyw sztucznych na środowisko (tzw. dyrektywa plastikowa), która jest częścią planu wprowadzenia gospodarki o obiegu zamkniętym, opiera się na zmniejszeniu odpadów poprzez ponowne wykorzystanie materiału, również w zmienionej formie. Jednym z celów dyrektywy plastikowej jest zachęcenie obywateli Unii Europejskiej do stosowania produktów, które nadają się do wielokrotnego użytku, a gdy staną się odpadami — do przygotowania do ponownego użycia i poddania recyklingowi. Dyrektywę należy rozumieć jako przepisy stopniowo wycofujące nienadające się do recyklingu tworzywa sztuczne, a także produkty jednorazowego użytku, z produkcji i obrotu w krajach Unii Europejskiej. Pomimo wprowadzanych inicjatyw mających na celu ograniczenie tworzyw sztucznych, ilość odpadów z materiałów polimerowych pozostaje znacząca. Szacuje się, że od 2015 do 2022 roku masa tworzyw sztucznych na Oceanie Spokojnym (Wielka Pacyficzna Plama Śmieci) wzrosła z 2,9 kg/km² do 14,2 kg/km². Analizy wskazują, że 74–96% nowo wykrytych tworzyw sztucznych nie pochodzi z degradacji większych tworzyw sztucznych wcześniej obecnych w regionie (Lebreton i in., 2024). Duże tworzywa sztuczne odgrywają istotną rolę w powstawaniu mikro- i nanoplastików poprzez procesy degradacji, takie jak działanie promieniowania UV i mechaniczne ścieranie, co przyczynia się do ich rozprzestrzeniania w środowisku.

3.2. Stan wiedzy na temat mikro- i nanoplastików

3.2.1. Definicja mikro- i nanoplastików

Aktualnie nie istnieje jedna akceptowana i jednoznaczna definicja mikroskopijnych tworzyw sztucznych, zwanych potocznie „mikroplastikiem” (MP). Istnieje jednak wiele cech, według których można definiować MP. Wyróżnia się wśród nich: skład chemiczny, rozpuszczalność, stan skupienia, kształt i strukturę, kolor oraz pochodzenie (Majewski, 2022). Najczęściej jednak definicja MP opiera się na rozmiarze (wielkości) cząstek tworzyw sztucznych. Od wielu lat trwają prace nad ustaleniem granic wielkości dla MP, a także dla cząstek o jeszcze mniejszych rozmiarach określanych jako „nanoplastiki” (NP). Definicja naukowa cząstek tworzyw sztucznych, chociaż formalnie nadal nie uregulowana przez społeczność naukową, często odnosi się do zakresów określanych przedrostkami: nano-, mikro-, mezo-, makro- i megaplastików. Analizując liczne publikacje na ten temat można stwierdzić, że dyskusje na temat definicji MP i NP wciąż trwają i są bardzo dynamiczne. Zauważyć należy, że definicje tych cząstek są ze sobą powiązane i zależne od siebie. Wśród wielu propozycji standaryzacji nomenklatury cząstek tworzyw sztucznych spotkać można teorię, że standaryzacja definicji klas wielkości tworzyw sztucznych mogłaby zyskać na zgodności z nomenklaturą używaną w badaniach planktonu morskiego od ponad 125 lat.

Jako pierwszy, w 1892 roku Schütt wprowadził klasyfikację tworzyw sztucznych w oparciu o kategorie: mikro, mezo i makro. Kolejno w 1911 Lohmann wzbogacił tę klasyfikację poprzez dodanie kategorii: nano i mega, a w 1978 roku zaproponowano dodatkowe terminy: piko i femto. Te klasy wielkości oparte na Międzynarodowym Układzie Jednostek Miar (SI) wydają się być odpowiednie do przełożenia je na klasyfikację tworzyw sztucznych (Bermúdez i Swarzenski, 2021).

Termin „mikroplastik” został po raz pierwszy użyty w raporcie opublikowanym przez Laboratorium Materiałów Sił Powietrznych USA w 1968 roku. Dotyczył on cząstek, które powstają w wyniku odkształceń materiałów plastycznych poddanym dużym naprężeniom, a nie zanieczyszczeń środowiskowych (Ingram i in., 1968). Jeden z pierwszych raportów na temat występowania małych cząstek tworzyw sztucznych w środowisku naturalnym pochodzi z 1972 roku, kiedy Carpenter i Smith ogłosili ich obecność w zachodnim Morzu Sargassowym w średniej ilości 3500 sztuk (290 gramów) na kilometr kwadratowy powierzchni (Carpenter i Smith Jr, 1972). Przez kolejne lata prowadzono badania nad zanieczyszczeniem wód tworzywami sztucznymi, jednak dopiero w 2004 roku Thompson nadał „mikroplastikom” znaczenie w kontekście zanieczyszczenia środowiska, opisując długoterminową akumulację drobnych cząstek tworzyw sztucznych w odniesieniu do zanieczyszczenia oceanów tworzywami sztucznymi. Termin odnosił się do drobnych cząstek tworzyw sztucznych, które były wynikiem degradacji większych kawałków tworzyw polimerowych w środowisku wodnym (Thompson i in., 2004). Nie zaproponowano wówczas formalnej definicji MP ze względu na rozmiar, ale ogólnie termin ten oznaczał materiał polimerowy, który był łatwo identyfikowalny za pomocą mikroskopu. Chociaż nie został on formalnie uznany, od tego czasu powszechnie używany był do opisywania małych cząstek tworzyw

sztucznych. Definicja MP przez lata była dyskutowana i omawiana podczas pierwszych międzynarodowych warsztatów badawczych na temat występowania, skutków i losów MP w morzach. Definicja zakładała, że MP powinny obejmować szeroki zakres cząstek tworzyw sztucznych, które mogą być łatwo pochłonięte przez faunę i florę, a ponadto mogą stanowić inne zagrożenia, takie, jak na przykład zaplątanie. Bazując na tych postanowieniach w 2009 roku przyjęto górną granicę wielkości MP wynoszącą 5 mm (Arthur i in., 2009). Przez kolejne lata dyskutowana była zarówno górna, jak i dolna granica rozmiarów MP.

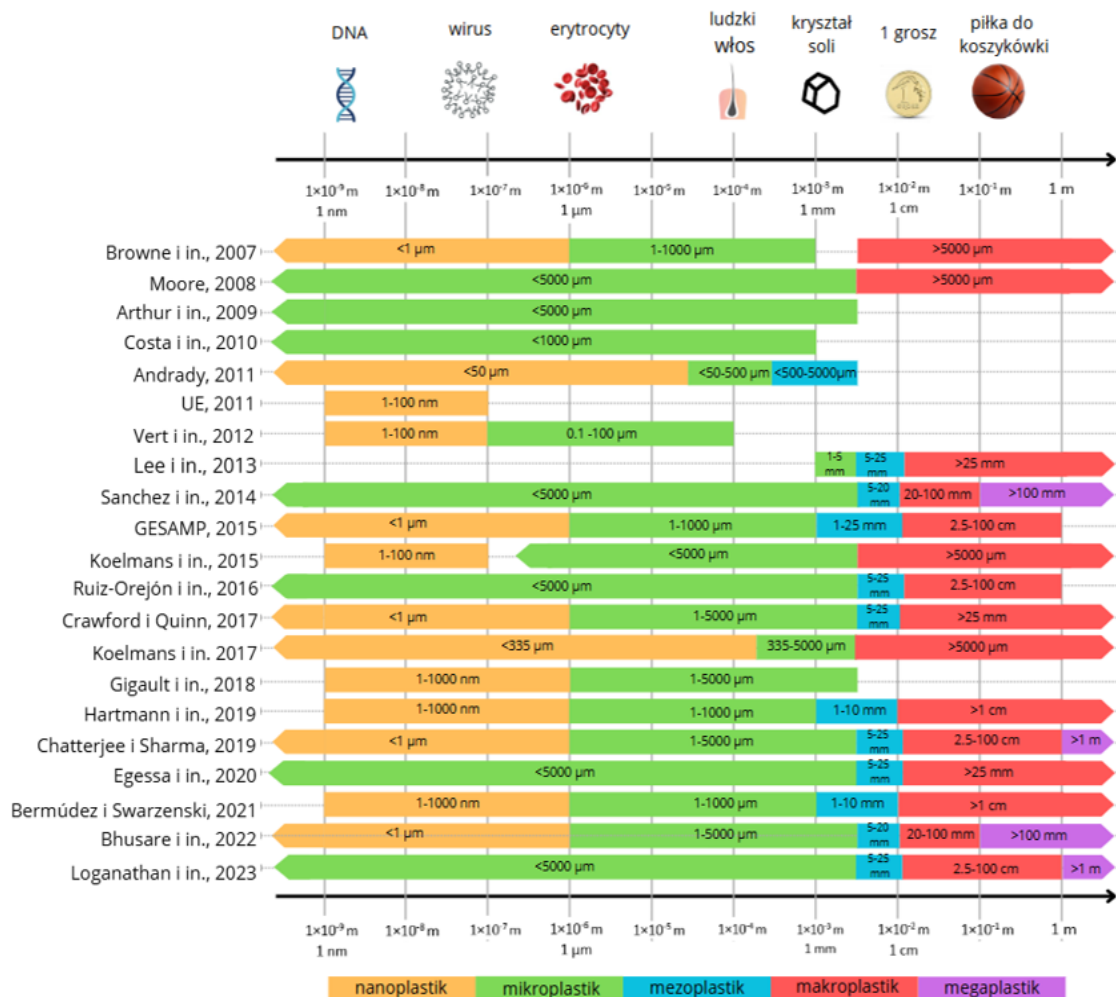
W 2010 Costa i in. w swoich badaniach definiowali MP jako cząstki tworzyw sztucznych o rozmiarach mniejszych niż 1 mm (Costa i in., 2010). Pięć lat później GESAMP (Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection) w swoim raporcie przyjęli, że MP to drobiny tworzyw sztucznych o wielkości od 1 nm do <5 mm (GESAMP, 2015). W 2017 roku Crawford i Quinn w swojej klasyfikacji rozmiarowej tworzyw sztucznych podzielili MP na dwie podgrupy: „mikroplastik” (1 mm–<5 mm) oraz „mini-mikroplastik” (1 μ m – <1 mm) (Crawford i Quinn, 2017). Kolejno, w 2019 Friash i Nash w swojej pracy zaproponowali ujednolicenie definicji MP, proponując następujące jej brzmienie: *„mikroplastiki to wszelkie syntetyczne cząstki stałe lub matryca polimerowa, o regularnym lub nieregularnym kształcie i wielkości od 1 μ m do 5 mm, pochodzenia pierwotnego lub wtórnego, które są nierozpuszczalne w wodzie.”* (Frias i Nash, 2019).

W tym samym roku ECHA (European Chemicals Agency) zaproponowała ograniczenie stosowania MP celowo dodawanych do produktów, gdzie początkowo MP definiowano jako cząstki w zakresie wielkości od 1 nm do 5 mm. Podczas konsultacji publicznych stwierdzono, że dolny limit 1 nm jest trudny do wyegzekwowania ze względu na ograniczenia metod analitycznych. ECHA zrewidowało więc propozycję, zmieniając dolny limit na 100 nm (Monikh i in., 2022). W 2023 roku w Międzynarodowej Normie ISO 24187:2023 definicja MP również została podzielona na dwie podkategorie według rozmiarów. Pierwsza z nich obejmowała „duży mikroplastik”, gdzie cząstki tworzyw sztucznych mają rozmiary od 1 mm do 5 mm. Druga, obejmująca cząstki tworzyw sztucznych od 1 μ m do 1 mm obejmująca „mikroplastik” (ISO 24187:2023, 2023).

NP, podobnie jak MP, stanowią coraz większe zagrożenie dla środowiska. Ich bardzo małe rozmiary czynią je jeszcze trudniejszymi do wykrycia i identyfikacji w porównaniu do MP. Podobnie jak one, NP nie posiadają jednej, powszechnie akceptowalnej i stosowanej definicji. Wiadomo, że są to cząstki polimerowe o rozmiarach rzędu nanometrów. W myśl definicji przedstawionej w Zaleceniu Komisji Europejskiej z dn. 18 października 2011 r. dotyczącej definicji nanomateriału nanomateriały (2011/696/UE) to cząstki, których rozmiary mieszczą się w zakresie od 1 nm do 100 nm (Dz. Urz. UE L 273/38, 2011). Koelmans i in. w 2015 roku przedstawili NP, jako nano-rozmiarowe materiały polimerowe, które mogą być pierwotnie produkowane lub wtórnie tworzone w wyniku rozpadu większych tworzyw sztucznych (np. MP) (Koelmans i in., 2015). W 2018 roku przedstawiono NP jako cząstki w zakresie od 1 nm do 1000 nm powstające w wyniku degradacji przemysłowych produktów z tworzyw sztucznych, które mogą wykazywać zachowanie zbliżone do koloidów (Gigault i in., 2018). Kolejno, Allan i in.,

w 2021 roku podkreślili, że NP powinny być klasyfikowane na podstawie istniejącej już definicji nanomateriałów z 2011 roku (1–100 nm), zwracając jednocześnie uwagę, że istnieje dyskusja mająca na celu określenie górnej granicy rozmiaru NP (pomiędzy 100 a 1000 nm) (Allan i in., 2021). Monikh i in. zasugerowali, że definicja NP powinna obejmować dolny limit rozmiaru na poziomie 1 nm, jednakże ze względu na trudności związane z analizą cząstek, aktualnie rekomendują dolny limit NP jako 100 nm (Monikh i in., 2022).

Jedną z pierwszych klasyfikacji MP i NP przedstawili Browne i in. w 2007 roku. Przedstawiony system klasyfikacji obejmować zaczął NP jako cząstki poniżej 1 μm , a MP na poziomie od 1 μm do 1000 μm (Browne i in., 2007). W 2011 roku Andrady przedstawił kolejną propozycję klasyfikacji rozmiarowej tworzyw sztucznych, gdzie NP identyfikowane były poniżej 50 μm , MP w zakresie od 50 do 5000 μm , a mezoplastiki do 5 mm (Andrady, 2011). W 2017 roku Koelmans i in. w swoich badaniach przyjęli następujący rozkład tworzyw sztucznych: makroplastik (>5 mm), MP (335 μm – 5 mm) oraz NP (<335 μm). Wynikał on z sieci używanej do poboru próbek wody z MP o typowym rozmiarze oczek 330 μm (Koelmans i in., 2017). W 2019 roku naukowcy zaproponowali kompromis klasyfikacji rozmiarów tworzyw sztucznych obejmujący: NP: od 1 do <1000 nm (z dodatkowym podziałem na NP (od 1 do <100 nm) i submikronoplastiki (od 100 do <1000 nm)); (MP: od 1 do <1000 μm ; mezoplastiki: od 1 do <10 mm; makroplastiki: 1 cm i większe (Hartmann i in., 2019). Z kolei, w 2021 roku Bermúdez i Swarzenski przedstawili swoją propozycję klasyfikacji tworzyw sztucznych na podstawie uniwersalnych metod badania planktonu. Definicje wielkości cząstek tworzyw sztucznych obejmowałyby tworzywa sztuczne o rozmiarze femto (0,02–0,2 μm), pico (0,2–2 μm), nano (2–20 μm), mikro (20–200 μm), mezo (200–2000 μm), makro (0,2–20 cm) i mega (20–200 cm) (Bermúdez i Swarzenski, 2021). Zmieniające się wybrane propozycje klasyfikacji tworzyw sztucznych w różnych latach przedstawiono jako opracowanie własne na rys. 3.2.



Rys. 3.2. Schemat wybranych klasyfikacji tworzyw sztucznych wg rozmiarów na przestrzeni lat (opracowanie własne)

3.2.2. Źródła mikro- i nanoplastików

Mikroskopijne tworzywa sztuczne mogą być tworzone celowo i nazywane są MP lub NP pierwotnymi. NP i MP wtórne pochodzą z fragmentacji większych tworzyw sztucznych. Podział ten nie jest kwestionowany, jednakże dokładne źródła pierwotnych lub wtórnych cząstek są przedmiotem ciągłej dyskusji (Cunningham i in., 2023; Song i in., 2024).

3.2.2.1. Pierwotne drobiny tworzyw sztucznych

Pierwotne tworzywa sztuczne to stały materiał, który zawiera jako podstawowy składnik jeden lub więcej polimerów o wysokiej masie cząsteczkowej i który jest formowany (kształtowany) podczas produkcji polimeru lub wytwarzania gotowego produktu za pomocą ciepła i/lub ciśnienia (Crawford i Quinn, 2017). W poniższym rozdziale termin pierwotne odnosi się do tworzyw sztucznych, które celowo produkowane są w mikroskopijnych rozmiarach.

3.2.2.1.1. Mikroplastiki pierwotne

Wśród MP pierwotnych najczęściej wyróżnia się granulki tworzyw sztucznych, które celowo dodawane są do kosmetyków. Ich zastosowanie w kosmetykach ma na celu poprawę właściwości poprzez m.in. poprawę tekstury kosmetyków czy wzmocnienie działania złuszczonego (Duis i Coors, 2016). Badania wskazały, że od 4594 do 94500 cząstek MP o rozmiarach 164 do 327 μm może zostać uwolnionych do ścieków podczas jednorazowego użycia produktu złuszczonego (Napper i in., 2015). Dąbrowska i in. zaobserwowali, że kolorowe cząstki PE wykryte w badanych produktach kosmetycznych przypominają wyglądem naturalne materiały ściernie, takie jak części maliny moroszeki lub cedru. Zauważyli, że w jednym opakowaniu peelingu do ciała (300 ml produktu) można znaleźć 6,38 g cząstek tworzyw sztucznych (Dąbrowska i in., 2022). W peelingach do twarzy jako środek złuszczonego stosowany jest głównie PE (Florance i in., 2022).

Za jedno z najważniejszych źródeł MP w glebach wskazywane jest rolnictwo. W celu regulacji tempa uwalniania składników odżywczych w nawozach lub substancji czynnych w pestycydach powlekane są one tworzywami sztucznymi w postaci powłoki polimerowej. Pozwala to na stopniowe dostarczanie substancji do roślin. Pomimo zalet stosowanie tej formy nawozów sztucznych i pestycydów bezpośrednio przyczynia się do wzrostu zawartości cząstek tworzyw sztucznych w glebach (Carlini i in., 2022; Cusworth i in., 2024). Nasiona roślin uprawnych również są bezpośrednio powlekane foliami polimerowymi zawierającymi pestycydy, środki wiążące oraz pigmenty syntetyczne (Moeck i in., 2022).

MP pierwotne, takie jak mikrokapsułki polimerowe, są dodawane do farmaceutyków w celu kontrolowanego uwalniania leków. Badania wskazują, że MP mogą być skuteczne w precyzyjnym dostarczaniu leków i kontrolowaniu ich uwalniania w organizmie (Klavins i in., 2022).

MP pierwotne powszechnie stosowane są także w przemyśle farb, lakierów i klejów, gdzie poprawiają trwałość, wytrzymałość i odporność na ścieranie. W farbách i lakierach MP mogą pełnić rolę spoiw polimerowych i dodatków, które tworzą elastyczną, ale trwałą powłoką na powierzchni. Około 35% zawartości farb może składać się z polimerów. Szczególnie często MP dodawane są do antykorozyjnych powłok na statkach, gdzie zapewniają ochronę przed rdzą i uszkodzeniom mechanicznym (Sparks i Awe, 2022). Farby niewodne posiadają szkielet typu polimerowego zawierający alkil, PES i kopolimery epoksydowe. Z kolei farby na bazie wody zawierają PS, PUR, poliakrylany i PES (Moyo i in., 2024). Divakar i in. potwierdzili obecność MP w czterech badanych klejach dentystycznych. Rozmiary wyizolowanych cząstek mieściły się w zakresie od 2,6 mm do 3,3 mm, a ich ilość nie przekraczała 150 cząstek w opakowaniu (Divakar i in., 2024).

MP są nie tylko celowo dodawane do produktów konsumenckich w celu poprawy ich właściwości, ale także pełnią rolę materiału wyjściowego w produkcji większych wyrobów z tworzyw sztucznych. Proszki i granulki stanowią podstawowy surowiec w przetwórstwie tworzyw sztucznych, gdzie są topione i formowane w różne produkty, w tym opakowania i części przemysłowe (Leslie i in., 2011). Niezamierzone uwalnianie MP w trakcie produkcji tworzyw sztucznych wynikać może z bezpośredniego uwalniania

tych cząstek z rur ścieków przemysłowych. Przedostanie się do środowiska wodnego MP może być także wynikiem wycieku przemysłowego (Crawford i Quinn, 2017). MP wykorzystywane są także w procesach oczyszczania powierzchni różnych materiałów. Ze względu na właściwości, takie jak lekkość i elastyczność, różnorodność kształtów i rozmiarów, coraz częściej znajdują zastosowanie jako materiał ścierny w tradycyjnym piaskowaniu (Magnusson i in., 2016).

Dodawanie cząstek tworzyw sztucznych do produktów konsumenckich w celu poprawy ich właściwości stara się regulować Unia Europejska. Krokiem w tym kierunku było wprowadzenie we wrześniu 2023 roku rozporządzenia Komisji Europejskiej 2023/2055 w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) w odniesieniu do mikrocząstek polimerów syntetycznych. Rozporządzenie zaczęło obowiązywać od 17 października 2023 i zakazuje wprowadzania do obrotu MP (w mieszaninie i czystej postaci) w stężeniu równym lub większym niż 0,01% m/m (masa na masę). Produkty kosmetyczne zawierające mikrocząstki tworzyw sztucznych mogą być dostępne w sprzedaży do określonej daty: 17.10.2027 r. — produkty spłukiwane, 17.10.2029 r. — produkty niespłukiwane; 17.10.2035 — produkty do paznokci i makijażu. Ponadto od 17.10.2031 firmy będą zobowiązane do stosowania na opakowaniach kosmetyków specjalnych oznaczeń informujących o zawartości mikrocząstek tworzyw sztucznych. Ponadto, rozporządzenie ogranicza stosowanie mikroskopijnych tworzyw sztucznych przeznaczonych do kapsułkowania substancji zapachowych, wosków, środków do polerowania i odświeżaczy powietrza. Od 17.10.2028 r. zakaz wprowadzania do obrotu mikrocząstek polimerów syntetycznych obejmować ma produkty nawozowe, produkty przeznaczone do stosowania w sektorze rolniczym i ogrodnictwie oraz produkty bakteriobójcze. W 2031 roku zakaz stosowania mikrocząstek tworzyw sztucznych zostanie rozszerzony i obejmie środki ochrony roślin, nasiona zaprawiane tymi środkami oraz materiały wypełniające wykorzystywane na boiskach sportowych ze sztuczną trawą (Dz. Urz. UE L 238/67, 2023).

3.2.2.1.2. Nanoplastiki pierwotne

NP, podobnie jak MP, znajdują zastosowanie w produktach higieny osobistej i kosmetykach m.in. w celu poprawy tekstury produktu. Większość stosowanych cząstek polimerowych charakteryzuje się rozmiarami w zakresie od 80 do 200 nm. Na przykład, cząstki PS stosowane są w filtrach przeciwsłonecznych, środkach czyszczących czy balsamach do ciała jako środki emulgujące (Florance i in., 2022). Ponadto, MP stosowane w różnych produktach jako środki złuszczone przetwarzane są mechanicznie, a to prowadzi do ich fragmentacji do NP (Hernandez i in., 2017).

NP celowo dodawane do leków modyfikują ich właściwości fizykochemiczne m.in. poprzez opóźnianie i kontrolowanie uwalniania substancji czynnych, ponadto mogą zwiększać adhezyjność leków. Tworzywa polimerowe dodawane bezpośrednio do leków zazwyczaj charakteryzują się wielkościami w zakresie od 200 do 300 nm (Guterres i in., 2007). Proces mikrokapsułkowania leków szeroko stosowany jest w przemyśle farmaceutycznym. Na przykład, nanokapsułki polikaprolaktonowe (syntetyczny polimer

biodegradowalny) pozwalają na kontrolowanie uwalniania leków w organizmie, poprawiają stabilność fotochemiczną leku, a także mogą stopniować przenikanie leków przez skórę (Pohlmann i in., 2013; Szlezyngier i Brzozowski, 2012b).

Zastosowanie NP pierwotnych w farbach podnosi ich wytrzymałość, odporność na zarysowanie oraz starzenie. Ponadto dodatek NP wpływać może na wyższą stabilność barw, poprzez wzrost odporności na działanie promieniowania UV (Müller i in., 2022). Jednakże istotne jest zrozumienie zagrożeń środowiskowych i zdrowotnych wynikających z wykorzystaniem tworzyw sztucznych, szczególnie w małych rozmiarach. NP w farbach pełnią funkcję spoiwa polimerowego, a z biegiem czasu ulegać mogą starzeniu się i degradacji, jednocześnie uwalniając cząstki tworzyw sztucznych w powietrzu. Ponadto, ubytki, pęknięcia czy łuszczenie się farb dodatkowo prowadzić może do zwiększenia stężenia MP i NP w powietrzu (Fang i in., 2024).

Mattson i in. zwrócili uwagę, że stosunkowo dużym źródłem NP pierwotnych są cząstki tworzyw sztucznych produktowych i wykorzystywanych w ramach badań naukowych i zastosowań medycznych (Mattson i in., 2015). W inżynierii materiałowej i kompozytach, NP stosowane są jako dodatki poprawiające właściwości materiałów. Kompozyty to materiały złożone z dwóch lub więcej składników o różnych właściwościach, które razem tworzą unikalne materiały. W tym kontekście NP mogą pełnić funkcję dodatków wpływających na właściwości mechaniczne, termiczne czy optyczne kompozytów polimerowych, metalicznych, a nawet ceramicznych (Abdelzاهر, 2023; Sun i in., 2023).

3.2.2.2. Wtórne drobiny tworzyw sztucznych

Wtórne MP i NP to małe cząstki polimerowe, które powstają w wyniku niekontrolowanej degradacji większych kawałków tworzyw sztucznych. Każda zmiana właściwości fizycznych lub chemicznych nazywana jest degradacją. Zachodzi ona wskutek różnych mechanizmów, wśród których najczęściej wyróżniamy degradację fizykochemiczną, biologiczną oraz chemiczną (Fotopoulou i Karapanagioti, 2017). Pękanie powierzchni tworzyw sztucznych jest jednym z pierwszych widocznych efektów degradacji polimerów czego konsekwencją może być dalsza degradacja wewnątrz materiału polimerowego. W wyniku działań degradacyjnych oraz w miarę starzenia się materiału uwalniane mogą być trwałe zanieczyszczenia organiczne z powierzchni tworzyw sztucznych oraz dodatki chemiczne wchodzące w ich skład. Ze względu na fakt, że wraz ze wzrostem stosunku powierzchni do objętości degradacja tworzyw sztucznych przebiega szybciej, MP ulegają degradacji szybciej niż większe tworzywa sztuczne (Gewert i in., 2015).

Degradacja fizykochemiczna to proces, w którym materiały polimerowe ulegają fragmentacji pod wpływem czynników fizycznych i chemicznych. Wyróżnia się fotodegradację, degradację termiczną oraz mechaniczną. **Fotodegradacja** to proces rozpadu materiałów polimerowych spowodowany absorpcją fotonów, w szczególności światła widzialnego, ultrafioletowego oraz promieniowania podczerwonego. Mechanizm ten jest jednym z głównych źródeł powstawania MP i NP w środowisku. Promieniowanie ultrafioletowe (UV) obecne w widmie słonecznym inicjuje reakcje chemiczne, które

w konsekwencji prowadzą do rozpadu łańcuchów polimerowych na mniejsze kawałki (Yousif i Haddad, 2013). Kwanty bliskiego promieniowania UV o długości fali 290–400 nm wykazują energię od 3,1 do 4,3 eV. Odpowiada to energii wynoszącej 72–97 kcal/mol, która jest wystarczająca do zerwania większości wiązań chemicznych w strukturze polimerowej (Fotopoulou i Karapanagioti, 2017). Tworzywo sztuczne, które ulega przemianom chemicznym bez udziału innych związków nazywana jest **degradacją termiczną**. Proces ten początkuje ciepło, które dostarcza energię potrzebną do wzbudzenia atomów w łańcuchu polimerowym. W skutek czego powstają wolne rodniki, które jako wysoce reaktywne cząsteczki, powodują dalszy rozpad struktury polimeru (Tayouri i in., 2022). Procesy fotodegradacji i degradacji termicznej mogą zachodzić jednocześnie i wzajemnie wpływać na swoją szybkość. Zjawisko to nazywane jest **degradacją fototermiczną** (Rabek, 1995). **Degradacja mechaniczna** to proces, w którym materiały polimerowe ulegają rozpadowi na mniejsze fragmenty w wyniku działania sił mechanicznych, takich jak ścieranie, rozciąganie, zgniatanie czy uderzanie. Proces degradacji mechanicznej tworzyw sztucznych często spotykany jest podczas codziennego użytkowania materiałów polimerowych oraz w środowisku, gdzie narażone są na niekontrolowane działanie fizycznych czynników zewnętrznych, tj. ruchy wody czy uszkodzenia spowodowane przez zwierzęta (Lawrencja i in., 2022) (Yousif i Haddad, 2013).

Degradacja biologiczna zachodzi wówczas, gdy mikroorganizmy wytwarzają enzymy zdolne do reakcji zarówno z naturalnymi, jak i syntetycznymi polimerami. Proces biodegradacji w dużym stopniu zależy od charakterystyki polimeru (m. in. masy cząsteczkowej, dodatków i stabilizatorów, typu grup funkcyjnych czy podstawników obecnych w jego strukturze). Polimery o dużej masie cząsteczkowej wykazują mniejszą tendencję do degradacji przez mikroorganizmy (Artham i Doble, 2008). Dlatego, degradacja biologiczna tworzyw sztucznych często poprzedzona jest degradacją fizykochemiczną. Natomiast monomery, dimery i oligomery powtarzalnych polimerów są znacznie łatwiejsze do degradacji biologicznej (Kaur i Chauhan, 2024). Rozpad polimerów na monomery i oligomery po wpływie mikroorganizmów, takich jak bakterie i grzyby, kolejno prowadzi do powstawania wtórnych MP i NP. W zależności od rodzaju mikroorganizmu degradacji ulegają różne tworzywa sztuczne. Na przykład, PE ulega degradacji w obecności *Brevibacillus borstelensis*, *Rhodococcus rubber* oraz *Penicillium simplicissimum*. Z kolei PVC w obecności *Pseudomonas putida*, *Ochrobactrum* czy *Pseudomonas fluorescens* (Shah i in., 2008).

Degradacja chemiczna tworzyw polimerowych to proces, w którym polimery ulegają rozkładowi pod wpływem czynników chemicznych (na przykład kwasów, zasad, rozpuszczalników, gazów reaktywnych itp.). Proces ten prowadzi do pęknięcia wiązań chemicznych w strukturze polimeru, co skutkuje powstawaniem mniejszych fragmentów (Yousif i Haddad, 2013). Zazwyczaj degradacja chemiczna w temperaturze zbliżonej do temperatury otoczenia w środowisku obejmuje hydrolizę i/lub utlenianie, z których oba mechanizmy mogą być przyspieszone przez działanie drobnoustrojów, ciepła, światła lub ich kombinacji. Hydroliza, to reakcja polimerów z wodą, prowadzącą do rozkładu wiązań chemicznych (Lima i Magnago, 2024). Jest to szczególnie istotne w środowisku wodnym, gdzie woda może wnikać w strukturę polimerów, powodując ich rozpad. Reakcje

polimerów z tlenem atmosferycznym mogą być inicjowane przez promieniowanie UV lub wysoką temperaturę. Proces ten prowadzi do pęknięcia wiązań chemicznych i powstawania wolnych rodników (Gewert i in., 2015) (Ezrin i in., 2001).

3.2.2.2.1. Mikroplastiki wtórne

Jednym z głównych źródeł MP są włókna syntetyczne pochodzące z tkanin syntetycznych. Obecnie trwa dyskusja dotycząca klasyfikacji tych odpadów jako MP wtórne lub pierwotne (Song i in., 2024). W niniejszej pracy przyjęto, że włókna syntetyczne występujące w mikroskopijnych rozmiarach traktowane są jako źródło MP wtórnych. Mikroskopijne włókna syntetyczne powstają poprzez degradację większych produktów tekstylnych, uwalnianie są podczas użytkowania i prania odzieży syntetycznej, ulegają dalszej degradacji pod wpływem procesów mechanicznych, takich jak ścieranie, oraz chemicznych, takich jak działanie detergentów (Falco i in., 2018; Šaravanja i in., 2022). Badania wskazały, że ilość mikrowłókien uwalnianych do ścieków podczas jednego prania waha się od 124 do 308 mg na kg pranych tkanin, co odpowiada liczbie od 640000 do 1500000 sztuk MP (De Falco i in., 2019). Ilość MP uwalnianych podczas prania i suszenia różni się w zależności od typu polimeru, z którego wykonana jest tkanina. Największą ilość mikrowłókien uwolniono podczas prania i suszenia materiałów wykonanych z poliakrylanu, kolejno z tkanin poliestrowych i nylonowych (Choi i in., 2022).

Kolejnym, dobrze udokumentowanym źródłem MP wtórnych są cząstki powstające w wyniku zużycia opon samochodowych. Lassen i in. w 2015 roku oszacowali, że z tego źródła pochodziło około 56% całkowitej emisji MP w Danii (Lassen i in., 2015). Szacuje się, że emisja MP pochodzącego ze zużycia opon wynosi od 0,23 do 4,7 kg MP na osobę w ciągu roku (Kole i in., 2017). Można w przybliżeniu przyjąć, że MP powstające w trakcie ścierania się opon stanowią od jednej trzeciej do połowy MP wtórnych uwalnianych do środowiska (Giechaskiel i in., 2024). Badania wykazały, że zużycie opon samochodowych znacząco przyczynia się do wzrostu zawartości MP w pyłe zawieszonym w powietrzu w pobliżu dróg (Sommer i in., 2018). Analiza gleby i pyłu drogowego pobranego z obszaru o ruchu komunikacyjnym o natężeniu od 1000 do 20000 pojazdów dziennie wykazała, że 91% wszystkich wyizolowanych MP stanowiły materiały syntetyczne pochodzące z opon pojazdów (Worek i in., 2022). Zastosowanie bitumu polimerowego w infrastrukturze drogowej zyskuje na popularności, m. in. poprzez jego trwałość i odporność na pęknięcia, jednakże jego zastosowanie jednocześnie przyczynia do emisji MP wtórnych (Adetuyi i in., 2024).

Coraz więcej uwagi poświęca się emisji MP wtórnych z wysypisk śmieci. Zawartość MP w badanych odciekach pochodzących ze składowisk odpadów wahała się od 0,002 do nawet $235,4 \pm 17,1$ cząstek MP na litr ocieku. Różnice te wynikają m.in. z ilości składowanych odpadów czy od metod gospodarowania odpadami. Analiza fizyczna wyizolowanych z odcieków MP bardzo często wskazuje na długoterminową degradację tworzyw sztucznych spowodowaną warunkami atmosferycznymi, na które narażone są składowane tworzywa sztuczne (Kabir i in., 2023; Upadhayay i Najpai, 2021). Odpadki, w postaci na przykład siatek przeciw drapieżnikom, trafiające do środowiska morskiego

stanowią znaczne źródło emisji mikrowłókien do wód powierzchniowych. Szacuje się, że 18% wszystkich MP znajdujących się w wodach powierzchniowych pochodzi z degradacji lin i sieci wykonanych z tworzyw sztucznych. Co więcej, w 2016 roku oszacowano, że rocznie do oceanów Europa dostarcza od 68500 do 275000 ton wtórnych mikrodrobin tworzyw sztucznych (Crawford i Quinn, 2017).

Procesy cięcia i polerowania materiałów polimerowych, zwłaszcza w środowiskach przemysłowych są taktowane jako źródło MP wtórnych, które przedostają się bezpośrednio do wód lub powietrza. Pyły powstające podczas cięcia elementów wykonanych z polimerów m. in. podczas prac budowlanych, traktowane są jako zauważalne źródło MP w środowisku (Essel i in., 2015). Sektor rolniczy również przyczynia się do zanieczyszczenia MP wtórnymi poprzez stosowanie folii wykonanych z PE oraz innych materiałów polimerowych. Niewłaściwe ich wykorzystanie i utylizacja prowadzą do ich degradacji i uwalniania MP (Adetuyi i in., 2024).

3.2.2.2.2. Nanoplastiki wtórne

Liczba dostępnych doniesień literaturowych odnoszących się do źródeł NP jest ograniczona, jednakże wiadomo, że NP wtórne powstają w wyniku degradacji większych tworzyw sztucznych, w tym MP. Degradacja ta odbywa się według wcześniej wymienionych mechanizmów (Corcoran, 2022; Mandal i in., 2024). Degradacja tworzyw sztucznych z wydzielaniem NP została zaobserwowana podczas codziennego użytkowania jednorazowych kubków do kawy wykonanych z PS (Gigault i in., 2016). Kolejno, symulacja zabawy klockami wykonanymi z tworzyw sztucznych wykazała, że mm^2 tworzywa sztucznego wygenerować można nawet kilka tysięcy cząstek NP (Luo i in., 2024).

Drukowanie 3D, zwłaszcza przy użyciu żywic i filamentów polimerowych, staje się nowym i rosnącym źródłem NP uwalnianych do atmosfery. Szacowana wielkość cząstek NP emitowanych podczas drukowania 3D wahała się od 11,5 nm do 116 nm. W zależności od wykorzystywanego surowca emisja całkowita NP przez minutę działania drukarki wahała się od $2,0 \times 10^{10}$ z użyciem kwasu polimlekowego (PLA) do $1,9 \times 10^{11}$ przy użyciu ABS (akrylonitryl-butadien-styren) (Stephens i in., 2013). Technologia drukowania 3D ściśle związana jest z czyszczeniem wydrukowanego materiału alkoholem pod koniec każdego drukowania. Mieszanka alkoholu z żywicą, czyli pozostałości po czyszczeniu druku 3D, traktowana jest jako kolejne źródło NP uwalnianych do środowiska. Badania skupiające się na oznaczeniu NP w pozostałościach po czyszczeniu druków 3D wykazały, że w badanej mieszaninie zidentyfikowano cząstki charakteryzujące się średnicami porów poniżej 2 nm (Rodríguez-Hernandez i in., 2020).

3.2.3. Występowanie mikroskopijnych drobin sztucznych

Obecność tworzyw sztucznych, zarówno MP jak i NP potwierdzona została w całym środowisku. W zależności od miejsca występowania cząstki te mogą negatywnie wpływać na organizmy żywe. Ponadto metody poboru próbek oraz izolacji identyfikacji mikroskopijnych cząstek tworzyw sztucznych uzależnione są od środowiska wykonywania badań. Popularność występowania tych zanieczyszczeń jest ściśle

związana z dużą ilością i różnorodnością ich źródeł, które szczegółowo opisano w rozdziale 3.2.2.

3.2.3.1. Środowisko wodne

Już w 1972 roku Carpenten i Smith zaobserwowali na powierzchni zachodniego Morza Sargassowego obecność małych cząstek tworzyw sztucznych o średnim stężeniu 3500 sztuk/km² powierzchni (290 g/km²) (Carpenter i Smith Jr, 1972). Później, przełomowymi badaniami była praca opublikowana w 2004 roku, gdzie zaobserwowano, że wody i osady zlokalizowane wokół wybrzeży Wielkiej Brytanii zawierają duże ilości mikroskopijnych tworzyw sztucznych (Thompson i in., 2004). Ta publikacja jako jedna z pierwszych zwróciła uwagę na obecność MP w środowisku morskim.

W kolejnych latach obecność MP, a później także NP potwierdzono zarówno w wodach powierzchniowych jak i podziemnych, a także w osadach dennych. Oceany są jednym z głównych „magazynów” tworzyw sztucznych. Cząstki te przemieszczają się wraz z prądami morskimi, opadają na dno lub transportowane przez fale unoszą się na powierzchni wody. Tym samym przemieszczają się w wodach lub gromadzą się na wybrzeżach. Badania zawartości MP w Oceanie Atlantyckim przeprowadzone w RPA wskazały, że średnia liczba MP wynosiła $1,15 \pm 1,45$ cząstek na m³, a 94% wśród wszystkich wyizolowanych MP zidentyfikowano jako włókna syntetyczne (Kanhai i in., 2017). Badania przeprowadzone w 2019 r. w wodach północno-zachodniego Oceanu Spokojnego wykazały, że zawartość MP w wodach oceanicznych wahała się od 2700 do 220000 cząstek na km² (Pan i in., 2019). Z kolei inne badania przeprowadzone w tym samym miejscu w 2023 r. wykazały zawartość MP od 0 do 9657 cząstek na km² (Yuan i in., 2023). Występowanie NP w ocenach nie zostało dotąd dokładnie zbadane. W próbkach wód oceanicznych zaobserwowano NP wykonane z nylonu, PS i PET, a cząstki PS, PVC, oraz PET w ilości od 2 do 25 ng/cm³ zostały zidentyfikowane w północnym Atlantyku. Cząstki NP wykrytych w wodach oceanicznych charakteryzowały się zróżnicowaną morfologią, taką jak nanowłókna, nanopłatki i nanostruktury w kształcie kulek (Moon i in., 2024).

Mikroskopijne tworzywa sztuczne są transportowane do mórz przez rzeki, a także bezpośrednio z wybrzeży, gdzie ich występowanie jest efektem działalności turystycznej, rybołówstwa i transportu morskiego. Istnieją doniesienia mówiące, że warunki atmosferyczne znacznie wpływają na wyniki zawartości MP w próbkach wody. W morzu Bohai w Chinach zawartość MP wynosiła odpowiednio $2,03 \pm 2,87$ cząstek MP/m³ w porze deszczowej oraz $0,42 \pm 0,38$ cząstek MP/m³ w porze suchej (Zheng i in., 2020). Wieloletnia ocena MP występujących w morzach Szkocji pozwoliła na udowodnienie, że MP był obecny we wszystkich badanych wodach powierzchniowych szkockich regionów morskich. Największe stężenie MP stwierdzono w wodach sąsiadujących z obszarami turystycznymi, zmagającymi się z wysokim zanieczyszczeniem plaż. Występowanie MP na kilometr kwadratowy powierzchni morza wahało się od 0 do 91128 cząstek, przy średniej ilości 4565 cząstek MP na km² (Russell i Webster, 2021). Aktualnie konkretne informacje na temat NP w morzach są ograniczone. Jednakże, badanie Schirinzi i in.

wykazało występowanie PS w rozmiarze nano w zakresie od 1,08 do 136,7 mg NP/m³ w wodach zachodniego Morza Śródziemnego (Schirinzi i in., 2019).

Zanieczyszczenia polimerowe trafiają do rzek z różnych źródeł, takich jak odpady komunalne, ścieki, a także bezpośrednie zrzuty przemysłowe, a tym samym rzeki pełnią rolę głównego szlaku transportowego dla tworzyw sztucznych w środowisku wodnym. Woda greckiej rzeki Kifissos zawierała od 8,1 do 27,7 cząstek MP/m³, gdzie prawie 60% wszystkich wyizolowanych cząstek zidentyfikowano jako folie (Zeri i in., 2021). Większość badań skupiających się na badaniu zawartości MP w wodach rzecznych wykazuje podobny zakres, tj. od 0 do 30 cząstek MP/m³. Jednakże, naukowcy wskazują, że wartości te w zależności od lokalizacji i zurbanizowania okolicy mogą być znacznie wyższe. Na przykład, zawartość MP w rzece Ren wynosiła 5326 cząstek MP/m³ (Gao i in., 2024). W rzekach poprzez zmienne warunki środowiskowe degradacja większych tworzyw sztucznych oraz MP do NP jest stosunkowo szybka (Liro i in., 2023). Model, wdrożony dla 40 kilometrowego odcinka rzeki wykazał zależności retencji NP od ich wielkości i gęstości. Wykazano, że sedymentacja NP o wielkości 100 nm stymulowana była przez ortokinetyczną heteroagregację (Koelmans i in., 2015).

Jeziora, będące często zamkniętymi zbiornikami wodnymi, stają się „pułapkami” dla mikrodrobin tworzyw sztucznych. Cząstki te w jeziorach mogą pochodzić z bezpośrednich źródeł takich jak turystyka, rekreacja, czy lokalne zakłady przemysłowe. W Wielkich Jeziorach Ameryki Północnej stwierdzono obecność MP zarówno na powierzchni wody, jak i w osadach dennych (Torrance i in., 2021). Tego typu zanieczyszczenia mogą wpływać na jakość wody, zdrowie organizmów wodnych oraz procesy ekologiczne w jeziorach. Badania zawartości NP w jeziorach w zalesionych obszarach południowo-zachodniej Szwecji oraz w odległej syberyjskiej tundrze arktycznej wykazały, że nawet odległe i wiejskie wody powierzchniowe nie są wolne od zanieczyszczeń tworzywami sztucznymi. W przypadku szwedzkich jezior średnie stężenie NP wyniosło 563 µg/dm³, przy czym najczęściej występującym polimerem był PE. Z kolei w jeziorach syberyjskich średnie stężenie NP było znacznie niższe i wynosiło 51 µg/dm³, przy czym wykryto tam tylko PVC i PS (Materić i in., 2022).

Wody podziemne, pomimo, że wydają się być poza zasięgiem zanieczyszczenia MP i NP, okazują się nimi skażone. Na przykład, woda podziemna z kopalń i studni w Czechach zawierała od 2,5 do 20 cząstek MP/dm³. Badania przeprowadzone w Australii wykazały, że badane wody podziemne charakteryzowały się zawartością od 16 do 97 cząstek MP/dm³ (Brožová i in., 2023). Tworzywa sztuczne mogą przenikać do warstw wodonośnych przez pory w glebie, szczególnie w obszarach o intensywnej działalności rolniczej lub przemysłowej. Tworzywa sztuczne obecne w powierzchniowych warstwach gleby, pochodzące m.in. z nawozów lub komunalnych osadów ściekowych wykorzystywanych w rolnictwie, mogą migrować do głębszych warstw. Spowodowane jest to najprawdopodobniej aktywnością organizmów, które przenoszą cząstki tworzyw sztucznych głębiej, a także poprzez spływy powierzchniowe oraz infiltrację gleby (Sajjad i in., 2022).

MP i NP mogą osiadać na dnie zbiorników wodnych i gromadzić się w osadach dennych. Badania nad zawartością MP w morskich osadach głębinowych wykazały, że w 50 cm³ osadu znajduje się średnio 13,4±3,5 cząstek MP, gdzie zawartość

mikroskopijnych włókien syntetycznych wahała się od 1,4 do 40 cząstek MP/50 cm³ osadu. Szacuje się, że osady morskie wykazywać mogą 4-krotnie wyższą zawartość mikroskopijnych tworzyw sztucznych w porównaniu do wód powierzchniowych (Woodall i in., 2014). Zawartość MP w rzecznych osadach dennych wahała się od $0,26 \pm 0,01$ do $11,07 \pm 0,6 \times 10^3$ cząstek MP/kg osadu, a stężenie MP zmniejszało się wraz z głębokością osadu (Mani i in., 2019). Ze względu na ich niewielki rozmiar i koloidalny charakter NP są podatne na zawieszenie w słupie wody przez dłuższy czas. Jednakże, ostatecznie osadzać mogą się w osadach, szczególnie poprzez wiązanie się z naturalną materią organiczną, tlenkami żelaza oraz glinu (Gigault i in., 2021).

3.2.3.2. Środowisko glebowe

Obecność mikroskopijnych tworzyw sztucznych licznie potwierdzono w glebie. W literaturze naukowej pojawiają się sugestie, że gleba zawierająca 0,1% masy MP uważana jest za zanieczyszczoną (Sajjad i in., 2022). Badania przeprowadzone w Chile wykazały, że ziemia rolna zawierała od 1,79 do 12,9 mg MP/kg s.m. badanej gleby rolnej. Ponadto, zauważono, że zastosowanie komunalnych osadów ściekowych na glebach spowodowało wzrost MP w badanych próbkach (Corradini i in., 2019). Gleby uprawowe w Chinach poddane ściółkowaniu zawierały 571,2 cząstek MP/kg gleby, podczas gdy gleby uprawowe nieściółkowane zawierały średnio jedynie 262,7 cząstek MP/kg gleby (Zhou i in., 2020). Badania przeprowadzone w 2023 roku w południowo-zachodniej Polsce wykazały, że 93% badanych gleb uprawnych zawierało MP. Najwyższą zawartość MP zidentyfikowano w glebach wzbogacanych osadami ściekowymi i kompostami z odpadów zielonych (do 4050 ± 2831 cząstek MP/kg gleby), kolejno sklasyfikowane zostały gleby gliniaste (1540 ± 912 cząstek MP/kg gleby) i gleby piaszczyste (383 ± 188 cząstek MP/kg gleby) (Medyńska-Juraszek i Szczepańska, 2023). Badania nad zawartością NP w glebach wskazują, że w glebach występują cząstki w zakresie wielkości od 20 nm do 150 nm, wśród których najczęściej identyfikowane są: PE, PS i PVC (Pérez-Reverón i in., 2023; Wahl i in., 2021).

Coraz większe zainteresowanie zyskują badania skupiające się na wpływie NP na glebę oraz ich roli w transporcie innych zanieczyszczeń w głąb gleby. Liczne występowanie MP i NP w glebach skutkuje ich przenikaniem do roślin. Oznaczanie zawartości tworzyw sztucznych w tkankach roślinnych jest bardzo trudne, jednakże ogólnie wiadomo, że ze względu na rozmiar NP, w porównaniu do MP, są bardziej podatne na wnikanie do ścian komórkowych roślin. NP są w stanie wnikać w strukturę korzeni poprzez włókniki i szczeliny w naskórku, a następnie mogą przemieszczać się przez system naczyniowy roślin do łodyg, liści i kwiatów. Jednakże, zawartość tworzyw sztucznych w częściach nadziemnych jest zazwyczaj mała (Azeem i in., 2021). Badania nad zawartością NP PS w roślinach ogórka wykazały, że cząstki te w pierwszej kolejności akumulowały się w systemie korzeniowym rośliny, a dopiero z czasem poprzez łodygi przemieszczały się do liści i kwiatów (Li i in., 2020a).

Badania piasku plaż polskiej części południowego wybrzeża Morza Bałtyckiego wykazały, że badany piasek zawierał od $76,2 \pm 6,7$ do $295,2 \pm 181,8$ cząstek MP na kg sm. Stosunkowo duże różnice w zawartości MP wynikały z lokalizacji badanego piasku.

Wyższe ilości MP stwierdzono w piaskach pochodzących z plaż zlokalizowanych w obszarach o wysokiej gęstości zaludnienia i rozwiniętej infrastrukturze turystycznej. Z kolei piaski z plaż w obszarach chronionych, takich jak parki narodowe, charakteryzowały się znacznie niższą zawartością tworzyw sztucznych. Pomimo, że obszary te praktycznie nie wykazują wpływu ludzkiego zawartość MP sugerować może, że cząstki tworzyw sztucznych są transportowane drogą powietrzną z innych lokalizacji (Urban-Malinga i in., 2020). Badania przeprowadzone na innych europejskich plażach również przedstawiały znaczne wahania zawartości MP (od 72 ± 24 w Norwegii do 1512 ± 187 MP/kg suchego osadu na plażach włoskich) (Lots i in., 2017).

3.2.3.3. Atmosfera

Właściwości MP i NP, tj. niska gęstość oraz małe rozmiary powodują, że cząstki te z łatwością mogą być przenoszone przez wiatr, a w konsekwencji akumulowane w odległych lokalizacjach. Badania przeprowadzone w odległej zlewni górskiej we francuskich Pirenejach wykazały, że MP mogą być transportowane nawet na odległość 95 km (Allen i in., 2019). Podobnie jak w innych badanych ekosystemach zawartość MP i NP w powietrzu różni się w zależności od lokalizacji. Wyższe wartości odnotowuje się w obszarach miejskich i przemysłowych, natomiast niższe w rejonach wiejskich. Próbkę powietrza Oceanu Atlantyckiego pobrane nad odległymi rejonami z dala od bezpośredniego wpływu lądowych źródeł zanieczyszczeń zawierały od 7,85 do 51,74 ng/m³ powietrza (Caracci i in., 2023). Średnia zawartość MP w powietrzu otwartego Morza Bałtyckiego wynosiła 24 ± 9 MP/m³, kolejno dla wyspy Gotlandia było to 79 ± 20 MP/m³ i wzrosło dla powietrza w porcie gdańskim do 161 ± 75 MP/m³ (Ferrero i in., 2022). Badania przeprowadzone w Turcji wykazały, że obszary miejskie charakteryzowały się zawartością od 4035 do 58270 MP/m³ badanego powietrza (Celik-Saglam i in., 2023). Badania powietrza w zamkniętych pomieszczeniach wykazały, że zawartość MP w powietrzu na siłowniach wynosiło od 0,34 do 0,34 µg MP/m³ powietrza, z kolei w centach handlowych wahała się od 0,01 do 0,09 µg MP/m³ (Torres-Agullo i in., 2024). NP identyfikowane w powietrzu w budynkach często bezpośrednio związane są z drukiem 3D. Na przykład, badania zawartości tych cząstek w biurach i zamkniętych pomieszczeniach wskazały na zanieczyszczenie cząstkami o wielkości od 2,5 nm do 3000 nm (Atugoda i in., 2023).

3.2.3.4. Organizmy żywe

Powszechna obecność MP i NP w środowisku naturalnym skutkuje ich występowaniem w różnych organizmach żywych, zarówno w środowisku wodnym jak i lądowym. W środowisku wodnym cząstki te wykrywane są już u podstaw łańcucha pokarmowego, tj. w planktonie (Cole i in., 2014). Kolejno, małże i inne mięczaki filtrując wodę wchłaniają cząstki tworzyw sztucznych. Na przykład, Yeng i in. podali, że MP obecny był w 84% badanych próbek ostryg w Chinach (Yeng i in., 2019). Badania wykazały obecność MP w przewodach pokarmowych ryb, a także w ich tkankach. W żołądkach ryb żywiących się planktonem odnaleziono średnio nawet do 1,75 cząstek tworzyw sztucznych w jednej rybie (Lopes i in., 2020). Wang i in. przeprowadzili

60- dniowe badania ekspozycji ryb morskich na MP. W wyniku czego cząstki tworzyw sztucznych odnaleziono w skrzelach, jelitach oraz wątrobie ryb. Zawartość MP w wątrobie wzrastała wraz ze wzrostem stężenia ich w wodzie. Odpowiednio dla 2, 20 i 200 mg MP/dm³ zawartość w wątrobie wynosiła $3,3 \pm 1,3$, $4,1 \pm 0,8$ i $8,0 \pm 1,6$ cząstek MP w jednej rybie (Wang i in., 2019). Mikrodrobiny tworzyw sztucznych zostały wykryte w układach pokarmowych ssaków morskich, takich jak foki, delfiny i wieloryby. Spożywanie zanieczyszczonego pokarmu prowadzi do akumulacji tych cząstek w organizmach na szczycie łańcucha pokarmowego. Zawartość MP badano w jelitach wyrzuconych na brzeg waleni. Zidentyfikowano od 0,041 do 1,866 cząstek MP na gram zawartości jelit (masa mokra). Stwierdzono silną korelację pomiędzy liczbą MP, a masą zawartości jelit. Z kolei nie zauważono żadnej korelacji ilości MP z wielkością waleni (Aierken i in., 2024).

Poprzez spożywanie zanieczyszczonego pokarmu, wdychanie zanieczyszczonego powietrza, a nawet poprzez wchłanianie przez skórę MP i NP przedostają się do organizmów zwierząt lądowych. Tworzywa sztuczne spożywane przez bezkręgowce żyjące w glebach rozpowszechniane są łańcuchem pokarmowym do większych drapieżników (Rillig i in., 2017). Badanie mające na celu określenie ilości zanieczyszczeń tworzywami sztucznymi w przewodzie pokarmowym ptaków drapieżnych zostało przeprowadzone na Florydzie. Całkowita średnia liczba MP wynosiła $11,9 \pm 2,8$ cząstek MP/g tkanki, a całkowita średnia liczba MP w przewodzie pokarmowym wynosiła $0,3 \pm 0,1$ cząstek MP na gram tkanki (Carlin i in., 2020). Ponadto MP i NP wykryto w tkankach i płynach ustrojowych u bizonów, w układzie pokarmowym owiec czy we krwi zwierząt gospodarskich, co wskazuje, że po doustnym wchłonięciu cząstek tworzyw sztucznych te nie są w całości przez jelita i wydalane (Aardema i in., 2024; Mahadappa i in., 2020).

Ze względu na zdolność wnikania w różne tkanki i narządy organizmu MP i NP stanowią rosnące zagrożenie dla zdrowia człowieka. Obecność mikroskopijnych tworzyw sztucznych w ludzkim ciele wynikać może z wielu źródeł, takich jak spożycie skażonej żywności i wody, wdychanie zanieczyszczonego powietrza czy kontakt z zanieczyszczonymi produktami konsumenckimi. Szacuje się, że przeciętny dorosły Amerykanin w wyniku spożywania skażonego tworzywami sztucznymi pokarmami oraz oddychanie skażonym powietrzem może pochłaniać od 74000 do 121000 cząstek MP i NP rocznie (Li i Liu, 2024). W wyniku tego w płucach człowieka znajdować może się nawet 0,69 cząstek MP na gram tkanki (Jenner i in., 2022). Woda przeznaczona do spożycia sprzyja akumulacji cząstek tworzyw sztucznych w nerkach. Szacuje się, że rocznie organizm ludzki poprzez spożycie wody narażony jest na spożycie nawet do 4700 cząstek tworzyw sztucznych. W tkankach ludzkich nerek zidentyfikowano cząstki MP w rozmiarach od 1 do 29 μm (Massardo i in., 2024). Ponadto, cząstki PS są w stanie przekraczać barierę krew-mózg. Aktualne badania przeprowadzone na myszach wskazują na tendencję do akumulacji nanometrowych cząstek PS w tkankach mózgu już w 2 godziny po ekspozycji na zanieczyszczanie (Kopatz i in., 2023). Występowanie cząstek tworzyw sztucznych w mózgu myszy budzi obawy dotyczące potencjalnego zagrożenia, że cząstki tworzyw sztucznych w podobnym stopniu odkładać mogą się w ludzkim mózgu. Aktualnie jednak stopień zagrożenia dla ludzi jest wciąż przedmiotem badań.

Obecność mikroskopijnych tworzyw sztucznych potwierdzono dodatkowo w łożysku, krwi, tętnicach, płynie płucno-pęcherzykowym, jelicie grubym, śledzionie, wątrobie, jądrach, a nawet w tkankach serca (Brtis i in., 2024; Li i Liu, 2024). Występowanie mikroskopijnych cząstek tworzyw sztucznych w mleku kobiecym została potwierdzona w 26 na 34 badanych kobiet, gdzie zawartość wyizolowanych MP wahała się od 0 do 2,72 cząstek na gram badanego mleka (Ragusa i in., 2022). Dowody obecności cząstek tworzyw sztucznych w mleku kobiecym, w połączeniu z wcześniejszym ich odkryciem w ludzkim łożysku, budzą poważne obawy dotyczące ich potencjalnego wpływu na zdrowie niemowląt (Ragusa i in., 2021). Występowanie MP i NP zauważono także w wydzielinach człowieka — w moczu, kale, ślinie i pocie. Zawartość cząstek tworzyw sztucznych w wydzielinach może świadczyć o tym, że te zanieczyszczenia w pewnej części gromadzą się w organizmie, ale częściowo są usuwane z organizmu (Brtis i in., 2024; Li i Liu, 2024).

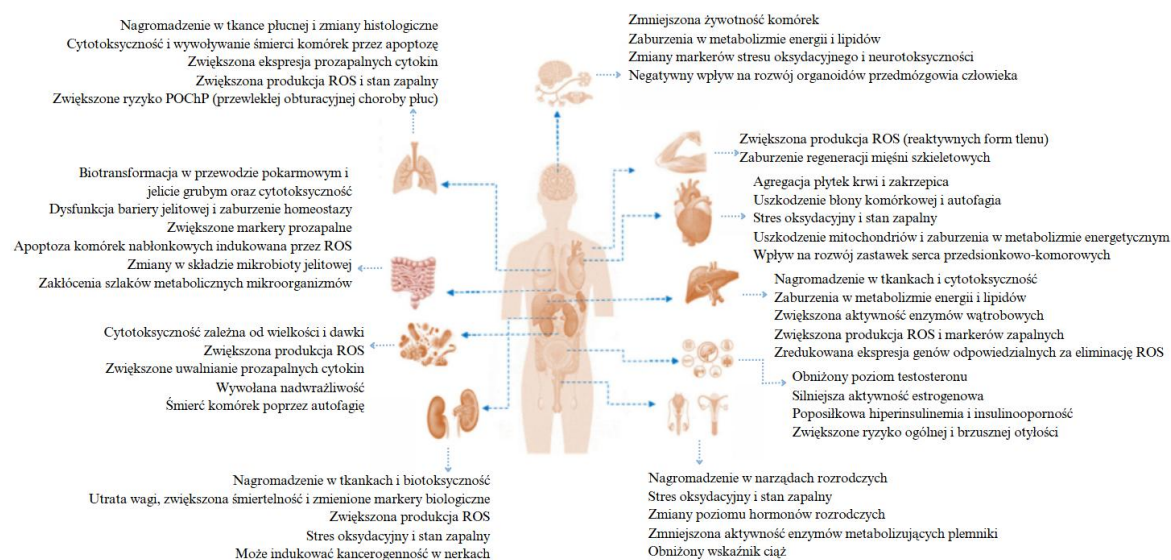
3.2.4. Negatywne skutki dla środowiska i zdrowia ludzkiego

Degradacja tworzyw sztucznych do MP i NP w środowisku wodnym uwalnia toksyczne substancje, które mogą negatywnie wpływać na organizmy wodne, poprzez zakłócenie ich funkcji fizjologicznych, negatywny wpływ na układ odpornościowy, zdolności antyoksydacyjne, funkcje trawienne, mikrobiotę jelitową, a nawet rozmnażanie. Ponadto, pełniąc funkcję transporterów innych mikrozanieczyszczeń, takich jak metale ciężkie, wpływają na zwiększanie stężenia tych zanieczyszczeń w środowisku wodnym, co może mieć poważne konsekwencje dla zdrowia i życia organizmów żywych (Bhat i in., 2024). Cząstki tworzyw sztucznych obecne w rybach powodują ich zwiększoną śmiertelność, ponadto zauważono zmniejszenie aktywności enzymów trawiennych. Odnotowano również znaczny spadek liczby grup bakterii jelitowych przy jednoczesnym wzroście liczby potencjalnie patogennych bakterii (Gu i in., 2020). Zauważono również zmiany w poziomach zmiany w aktywności genów układu odpornościowego u ryb z skażonych cząstkami tworzyw sztucznych (Limonta i in., 2019).

MP i NP obecne w glebach powodują niszczenie struktury gleby, zmniejszają zdolności infiltracyjne i retencyjne gleby dla wody deszczowej i irygacyjnej, ponadto znacznie zmieniają porowatość gleby (Sajjad i in., 2022). Badania pokazują, że tworzywa sztuczne mogą hamować wzrost wysokich roślin. Wskazano na dwa mechanizmy hamujące wzrost roślin: bezpośredni, który obejmuje blokowanie porów lub światła, powodowanie uszkodzeń mechanicznych korzeni, utrudnianie ekspresji genów czy uwalnianie dodatków do wnętrza roślin, oraz pośredni, który powoduje zmianę właściwości gleby, wpływanie na mikroorganizmy lub zwierzęta glebowe, a także na biodostępność innych mikroskładników (Li i in., 2022). Na przykład, badania wpływu MP i NP na rzeżuchę wykazały zmniejszenie kiełkowania roślin, a PES i PS powodowały wzrost masy korzeni. Kolejno HDPE, PP i PET odpowiedzialne były za zmniejszenie średnicy korzenia o ponad 75% (Azeem i in., 2021). Obecność MP i NP w tkankach roślin prowadzić mogą do uszkodzeń mechanicznych, wpływać na zaburzenia w poborze wody i składników odżywczych, a także zakłócać procesy fotosyntezy (Yu i in., 2024).

MP i NP stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia zwierząt lądowych, mogąc wywoływać szereg negatywnych skutków. Częstki tworzyw sztucznych mogą przenosić toksyczne substancje chemiczne takie, jak metale ciężkie i zaburzać gospodarkę hormonalną związki chemiczne, do tkanek docelowych w organizmach zwierząt. W konsekwencji, prowadzić to może do zmian komórkowych. Długotrwałe narażenie na tworzywa sztuczne może również prowadzić do zaburzeń rozwojowych i reprodukcyjnych u zwierząt, co wykazano w badaniach na gryzoniach. Częstki tworzyw sztucznych mogą przekraczać bariery biologiczne, takie jak bariera krew-jądro czy bariera łożyskowa, tym samym zwiększając ryzyko wpływu na rozwój embrionów, a nawet zdrowie przyszłych pokoleń (Aardema i in., 2024; Khan i in., 2024).

Cząstki tworzyw sztucznych stanowią również potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego. Mogą one przenikać do krwiobiegu i różnych narządów, w tym do mózgu, gdzie mogą wywoływać reakcje zapalne oraz uszkadzać komórki. Choć istnieją dowody na szkodliwy wpływ tych cząstek na organizmy zwierząt, nadal brakuje jednoznacznie potwierdzających badań dotyczących wpływu na zdrowie ludzi. Naukowcy kontynuują badania, żeby lepiej zrozumieć, w jaki sposób cząstki tworzyw sztucznych oddziałują na ludzki organizm i jakie mogą mieć długoterminowe konsekwencje dla zdrowia. W badaniach *in vivo* na ssakach wykazano, że MP i NP mogą powodować zaburzenia jelitowe, toksyczność sercowo-naczyniową, neurotoksyczność oraz problemy reprodukcyjne, sugerując tym samym potencjalne ryzyko dla zdrowia ludzi. Ponadto badania *in vitro* na ludzkich komórkach wskazują, że cząstki tworzyw sztucznych mogą wywoływać stres oksydacyjny, apoptozę komórek i reakcje zapalne (Ali i in., 2024; Eze i in., 2024; Li i Liu, 2024). Potencjalne efekty wpływu MP i NP na różne organy ludzkie przedstawiono na rys 3.2.



Rys. 3.3. Potencjalne efekty wpływu MP i NP na różne organy ludzkie (Ali i in., 2024)

3.3. Mikro- i nanoplastiki w ściekach komunalnych

MP i NP stanowią poważne zagrożenie dla ekosystemów wodnych, a ich obecność w ściekach jest jednym z kluczowych problemów współczesnej gospodarki wodno-ściekowej. Mikroskopijne drobiny tworzyw sztucznych trafiają do oczyszczalni ścieków ze ściekami komunalnymi i przemysłowymi, a szczegółowe źródła powstawania tych cząstek przedstawiono w rozdziale 3.2.2. Wśród najważniejszych źródeł MP i NP w ściekach wyróżnia się typowe aktywności życia codziennego (używanie produktów zawierających cząstki tworzyw sztucznych oraz fragmentacja większych tworzyw sztucznych) oraz spływy powierzchniowe (Morreale i La Mantia, 2024; Nafea i in., 2024). Obecność tych cząstek została potwierdzona w oczyszczalniach ścieków praktycznie na całym świecie.

3.3.1. Metodyka oznaczania i identyfikacji

Pomimo rosnącego zainteresowania tematem, wciąż brakuje ujednoliconej metodyki badań dotyczących MP i NP w ściekach. Stosowane metody różnią się między sobą pod względem technik zbierania próbek, identyfikacji oraz kwantyfikacji tych cząsteczek. Aktualnie dostępne procedury oznaczania i identyfikacji MP i NP to procedury w fazie opracowywania lub procedury rekomendowane przez różne metody normalizacyjne.

3.3.1.1. Pobór próbek

W kontekście komunalnej oczyszczalni ścieków, kluczowe znaczenie ma metoda poboru próbek, która umożliwia reprezentatywne oznaczenie zawartości mikroskopijnych tworzyw sztucznych na różnych etapach procesu oczyszczania ścieków. Pobór próbek w oczyszczalniach ścieków może odbywać się w sposób jednorazowy lub w systemie ciągłym z użyciem systemu filtrująco-pompującego.

Pobór jednorazowy opiera się na jednokrotnym poborze próbki z użyciem szklanego lub metalowego naczynia o odpowiedniej pojemności. Proces ten jest mniej reprezentatywny w porównaniu do poboru ciągłego, a objętość pobranej do badań próbki jest ściśle uzależniona od objętości używanego naczynia (Ormaniec i Mikosz, 2022a).

Ze względu na znacznie mniejsze rozmiary NP pobieranie próbek w celu ich identyfikacji jest bardziej wymagające. Większość badań skupia się na analizie NP w kontrolowanych warunkach, przy użyciu uproszczonych matryc wodnych lub ściekowych wzbogaconych w cząstki NP. Zazwyczaj etap pobierania próbek połączony jest z odpowiednią filtracją materiału. Jednakże filtracja ta ze względu na wyjątkowo małe pory filtra nie jest stosowana bezpośrednio w trakcie poboru próbek. Dlatego dla poboru próbek zawierających cząstki NP preferowane są metody jednokrotnego poboru. Na przykład, Xu i in. pobierali próbki ścieków z użyciem wiadra, a kolejno umieszczali je w pojemnikach o objętości 25 do 100 dm³. W kolejnym etapie, który w tej pracy zakwalifikowano do wstępnej obróbki próbki, zastosowano mikro- i ultrafiltrację z zastosowaniem membran o odpowiedniej średnicy w warunkach laboratoryjnych (Xu in., 2023). Podobnie Okoffo i Thomas pobierali próbki ścieków wykorzystując 1-litrowe butelki ze stali nierdzewnej, zanurzając je bezpośrednio w pobieranym materiale.

Tak zebrane próbki transportowano do laboratorium i poddawano dalszej analizie (Okoffo i Thomas, 2024).

System ciągłego poboru polega na przepływie ścieków przez system filtracyjny, który jest wyposażony w pompy oraz sita o odpowiednio dobranej wielkości otworów. Ścieki przepływające przez taki system filtrowane są na różnych etapach, co umożliwia zatrzymywanie MP na sitach (Sun i in., 2018a). Na przykład Lv i in. w celu poboru próbek ścieków zastosowali system pompująco-filtrujący z zestawem sit o wielkości oczek 0,500, 0,250, 0,125, 0,0625 oraz 0,025 mm filtrując jednorazowo 200 dm³ ścieków (Lv i in., 2019). Zastosowanie tego typu poboru próbek pozwala na jednorazowe przefiltrowanie od kilku litrów do nawet kilku metrów sześciennych ścieków (**Ormaniec i Mikosz, 2022a**). Mechanizm ten pozwala na pobieranie dużych objętości próbek sposób systematyczny i reprezentatywny, co jest szczególnie ważne w przypadku badań nad dynamicznie zmieniającymi się warunkami w oczyszczalniach ścieków.

3.3.1.2. Wstępna obróbka próbek

Próbki pochodzące z oczyszczalni ścieków zawierają znaczną ilość substancji organicznych i nieorganicznych, co utrudnia identyfikację mikroskopijnych drobin tworzyw sztucznych. W celu przeprowadzenia późniejszej analizy ilościowej i jakościowej próbka musi zostać przygotowana poprzez oddzielenie cząstek tworzyw sztucznych od innych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych.

3.3.1.2.1. Usunięcie materii organicznej

W ściekach pojęcie „materia organiczna” obejmuje wszystkie związki organiczne pochodzące z działalności ludzkiej i przemysłowej oraz naturalnych procesów biologicznych. Związki te są zbudowane głównie z substancji zawierających węgiel, wodór, tlen, azot, fosfor i siarkę. Badania nad metodami usuwania materii organicznej do celów identyfikacji MP i NP wciąż są w fazie rozwoju. Często istniejące już metody są modyfikowane i dostosowywane do specyfiki danej próbki. Pomimo, że przygotowanie próbki do oznaczania NP wymaga większej precyzji i częściowo innych metod analitycznych w porównaniu do MP, same metody usuwania materii organicznej często są analogiczne (Tagg i in., 2015). Brak jednolitej metodyki izolowania i identyfikacji mikroskopijnych cząstek tworzyw sztucznych skutkuje wieloma procedurami stosowanymi przez naukowców i jednostki badawcze. Wybrane procedury stosowane w pracy nad ściekami i osadami ściekowymi przedstawiono w tab. 3.2.

Tab. 3.2. Wybrane procedury usuwania materii organicznej (opracowanie własne)

Metoda trawienia	Rodzaj próbki rodzaj oznaczanego tworzywa sztucznego	Warunki reakcji (reagenty czas temperatura reakcji)	Źródło
utlenianie chemiczne	ścieki, osady ściekowe MP	30% H ₂ O ₂ + 0.05M Fe(II), 75°C	(Lares i in., 2018)
	ścieki, osady ściekowe MP	30% H ₂ O ₂ + 0.02M Fe(II), 3h	(Lv i in., 2019)
	ścieki MP	30% H ₂ O ₂ + 0.05M Fe(II), podgrzanie do 75°C, następnie 0,5h w 23°C	(Mphaga i in., 2023)
	osady ściekowe MP	30% H ₂ O ₂ , temperatura pokojowa, cała noc	(Li i in., 2018)
	ścieki MP i NP	30% H ₂ O ₂ , 48h, 65°C	(Xu i in., 2023)
	ścieki NP	30% H ₂ O ₂ , 48h, 60°C	(Okoffo i Thomas, 2024)
oczyszczanie enzymatyczne /enzymatyczno-chemiczne	ścieki MP	(1) celulaza, 48h, 40°C (2) 30% H ₂ O ₂ + 0.05M Fe(II), 15-30°C	(Simon i in., 2018)
	ścieki, osady ściekowe MP	(1) dodecylosiarczan sodu (5%), 24h, 70°C (2) proteaza, 48h, 50°C (2) lipaza, 96h, 40°C (3) celulaza, 144h, 50°C (4) 35% H ₂ O ₂ , 24h, 50°C (5) chitodekstrynaza, 48h, 37°C	(Mintening i in., 2017)
trawienie alkaliczne	osady ściekowe MP	1M, 5M, 10M NaOH, 24h, 60°C	(Li i in., 2020b)
	ścieki MP	10% w/w KOH, 24h, 25°C oraz 10% w/w KOH, 72h, 25°C	(Li i in., 2023)
	osady ściekowe MP	10% KOH, 24h, 60°C	(Al-Azzawi i in., 2020)
	osady ściekowe MP	1 g/dm ³ KOH, 0,5h, 135°C	(Zhang i in., 2019)
trawienie kwasami	osady ściekowe MP	1M i 5M HNO ₃ , 60°C, 24h	(Li i in., 2020b)
	osady ściekowe MP	1M i 5M HCl, 60°C, 24h	(Li i in., 2020b)
metody mieszane	ścieki, osady ściekowe MP	30% H ₂ O ₂ + 1M HNO ₃ , 60°C, 10h	(Zhang i in., 2023)
	ścieki, osady ściekowe MP	(1) 1g/dm ³ dodecylosiarczan sodu (2) proteaza i amylaza (3) lipaza (4) 30% H ₂ O ₂	(Le i in., 2023)

W celu usunięcia materii organicznej z próbek ścieków i osadów ściekowych najczęściej stosuje się metody chemiczne polegające na zastosowaniu silnych środków utleniających lub innych reaktywnych związków chemicznych, które powodują rozkład złożonych związków organicznych na prostsze, często gazowe lub rozpuszczalne w wodzie produkty. Podstawowymi etapami metod chemicznych jest dodanie odczynnika utleniającego oraz inkubacja próbki z reagentami w kontrolowanych warunkach czasu i temperatury (Li i in., 2020b). Najbardziej powszechną jest **metoda mokrego utleniania z użyciem nadtlenku wodoru** (H_2O_2). Głównym ograniczeniem stosowania H_2O_2 bez katalizatora jest długi czas obróbki próbki, który może wynosić od 12 godzin w przypadku podgrzewania do $60^\circ C$ do kilku dni przy obróbce bez podgrzewania. Ponadto, w przypadku obróbki osadów ściekowych, stosowanie wyłącznie H_2O_2 może wymagać dużych ilości tego reagenta, a mimo to próbki nadal mogą zawierać znaczne ilości materii organicznej (Liu i in., 2022). Dodanie katalizatora do H_2O_2 w postaci jonów żelaza (II) podnosi efektywność usuwania materii organicznej. Reakcja Fentona pozwala na skrócenie czasu reakcji. Jest ona szczególnie często wykorzystywana w przypadku MP. Częstki te, ze względu na swój rozmiar, są mniej podatne na degradację, a co za tym idzie środowisko reakcji może być agresywniejsze. W badaniach wykazano, że reakcja Fentona jest optymalną procedurą do usuwania materii organicznej z próbek środowiskowych, wykazując wysoką efektywność oraz zachowując integralność MP. W przypadku NP, reakcja Fentona musi być prowadzona w łagodniejszych warunkach reakcji. Zastosowanie niższych stężeń H_2O_2 oraz niższej temperatury reakcji pozwala zapobiec degradacji cząstek polimerowych. Ponadto w celu skutecznej separacji MP po zastosowaniu reakcji Fentona wystarczająca jest filtracja lub sedymentacja, z kolei NP wymagają bardziej zaawansowanych metod separacji, takich jak ultrafiltracja (Hurley i in., 2018). Efektywność reakcji Fentona zależy od pH roztworu, stosunku stężenia nadtlenku wodoru do jonów żelaza (II), temperatury, ilości nadtlenku wodoru oraz początkowego stężenia jonów żelaza (II) (Ormaniec i Mikosz, 2022a). Stosowanie nadtlenku wodoru, zwłaszcza w odpowiednio kontrolowanych warunkach, wydaje się być najskuteczniejszą metodą usuwania materii organicznej z próbek zawierających MP i NP. Wysoka efektywność oraz minimalny wpływ na strukturę polimerów sprawiają, że jest to metoda preferowana w wielu badaniach.

Kolejnym podejściem do usuwania materii organicznej z próbek jest **oczyszczanie (degradacja) enzymatyczne**. Metoda ta polega na użyciu specyficznych enzymów w celu rozkładu złożonych związków organicznych obecnych w próbkach środowiskowych. Enzymy są biologicznymi katalizatorami, które przyspieszają reakcje chemiczne w warunkach umiarkowanych, tj. w łagodnych temperaturach i przy kontrolowanym pH. Enzymy specyficzne dla danego rodzaju materii organicznej, takie jak celulaza czy proteaza, są dodawane do próbek, aby rozkładać celulozę, białka czy inne organiczne związki. Działają selektywnie na materię organiczną, pozostawiając MP i NP nienaruszone (Othman i in., 2021). Próbką jest inkubowana w optymalnych warunkach dla danego enzymu, zazwyczaj w umiarkowanej temperaturze (np. $37-50^\circ C$) od kilku do kilkudziesięciu godzin. Co prawda enzymatyczna degradacja w porównaniu z chemicznymi metodami degradacji jest mniej szkodliwa oraz pozwala na dokładniejsze usunięcie specyficznych typów materii organicznej, to jednak reakcje enzymatyczne

mogą wiązać się z większymi kosztami reakcji. Dodatkowo, w zależności od ilości i rodzaju materii organicznej czas analizy znacznie się wydłuża ze względu na wielokrotne etapy inkubacji próbki wymagające często wielu różnych enzymów. Metoda enzymatyczna, pomimo kilku wad, jest skuteczna. Ponadto można ją dodatkowo ulepszyć poprzez dodanie etapu utleniania próbki z użyciem H_2O_2 . Pomimo, że zastosowanie oczyszczania enzymatyczno-utleniającego minimalizuje ryzyko degradacji, proces ten jest czasochłonny. Dodatkowo istnieje ryzyko zanieczyszczenia analizowanej próbki oraz jej częściowej utraty z powodu wielokrotnych etapów inkubacji przy indywidualnych wartościach pH enzymów (Ormaniec i Mikosz, 2022a).

Kolejną z metod stosowanych w celu usunięcia materii organicznej jest **trawienie alkaliczne** przy użyciu wodorotlenków. Zasady wykorzystywane są do rozkładu złożonych związków organicznych w próbkach, a ich efektywność różni się w zależności od stężenia użytego roztworu. Wodorotlenki jako silne zasady, mają zdolność do rozkładu białek, tłuszczów i innych złożonych związków organicznych. Wodorotlenek sodu (NaOH) jest szczególnie skuteczny w rozkładzie białek i lipidów, co czyni go przydatnym w analizie próbek zawierających organiczne resztki roślinne, zwierzęce lub bakterie. Jednakże, zastosowanie 1M i 2M roztworu NaOH w temperaturze pokojowej wykazywało niską zdolność do usuwania materii organicznej w próbkach materiału biologicznego z morskich włóków powierzchniowych. Z kolei podwyższenie stężenia roztworu skutkowało podniesieniem wydajności usuwania materii organicznej, przy jednoczesnej degradacji tworzyw sztucznych obecnych w badanej próbce (Cole i in., 2014). Inne badania przeprowadzone na próbkach ścieków i osadów ściekowych wykazały, że trawienie NaOH jest skuteczne w usuwaniu materii organicznej z próbek osadów ściekowych, jednak może prowadzić do degradacji niektórych polimerów (Hurley i in., 2018). Z kolei Li i in. udowodnili, że NaOH skutecznie rozkłada związki organiczne, ale wymaga optymalizacji warunków reakcji, aby zminimalizować uszkodzenia MP (Li i in., 2020b). Uszkodzenia włókien akrylowych zaobserwowano, gdy próbki były trawione przy użyciu 20% roztworu NaOH. W szczególności stwierdzono, że trawienie próbek za pomocą NaOH w temperaturze 25°C przez 5 dni spowodowało większe uszkodzenia tworzyw sztucznych niż przy trawieniu w temperaturze 60°C przez 6 godzin. Zauważono także, że zastosowanie 10% KOH spowodowało degradację włókien PES (Akyildiz i in., 2023).

Oczyszczanie próbki z **użyciem kwasów** również znajduje zastosowanie w badaniach nad oznaczaniem MP i NP. Podobnie jak w przypadku roztworów zasad, stosowanie kwasów prowadzi do degradacji niektórych polimerów, zwłaszcza tych bardziej podatnych na działanie chemiczne, takich jak PS (Ormaniec i Mikosz, 2022a). Dlatego proces ten wymaga stosowania umiarkowanych warunków reakcji oraz stężeń kwasów, aby zminimalizować ryzyko uszkodzenia badanych MP i NP. Efektywność ekstrakcji MP po obróbce kwasem zależy od stężenia kwasu i rodzaju MP. Badania wykazały, że niskie stężenia kwasów mogą poprawić ekstrakcję MP w osadach ściekowych. Zastosowanie wyższych stężeń kwasów sprzyja rozpadowi materii organicznej, w konsekwencji czego uwolnione grupy funkcyjne doprowadzają do ponownego zbrylenia się osadu i cząstek tworzyw sztucznych (Li i in., 2020b).

Mieszane metody usuwania materii organicznej to podejście, które łączy różne techniki chemiczne, fizyczne i enzymatyczne w celu bardziej efektywnego oczyszczenia próbek, szczególnie tych o złożonym składzie, takich jak ścieki czy osady ściekowe. Stosowanie mieszanych metod pozwala na uzyskanie lepszych wyników w usuwaniu materii organicznej, optymalizując zużycie reagentów, koszty i czas reakcji, a jednocześnie minimalizując ryzyko uszkodzenia MP i NP.

3.3.1.2.2. Usunięcie materii nieorganicznej

Materia nieorganiczna, taka jak piasek, rdza, minerały lub różne osady, podobnie jak materia organiczna może zakłócać analizę i identyfikację cząstek polimerowych. Najczęściej wykorzystywaną metodą usuwania materii nieorganicznej jest **separacja gęstościowa**. W metodzie tej wykorzystuje się różnicę gęstości pomiędzy tworzywami sztucznymi, a związkami nieorganicznymi. Próbkę badaną umieszcza się w wodnym roztworze soli o znanej gęstości, co powoduje, że cząstki o wyższej gęstości opadają na dno, a lżejsze, MP i NP unoszą się na powierzchni cieczy (**Ormaniec** i Mikosz, 2022a). Tab. 3.3 przedstawia gęstości polimerów najczęściej wykorzystywanych do produkcji tworzyw sztucznych, a tym samym często identyfikowanych próbkach ścieków i osadów ściekowych, a także gęstości materiałów nieorganicznych obecnych w ściekach i osadach ściekowych.

Ze względu na niski koszt i brak toksyczności związków, najczęściej stosowanym roztworem jest nasycony wodny roztwór chlorku sodu (NaCl), ale jest on skuteczny do ekstrakcji polimerów o niskiej gęstości. W przypadku polimerów o większej gęstości należy stosować roztwory soli o większej gęstości, takie jak jodek sodu, chlorek cynku czy roztwór poliwolframianu sodu (Alvim i in., 2020). Powszechnie wykorzystywane w procesie rozdzielania gęstościowego związki chemiczne wraz z ich gęstością przedstawiono w tab. 3.4.

Tab. 3.3. Średnie gęstości materiałów polimerowych i nieorganicznych (opracowanie własne)

	Akronim	Gęstość [g/cm ³]	Źródło
POLIMER			
polietylen wysokiej gęstości	HDPE	0,960–0,970	(Pielichowski i Puszyński, 2003)
polietylen niskiej gęstości	LDPE	0,918–0,930	
polipropylen	PP	0,900–0,910	
poli(tereftalan etylenu)	PET	1,380–1,520	(Szlezyngier i Brzozowski, 2012a)
polistyren	PS	1,050–1,070	(Pielichowski i Puszyński, 2003)
poliamid	PA	1,040–1,380	(Crawford i Quinn, 2017)
poli(chlorek winylu)	PVC	1,380–1,580	(Pielichowski i Puszyński, 2003)
poli(metakrylan metylu)	PMMA	1,180	
poliuretan	PUR	1,200	(Alvim i in., 2020)
MATERIA NIEORGANICZNA			
piasek		2,600	(MajsterPol, 2015)
żwir		2,620–2,645	(Kamieński i Skalamowski, 1957)
rdza (FeO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄)		5,170–6,000	(Dean, 1999)
resztki materiałów budowlanych, np.:			
- cement		2,750–3,200	(Lafarge, 2023a)
- tynk		1,100–1,700	(Greinplast, 2023; Sicher, 2022)
- mieszanka betonowa		2,100–2,500	(Lafarge, 2023b)
osady mineralne (kwarcowe, gliniaste, ilaste)		2,500–2,700	(Kamieński i Skalamowski, 1957)
sole nieorganiczne (chlorki, siarczany, azotany, fosforany)		1,620–3,600	(Dean, 1999)

Tab. 3.4. Związki chemiczne wykorzystywane do procesu separacji gęstościowej

Związek chemiczny	Gęstość [g/cm ³]	Źródło
chlorek sodu (NaCl)	1,2	(Li i in., 2018)
azotan sodu/tiosiarczan sodu (SPT)	1,35	(Sujathan i in., 2017)
bromek sodu (NaBr)	1,37	(Quinn i in., 2017)
jodek sodu (NaI)	1,6	(van Do i in., 2022)
chlorek cynku (ZnCl ₂)	1,6	(Mintening i in., 2017)
bromek cynku (ZnBr ₂)	1,71	(Quinn i in., 2017)

Główne etapy obróbki próbki (usunięcie materii organicznej oraz oddzielenie cząstek tworzyw sztucznych od materii nieorganicznej) zakończone są etapem filtracji próbki. Filtracja pozwala na oddzielenie cząstek MP i NP od wykorzystywanych do obróbki roztworów. W zależności od wielkości cząstek, stosuje się filtry o odpowiedniej porowatości, takie jak na przykład membranowe filtry z octanu celulozy o średnicy porów 0,45 µm.

Badania nad oznaczaniem NP często poprzedzone są dodatkowymi krokami. Ze względu na rozmiar cząstek, próbkę poddaje się wstępnemu zateżeniu w celu zwiększenia koncentracji cząstek w badanej próbce i/lub wzbogaceniu, które ma na celu wzrost stosunku cząstek NP do cząstek nie polimerowych. Wykorzystywane metody zateżenia różnią się w zależności od próbki i dostosowywane są do planowanej metody charakterystyki i identyfikacji NP (Schwaferts i in., 2019). Najczęściej wykorzystywanymi metodami zateżenia są metody filtracyjne. Filtracja membranowa pozwala na wyizolowanie cząstek większych niż 10 nm. Jest metodą łatwą i dostępną, ale charakteryzuje się niskim przepływem przy małych rozmiarach porów. Ultrafiltracja pozwala na izolację mniejszych cząstek (od 5 do 50 nm), jednak znacząco wydłuża się czas analizy (Xu i in., 2023). Tanią oraz łatwą w użyciu metodą zateżenia próbki z NP jest odparowywanie. Znajduje zastosowanie do każdego rozmiaru badanych cząstek. Jednakże metoda ta wymaga czasu, a ponadto wiąże się z ryzykiem przegrzania próbki (Magri i in., 2018; Schwaferts i in., 2019). Filtracja kaskadowa, często wykorzystywana do frakcjonowania rozmiarowego cząstek polimerowych, polega na zastosowaniu filtrów o bardzo małych porach (poniżej 100 nm). Jednakże niska przepustowość filtrów ogranicza ilość przetwarzanej próbki. Alternatywnie wykorzystuje się technikę frakcjonowania w polu przepływu (FFF). W tej metodzie cząstki poruszają się wzdłuż kanału przepływu, a prostopadła siła, np. pole grawitacyjne lub elektryczne, wpływa na ich ruch. W zależności od właściwości dyfuzyjnych cząsteczek — takich jak rozmiar, kształt czy gęstość — cząstki przemieszczają się z różną prędkością, co umożliwia ich rozdzielenie w kanale (Loeschner i in., 2023; Schwaferts i in., 2019). Wahl i in. zastosowali frakcjonowanie polowo-przepływowe z przepływem asymetrycznym (AF4) w celu rozdzielenia cząstek w próbkach gleby na podstawie ich wielkości i kształtu, tym samym przygotowując próbkę do identyfikacji NP (Wahl i in., 2021).

3.3.1.3. Identyfikacja cząstek polimerowych

Identyfikacja wyizolowanych MP i NP opiera się na zastosowaniu różnych technik analitycznych, które pozwalają na określenie ich składu chemicznego, struktury, a także rozmiarów. Identyfikacja wyizolowanych MP i NP jest procesem wieloetapowym, który często wymaga zastosowania kilku komplementarnych technik analitycznych. Każda z metod dostarcza unikalnych informacji na temat składu chemicznego, struktury i właściwości tworzyw sztucznych, co pozwala na pełną charakterystykę tych zanieczyszczeń. Wybór odpowiedniej metody zależy od wielkości cząstek, rodzaju analizowanych polimerów oraz celu badania.

Charakterystyka wyizolowanych cząstek tworzyw sztucznych różni się w zależności od celu badań i przyjętych klasyfikacji. Największe różnice zauważa się w klasyfikacji rozmiarowej cząstek. Na przykład Crawford i Quinn w swojej pracy podzielili MP na dziesięć podgrup ze względu na kształt. Nomenklatura zaproponowana przez naukowców rozróżnia pięć rodzajów mikroskopijnych tworzyw sztucznych w oparciu o ich kształt i rozmiar: granulki (kuliste kawałki), fragmenty (nieregularne kawałki), włókna (pasma lub włókna), folie (cienkie arkusze przypominające membrany) i pianka (kawałki przypominające gąbkę lub piankę) dla cząstek o wielkości od 1 do 5 mm. W przypadku

cząstek mniejszych niż 1 mm proponowane terminy to mikrokulki, mikrofragmenty, mikrowłókna, mikrofilmy i mikropianki (Crawford i Quinn, 2017). Liu i in. zaproponowali bardziej rozbudowaną klasyfikację MP uwzględniając ich kształt, obejmującą: włókno, pręt, elipsę, owal, kulę, czworobok, trójkąt, dowolny kształt i niemożliwe do zidentyfikowania (Liu i in., 2023). Pomimo, że analiza chemiczna w większości przypadku opiera się na identyfikacji głównego rodzaju polimeru, z którego wykonane jest tworzywo sztuczne, badacze charakteryzują cząstki tworzyw sztucznych także pod względem obecności dodatków, takich jak przeciwutleniacze lub plastyfikatory, ich zdolności do pochłaniania zanieczyszczeń, stopnia starzenia, ładunku powierzchniowego czy hydrofobowości (Hamidian i in., 2021).

3.3.1.3.1. Identyfikacja mikroplastików

W literaturze naukowej identyfikacja MP często dzielona jest na dwa główne obszary: analizę fizyczną oraz analizę chemiczną. Każda z tych metod ma swoje unikalne zastosowanie i znaczenie w badaniach nad MP, jednakże tylko ich połączenie pozwala na uzyskanie pełnej charakterystyki badanych próbek (Ormaniec i Mikosz, 2022b).

Analiza fizyczna

Analiza fizyczna skupia się na badaniu podstawowych cech fizycznych cząstek MP, takich jak rozmiar, liczebność, kolor, kształt czy struktura powierzchniowa. Aparatura wykorzystywana w tym celu może być stosunkowo prosta, a w nielicznych przypadkach (duże MP) ocena niektórych parametrów fizycznych może być przeprowadzono z użyciem bezpośredniej obserwacji wzrokowej.

Za pomocą **mikroskopii optycznej** można precyzyjnie określić kształt i rozmiar cząstek, co pozwala na ich klasyfikację. Kolor i kształt mogą dostarczyć informacji na temat możliwego źródła cząstek, a także o ich potencjalnym oddziaływaniu na środowisko. Lv i in. scharakteryzowali kształty wyizolowanych MP z użyciem mikroskopu optycznego w zakresie rozmiarów do 25 μm (Lv i in., 2019). **Stereomikroskopia**, jako bardziej zaawansowana technika mikroskopowa, umożliwia trójwymiarową obserwację MP, co jest pomocne w analizie ich kształtu i tekstury powierzchni. Dzięki stereomikroskopii można dokładnie zidentyfikować pierwotne MP o regularnych kształtach oraz wtórne MP charakteryzujące się nieregularnymi kształtami i szorstkimi powierzchniami. Estahbanati i Fahrenfeld przeprowadzili wizualną charakterystykę wyizolowanych MP, korzystając ze stereomikroskopu, co pozwoliło na dokładne zbadanie morfologii tych cząstek i scharakteryzowanie ich na dwie kategorie: MP pierwotne i wtórne, na podstawie analizy ich kształtu oraz tekstury powierzchni (Estahbanati i Fahrenfeld, 2016).

Choć proste mikroskopy umożliwiają wizualną identyfikację MP poprzez określenie ich liczby, rozmiaru i kształtu, metody te często okazują się czasochłonne i mogą być obarczone błędami wynikającymi z czynnika ludzkiego. W odpowiedzi na te ograniczenia, Maes i in. zaproponowali alternatywne podejście wykorzystujące **barwienie fluorescencyjne** przy użyciu barwnika Nile Red (NR). Dzięki temu, że polimery posiadają charakterystyczne wiązania C-H, możliwa jest identyfikacja cząstek

poprzez ich barwienie i obserwację za pomocą **mikroskopii fluorescencyjnej**, co ułatwia detekcję MP (Maes i in., 2017).

Analiza MP w większej rozdzielczości możliwa jest za pomocą **skaningowej mikroskopii elektronowej** (SEM). Jest to zaawansowana technika obrazowania umożliwiająca szczegółową analizę topografii, morfologii i właściwości badanych materiałów. Szczegółowa obserwacja struktury powierzchni tworzyw sztucznych jest bardzo istotna w badaniu śladów degradacji tworzyw sztucznych oraz interakcji z innymi zanieczyszczeniami. Wykorzystanie SEM do analizy morfologii powierzchni MP pozwoliło na identyfikację zmian strukturalnych wynikających z różnych metod oczyszczania. Procesy takie jak suszenie termiczne i stabilizacja wapnem znacząco wpłynęły na wygląd cząstek tworzyw sztucznych (Mahon i in., 2016).

Analiza chemiczna

Pomimo, że analiza fizyczna jest ważnym krokiem w identyfikacji MP, to analiza chemiczna jest ostatecznym potwierdzeniem, że wyizolowany materiał jest materiałem polimerowym. Analiza chemiczna jest znacznie bardziej zaawansowana technologicznie i wymaga użycia specjalistycznych, nierzadko kosztownej aparatury laboratoryjnej. W analizie chemicznej cząstek MP wyróżnia się techniki destrukcyjne i niedestrukcyjne (Ormaniec i Mikosz, 2022b).

Metody niedestrukcyjne pozwalają na analizę MP bez ich zniszczenia, co umożliwia dalsze badania nad wyizolowanymi MP po zakończeniu analizy. Najpopularniejszą techniką niedestrukcyjną jest **spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera** (FTIR). Metoda ta pozwala na badanie struktury poszczególnych cząstek poprzez mierzenie absorpcji światła czerwonego przez badane próbki w funkcji częstotliwości lub liczby falowej. Pozwala to na określenie grup funkcyjnych występujących w strukturze badanego materiału i jednocześnie określenie dominującego polimeru. Ze względu na fakt, że niezwykle rzadko zdarza się, aby dwa różne związki chemiczne miały w całym zakresie identyczne widma, umożliwia to jednoznaczną ich identyfikację (Subramanian i Rodriguez-Saona, 2009). W celu poprawy wydajności i precyzji analizy, spektroskopia FTIR wykorzystuje trzy kluczowe technologie optymalizujące: tłumione całkowite odbicie (ATR), detektor matrycy ogniskowej (FPA) oraz połączenie spektroskopii z mikroskopią optyczną (mikro-FTIR) (Ormaniec i Mikosz, 2022b). **FTIR-ATR** to technika spektroskopii w podczerwieni, która wykorzystuje tłumione całkowite odbicie jako metodę pomiaru widm absorpcyjnych próbek, szczególnie o nieregularnych kształtach (Liu i in., 2022). Technika ta wymaga precyzyjnego wybrania cząstki pod mikroskopem, a następnie indywidualnego analizowania cząstki w celu uzyskania widma, przez co jest czasochłonna (Okoffo i in., 2019). W zależności od źródła zakres rozmiarów MP możliwych do oznaczenia z użyciem FTIR-ATR jest różny. Pomimo, że przyjmuje się, że technika ta może być wykorzystywana dla cząstek o wielkości powyżej 500 μm , Lv i in. w badanych próbkach zidentyfikowali 4 różne polimery w zakresie rozmiarów od 25 μm do 5 mm (Lv i in., 2019). Także Ziajahromi i in. wykorzystali metodę FTIR-ATR do identyfikacji polimerów w próbkach ścieków udowadniając tym samym, że analiza chemiczna jest kluczowym etapem identyfikacji MP. Od 22 do 90%

cząstek wizualnie zidentyfikowanych jako materiały polimerowe, po analizie FTIR-ATR określono jako „nie-plastikowe” (Ziajahromi i in., 2017).

FPA-FTIR łączy możliwości spektroskopii FTIR z kamerą matrycową (FPA). Umożliwia analizę i identyfikację MP o rozmiarach poniżej 20 μm , poprzez szybkie i szczegółowe mapowanie chemiczne powierzchni próbki, dostarczając jednocześnie informacji o składzie chemicznym oraz przestrzennym rozmieszczeniu różnych substancji. Dzięki zastosowaniu siatki detektorów, FPA-FTIR pozwala na jednoczesne rejestrowanie nawet tysięcy widm w ciągu jednej minuty, co znacznie usprawnia analizę oznaczania MP. Zastosowanie techniki FTIR sprzężonej z detektorem matrycy ogniskowej FPA znacznie podwyższa niezawodność i powtarzalność w identyfikacji MP (Tagg i in., 2015). Obrazy uzyskane za pomocą tej technologii dostarczają szczegółowych informacji o małych MP, przyspieszając proces analizy i zwiększając precyzję wyników, jednocześnie minimalizując ryzyko błędów analitycznych (Liu i in., 2022; Tirkey i Upadhyay, 2021).

Mikro-FTIR (mikrospektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera) łączy tradycyjną spektroskopię FTIR z mikroskopią optyczną. Pozwala na analizę bardzo małych obszarów próbek, z wysoką rozdzielczością przestrzenną, co czyni ją szczególnie użyteczną w badaniach MP, cienkich warstw i innych mikroskopijnych struktur. Pomimo, że zastosowanie mikro-FTIR umożliwia badanie cząstek o rozmiarach kilku mikrometrów, mogą występować pewne ograniczenia przy badaniu bardzo cienkich materiałów o grubości poniżej 10 μm (Bertasa i in., 2017; Saviello i in., 2014). Spotykane są również połączenia mikro-FTIR z detektorem FPA. Pozwala to na automatyczne mapowanie wszystkich polimerów obecnych w badanej próbce. Dzięki temu podejściu, analiza MP staje się bardziej dokładna, a wyniki są bardziej powtarzalne. W związku z tym, technologia FPA w połączeniu z mikro-FTIR oferuje wyższą wydajność oraz dokładność w charakterystyce MP (**Ormaniec** i Mikosz, 2022b).

Spektroskopia Ramana również znajduje zastosowanie w identyfikacji MP obecnych w ściekach i osadach ściekowych. Światło rozproszone przez cząsteczki badanego materiału zmienia swoją częstotliwość w wyniku oddziaływania z wibracjami molekularnymi. Ta zmiana częstotliwości, znana jako przesunięcie Ramana, jest specyficzna dla różnych wiązań chemicznych i struktur molekularnych, co pozwala na identyfikację substancji na poziomie molekularnym. Wysoka rozdzielczość przestrzenna pozwala na identyfikację cząstek o rozmiarach poniżej 20 μm . Jednakże, charakteryzuje się dłuższym czasem pomiaru w porównaniu do FTIR. Dlatego spektroskopię Ramana zaleca się dla cząstek o rozmiarach poniżej 50 μm , a dla większych zaleca się stosowanie FTIR (Liu i in., 2022). Sobhani i in. udowodnili, że spektroskopia Ramana pozwala na identyfikację mieszanin polimerowych, a MP identyfikowane mogą być na tle gleby i piasku. Mimo że spektroskopia Ramana oferuje wiele zalet, takich jak możliwość analizy cząstek w wodzie to niska rozdzielczość i czasochłonność pomiarów mogą stanowić wyzwania. Dodatkowo, obecność fluorescencji może prowadzić do zniekształceń widm, co może utrudniać interpretację wyników (Sobhani i in., 2019).

Do ilościowej i jakościowej analizy MP wykorzystywana jest także spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). ^1H -NMR (**protonowa spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego**) ze względu na koszty i złożoność techniki

sporadycznie bywa wykorzystywana w celu identyfikacji MP. Technika ta pozwala na badanie struktury chemicznej związków organicznych poprzez analizę jąder wodoru w molekułach. Analiza ilościowa opiera się na intensywności sygnału, który jest proporcjonalny do liczby protonów zawartych w cząsteczce. Technika ta może zapewnić wysoką precyzję i dokładność kwantyfikacji, przekraczającą 98% (Tirkey i Upadhyay, 2021). Pomimo tego, że udowodniono możliwość identyfikacji MP z użyciem metody $^1\text{H-NMR}$ przy jednoczesnej wysokiej precyzji wyników nie znajduje ona szerokiego zastosowania w identyfikacji MP w próbkach ścieków. W celu wyizolowania konkretnego polimeru z próbki należy zastosować szereg różnych rozpuszczalników, co bardzo komplikuje analizę (Peez i in., 2019).

Technikami badawczymi, które w trakcie analizy powodują uszkodzenie, zniszczenie lub zmianę struktury badanej próbki uniemożliwiając jej dalsze wykorzystanie są **metody destrukcyjne** (inwazyjne). Znajdują zastosowanie w momencie kiedy konieczne jest uzyskanie szczegółowych informacji o MP, które nie mogą być uzyskane przy użyciu metod nieniszczących. Przykłady zastosowania obejmują badania nad składem chemicznym MP, analizę degradacji i starzenia się materiałów polimerowych, a także identyfikację zanieczyszczeń chemicznych związanych z MP. Wśród technik destrukcyjnych wyróżnia się m.in. chromatografię gazową, chromatografię cieczową oraz termograwimetrię (Ormaniec i Mikosz, 2022b; Tirkey i Upadhyay, 2021).

Wśród najczęściej stosowanych metod wyróżnia się techniki chromatograficzne. **Piroliza sprzężona z chromatografią gazową i spektrometrią mas (Py-GC/MS)** została opisana przez Okoffo i in. jako metoda identyfikacji dla wybranych polimerów w osadach ściekowych (PE, PP, PS, PMMA oraz PVC). Walidacja metody Py-GC/MS poprzedzona ekstrakcją cieczową pod ciśnieniem (PLE) pozwoliła na uzyskanie odzysków polimerów na poziomie od 85% do 128% (Okoffo i in., 2020). Py-GC/MS polega na termicznym rozkładzie polimerów na mniejsze, lotne związki organiczne, kolejno na rozdzieleniu produktów pirolizy i identyfikacji związków za pomocą spektrometrii mas, która mierzy stosunek masy do ładunku jonów powstałych z fragmentacji związków. Metoda ta pozwala na uzyskanie informacji o wadze MP, jednakże niemożliwe jest uzyskanie danych morfologicznych badanych MP. Ponadto materia organiczna wykazuje podobne produkty pirolizy co PE, PP czy PVC co bardzo utrudnia interpretację otrzymanych wyników (Hernabessiere i in., 2018). **Chromatografia cieczowa sprzężona z tandemową spektroskopią mas (LC-MS/MS)** wykorzystywana w analizie złożonych mieszanin chemicznych, w tym identyfikacji i kwantyfikacji związków organicznych, takich jak leki, metabolity, pestycydy, toksyny, znajduje także zastosowanie w identyfikacji MP. Metoda ta wykorzystuje różną rozpuszczalność polimerów, jednakże nie nadaje się do szerokiego zastosowania w identyfikacji wszystkich polimerów ze względu na konieczność używania różnych rozpuszczalników w zależności od polimerów (Okoffo i in., 2019; Wang i in., 2017a).

Badania wykazują, że metoda różnicowej kolorymetrii skaningowej (DSC) może być stosowana do ilościowego oznaczania półkryształicznych polimerów w matrycach środowiskowych (Bitter i Lackner, 2021). Majewsky i in. opisali **metodę termograwimetryczną sprzężoną z różnicową kalorymetrią skaningową (TGA-DSC)**, która pozwoliła na identyfikację charakterystycznych endotermicznych

temperatur przemian fazowych dla siedmiu typów polimerów. Jednakże, badania wykazały, że metoda pozwala na wyraźne oznaczenie jedynie dwóch polimerów (PE i PP), potwierdzając tym samym obecność cząstek PE w ściekach komunalnych (Majewsky i in., 2016). Połączenie chromatografii z termograwimetrią pozwoliło na wykrycie masowej zawartości MP w próbkach z oczyszczalni ścieków. **Termiczna ekstrakcja z desorpcją w połączeniu z chromatografią gazową sprężoną ze spektrometrem mas (TED-GC/MS)** pozwala na zastosowanie większej ilości badanej próbki w porównaniu do Py-GC-MS, jednakże, charakteryzuje się trudnością i złożonością obsługi sprzętu (Goedecke i in., 2022).

Identyfikacja MP w ściekach i osadach ściekowych wymaga zastosowania różnych, często bardzo kosztownych technik analitycznych. W zależności od celu badań stosować można różne techniki. Jednakże, konieczne wydaje się być połączenie istniejących już metod i stosowanie ich naprzemiennie aby otrzymać pełny zakres cech charakterystycznych badanego materiału.

3.3.1.3.2. Identyfikacja nanoplastików

Identyfikacja NP w próbkach środowiskowych stawia przed naukowcami wiele wyzwań. Najczęściej wskazuje się na ograniczoną czułość istniejących metod, co skutkuje próbami udoskonalenia istniejących już technik, a także koniecznością opracowania nowych. Największym wyzwaniem w identyfikacji NP jest ich rozmiar, często mniejszy niż granica wykrywalności istniejących już technik. Poziom zanieczyszczeń w skali poniżej 1 μm często jest wyższy, a to z kolei wymaga opracowania skuteczniejszych metod badawczych. Kolejnym problemem jest ograniczona dostępność materiałów referencyjnych, co wpływa na powolny rozwój metod identyfikacji cząstek NP (Ivleva, 2021). Aktualnie, istnieje niewiele metod identyfikacji NP w ściekach i osadach ściekowych. Jednak istnieją metody, które okazały się skuteczne w ich analizie w innych matrycach środowiskowych, co może skutkować możliwościami identyfikacji NP także w ściekach.

Analiza fizyczna

Wiedza na temat struktury, kształtu oraz powierzchni NP jest niezwykle ważna, ponieważ te właściwości wpływają na ich zachowanie w środowisku i interakcje z organizmami. Analiza fizycznych właściwości NP jest skomplikowanym zadaniem, które wymaga użycia zaawansowanych urządzeń analitycznych. Ze względu na niewielkie rozmiary NP, standardowe techniki analityczne są niewystarczające. Na przykład, **SEM w odbiciowym i transmisyjnym trybie pracy** pozwala na charakteryzację wielkości, kształtu oraz powierzchni NP. Metoda ta pozwala na uzyskanie wiarygodnych oraz powtarzalnych wyników. Charakteryzuje się rozdzielczością przestrzenną powyżej 5 nm (Vladár i Hodoroaba, 2020). **Mikroskopia sił atomowych (AFM)** może również dostarczać szczegółowych informacji o topografii powierzchni NP. Istnieją badania, które sugerują, że **metody kontaktowego rezonansu AFM (CR-AFM)** i **skrętnych harmonicznym AFM (TH-AFM)**, które powszechnie

wykorzystywane są do analizy powierzchni polimerów mogą być przydatne w analizie NP (Reggente i in., 2015).

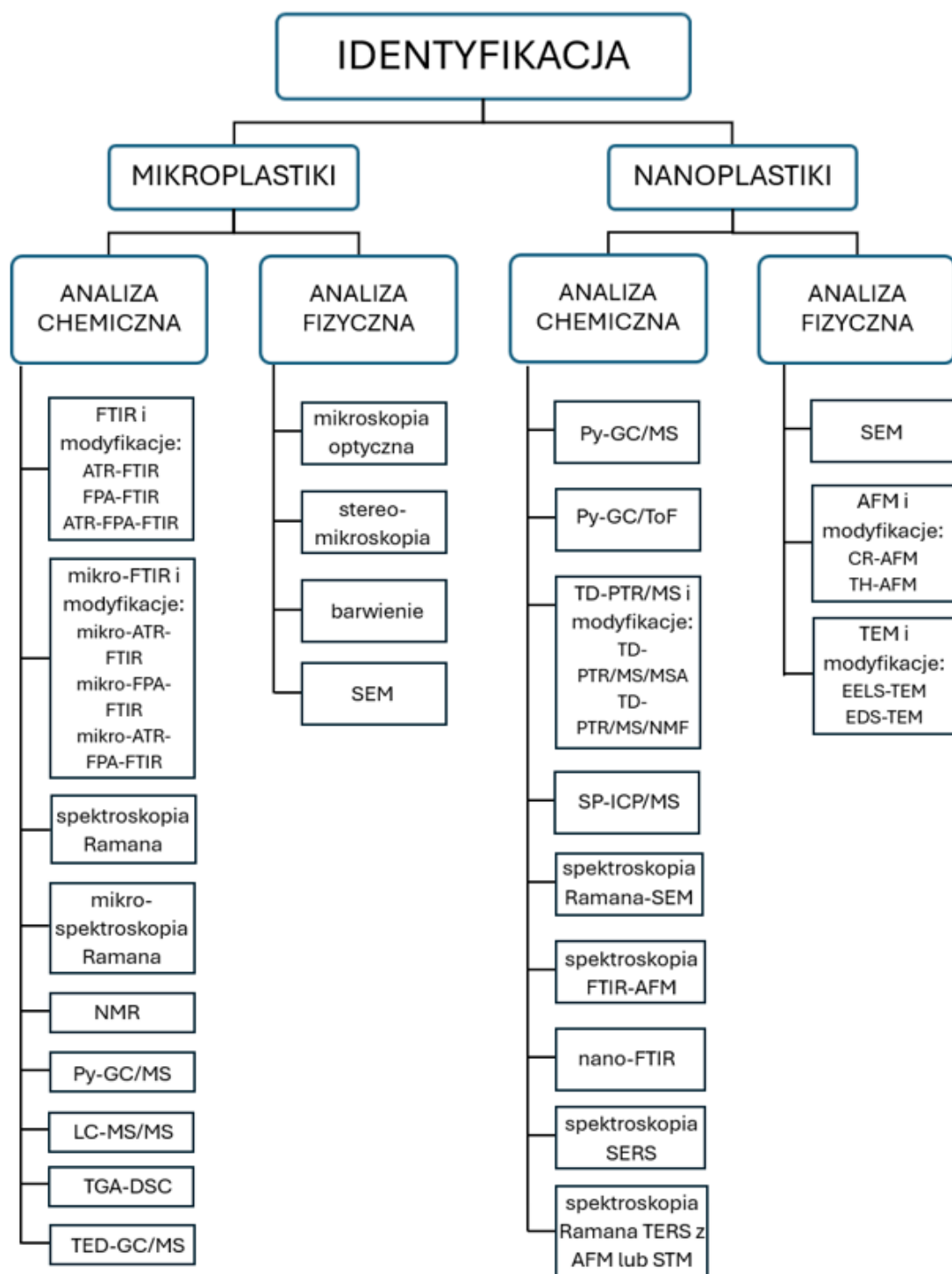
Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) w przypadku NP znajduje zastosowanie głównie w badaniach ich wpływu na organizmy modelowe. NP nie zostały dotąd wykryte za pomocą TEM w próbkach środowiskowych, ale technika ta, uzupełniona o spektroskopię strat energii elektronów (EELS) lub spektroskopię rentgenowską z dyspersją energii (EDS) może dostarczyć szczegółowych informacji o ich strukturze chemicznej i fizycznej. Tym samym umożliwia obserwację struktury materiałów na poziomie atomowym. Minimalna granica rozdzielności przestrzennej wynosi 0,1 nm (Mast i in., 2020).

Analiza chemiczna

W zależności od oczekiwanej informacji do ilościowego oznaczania zawartości NP wykorzystuje się różne techniki analityczne, które polegają na pomiarze masy NP w próbkach. Wykorzystanie techniki **Py-GC/MS** wymaga dodatkowych, poprzedzających ją kroków, takich jak AF4 czy ultrafiltracja, szczegółowo opisanych w rozdziale 3.3.1.2. Dodatkowo, zwykle zestaw należy rozbudować aby uzyskać wyższą czułość detekcji. Metoda zastosowana przez Wahla i in. pozwoliła na identyfikację NP w zakresie wielkości od 20 do 150 nm (Wahl i in., 2021). Zastosowanie **pirolizy sprzężonej z chromatografią gazową i spektrometrią mas z analizą czasu przelotu (Py-GC/ToF)** wykazało, że możliwa jest identyfikacja cząstek polimerowych o powierzchni przekroju poprzecznego do 0,1 μm (Sullivan i in., 2020). Dzięki połączeniu pirolizy i spektrometrii mas z analizą czasu przelotu możliwe jest analizowanie mieszanin polimerów, jednakże wymagane są zaawansowane i specjalistyczne urządzenia analityczne zwiększające koszty analizy. Badania wstępne nad oznaczaniem cząstek PS w złożonych próbkach środowiskowych wskazują na obiecujący potencjał **spektrometrii mas z reakcją transferu protonów sprzężoną z desorpcją termiczną (TD-PTR/MS)**. Technika TD-PTR/MS, w połączeniu z wielowymiarowym dodatkiem standardowym (MSA) i nieujemną faktoryzacją macierzy (NMF), pozwoliła na precyzyjne wykrywanie PS w zakresie mniejszym niż 1 nanogram dla PS (Omidikia i in., 2024). Wykorzystanie **spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną w trybie pojedynczych cząstek (SP-ICP/MS)** pozwala na jednoczesne zbieranie informacji o rozmiarach cząstek, ich stężenia oraz składu chemicznego. Trudności z wykorzystaniem tej metody spowodowane są niską wydajnością jonizacji węgla, a także eliminowaniem wysokiego szumu tła wywołanego obecnością atmosferycznego dwutlenku węgla (Jiménez-Lamana i in., 2020) (Marigliano i in., 2021).

Pomimo bardzo niskiej granicy wykrywalności, zastosowanie tych metod w rzeczywistych próbkach środowiskowych jest rzadkie, a większość metod zastosowana i sprawdzona została jedynie z użyciem materiałów referencyjnych, na pojedynczych, wybranych tworzywach polimerowych. Destrukcyjny charakter i ich niezdolność do określenia rozmiaru, kształtu i liczby NP są ograniczeniami wszystkich technik opartych na masie. Wydawać się może, że podobnie jak dla MP podstawowe techniki spektroskopowe pozwolą na identyfikację cząstek NP. Jednakże, rozdzielczość

przestrzenna zwykłej spektroskopii Ramana wynosi 1 μm , podczas gdy rozdzielczość FTIR wynosi 20 μm , co jest niewystarczające do wykrywania NP (Mogha i Shin, 2023). Połączenie klasycznych metod spektroskopowych z różnymi technikami optymalizującymi pozwala na zwiększenie zakresu wykrywalności. Na przykład, **spektroskopia Ramana w połączeniu z SEM** pozwala na zmniejszenie rozdzielczości przestrzennej do 100 nm (Cardell i Guerra, 2016). Połączenie **AFM ze spektroskopią podczerwieni (IR)** pozwala na jednoczesne określenie wielkości cząstek, ich kształtu, charakterystyki powierzchni, a także określenie składu chemicznego badanej cząstki, przy czym udowodniono możliwość identyfikacji cząstek o rozmiarach poniżej 1 μm (Fu i Zhang, 2017). **Nano-FTIR** opiera się na rozpraszaniu skaningowej mikroskopii optycznej bliskiego pola (s-SNOM) i pozwala na pomiar widm adsorpcji IR powierzchni z rozdzielczością przestrzenną na poziomie 10–20 nm. Na przykład już w 2006 roku Brehm i in. udowodnili, że s-SNOM pozwala na identyfikację nanogranulek PMMA o wielkości zaledwie 18 nm (Brehm i in., 2006). Wykrywanie NP potwierdzono także na podłożach opartych na nanocząstkach złota za pomocą **spektroskopii powierzchniowo wzmocnionego rozpraszania ramanowskiego (SERS)**. Badania potwierdziły, że technika ta pozwala na detekcję cząstek PS o wielkości 33 nm oraz cząstek PET w stężeniach 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. Jednakże, pomimo obiecujących wyników, podłoża te nie zostały przetestowane na bardziej złożonych próbkach środowiskowych ani na ściekach, co wskazuje na potrzebę dalszych badań (Caldell i in., 2021). **Spektroskopia Ramana ze wzmocnioną końcówką (TERS) z wykorzystaniem AFM (lub skaningowej mikroskopii tunelowej, STM)** pozwala na analizę NP PS o średniej wielkości 20 nm (Yeo i in., 2009). Schematyczne zestawienie technik identyfikacji MP i NP przedstawiono na rys. 3.4.



Rys. 3.4. Schemat wybranych technik identyfikacji MP i NP (opracowanie własne)

3.3.2. Występowanie mikro- i nanoplastików w oczyszczalniach ścieków

Występowanie MP i NP w środowisku, szczegółowo opisane w rozdziale 3.2.3, co bezpośrednio połączone jest z wykrywaniem cząstek tworzyw sztucznych w ściekach i osadach ściekowych. Mimo że zaawansowane technologie oczyszczania ścieków mogą usuwać część większych MP, NP są znacznie trudniejsze do wychwycenia. Tym samym pewna ilość tworzyw sztucznych trafiać może do środowiska ze ściekami oczyszczonymi oraz z osadami ściekowymi, które znajdują zastosowanie w rolnictwie. Wybrane wyniki

badan nad występowaniem MP i NP w oczyszczalniach ścieków przedstawione zostały w tab. 3.5. Należy zwrócić uwagę, że w zależności od zacytowanego źródła badania wykazują wiele różnic, m.in. rozmiary izolowanych cząstek, opis i charakterystyka badanej oczyszczalni ścieków, a także sposób przedstawienia wyników końcowych.

Tab. 3.5. Porównanie wybranych wyników badań dotyczących występowania tworzyw sztucznych w komunalnych oczyszczalniach ścieków (opracowanie własne)

Lokalizacja	Ilość badanych oczyszczalni technologia natężenie przepływu [m ³ /dl] RLM	Rozmiar badanych tworzyw sztucznych [μm]	Zawartość tworzyw sztucznych [szt × 10 ³ m ³]	Efektywność usuwania [%]	Źródło
Hiszpania, Europa	1 - 4,9×10 ⁴ m ³ 2,8×10 ⁵ 2 - 1,1×10 ⁵ m ³ 2,2×10 ⁵ 3 - 3,6×10 ⁴ m ³ 7,3×10 ⁴ 4 - 1,4×10 ³ m ³ 1,1×10 ⁴ 5 - 1,3×10 ³ m ³ 6,0×10 ³	100–5000	278–586 ^a 7–39 ^b	78–97	(Franco i in., 2020)
Hiszpania, Europa	1 osad czynny ^c 3,5×10 ⁵ m ³ 2,1×10 ⁵	0,45–5000	12,43±2,70 ^a 1,23±0,15 ^b	90,1	(Bayo i in., 2020)
Finlandia, Europa	1 osad czynny ^c 10 ⁴ m ³ -	250–5000	57,6±12,4 ^a 1,0±0,4 ^b	98,3	(Lares i in., 2018)
Szkocja, Europa	1 - 2,6×10 ⁴ m ³ 6,5×10 ⁵	11–65	15,70±5,23 ^a 0,25±0,04 ^b	98,4	(Murphy i in., 2016)
Włochy, Europa	1 osad czynny ^c - 1,2×10 ⁶	100–500	2,5 ^a 0,4 ^b	-	(Magni i in., 2019)
Polska, Europa	1 mech-biol ^f 4,5×10 ⁴ m ³ 4,1×10 ⁴ 2 mech-biol ^f 1,5×10 ² m ³ 1,7×10 ⁴	1–5000	1) 2,7–3,1 ^a 2) - 1) 0,64–0,78 ^b 2) 0,5–0,6 ^b	1) 65–70 2) 89,4–91,4	(Moraczewska-Majkut i in., 2020)
Wietnam, Azja	1 osad czynny ^c 720 m ³ - 2 A ₂ O ^d 2000 m ³ - 3 SBR ^e 5000 m ³ -	1,6–5000	1) 193 ^a 2) 222 ^a 3) 413 ^a 1) 151 ^b 2) 166 ^b 3) 309 ^b	1) 21,8 2) 25,5 3) 25,2	(van Do i in., 2022)

Chiny, Azja	1 osad czynny ^c 2,0×10 ⁵ m ³ -	20–5000	79,9±9,3 ^a 28,4±7,0 ^b	64,4	(Liu i in., 2019)
USA, Ameryka Północna	1 osad czynny ^c 8,3×10 ⁷ m ³ 1,8×10 ⁵ 2 osad czynny ^c 1,9×10 ⁷ m ³ 5,3×10 ⁴ 3 osad czynny ^c 1,1×10 ⁷ m ³ 3,2×10 ⁴	60→418	1) 100– 243 ^a 2) 86–189 ^a 3) 110– 231 ^a 1) 2,2–5,9 ^b 2) 5,7– 27,4 ^b 3) 6,7– 27,8 ^b	1) 97,6 ±1,2 2) 85,2 ± 3) 85,5 ± 9,1	(Conley i in., 2019)
USA, Ameryka Północna	1 osad czynny ^c 2,5×10 ⁶ m ³ - 2 osad czynny ^c 1,7×10 ³ m ³ -	20–4750	1) 133 ^a 2) - 1) 5,9 ^b 2) 2,6 ^b	1) 95,6 2) 99,4	(Michielssen i in., 2016)
RPA, Afryka	1 A ₂ O ^d 6,0×10 ⁴ m ³ -	<100	2,7–3,1 ^a 0,64–0,78 ^b	-	(Vilakati i in., 2021)
Chiny, Azja	1 A ₂ O ^d 5,0×10 ⁵ m ³ - 2 A ₂ O ^d + MBR ^g 2,0×10 ⁵ m ³ -	0,1–1000	1) 26.23 ±7.71 ^a 2) 11.29 ±0,71 ^a 1) 1,75 ±0,02 ^b 2) 0,71 ±0,12 ^b	1) 93,3 2) 93,7	(Xu i in., 2023)
Australia, Australia	1 A ₂ O ^d +UF/RO ^h 6,0×10 ⁷ m ³ 3,2×10 ⁵ 2 A ₂ O ^d +UF/RO ^h 4,0×10 ⁶ m ³ 3,0×10 ⁴ 3 A ₂ O ^d 3,0×10 ⁶ m ³ 1,3×10 ⁴	<1	1) 27,7 ^a 2) 18,0 ^a 3) 9,1 ^a 1) 1,0 ^b 2) 1,4 ^b 3) 0,8 ^b	1) 96 2) 92 3) 91	(Okoffo i Thomas, 2024)

^a ścieki surowe

^b ścieki oczyszczone

^c biologiczne oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego

^d ang. Anaerobic-Anoxic-Oxic, biologiczne oczyszczanie ścieków z wykorzystaniem trzech stref o różnych warunkach tlenowych (beztlenowa, niedotleniona, tleniona)

^e ang. Sequencing Batch Reactor, biologiczne oczyszczanie ścieków z wykorzystaniem porcjowych reaktorów sekwencyjnych

^f instalacja mechaniczno-biologiczna

^g ang. Membrane Bioreactor (MBR) — bioreaktor membranowy

^h ang. UF — ultrafiltration, ultrafiltracja; RO — Reverse Osmosis, odwrócona osmoza

W badaniach nad MP kształt jest istotnym kryterium ich identyfikacji. Określenie kształtu cząstek MP często oparte jest na wizualnej analizie mikroskopowej. Dodatkowo brak ujednoliconej metody charakterystyki i identyfikacji MP skutkuje różnorodnym opisem kształtów, zależnym od przyjętych przez badaczy standardów i metodologii.

W literaturze naukowej najczęściej wyróżniane kształty MP to: fragmenty, włókna, kuli/granulki, folie, pianki oraz pelety. W pięciu badanych oczyszczalniach ścieków w Hiszpanii zidentyfikowano włókna (34%), fragmenty (30%), folie (14%), płatki (21%) w ściekach surowych oraz włókna (39%), fragmenty (31%), folie (12%), płatki (18%) w ściekach oczyszczonych (Franco i in., 2020). Natomiast badania przeprowadzone w Finlandii wykazały aż 82% włókien oraz 18% fragmentów w ściekach surowych, jednocześnie przy zauważalnym zmniejszeniu zawartości włókien (53%) oraz wzroście fragmentów (42%) w ściekach oczyszczonych. Dodatkowo w ściekach oczyszczonych zidentyfikowano 5% kulek (Lares i in., 2018). W trzech komunalnych oczyszczalniach ścieków w Wietnamie również potwierdzono, że najliczniejszą grupą MP w ściekach komunalnych są włókna. Naukowcy w badaniu wyróżnili dodatkowo fragmenty, kulki, pelet oraz pianki (van Do i in., 2022). Badania przeprowadzone w USA również wskazują na zdecydowaną dominację włókien syntetycznych w ściekach surowych oraz oczyszczonych. Ponadto naukowcy zidentyfikowali fragmenty, granulki, a także odpryski farb wśród innych kształtów MP (Michielssen i in., 2016). Badania powierzchni MP wyizolowanych w RPA wykazały, że wykryte włókna były uszkodzone, co świadczyć może o procesach starzenia się materiałów w procesie oczyszczania ścieków. Badania SEM wykazały obecność popękanych i postrzępionych MP o różnych grubościach i długościach (Vilakati i in., 2021).

Chociaż włókna są najczęściej identyfikowanym kształtem MP w wielu badaniach, w Szkocji zarówno w ściekach surowych jak i oczyszczonych średnio zidentyfikowano prawie 70% płatków, ponad 8% włókien, prawie 10 % folii, 3% perełek oraz niewiele ponad 1% pianek (Murphy i in., 2016). We włoskiej oczyszczalni ścieków zidentyfikowano 73% folii, 21% fragmentów i jedynie 6% włókien w ściekach surowych. Jednakże, w ściekach oczyszczonych odnotowano znaczny wzrost udziału włókien do 41% (Magni i in., 2019). W badaniach przeprowadzonych w Polsce stwierdzono dominację włókien syntetycznych w ściekach surowych, jednakże w ściekach oczyszczonych wykazano dominację folii (Moraczewska-Majkut i in., 2020). Spowodowane może to być tendencją do zatrzymywania włókien w osadach ściekowych. Włókna dzięki swojemu kształtowi są również bardziej podatne na usuwanie w trakcie procesów wstępnego oczyszczania, takich jak sedymentacja czy flotacja (Komorowska-Kaufman i Marciniak, 2024).

Identyfikowane polimery mogą być ściśle powiązane z kształtem MP obecnych w ściekach. Na przykład Lares i in. zarówno w ściekach surowych, jak i oczyszczonych stwierdzili przeważającą zawartość włókien wykonanych z PES (90%) dla ścieków surowych oraz blisko 50% dla ścieków oczyszczonych. Ponadto potwierdzili obecność PA i PE (Lares i in., 2018). Z kolei w ściekach pochodzących ze szkockiej oczyszczalni ścieków potwierdzono obecność 16 różnych polimerów, wśród których najczęściej identyfikowane były alkidy, kopolimery PS-akryl, PES oraz PUR (Murphy i in., 2016). W wietnamskich oczyszczalniach ścieków potwierdzono występowanie włókien PET, nylonowych oraz PES. Jednakże dominującym polimerem zidentyfikowanym zarówno w ściekach surowych, jak i oczyszczonych był PE. Materiał ten jest szeroko stosowany zarówno w produktach domowych, jak i przemysłowych takich jak środki higieny osobistej i opakowania, co bezpośrednio wpływa na jego wysokie stężenie w ściekach

(van Do i in., 2022). W badaniach na NP wykorzystywane są metody oparte na spalaniu badanej próbki, dlatego, brakuje identyfikacji badanych cząstek pod względem cech fizycznych. Niemniej jednak nawet te nieliczne wyniki badań cząstek w rozmiarach poniżej 1 μm dają pewien obraz NP w oczyszczalniach ścieków. Na przykład, badania przeprowadzone w Australii w trzech różnych oczyszczalniach ścieków wskazują na znaczne zanieczyszczenie ścieków surowych cząstkami nylonu, PE, PP, PET, PS, PC oraz PMMA. Obecność wszystkich tych rodzajów polimerów potwierdzono także w ściekach oczyszczonych, jednakże w znacznie mniejszym stężeniu (Okoffo i Thomas, 2024).

Różnice w wynikach badań nad MP i NP wynikają nie tylko z braku standaryzacji metod analitycznych i kryteriów identyfikacji wyizolowanych cząstek, ale także z lokalnych różnic umiejscowienia oczyszczalni ścieków. Podobnie różnice zauważa się w badaniach nad określeniem efektywności usuwania cząstek tworzyw sztucznych w procesie oczyszczania ścieków. Pomimo, że oczyszczalnie ścieków, w których zastosowane są takie same procesy oczyszczania ścieków wyniki efektywności usuwania cząstek tworzyw sztucznych różnią się od siebie. Na przykład, badania efektywności usuwania MP w trzech oczyszczalniach ścieków w USA odnoszą się do całkowitego usuwania MP, ale także do osobnego usuwania włókien i fragmentów. Badania wykazują, że wraz ze wzrostem przepustowości badanej oczyszczalni ścieków wzrasta także efektywność usuwania drobin tworzyw sztucznych. We wszystkich badanych oczyszczalniach ścieków wykazano, że efektywność usuwania fragmentów MP jest wyższa w porównaniu do usuwania włókien tworzyw sztucznych (Conley i in., 2019). Opierając się na danych zestawionych w tab. 3.5. zauważa się różnice w efektywności usuwania cząstek tworzyw sztucznych w oczyszczalniach ścieków, wynikające przede wszystkim z zastosowanej technologii oczyszczania ścieków oraz charakterystyki MP w ściekach.

Usuwanie MP i NP ze ścieków skutkuje kumulacją tych cząstek w osadach ściekowych. Liu i in. zaprezentowali badania, w których określili stopień usuwania cząstek tworzyw sztucznych na różnych etapach oczyszczania ścieków, jednocześnie zwracając uwagę na akumulację tych cząstek w osadach ściekowych (Liu i in., 2019). Podobnie jak w przypadku ścieków, badania zawartości MP i NP w osadach ściekowych cechują się znacznym zróżnicowaniem stosowanych metod analitycznych, a tym samym również wyników badań. Wybrane badania nad oznaczaniem zawartości cząstek tworzyw sztucznych przedstawiono w tab. 3.6.

Według pracy El Hayany'a i in. wiele badań skupiających się nad oznaczaniem MP w osadach ściekowych wskazuje na zawartość MP w zakresie od 10^4 do 10^5 cząstek na kilogram osadu. Najczęściej identyfikowaną formą MP w osadach ściekowych są włókna syntetyczne (El Hayany i in., 2022). W zależności od rodzaju badanych osadów na każdym etapie oczyszczania ścieków zawartość MP w osadach jest różna. Na przykład w osadach jednej z oczyszczalni ścieków w Wielkiej Brytanii największa ilość MP na kilogram suchej masy osadów została zidentyfikowana w osadzie zasilającym wirówki, a najmniejsza w osadzie wapnowanym (Harley-Nyang i in., 2022). Spadek zawartości tworzyw sztucznych w osadzie odwirowanym najprawdopodobniej skutkuje wzrostem zawartości tych cząstek w odciekach, tym samym cząstki zawracane są do układu oczyszczania ścieków. Jednakże, badań nad zawartością MP i NP w odciekach pochodzących z przeróbki osadów ściekowych jest relatywnie mało. Podobnie jak badań

skupiających się na osadach ściekowych. Ścieki cieszą się większym zainteresowaniem badaczy ze względu na swój bezpośredni wpływ na środowisko.

Tab. 3.6. Zawartość tworzyw sztucznych w osadach ściekowych w wybranych oczyszczalniach ścieków (opracowanie własne)

Lokalizacja	Ilość badanych oczyszczalni technologia natężenie przepływu [m ³ /d] produkcja osadów	Rozmiar badanych tworzyw sztucznych h [μm]	Badany osad	Zawartość tworzyw sztucznych [szt ×10 ³ /kg _{sm}]	Źródło
Hiszpania, Europa	1 A ₂ O 2,8×10 ⁴ m ³ 560 t/msc	25–5000	zmieszany ^a	314±145	(Edo i in., 2020)
			suszony ^b	302±8	
Niemcy, Europa	6 - 2,6×10 ⁴ – 1,3×10 ⁷ m ³ /rok 9,0×10 ¹ –5,0×10 ² t/rok	<500	odwodniony	1–24	(Mintening i in., 2017)
Wielka Brytania, Europa	1 - 8,6×10 ⁴ m ³ -	50–5000	zagęszczony	50,2	(Harley- Nyang i in., 2022)
			przefermento- wany	180,7	
			zasilający do wirówki	286,5	
			odwodniony	97,2	
			przed wapnowaniem	74,7	
			wapnowany	37,7	
Włochy, Europa	1 osad czynny 4,3×10 ⁸ m ³ 30 t/d	100–500	osad czynny	113±57	(Magni i in., 2019)
Iran, Azja	1 - 2,2×10 ⁴ m ³ 14 t/d	35–5000	wtórny	214±16	(Petroody i in., 2021)
			pierwotny	206±34	
			zagęszczony	200±13	
			przefermento- wany	238±31	
			odwodniony	129±17	
Chiny, Azja	1 - 2,0×10 ⁴ m ³ -	20–5000	odwodniony	240,3±31,4	(Liu i in., 2019)
Kanada, Ameryka Północna	1 - 4,9×10 ⁴ m ³ -	-	pierwotny	14,9	(Gies i in., 2018)
			wtórny	4,4	

^a osad zmieszany z osadników wstępnego i wtórnego

^b osad przeznaczony do wykorzystania rolniczego, jako nawóz

Różnorodność kształtów i rozmiarów MP i NP w osadach, wraz z rodzajem polimerów (najczęściej PE, PP czy PA) może wpływać na ich interakcje z innymi zanieczyszczeniami i organizmami. Stwierdzono, że większość MP w osadach ściekowych ma rozmiar mniejszy niż 500 μm , co ułatwia ich adsorpcję na cząstkach organicznych zawieszonych w ściekach. Z kolei większe MP stanowią stabilne podłoże dla rozwoju różnych bakterii, w tym patogennych i opornych na antybiotyki. Stanowią one źródło mikroorganizmów, które mogą osadzać się na powierzchni MP, tworząc plastisferę — specyficzny biom. Procesy kolonizacji i interakcje z biofilmami mogą wpływać na właściwości MP, ich transformację oraz dalszy transport tych zanieczyszczeń. Powierzchnia MP stwarza korzystne warunki dla osiedlania się mikroorganizmów, ponieważ jest trwała, odporna na degradację i często hydrofobowa, co sprzyja przyleganiu różnych komórek (Kwiatkowska i **Ormaniec**, 2024). Przeprowadzone badania nad akumulacją mikroorganizmów z osadu czynnego na powierzchni tworzyw sztucznych wskazują, że zdolność do adsorpcji poszczególnych mikroorganizmów zależy od rodzaju polimeru. Wstępne badania wykazały, że powinowactwo PP do akumulacji mikrozanieczyszczeń jest wyższe niż PE i PET. Co więcej, prawdopodobne jest, że obecność różnych mikroorganizmów, konkurencja między gatunkowa i różna aktywność bakteriofagów może wpływać na dynamikę tworzenia się biofilmów na powierzchni tworzyw sztucznych (Kwiatkowska i **Ormaniec**, 2025). Ponadto stwierdzono, że w zależności od kształtu tworzyw sztucznych wykazują one zdolność do adsorpcji różnych mikrozanieczyszczeń. Rozman i in. wykazali, że kształt drobin tworzyw sztucznych może być kluczowym aspektem w interakcji z różnymi zanieczyszczeniami i organizmami w środowiskach wodnych (Rozman i in., 2023).

MP i NP, ze względu na swoją stosunkowo dużą powierzchnię właściwą i właściwości fizykochemiczne, mogą działać jako nośniki dla różnych substancji zanieczyszczających wykorzystując różne mechanizmy. Najczęściej wyróżnia się interakcje hydrofobowe i wypełnianie porów. Cząstki tworzyw sztucznych które wykazują właściwości hydrofobowe wykazują zdolność do adsorpcji hydrofobowych mikrozanieczyszczeń. Woda i MP tworzą barierę, która przyciąga organiczne substancje, takie jak pestycydy czy wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Mikrozanieczyszczenia mogą również przenikać do wnętrza cząstek tworzyw sztucznych przez pory o różnych rozmiarach, zatrzymując się wewnątrz struktury. Oddziaływania międzycząsteczkowe van der Waalsa również przyczyniają się do adsorpcji mikrozanieczyszczeń na tworzywach sztucznych. MP zawierające pierścienie benzenowe, takie jak PS, mogą tworzyć interakcje π - π z cząsteczkami organicznymi, co zwiększa zdolność adsorpcyjną MP. PS wykazuje silniejszą zdolność adsorpcyjną niż inne tworzywa sztuczne, takie jak PE czy PP. Oddziaływania elektrostatyczne zachodzące między powierzchnią tworzyw sztucznych, a zanieczyszczeniami posiadającymi przeciwne ładunki elektryczne, co dodatkowo prowadzi do tworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy grupami funkcyjnymi tworzyw sztucznych, a mikrozanieczyszczeniami (Yu i in., 2021). Zdolność MP do adsorpcji mikrozanieczyszczeń organicznych zależy od rodzaju polimeru rozmiaru, procesów starzenia oraz warunków środowiskowych. MP o strukturze aromatycznej (np. PS, PET) wykazują wyższą zdolność adsorpcji, szczególnie dla

hydrofobowych zanieczyszczeń. Mniejsze cząstki mają większą powierzchnię właściwą, co zwiększa ich zdolność adsorpcyjną. Starzenie MP, zwłaszcza utlenianie, zmniejsza adsorpcję hydrofobowych związków, ale zwiększa dla hydrofilowych. Obecność naturalnej materii organicznej może blokować miejsca adsorpcji, obniżając efektywność adsorpcji mikrozanieczyszczeń. Zmiany pH i zasolenia wpływają na desorpcję, sprawiając, że MP mogą uwalniać zanieczyszczenia (Munoz i in., 2021).

Badań skupiających się na adsorpcji mikrozanieczyszczeń na powierzchni NP jest stosunkowo niewiele. Ze względu na swój mały rozmiar cząstki NP wykazują dużą powierzchnię właściwą w stosunku do objętości, a tym samym mogą wykazywać wysoką zdolność do adsorbowania mikrozanieczyszczeń na swojej powierzchni. Ponadto NP mogą wykazywać inne właściwości fizykochemiczne w porównaniu z MP, takie jak zwiększona reaktywność powierzchniowa, zdolność do przenikania przez błony komórkowe oraz tworzenie różnych typów wiązań (np. wiązań wodorowych) z substancjami organicznymi. Te cechy sprawiają, że NP mogą wykazywać większy potencjał do adsorpcji różnorodnych mikrozanieczyszczeń organicznych, takich jak pestycydy, leki czy inne związki chemiczne obecne w ściekach.

Oczyszczalnie ścieków standardowo bazują na procesach mechanicznych, biologicznych i chemicznych w celu usuwania zanieczyszczeń, jednak usuwanie drobnych cząstek tworzyw sztucznych obecnie nie jest ich najważniejszym celem. W klasycznym systemie oczyszczania ścieków pierwszym etapem jest oczyszczanie mechaniczne, które obejmuje kraty, sita, piaskowniki i osadniki wstępne, pozwalające na usunięcie większych zanieczyszczeń. W oczyszczalniach ścieków duże zanieczyszczenia są usuwane za pomocą specjalnie zaprojektowanych krat i sit. Zazwyczaj rozmiar krat rzadkich wynosi 6 mm do 150 mm, a rozmiar krat gęstych jest mniejszy niż 6 mm. W celu większej dokładności oczyszczania ścieków zamiast krat gęstych stosuje się sita charakteryzujące się wielkością otworów od 0,2 do 10 mm. Niektóre badania donoszą, że sita grube i drobne przyczyniają się do usuwania cząstek tworzyw sztucznych w zakresie od 300 do 5000 μm (Murphy i in., 2016). Szacuje się, że w trakcie mechanicznego oczyszczania ścieków usuwanych jest od 30 do 75% wszystkich MP. Z czego etap wstępny (kraty/sita, piaskowniki i odtłuszczacze) pozwala na usunięcie od 30 do 60% MP. Kolejno, w osadnikach wstępnych usuwanych jest od 45 do 75% dopływających MP (Ali i in., 2021). W procesie sedymentacji usunięciu ulegają cząstki tworzyw sztucznych o gęstości większej od gęstości wody (np. PVC czy PET). Sedymentacja jest szczególnie efektywna w usuwaniu większych cząstek o rozmiarach powyżej 600 μm , takich jak PET, PVC czy PES (Monira i in., 2023). Z kolei tworzywa sztuczne o mniejszej gęstości właściwej (tj. PE czy PP) mogą być skutecznie usunięte w procesie odtłuszczania (flotacja) (Ngo i in., 2019).

Oczyszczanie wtórne usuwa cząstki tworzyw sztucznych poprzez uwięzienie ich w kłaczkach osadu czynnego, sedymentację w osadnikach wtórnych, a także przez asymilację przez mikroorganizmy. Dokładny mechanizm usuwania cząstek tworzyw sztucznych w procesach biologicznych nie został całkowicie zbadany. Badania modelowe z wykorzystaniem PE, w których porównano efektywność usuwania MP w trzech konfiguracjach procesu oczyszczania osadu czynnego: A_2O , SBR oraz procesu ze złożem biologicznym, wykazały, że wszystkie systemy osiągnęły efektywność usuwania MP

powyżej 98%, a najwyższy wskaźnik odnotowano dla SBR (99,2%). Jednakże w eksperymentach z wykorzystaniem laboratoryjnego reaktora SBR zaobserwowano niższą efektywność (52%) oraz zatrzymywanie mniejszych cząstek (60–70µm) w osadzie czynnym, podczas gdy większe cząstki były obecne w oczyszczonych ściekach (Lee i Kim, 2018). Podobnie jak w przypadku I stopnia oczyszczania ścieków, oczyszczanie II stopnia charakteryzuje się zmienną efektywnością usuwania cząstek tworzyw sztucznych. W zależności od źródła szacuje się, że oczyszczalnie ścieków stosujące oczyszczanie biologiczne usuwają od 50 do 95% cząstek tworzyw sztucznych (Komorowska-Kaufman i Marciniak, 2024). Przy czym szacuje się, że podczas II stopnia oczyszczania ścieków usuwane jest od 8 do 35% wszystkich MP występujących w ściekach (Ali i in., 2021).

W niektórych oczyszczalniach ścieków stosowane są procesy chemiczne lub fizykochemiczne, takie jak koagulacja, filtracja i dezynfekcja jako III stopień oczyszczania ścieków. Procesy te stosuje się w celu usunięcia specyficznych zanieczyszczeń, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych, których nie można usunąć w tradycyjnym oczyszczaniu wtórnym. Technologie wykorzystywane w tym etapie obejmują najczęściej filtrację objętościową lub powierzchniową (membranową). Szacuje się, że procesy III stopnia oczyszczania ścieków są odpowiedzialne za usuwanie od 2 do 8% pozostałych MP, dając tym samym w połączeniu z I i II stopniem usuwania efektywność wynoszącą 99% usuwania MP (Ali i in., 2021).

Pomimo, że aktualnie prowadzone są głównie badania ukierunkowane na usuwanie MP, coraz częściej podkreśla się konieczność włączenia w te badania NP. Obecnie wiele metod fizycznych, chemicznych i biologicznych jest intensywnie badanych w warunkach laboratoryjnych. Procesy fizyczne, obejmujące m.in. ultra- i nanofiltrację pomimo wysokiej efektywności usuwania NP charakteryzują się wysokimi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi. Kolejno, badane metody zaawansowanego utleniania chemicznego prowadzić mogą do powstawania toksycznych produktów ubocznych. Natomiast, mało inwazyjne metody biologiczne wymagają intensywnych badań nad udoskonaleniem warunków oraz dobór mikroorganizmów zdolnych do redukcji NP (Ormaniec, 2024).

Aktualnie istniejące procesy oczyszczania ścieków nie usuwają całkowicie cząstek tworzyw sztucznych ze ścieków. Pomimo efektywności sięgającej nawet 99% znaczne ilości tworzyw nadal przedostają się do środowiska (Komorowska-Kaufman i Marciniak, 2024). Istniejące już procesy oczyszczania ścieków można zoptymalizować w celu zwiększenia efektywności usuwania MP i NP.

3.3.3. Skutki dla procesu oczyszczania ścieków

Ocena wpływu MP i NP na efektywność procesów oczyszczania ścieków opiera się przede wszystkim na badaniach laboratoryjnych. Jednakże, ogólnie wiadomo, że cząstki tworzyw sztucznych obecne w osadach mogą wpływać na procesy biologiczne. Kelly i in. wskazali, że MP mogą być nośnikiem patogennych bakterii, które akumulują się w osadzie czynnym, tym samym wpływając na zmiany w kolonizacji bakteryjnej. Wykazali, że bakterie patogenne, które są adsorbowane na powierzchni MP zmieniają

mikrobiom osadu czynnego wpływając na procesy biologiczne (Kelly i in., 2021). Ponadto, wysoka zawartość MP hamować może aktywność bakterii nitryfikacyjnych i polifosforanowych, w wyniku czego następuje obniżenie zdolności osadu do efektywnego usuwania związków azotu i fosforu. W szczególności zaobserwowano spadek szybkości utleniania amoniaku oraz zmniejszenie zdolności do uwalniania i akumulacji fosforanów. Obecność MP powoduje także zmniejszenie zawartości związków organicznych w osadzie czynnym oraz wpływa na zmiany w różnorodności i strukturze mikroflory, co w dalszej perspektywie prowadzi do obniżenia efektywności procesów oczyszczania ścieków (Huang i in., 2023). W obecności MP obserwuje się spadek obfitości kluczowych grup bakterii, takich jak *Chloroflexi*, *Bacteroidetes*, *Actinobacteria*, *Proteobacteria* i *Firmicutes*. MP mogą także hamować procesy związane z hydrolizą i produkcją kwasu octowego. Ponadto MP mogą zmniejszać udział *Euryarchaeota* (metanogeny) co wpływa na efektywność biologicznego oczyszczania ścieków. MP wykazują zdolność adsorpcji toksycznych związków chemicznych, takich jak metale ciężkie (np. rtęć, ołów, kadm) czy ftalany i bisfenol A. Związki te mogą następnie być uwalniane z powierzchni MP, wpływając na aktywność enzymów i zakłócając szlaki metaboliczne mikroorganizmów. Zaburzenie aktywności enzymatycznej wpływa negatywnie na procesy, takie jak nitryfikacja, denitryfikacja czy metanogeneza, które są kluczowe dla usuwania zanieczyszczeń ze ścieków (Zhang i Chen, 2019).

Badania skupiające się na toksycznym działaniu MP i NP na bakterie morskie (zwłaszcza *Halomonas alkaliphila*) wykazują, że NP wpływają na zaburzenia wzrostu bakterii, na ich skład chemiczny, a także efektywność konwersji azotu bardziej niż MP. Podobne do *Halomonas alkaliphila* bakterie wykorzystywane są w procesach biologicznego oczyszczania ścieków, przez co wnioskować można, że obecność tworzyw sztucznych może hamować procesy konwersji związków azotu, zakłócając działanie osadu czynnego i wpływając na efektywność oczyszczania ścieków. Zaobserwowano, że NP indukują stres oksydacyjny u bakterii, co prowadzi do ich uszkodzenia (Sun i in., 2018b). Dodatkowo NP mogą kolonizować błony komórkowe bakterii, takie jak *Acetobacteroides hydrogenigenes*, powodując ich uszkodzenie i prowadząc do dysfunkcji komórek (Zhang i Chen, 2019).

MP i NP wykazują negatywny wpływ na kluczowe geny i enzymy związane z produkcją metanu w procesach rozkładu beztlenowego. Ich obecność hamuje geny, takie jak *mcrA*, szczególnie u metanogennych archeonów, które są bardziej wrażliwe na NP niż inne mikroorganizmy. Wraz ze wzrostem zawartości PS i PVC zaobserwowano zmniejszenie aktywności enzymów niezbędnych dla efektywnego rozkładu beztlenowego (Zhang i Chen, 2019). MP i NP mogą wpływać na fizyczne właściwości osadu czynnego, prowadząc do jego zagęszczenia, zmniejszenia zdolności do flokulacji i tworzenia biofilmów. Wszystkie te czynniki prowadzą do obniżenia efektywności procesów biologicznych w oczyszczalniach ścieków, podnosząc koszty ich eksploatacji oraz zwiększając ryzyko negatywnego wpływu na ekosystemy wodne i glebowe.

4. Krytyczna ocena braków w wiedzy i metodach badawczych

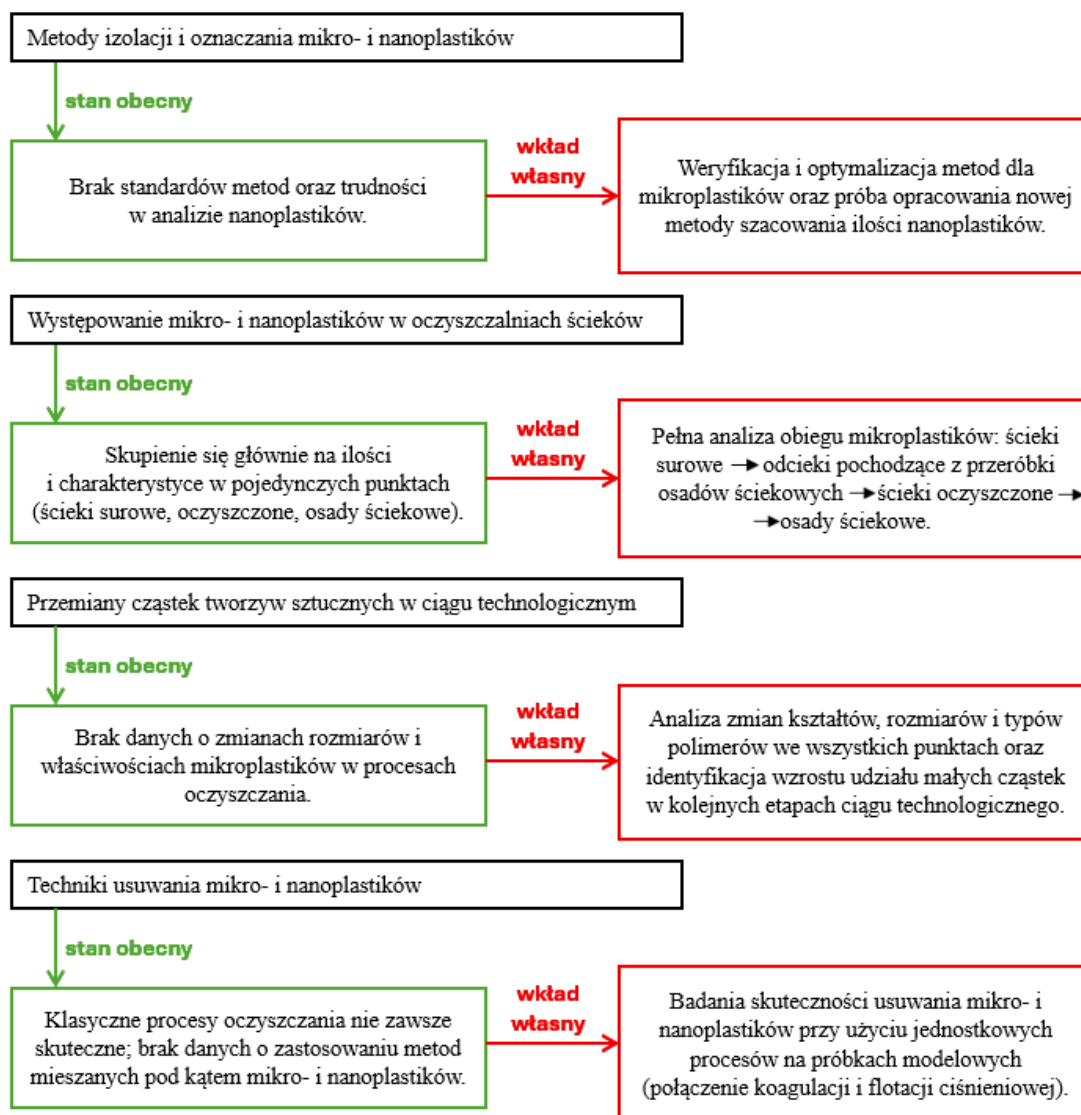
Pomimo rosnącego zainteresowania problematyką MP i NP w środowisku, wciąż istnieją znaczące luki w wiedzy dotyczącej ich występowania i losu w procesach oczyszczania ścieków komunalnych. Ważnym problemem w badaniach nad MP i NP jest brak powszechnie akceptowanej standaryzacji procedur badawczych. Pomimo aktualnie istniejących punktowych norm (np. ISO 24187:2023) i prób standaryzacji (np. zalecenia GESAMP lub NOAA) brakuje ujednolicenia tych dokumentów. Ponadto większość z nich zawiera ogólnie sformułowane wytyczne i rekomendacje, co powoduje dużą dowolność stosowanych metod. W związku z brakiem ujednoliconej metodyki badań wiele publikowanych danych dotyczących zawartości MP i NP są trudne do porównania. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (EU) 2024/3019 z dnia 27 listopada 2024 dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych wymaga opracowania procedur analitycznych do pomiaru obecności MP w ściekach komunalnych i osadach ściekowych do dnia 2 lipca 2027 roku co dopiero wtedy pozwoli na ujednolicenie wyników badań. Ponadto zakłada obowiązek monitoringu zrzutów MP z oczyszczalni ścieków oraz w osadach ściekowych wykorzystywanych do ponownego wykorzystania w rolnictwie oraz wprowadzenia oczyszczania czwartego stopnia w celu redukcji w ściekach komunalnych szerokiego spektrum mikrozanieczyszczeń (w tym mikroplastików wg art. 3 pkt 1 Rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r.). Tym samym Dyrektywa 2024/3019 wyznacza istotne kierunki w zakresie ograniczania emisji MP, jednakże okres przejściowy do 2027 oznacza dalszy brak porównywalności wyników, co utrudnia ocenę rzeczywistej skali zanieczyszczenia MP.

Pomimo, że badania w kontekście MP i NP w oczyszczalniach ścieków zyskują większą popularność, zdecydowana większość badań skupia się jedynie na oznaczaniu zawartości MP w ściekach surowych, oczyszczonych oraz osadach ściekowych. Spora część z nich to jednostkowe badania skupiające się na określeniu efektywności usuwania cząstek tworzyw sztucznych lub ich charakterystyce w pojedynczych punktach ciągu technologicznego. Dlatego ważne jest podejście holistyczne, mające na celu oznaczenie i charakterystykę cząstek tworzyw sztucznych w kilku kolejnych etapach ciągu technologicznego oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych. Szczegółowa analiza cząstek tworzyw sztucznych pozwoli na poznanie ścieżek migracji oraz przemian fizykochemicznych w całym ciągu technologicznym oczyszczalni ścieków. Ponadto, badania, które skupiają się na określeniu zawartości cząstek tworzyw sztucznych w ściekach surowych i oczyszczonych służą jako podstawa określenia efektywności usuwania tych cząstek w procesach oczyszczania ścieków. Bez pełnej wiedzy dotyczącej przemian tych cząstek w procesach trudno jest określić efektywność usuwania MP i NP, a tym samym czy jest to realne zatrzymanie cząstek w procesach oczyszczania ścieków czy też może jedynie rozdrobnienie istniejących już w obiegu cząstek do rozmiarów poniżej poziomu detekcji.

Brak powszechnie przyjętej standaryzacji metod usuwania cząstek MP i NP ze ścieków jest kolejnym wyzwaniem stojącym przed naukowcami. Pomimo, że metody oparte na filtracji powierzchniowej (np. membranowej) wykazują satysfakcjonującą

efektywność w usuwaniu mikroskopijnych cząstek tworzyw sztucznych, zastosowanie ich wiąże się z wysokimi kosztami. W związku z tym konieczne jest opracowanie zestawu technicznie dostępnych i niedrogich metod, które można dostosować do istniejącej infrastruktury oczyszczalni ścieków, unikając bardzo kosztownych rozwiązań technologicznych, które mogą zapewnić rozwiązanie dla tzw. oczyszczania ścieków 4. stopnia.

Na rys. 4.1. przedstawiono wybrane problemy związane z badaniami nad MP i NP w komunalnych oczyszczalniach ścieków oraz sposób, w jaki odnosi się do nich w niniejszej pracy.



Rys. 4.1. Graficzne przedstawienie problemów związanych z MP i NP w ściekach komunalnych i propozycji ich rozwiązania na podstawie niniejszej pracy (opracowanie własne)

5. Badania własne

5.1. Założenia i ogólny opis badań

W niniejszej pracy przyjęto kilka głównych założeń, które stanowią podstawę do przeprowadzonych badań i analiz. Po pierwsze, komunalne oczyszczalnie ścieków dziennie przyjmują duży ładunek zanieczyszczeń, w tym MP i NP. Tym samym stają się ważną barierą dla przedostawania się cząstek tworzyw sztucznych ze ścieków do środowiska. Aby ograniczyć emisję tych cząstek do środowiska potrzebna jest wiedza na temat ich ilości i właściwości na różnych etapach oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych. Po drugie, w celu określenia zawartości MP w ściekach konieczna jest weryfikacja obecnie stosowanych metod izolowania i oznaczania tych cząstek, a także poszukiwanie tanich i prostych metod oznaczania zawartości NP. Po trzecie, niezbędne jest opracowanie tanich metod usuwania MP i NP ze ścieków oczyszczonych, z wykorzystaniem sekwencji jednostkowych procesów, powszechnie wykorzystywanych w procesach oczyszczania ścieków.

Badania własne przeprowadzone w niniejszej pracy obejmują:

- weryfikację i udoskonalenie metod analitycznych dla izolowania i identyfikacji MP stosując aktualnie dostępne procedury badawcze z wykorzystaniem materiałów modelowych oraz próby opracowania prostej, półilościowej metody oznaczania zawartości części NP w próbkach ścieków i osadach ściekowych z wykorzystaniem materiałów modelowych (rozdział 5.4.1);
- charakterystykę ilościową i jakościową wyizolowanych cząstek MP, z wykorzystaniem wcześniej opracowanych metod badawczych, w ciągu procesu technologicznego oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych, z uwzględnieniem ścieków oczyszczonych i surowych, odcieków pochodzących z przeróbki osadów ściekowych oraz osadów odwodnionych oraz zawartości części NP w tych samych punktach badawczych, wyizolowanych z dwóch badanych komunalnych oczyszczalni ścieków różniących się przepustowością i lokalizacją (rozdział 5.4.2);
- badania laboratoryjne nad usuwaniem modelowej mieszaniny MP i NP ze ścieków z wykorzystaniem jednostkowych procesów wykorzystywanych w oczyszczaniu wody i ścieków (tj. koagulacja i flotacja ciśnieniowa) analizując sekwencję tych procesów (rozdział 0);
- analizę i dyskusję otrzymanych wyników z uwzględnieniem szacowanej dobowej zawartości MP i NP w badanych komunalnych oczyszczalniach ścieków, analizy potencjalnych źródeł MP na podstawie ich cech fizycznych i chemicznych oraz analizy obiegu MP w komunalnych oczyszczalniach ścieków z uwzględnieniem ich cech charakterystycznych (rozmiar, typ polimeru, kształt) na różnych etapach oczyszczania ścieków (rozdział 6).

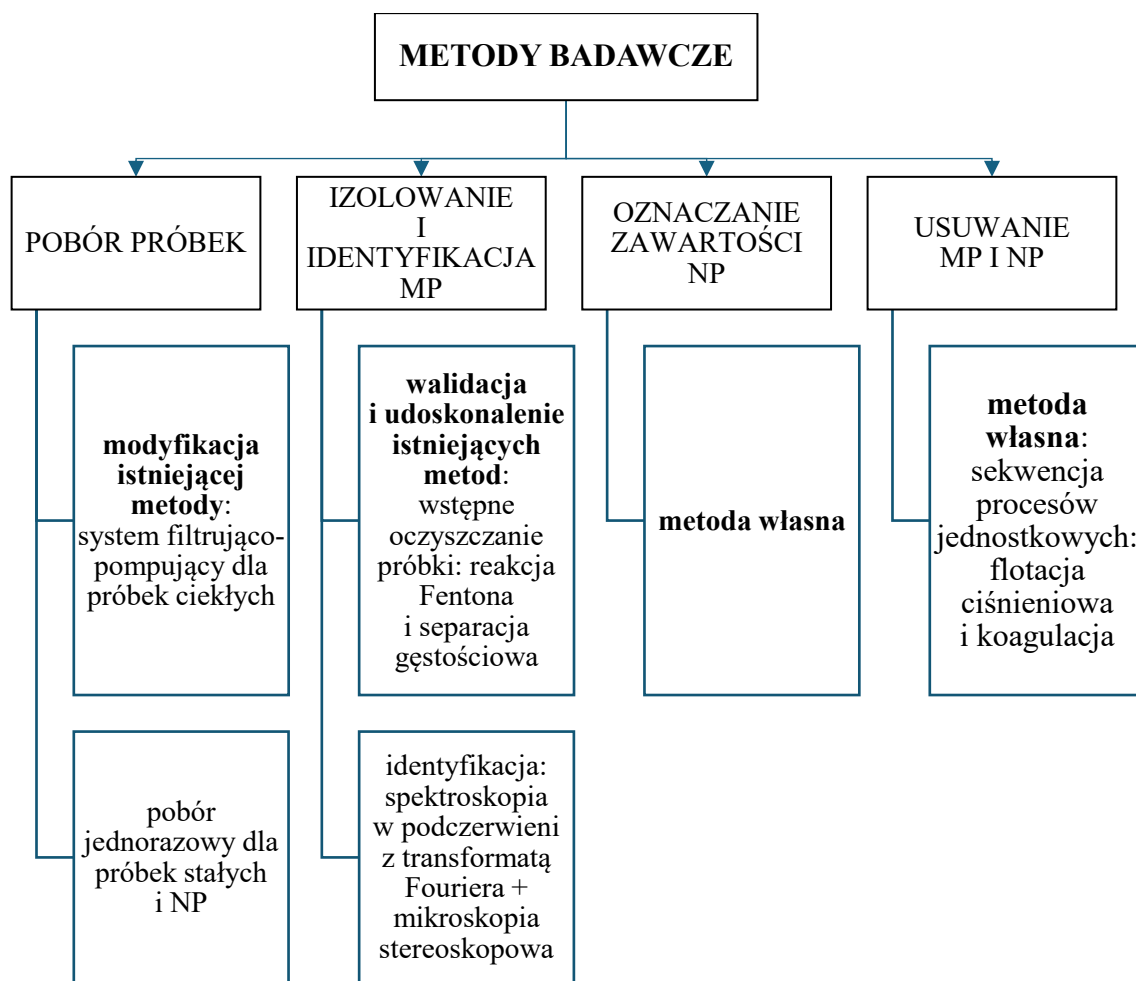
5.2. Tezy pracy

Niniejsza praca została oparta na przedstawionych poniżej tezach.

1. Mikro- i nanoplastiki występują w ściekach surowych, oczyszczonych, odciekach pochodzących z przeróbki osadów oraz osadach odwodnionych; komunalne oczyszczalnie ścieków odgrywają istotną rolę w ich zatrzymywaniu i ograniczaniu ich dalszego rozprzestrzeniania.
2. Brak standaryzacji metod izolacji mikroplastików ze ścieków komunalnych wymaga opracowania prostych, skutecznych procedur analitycznych.
3. Ograniczenia istniejących metod pomiaru zawartości nanoplastików wymagają opracowania skutecznych i powszechnie dostępnych procedur analitycznych.
4. Większe cząstki mikroplastików w procesach przeróbki osadów ściekowych mogą ulegać fragmentacji, a powstałe drobne frakcje wraz z odciekami wracają do procesu oczyszczania ścieków, zwiększając ich stężenie w ściekach oczyszczonych i osadach ściekowych.
5. Mikro- i nanoplastiki w znacznym stopniu akumulują się w osadach ściekowych, stanowiąc potencjalne źródło ich emisji do środowiska naturalnego.
6. Połączenie procesów koagulacji i flotacji ciśnieniowej, może stanowić perspektywiczną metodę skutecznego usuwania mikro- i nanoplastików ze ścieków.

5.3. Metody badawcze

Metody badawcze zastosowane podczas badań zostały przedstawione na rys. 5.1. Obejmują one cztery główne etapy: pobór próbek, izolację i identyfikację MP, oznaczanie zawartości części NP i usuwanie MP i NP.



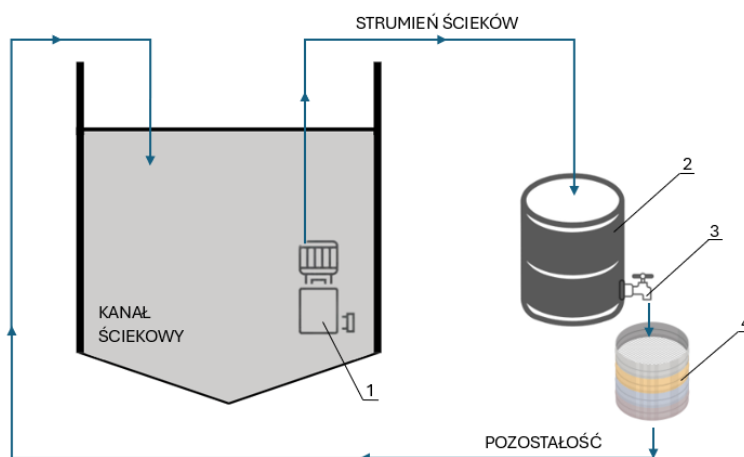
Rys. 5.1. Schemat zastosowanych metod badawczych

5.3.1. Pobór próbek

W ramach przeprowadzonych badań analizie poddano ścieki surowe, oczyszczone, odcieki pochodzące z przeróbki osadów ściekowych oraz odwodnione osady ściekowe. Sposób poboru próbek uzależniony był od ich stanu skupienia. W przypadku próbek w stanie ciekłym (ścieki surowe i oczyszczone) wykorzystano zoptymalizowany system filtrująco-pompujący, zaproponowany przez Sun i in. (Sun i in., 2018a). Ścieki pobierano za pomocą pompy głębinowej umieszczonej w strumieniu przepływających ścieków i kierowano na zestaw sit metalowych (system filtrujący), gdzie izolowano cząstki tworzyw sztucznych o odpowiednich wielkościach. Kierowanie ścieków bezpośrednio na sita filtracyjne skutkowało ich szybkim zatykaniem się. Dlatego w niniejszej pracy zoptymalizowano system, poprzez zbieranie odpowiedniej objętości ścieków do naczynia zbiorczego. Następnie próbkę przelewano na sita filtracyjne w sposób kontrolowany, co znacznie ograniczyło ryzyko ich zapchania i zwiększyło efektywność procesu separacji.

Schemat działania systemu filtrująco-pompującego przedstawiono na rys. 5.2. Wewnątrz kałanu ściekowego umieszczono pompę głębinową (1), która odpowiadała za przepompowywanie ścieków do dalszej części układu. Po przepompowaniu ścieki trafiały do zbiornika (2) wcześniej wyskalowanego w celu kontroli objętości.

Zainstalowany przy dnie zbiornika zawór (3) umożliwiał regulację przepływu ścieków do systemu filtrującego (4). System filtrujący wyposażony był w zestaw metalowych sit o wielkościach oczek: 5000 μm , 1000 μm , 500 μm , 160 μm , 45 μm . Pozostałe ścieki kierowano do kanału ściekowego, a materiał z powierzchni sit zebrano do wcześniej przygotowanych pojemników. Próbkę zawierającą cząstki o rozmiarze poniżej 45 μm pozyskano z materiału, który przeszedł przez zestaw sit i pozostał jako frakcja positowa stanowiąca pozostałość po etapie separacji większych MP (objętość 2 dm^3).



Rys. 5.2. Schemat zastosowanego systemu filtrującego-pompującego (opracowanie własne)

Próbki odwodnionych osadów ściekowych oraz odcieków z przeróbki osadów pobrane zostały w sposób jednorazowy z wykorzystaniem czystych pojemników.

5.3.2. Udoskonalenie metody izolowania i identyfikacji mikroplastików

Kluczowym krokiem w analizie MP występujących w próbkach pochodzących z oczyszczalni ścieków jest ich odpowiednie oczyszczenie, mające na celu usunięcie materii przeszkadzającej w dalszej ich identyfikacji. Etap ten obejmuje usunięcie materii organicznej i nieorganicznej.

5.3.2.1. Usunięcie materii organicznej

Obecnie nie istnieje powszechnie przyjęta, standardowa procedura oczyszczania próbek ścieków i osadów ściekowych z materii organicznej. Dlatego też w ramach niniejszej pracy zdecydowano się na weryfikację czterech najczęściej stosowanych metod opisywanych w literaturze. Poniższe metody zostały zaadaptowane i wykorzystane jako metody referencyjne w ramach badań własnych:

- metoda utleniania z wykorzystaniem reakcji Fentona — reakcja nadtlenu wodoru (H_2O_2) z jonami żelaza (II) jako katalizator, powstające w reakcji rodniki hydroksylowe wykazują zdolność do rozkładu złożonych substancji organicznych (Lares i in., 2018; Masura i in., 2015);

- metoda utleniania z wykorzystaniem nadtlenu wodoru — reakcja H_2O_2 polegająca na chemicznym utlenianiu materii organicznej (Zeri i in., 2021);
- metoda trawienia kwasem — reakcja z wykorzystaniem silnych kwasów do rozpuszczenia frakcji organicznych (Cole i in., 2014);
- metoda trawienia zasadą — reakcja z wykorzystaniem silnych zasad do hydrolizy związków organicznych (Cole i in., 2014).

W rozdziale 5.4.1.2. opisano szczegółowo badania nad efektywnością i przydatnością wybranych metod w kontekście analizy MP zawartych w próbkach ścieków.

5.3.2.2. Usunięcie materii nieorganicznej

W niniejszej pracy do usuwania materii nieorganicznej zastosowano separację gęstościową, opierając się na wytycznych zaproponowanych m.in. przez NOAA (Masura i in., 2015). Metoda ta polega na wykorzystaniu różnic gęstości tworzyw sztucznych i materii nieorganicznej. Głównym wyzwaniem separacji gęstościowej jest dobór odpowiedniego wodnego roztworu soli, o gęstości wyższej niż gęstość tworzyw sztucznych, co skutkuje odpowiednim rozdzieleniem badanych frakcji. W konsekwencji lżejsze cząstki, czyli tworzywa sztuczne unosić będą się na powierzchni roztworu, natomiast cząstki nieorganiczne opadać będą na dno. W rozdziale 5.4.1.3. opisano szczegółowo badania nad efektywnością i przydatnością tej metody z wykorzystaniem roztworów soli o różnej gęstości.

5.3.2.3. Identyfikacja wyizolowanych mikroplastików

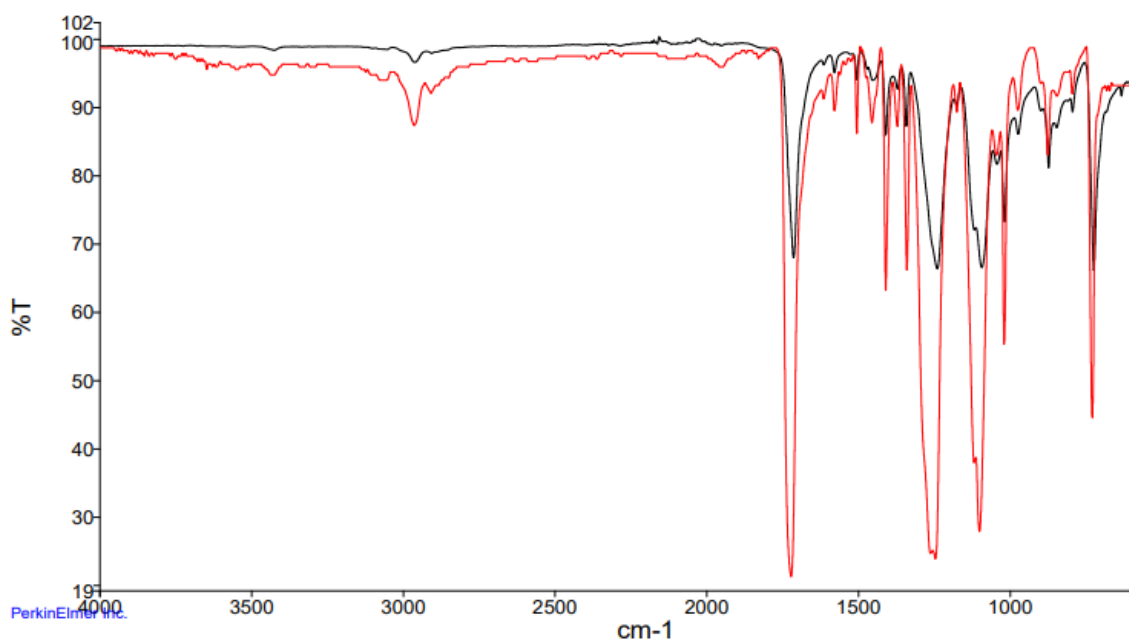
Identyfikację fizyczną oparto na wykorzystaniu mikroskopu stereoskopowego Leica EZ4 W ze zintegrowaną kamerą (Leica EZ4 W, Niemcy). Zastosowanie mikroskopu pozwoliło na szczegółową analizę morfologiczną MP, obejmującą:

- kolor — określony na podstawie rozszerzonej palety barw podstawowych, pochodnych i neutralnych, z uwzględnieniem kolorów: biały, szary, czerwony, pomarańczowy, żółty, zielony, niebieski, fioletowy, różowy, brązowy, czarny, bezbarwny oraz wielobarwny (kolorowy);
- rozmiar cząstek — mierzony w największym lub najszerszym miejscu każdej cząstki;
- kształt — sklasyfikowany według podziału zaproponowanego w literaturze uwzględniającego takie formy jak fragmenty, włókna, granulki, folie oraz pianki (Crawford i Quinn, 2017). Na rys. 5.3 przedstawiono kształty cząstek w sposób orientacyjny, co umożliwiło ich wstępną klasyfikację morfologiczną.



Rys. 5.3. Analizowane kształty MP przedstawione w sposób przybliżony (opracowanie własne)

Identyfikację chemiczną oparto na wykorzystaniu spektrofotometru Perkin Elmer Spectrum Two z transformatą Fouriera w podczerwieni (FTIR), z modułami transmisji i tłumionego całkowitego odbicia (ATR) (Perkin Elmer, USA). Identyfikacja poszczególnych grup funkcyjnych wyizolowanych polimerów została oparta na oprogramowaniu analitycznym AssureID™, co umożliwiło porównanie widm wyizolowanych polimerów z widmami referencyjnymi. Przykładowe widmo wyizolowanej cząstki wraz z widmem referencyjnym przedstawiono na rys. 5.4, gdzie widoczne w kolorze czerwonym widmo pochodzi z biblioteki referencyjnej, a widmo w kolorze czarnym przedstawia analizowaną cząstkę tworzywa sztucznego.

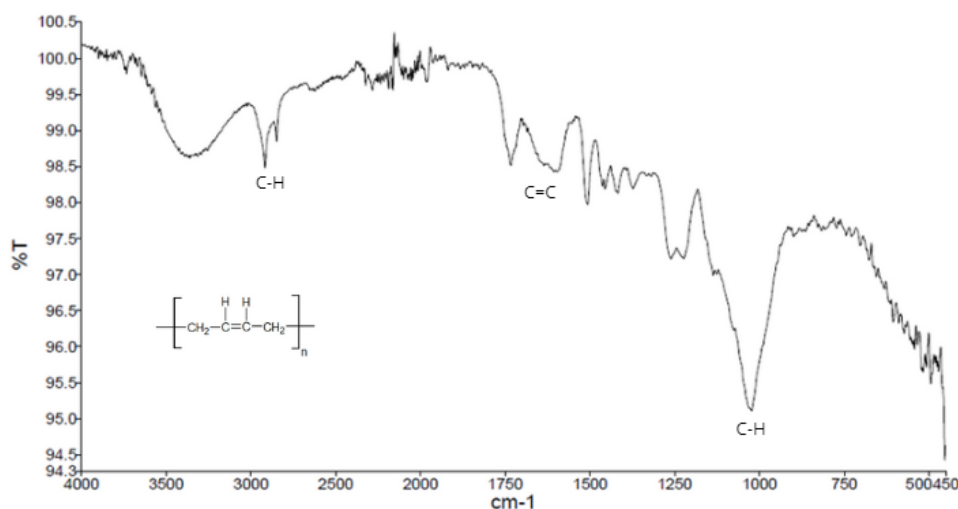


Rys. 5.4. Widmo FTIR-ATR wyizolowanej cząstki; 90,06% pokrycia widma pochodzącego od badanej cząstki z widmem referencyjnym poli(tereftalanu etylenu) (biblioteka referencyjna)

W przypadku widm FTIR-ATR, które nie wykazywały jednoznacznego dopasowania do widm referencyjnych w bibliotece, przeprowadzono ręczną analizę jakościową grup funkcyjnych. Charakterystyczne pasma absorpcyjne zostały przypisane do odpowiednich grup chemicznych na podstawie dostępnych tabel i danych literaturowych.

Przykładowa interpretacja widma FTIR-ATR wyizolowanej cząstki (rys. 5.5):

Widmo FTIR-ATR przedstawione na rys. 5.5 nie znalazło pokrycia w używanych bibliotekach referencyjnych. Jednakże widoczne na widmie pasma absorpcyjne są typowe dla polimerów gumowych, takich jak kauczuk syntetyczny. Widoczny szeroki pik w obszarze ok. 3500 cm^{-1} świadczy o obecności grup hydroksylowych (-OH), co świadczyć może o dodatkach fenolowych lub alkoholowych często dodawanych do kauczuków. W obszarze $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ widoczne są pasma rozciągających drgań C-H, typowe dla grup alifatycznych (-CH₃, -CH₂-) (Guanasekaran i in., 2007). Pasma w okolicach 1600 cm^{-1} odpowiada wiązanom podwójnym C=C, charakterystycznym dla nienasyconych polimerów, co sugeruje obecność struktury zawierającej fragmenty izoprenowe lub butadienowe (Smith, 2022). Dodatkowo, w zakresie $1450\text{--}1375\text{ cm}^{-1}$ zaobserwowano pasma deformacyjne grup metylowych i metylenowych, potwierdzające występowanie długich łańcuchów węglowodorowych. W obszarze ok. 1000 cm^{-1} widoczne są silne pasma przypisane do drgań deformacyjnych C-H w strukturach alifatycznych i nienasyconych (Smith, 2022). Na podstawie powyższych obserwacji stwierdzono, że badane widmo odpowiada polimerowi gumowemu, z dużym prawdopodobieństwem kauczukowi syntetycznemu, takiemu jak kauczuk butadienowy (BR) lub kauczuk styrenowo-butadienowy (SBR), w dalszych badaniach nazywanym gumą.



Rys. 5.5. Widmo FTIR-ATR jednej z wyizolowanych cząstek

5.3.3. Oznaczanie zawartości nanoplastików — metoda własna

W przeprowadzonych badaniach przyjęto metodę opartą na kontrolowanym spalaniu materiału badawczego w warunkach tlenowych w celu oszacowania zawartości tworzyw sztucznych w próbkach ścieków (w szczególności NP). Schemat przyjętej metody przedstawiono na rys. 5.6. Głównym założeniem opracowanej metody jest zróżnicowanie

temperatur spalania materii organicznej i tworzyw sztucznych, co pozwala na ilościowe rozdzielanie na podstawie różnicy mas.

Testy termiczne przeprowadzone na próbkach modelowych wykazały, że materia organiczna ulega całkowitemu utlenieniu w temperaturze 650°C. Pomimo, że normy analityczne przyjmują temperaturę 550°C (PN-EN 12879:2004) jako temperaturę wystarczającą do całkowitego spalania materii organicznej przeprowadzone badania wykazały, że do całkowitego usunięcia materii organicznej wymagana jest wyższa temperatura. Dane literaturowe dotyczące tworzyw sztucznych i temperatur ich spalania rozróżniają temperaturę zapłonu (samozapłon w obecności tlenu), degradacji termicznej (rozpad łańcuchów polimerowych) oraz pełnego spalania (całkowite utlenienie do CO₂ i H₂O). Na potrzeby metody oparto się na temperaturach pełnego spalania tworzyw sztucznych rozumiane jako całkowite utlenienie bez resztek stałych, dane literaturowe zestawiono w tab. 5.1. Według Dyrektywy 2000/76/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 4 grudnia 2000 r. w sprawie spalania odpadów temperatura spalania tworzyw sztucznych wynosi od 850°C do 1100°C. Ma ona na celu całkowite spalanie tworzyw sztucznych, ale przede wszystkim pełną neutralizację toksycznych produktów uczonych (m.in. dioksyn czy benzeny). W warunkach laboratoryjnych w badaniach, w których celem jest całkowite usunięcie materiału (bez neutralizacji toksycznych emisji) wystarczająca jest temperatura 800°C, z uwzględnieniem, że mogą powstawać produkty pośrednie, które nie mają znaczenia dla bilansu masowego.

Tab. 5.1. Zakres temperatur zapłonu, degradacji oraz spalania dla tworzyw sztucznych (opracowanie własne)

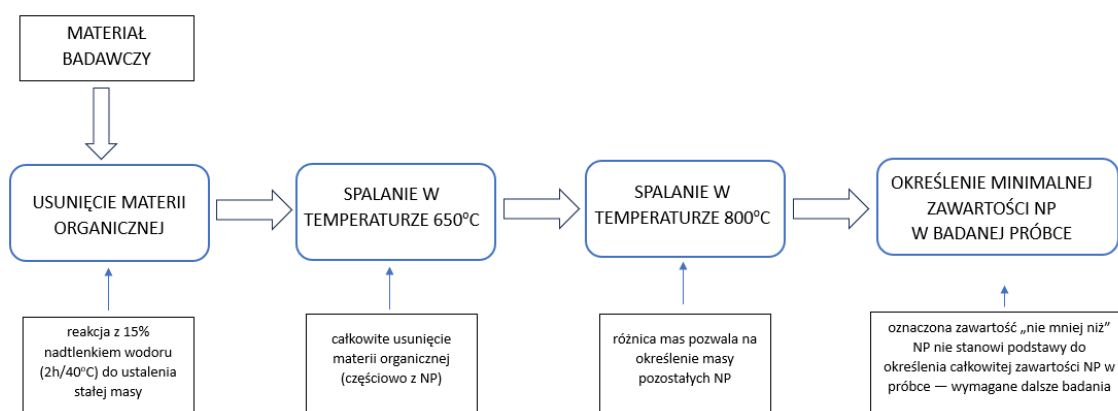
Tworzywo sztuczne	Temperatura degradacji termicznej [°C] (Koszkul i Suberlak, 2004)	Temperatura zapłonu [°C] (Boryniec i Przygocki, 1999)	Temperatura spalania [°C]
PE	320	340	400–550 (Singh i in., 2019) ≥850^a
PP	300	320	400–550 (Singh i in., 2019) ≥850^a
PET	380	420	500–800 (Netsch i inni, 2025) ≥850^a
PVC	170	390	770 (Yang i in., 2023) ≥1100^a
PS	300	350	400–550 (Singh i in., 2019) ≥850^a
PA	360	420	500–600 (Netsch i in., 2025) ≥850^a

^a (instalacje przemysłowe) (Dz. Urz. UE L 332/91, 2000)

Przedstawiona w tabeli temperatura spalania jest minimalną temperaturą, przy której miligramowa próbka ulega całkowitemu rozłożeniu na wodę i dwutlenek węgla

w idealnie utleniającej atmosferze. W warunkach laboratoryjnych, w których przeprowadzane były badania, piec muflowy charakteryzuje się zmiennymi warunkami, dlatego konieczne było zweryfikowanie temperatur podanych w literaturze, odzwierciedlając warunki typowego laboratorium technologiczno-chemicznego. Ponadto, stosowane w tworzywach sztucznych dodatki mogą bezpośrednio wpływać na zakres temperatur, w których ulegać będą całkowitemu spalaniu. Na przykład, dodatek nieorganicznego opóźniacza zwiększa temperaturę rozkładu PP, jednocześnie wpływając na temperaturę całkowitego spalania o 34°C (Wang i in., 2017b). Opierając się na wcześniejszych założeniach, weryfikacja tych danych pozwoliła na zastosowanie dwuetapowego modelu spalania, który pozwolił na oszacowanie zawartości tworzyw sztucznych ulegających degradacji w zakresie temperatur 650–800°C. Przedstawiona metoda obejmuje trzy główne etapy:

- 1) usunięcie materii organicznej — próbki oczyszczane są z użyciem nadtlenu wodoru do momentu ustalenia stałej masy w celu usunięcia wolnej materii organicznej;
- 2) pierwszy etap spalania (650°C) — usuwana jest resztkowa materia organiczna oraz część tworzyw sztucznych ulegających spalaniu w podanej temperaturze;
- 3) drugi etap spalania (800°C) — pozwala na całkowite spalanie pozostałych tworzyw sztucznych, a tym samym na określeniu masy tworzyw sztucznych ulegających całkowitej degradacji w podanej temperaturze.



Rys. 5.6. Schemat metody oznaczania NP

Przedstawiona półilościowa metoda pozwala na oznaczenie bezpośrednio tylko części zawartości NP w badanych próbkach. Z przeprowadzonych badań (tab. Z.1) wynika, że dla mieszaniny badanych pięciu modelowych tworzyw sztucznych co najmniej 5,5% ich masy nie ulega całkowitemu spalaniu w temperaturze 650°C. Na tej podstawie stwierdzono, że przedstawiona metoda pozwala bezpośrednio oznaczyć minimum 5,5% zawartości modelowych badanych tworzyw sztucznych obecnych w próbkach oraz polimerów, które wykazują podobne zachowanie termiczne. Oznacza to, że NP stanowią nie mniej niż 5,5% ogólnej masy polimerów obecnych w próbce. Biorąc pod uwagę fakt, że 5,5% odnosi się jedynie do badanych polimerów, interpretacja tego wyniku w odniesieniu do całkowitej zawartości NP nie jest na tej podstawie możliwa i wymagałaby dalszych badań.

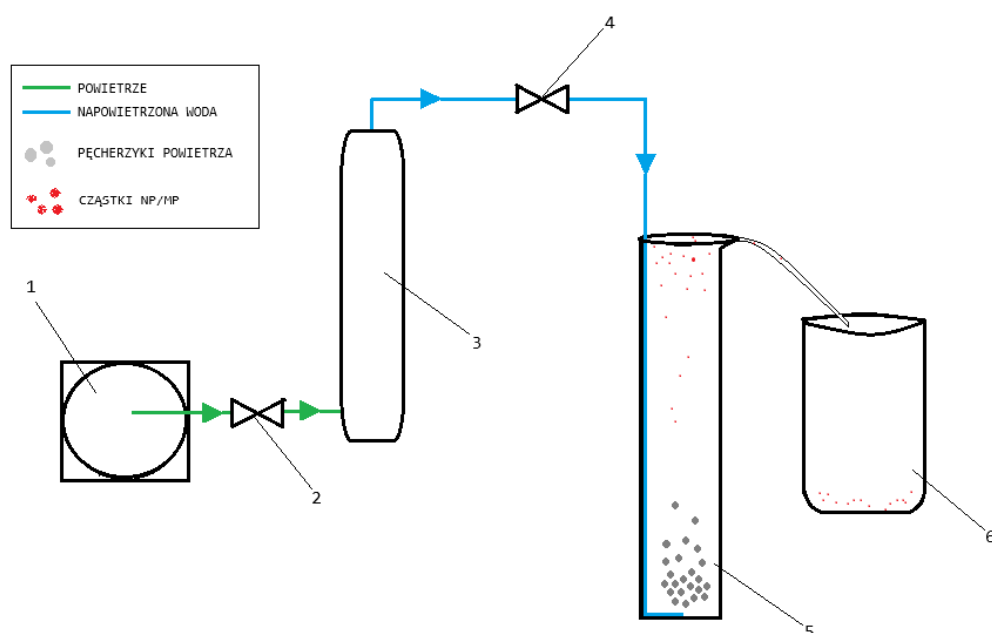
W rozdziale 5.4.1.4 przedstawiono szczegółowy opis badań z wykorzystaniem zaproponowanej metody oznaczania NP w próbkach ścieków oraz jej częściowej weryfikacji.

5.3.4. Metoda usuwania mikro- i nanoplastików

Testowana metoda usuwania MP i NP oparta została na połączeniu dwóch procesów jednostkowych: koagulacji i flotacji ciśnieniowej. W pierwszym etapie badań przeprowadzono ocenę efektywności każdego z procesów, analizując ich wpływ na efektywność usuwania cząstek MP i NP z próbek modelowych. Następnie procesy te zostały zintegrowane, co umożliwiło połączenie usuwania cząstek koloidalnych w procesie koagulacji i separacji pozostałych cząstek na powierzchni cieczy w procesie flotacji.

Flotacja ciśnieniowa (DAF – Dissolved Air Flotation) to proces polegający na nasyceniu wody pęcherzykami powietrza pod wysokim ciśnieniem. Następnie nasycona woda wprowadzana do badanej próbki powoduje powstawanie drobnych pęcherzyków gazu, które umożliwiają unoszenie się zawieszonych cząstek na powierzchnię cieczy. Zestaw do flotacji ciśnieniowej zaprojektowany został na podstawie dostępnych źródeł (OFITE, OFI Testing Equipment, 2015). Na rys. 5.7 przedstawiono schemat używanego do badań zestawu laboratoryjnego do flotacji ciśnieniowej. Wśród elementów zestawu wyróżnia się: (1) pompę, (2) zawór kontrolujący przepływ powietrza do zbiornika ciśnieniowego, (3) zbiornik ciśnieniowy, gdzie woda jest nasycana powietrzem pod ciśnieniem, (4) zawór regulacyjny kontrolujący przepływ napowietrzonej wody do kolumny flotacyjnej, (5) kolumnę flotacyjną oraz (6) naczynie odbiorcze.

Zasada działania opiera się na separacji zanieczyszczeń przy wykorzystaniu pęcherzyków powietrza. Proces rozpoczyna się od napowietrzania wody za pomocą pompy w zbiorniku ciśnieniowym, gdzie następuje nasycenie wody powietrzem pod ciśnieniem 4 bar. Po uzyskaniu odpowiedniego nasycenia wody zawór regulacyjny umożliwia przepływ nasyconej wody do kolumny flotacyjnej. W kolumnie następuje rozprężenie powietrza w postaci drobnych pęcherzyków. Unoszą one hydrofobowe cząstki zanieczyszczeń na powierzchnię, wykorzystując szereg zjawisk (m. in. wynoszenie, więzienie, pociągnięcie, podparcie, przyklejenie). Uniesione zanieczyszczenia są zbierane i odprowadzane do naczynia odbiorczego.



Rys. 5.7. Schemat laboratoryjnego zestawu do flotacji ciśnieniowej

Koagulacja jest procesem, który umożliwia agregację zawieszonych w cieczy cząstek poprzez dodanie środka koagulującego. Odpowiednio dobrany koagulant destabilizuje ładunki powierzchniowe cząstek, prowadząc do ich łączenia się. W badaniach użyto czterech różnych koagulantów w celu oceny efektywności usuwania cząstek tworzyw sztucznych (tab. 5.2). Ponadto użyto flokulanta FLOPAM FO 4490 SH, roztwór o stężeniu 0,2%.

Tab. 5.2. Koagulanty użyte w badaniach

Lp.	Nazwa handlowa	Skład chemiczny
1	FLOQUAT™ PAC 18®	polichlorek glinu
2	FLOQUAT™ FL 2949®	poliaminy
3	FLOQUAT™ FL 4440®	poli (chlorek diallilodimetyloamoniowy) (pDADMAC)
4	FLOQUAT™ DEC 50-50®	żywice dicyjanodiamidowe

W niniejszej pracy parametry procesu koagulacji oparto na zaleceniach literaturowych oraz wcześniejszych testach doboru rodzaju i dawki koagulantu z wykorzystaniem tzw. testu słoikowego. Dobór parametrów, takich jak pH, czas mieszania oraz dawka reagenta, miał na celu maksymalizację efektywności usuwania MP i NP przy jednoczesnym ograniczeniu wpływu koagulantu na strukturę cząstek.

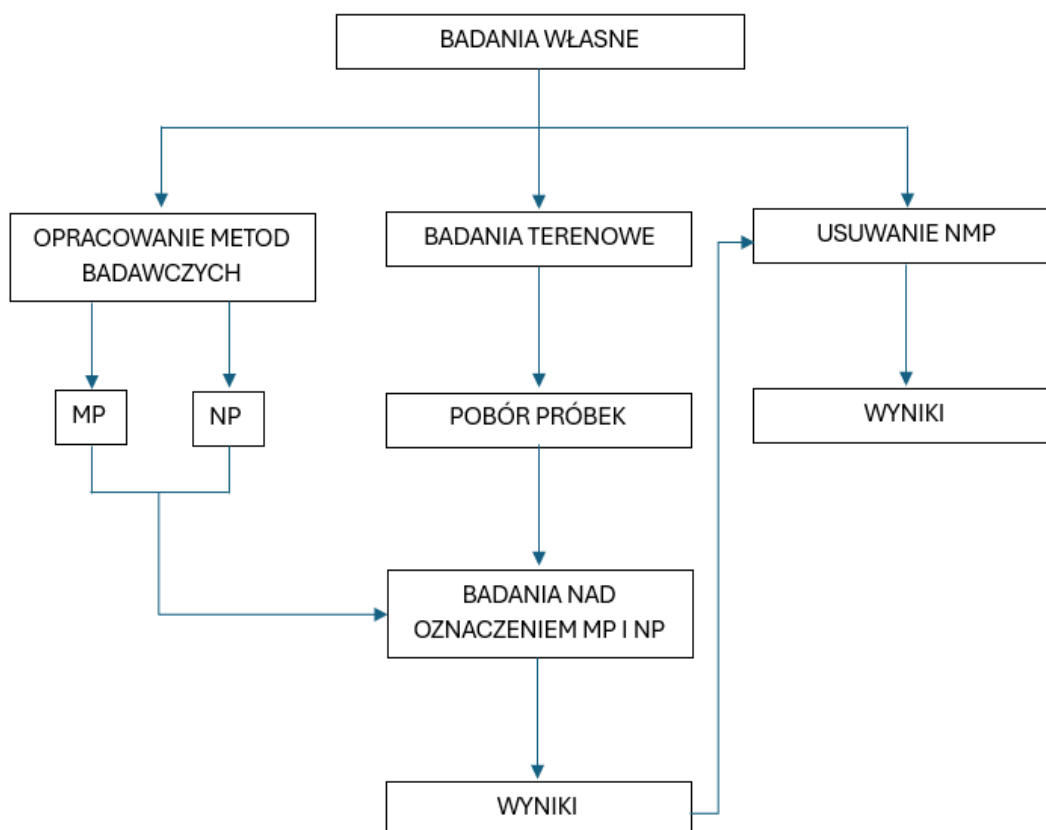
5.4. Opis badań własnych

Schemat przedstawiony na rys. 5.8 ilustruje strukturę i przebieg prac badawczych przeprowadzonych w ramach badań własnych. Wyodrębniono trzy ścieżki badawcze:

(1) opracowanie metody badań dla MP i NP, (2) badania terenowe oraz (3) ocenę możliwości usuwania MP i NP z wykorzystaniem wybranych metod.

Punktem wyjścia dla całego procesu było **opracowanie metod badawczych**, obejmujących zarówno oznaczanie MP, jak i NP. Odpowiednie przygotowanie tych procedur było konieczne przed rozpoczęciem badań terenowych, ponieważ umożliwiała analizę zawartości tworzyw sztucznych w próbkach pochodzących z oczyszczalni ścieków zaraz po poborze próbek.

Zgodnie z przyjętym planem badawczym **badania terenowe** rozpoczęły się od poboru próbek ścieków surowych, oczyszczonych, odcieków pochodzących z przeróbki osadów ściekowych oraz odwodnionych osadów ściekowych. Zebrane próbki analizowano pod kątem zawartości MP i NP, stosując wcześniej przygotowane metody. Uzyskane dane ilościowe i jakościowe dotyczące obecności cząstek tworzyw sztucznych sugerowały możliwość zastosowania sekwencji procesów jednostkowych do **usuwania cząstek tworzyw sztucznych**, takich jak flotacja ciśnieniowa i koagulacja. Schemat przedstawia w jaki sposób kolejne etapy badań są ze sobą powiązane. Opracowanie metody laboratoryjnej dla oznaczania zawartości MP i NP stanowi podstawę do przeprowadzenia badań terenowych. Z kolei wyniki badań dla tego etapu, w tym charakterystyka cech fizykochemicznych wyizolowanych cząstek tworzyw sztucznych dały podstawę do wykorzystania metod powszechnie stosowanych w oczyszczaniu ścieków i wód do usuwania cząstek tworzyw sztucznych ze ścieków. Całość badań stanowi zintegrowane podejście do badań nad obecnością i losami MP i NP w ściekach komunalnych.



Rys. 5.8. Schemat przedstawiający badania własne

Ze względu na potrzeby niniejszych badań przyjęto własną klasyfikację podziału tworzyw sztucznych w zależności od ich rozmiarów. Klasyfikacja ta opracowana została z uwzględnieniem metod badawczych wykorzystywanych w badaniach. W tab. 5.3 przedstawiono proponowaną i wykorzystywaną w badaniach klasyfikację rozmiarową tworzyw sztucznych wraz z uzasadnieniem zastosowanych podziałów.

Tab. 5.3. Klasyfikacja własna rozmiarów tworzyw sztucznych (opracowanie własne)

Nazwa	Skrót	Zakres rozmiarów	Wyjaśnienie
Mikroplastiki	MP	45 μm – 5 mm	Zakres rozmiarów wynika z ograniczeń technicznych używanej metody ATR-FTIR, która umożliwia wiarygodną identyfikację dla cząstek do 45 μm .
Submikroplastiki	SMP	0,45 – 45 μm	Przedrostek sub- oznacza „poniżej”. Przyjęta nazwa „submikroplastiki” oznacza, że cząstki charakteryzują się rozmiarem mniejszym niż MP (poniżej 45 μm). Dolna granica (0,45 μm) uwarunkowana jest rozmiarem używanych w badaniach filtrów.
Nanoplastiki	NP	< 0,45 μm	Rozmiar 0,45 μm rozróżnia cząstki stałe od fazy rozpuszczonej. Cząstki <0,45 μm w pracy sklasyfikowano jako NP, które ze względu na swoją koloidalną naturę przechodzą przez membrany filtracyjne i są traktowane jak substancja rozpuszczona.

5.4.1. Opracowanie metody badawczej

Kolejne podrozdziały przedstawiają poszczególne etapy opracowanej metody, obejmującej: przygotowanie materiałów modelowych (rozdział 5.4.1.1), usuwanie materii organicznej (rozdział 5.4.1.2), usuwanie materii nieorganicznej (rozdział 5.4.1.3), a także półilościową metodę oznaczania zawartości NP z zastosowaniem autorskiej metody (rozdział 5.4.1.4).

5.4.1.1. Przygotowanie materiałów modelowych

Wykorzystane w badaniach materiały modelowe są materiałami o znanym składzie, które w dalszych badaniach służą jako materiały wzorcowe do walidacji metod badawczych oraz oceny efektywności usuwania MP i NP.

5.4.1.1.1. Przygotowanie próbki modelowej mikro- i nanoplastików

Dobór materiału

Jako materiał modelowy wybrano tworzywa sztuczne o znanym składzie chemicznym, zgodne z typowymi MP występującymi w środowisku. Na podstawie analizy literatury wybrano najczęściej spotykane polimery: PE, PP, PS, PET i PVC.

Przygotowanie materiału — MP

Przed dalszym przetwarzaniem materiał został oczyszczony za pomocą wody dejonizowanej w celu usunięcia zanieczyszczeń powierzchniowych. Następnie materiał poddano mechanicznemu rozdrabnianiu z zastosowaniem kombinacji metod: cięcia (nożyczkami), ścierania (tarką) oraz mielenia w młynku rotacyjnym. Mielenie przeprowadzano jednorazowo przez około 30–60 sekund na każdą próbę, kontrolując nagrzewanie się komory roboczej. W trakcie procesu prowadzono kontrolę wielkości cząstek, wykorzystując przesiewanie przez sito o średnicy oczek 5 mm. Frakcje powyżej tej granicy poddano dalszej redukcji rozmiaru cząstek z zastosowaniem dodatkowego mielenia lub szlifowania, aż do uzyskania pożądanej frakcji wielkościowej odpowiadającej klasycznemu MP (tj. <5 mm).

Przygotowanie materiału — NP

Do przygotowania NP wykorzystano dalszą fragmentację wcześniej przygotowanych MP. Mielenie przeprowadzono przy użyciu młynka laboratoryjnego o działaniu rotacyjnym, wyposażonego w ostrza tnące. Proces prowadzono porcjami, przy czasie mielenia wynoszącym około 30–60 sekund na każdą próbkę, z kontrolą nagrzewania się komory roboczej. Po zakończeniu mielenia uzyskany materiał został zawieszony w alkoholu etylowym, a następnie przesączony przez membranowy sączeł celulozowy o średnicy porów $0,45\text{ }\mu\text{m}$. Frakcja przechodząca przez sączeł została zaklasyfikowana jako NP, czyli cząstki o rozmiarze $<0,45\text{ }\mu\text{m}$.

Walidacja przygotowanego materiału

Przygotowany wcześniej materiał o odpowiedniej wielkości został wysuszony (90°C) i poddany identyfikacji chemicznej w celu potwierdzenia polimeru, z którego składał się badany materiał. Próbkę analizowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR) przy użyciu przystawki ATR w zakresie $450\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, a dla każdego widma uśredniono 64 skany w temperaturze pokojowej (FTIR, PerkinElmer Spectrum Two). Identyfikacja specyficznych grup funkcyjnych została oparta na wykorzystaniu oprogramowania analitycznego AssureIDTM, co pozwoliło na wygenerowanie i porównanie widm w podczerwieni próbek i porównanie ich z widmami referencyjnymi.

5.4.1.1.2. Przygotowanie próbki modelowej materii organicznej

Dobór komponentów

Dobór komponentów do próbki modelowej materii organicznej oparto na analizie najczęściej występujących w ściekach związków organicznych, takich jak białka, tłuszcze, węglowodany oraz inne składniki:

- białka wprowadzono w formie albuminy z białek jajek, białek mięsa drobiowego oraz białek roślinnych (fasola) w postaci globuliny i albuminy;
- tłuszcze zostały dobrane z tłuszczów zwierzęcych (smalec) oraz olejów roślinnych (olej słonecznikowy);
- węglowodany pochodziły z owoców (jabłek i bananów), warzyw (pomidorów i ziemniaków), a także z przetworów roślinnych, takich jak chleb, dostarczając

zarówno cukrów prostych jak i węglowodanów złożonych, takich jak skrobia czy błonnik;

- uzupełnieniem były inne składniki organiczne takie jak fragmenty roślinne (liście i łodygi), materia biologiczna (fragmenty tkanek zwierzęcych i szczątków roślin), związki lipidowe pochodzenia roślinnego i zwierzęcego (wosk).

Przygotowanie materiału

Materiał wyjściowy przed dalszym przetwarzaniem oczyszczono wodą dejonizowaną, a następnie poddano mechanicznemu rozdrabnianiu z użyciem tarki metalowej, a kolejno młynka rotacyjnego. Wielkość cząstek kontrolowano poprzez przesiewanie przez sito o średnicy oczek 5 mm; większe fragmenty dodatkowo mielono.

Skład próbki został dostosowany zgodnie z typowymi proporcjami materii organicznej w ściekach komunalnych, opisywanymi w literaturze, aby zapewnić jej reprezentatywność. Zgodnie z dostępnymi danymi, średni udział poszczególnych składników w ściekach komunalnych wynosi: białka: 40–60%, węglowodany: 25–50%, tłuszcze i oleje: około 10% i inne (Atmoterm S.A., 2022).

W niniejszych badaniach przyjęto, że próbka zawiera: 50% białek (mięso, fasola), 35% węglowodanów (owoce, warzywa, chleb), 10% tłuszczów (smalec, olej) oraz 5% pozostałej materii organicznej (fragmenty roślin i tkanek zwierzęcych).

Składniki zostały rozdrobnione i dokładnie wymieszane w celu uzyskania jednorodnej, reprezentatywnej próbki. Gotową próbkę przechowywano w szczelnie zamkniętym pojemniku w temperaturze 4°C.

5.4.1.1.3. Przygotowanie próbki modelowej materii nieorganicznej

Dobór komponentów

Próbka modelowa materii nieorganicznej została przygotowana w oparciu o typowe składniki występujące w ściekach komunalnych, takie jak sole mineralne, cząstki gleby, piasek oraz inne materiały pochodzenia nieorganicznego. Główne składniki do przygotowania próbki:

- gleba — drobnoziarnista ziemia uniwersalna; minerały występujące w ziemi uniwersalnej (pochodzące głównie z gleby, torfu i piasku): krzemionka, tlenki żelaza, węglan wapnia, glinokrzemiany, fosforany;
- piasek — wykorzystano piasek kwarcowy, reprezentatywny dla spływów powierzchniowych;
- popiół — wykorzystano popiół drzewny dostarczając tlenków metali, węglanów oraz siarczanów;
- sole mineralne — chlorek sodu, siarczan wapnia oraz diwodorofosforan potasu;
- fragmenty mineralne — drobiny kamieni i ceramiki, często występujące w infrastrukturze kanalizacyjnej.

Przygotowanie materiału

Dla przygotowania próbki modelowej przyjęto proporcje składników zgodnie z typowym udziałem głównych komponentów materii nieorganicznej w ściekach

komunalnych. Założono, że gleba stanowi 45% masy próbki, piasek 30%, popiół 15%, sole mineralne 5% oraz fragmenty mineralne 5%.

Glebę, piasek, popiół oraz fragmenty mineralne wysuszono i przesiano przez metalowe sito o rozmiarach oczek 2 mm w celu usunięcia większych, niejednorodnych cząstek. Składniki wymieszano, kolejno stopniowo dodawano sole mineralne dokładnie mieszając, uzyskując jednorodną masę. W celu uniknięcia absorpcji wilgoci próbkę przechowywano w szczelnie zamkniętym, suchym pojemniku w temperaturze pokojowej.

5.4.1.2. Usunięcie materii organicznej — mikroplastiki

Wybranie najlepszej metody usuwania materii organicznej z próbek ścieków i osadów ściekowych opierało się na określeniu efektywności usuwania materii organicznej przy równoczesnej ocenie stopnia degradacji MP występujących w próbkach. Badania obejmowały dostępne w literaturze i najczęściej wykorzystywane metody usuwania materii organicznej: utlenianie, trawienie zasadą oraz trawienie kwasem. Badaniom poddano próbki modelowe opisane w rozdziale 5.4.1.1, a ich skład masowy podano w tab. 5.4. jako próbki I i II.

Tab. 5.4. Masy materiałów modelowych użytych do badań

Tab. 1. Wyniki analizy materii organicznej w przeliczeniu do surowca						
Numer próby	Metoda		Oksydacja H ₂ O ₂ + Fe (II)	Oksydacja H ₂ O ₂	Trawienie kwasem	Trawienie zasadą
I	masa MP [g]	PVC	0,1220	0,1134	0,0920	0,1189
		PET	0,1108	0,1177	0,0966	0,1168
		PS	0,1039	0,1020	0,1083	0,0928
		PE	0,1084	0,1057	0,1167	0,1275
		PP	0,1161	0,1150	0,1432	0,1098
	masa materii organicznej [g]		0,5273	0,5164	0,5368	0,5615
	sumaryczna masa próbki [g]		1,0885	1,0702	1,0936	1,1273
II	masa MP [g]	PVC	0,1140	0,1302	0,1022	0,1020
		PET	0,1038	0,1045	0,1078	0,1129
		PS	0,1009	0,0955	0,1136	0,1079
		PE	0,1266	0,1004	0,0958	0,0998
		PP	0,1136	0,0998	0,0998	0,1210
	masa materii organicznej [g]		0,5006	0,5203	0,5518	0,5296
	sumaryczna masa próbki [g]		1,0595	1,0507	1,0710	1,0732

5.4.1.2.1. Oksydacja przy użyciu reakcji Fentona

Próbkę materiału modelowego o znanej masie (według tab. 5.4) umieszczono w zlewce szklanej o pojemności 400 cm³ wysuszono w 90°C do osiągnięcia stałej masy,

a następnie zważono. W kolejnym etapie przeprowadzono proces chemicznego usuwania materii organicznej z wykorzystaniem reakcji Fentona.

Reakcję przeprowadzono w obecności roztworu siarczynu żelaza (II) jako źródła jonów Fe^{2+} , pełniących rolę katalizatora. Po dodaniu roztworu katalitycznego (10 cm^3) oraz 30% nadtlenku wodoru (10 cm^3) do wysuszonej próbki, mieszaninę inkubowano w temperaturze pokojowej 5 minut, a następnie ogrzewano w temperaturze 75°C przez 30 minut, stosując mieszadło magnetyczne z funkcją grzania. W przypadku nadmiernie intensywnej reakcji stosowano chłodzenie w łaźni lodowej lub rozcieńczanie wodą dejonizowaną. Proces powtarzano, jeśli w mieszaninie nadal widoczne były resztki materii organicznej. Po zakończeniu reakcji, zawartość zlewki przesączało przez sączonek celulozowy o porach $0,45 \mu\text{m}$. Osad na sączku kilkakrotnie przemywano wodą dejonizowaną, suszono w 90°C przez 24 godziny, a następnie poddawano analizie mikroskopowej i wagowej, w celu oddzielenia pozostałości materii organicznej od cząstek MP.

5.4.1.2.2. Oksydacja nadtlenkiem wodoru

Próbkę materiału modelowego umieszczono w zlewce szklanej o pojemności 400 cm^3 (według tab. 5.4) wysuszone w 40°C do osiągnięcia stałej masy, następnie zważono.

Modyfikacja metody literaturowej (Zeri i in., 2021) opierała się na skróceniu czasu mieszania mieszaniny z 24 do 2 godzin i pozostawieniu jej w temperaturze pokojowej na kolejne 20 godzin. Długotrwałe podgrzewanie nadtlenku wodoru znacząco może przyspieszyć rozkład perhydrołu, dlatego uznano, że czas ogrzewania można zmniejszyć wykazując bardzo wysoką efektywność usuwania materii organicznej, przy jednoczesnym zaoszczędzeniu energii.

Do uprzednio wysuszonej próbki dodano 15 cm^3 15% roztworu H_2O_2 . Mieszaninę podgrzewano pod przykryciem w temperaturze 40°C przez 2 godziny, stosując ciągłe mieszanie za pomocą mieszadła magnetycznego z funkcją grzania. Po zakończeniu ogrzewania próbkę pozostawiono w temperaturze pokojowej na 20 godzin, umożliwiając pełne przeprowadzenie reakcji utleniania resztek organicznych. Następnie zawartość zlewki przefiltrowano przez sączonek celulozowy o porowatości $0,45 \mu\text{m}$. Osad na sączku trzykrotnie przepłukano wodą dejonizowaną, a następnie suszono w temperaturze 40°C przez 24 godziny. Po wysuszeniu pozostałość poddano analizie mikroskopowej w celu rozdzielenia cząstek materii organicznej i MP, które następnie zważono.

5.4.1.2.3. Trawienie materii organicznej zasadą

Metoda zastosowana przez Cole i in. (Cole i in., 2014) opierała się na użyciu słabszych roztworów zasad. W badaniach zastosowane zostało wyższe stężenie w celu zwiększenia wydajności oraz przyspieszenie procesu usuwania materii organicznej. Biorąc pod uwagę fakt złożoności próbek pochodzących z oczyszczalni ścieków postanowiono zmodyfikować metodę używając wyższego stężenia NaOH.

Próbkę materiału modelowego umieszczono w zlewce szklanej o pojemności 400 cm^3 (według tab. 5.4) i wysuszone w 90°C do osiągnięcia stałej masy, następnie zważono. Do wysuszonej próbki o znanej masie dodano 200 cm^3 10M roztworu wodorotlenku sodu.

Mieszaninę mieszano z użyciem mieszadła magnetycznego przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji próbkę rozcieńczono z wodą dejonizowaną i przefiltrowano z użyciem sącza celulozowego o wielkości porów 0,45 µm, pozostałość na sączku przepłukano 3-krotnie wodą dejonizowaną i suszono w temperaturze 90°C przez 24 godziny. Po wysuszeniu pozostałość poddano analizie mikroskopowej w celu rozdzielenia cząstek materii organicznej i MP, które następnie zważono.

5.4.1.2.4. Trawienie materii organicznej kwasem

Metoda zastosowana przez Cole i in. (Cole i in., 2014) opierała się na użyciu słabszych roztworów kwasów. W badaniach zastosowane zostało wyższe stężenie w celu zwiększenia wydajności trawienia materii organicznej, szczególnie biorąc pod uwagę złożoność próbek pochodzących z oczyszczalni ścieków.

Próbkę materiału modelowego umieszczono w zlewce szklanej o pojemności 400 cm³ (według tab. 5.4) i wysuszono w 90°C do osiągnięcia stałej masy, następnie zważono. Do wysuszonej próbki o znanej masie dodano 200 cm³ 10M roztworu kwasu solnego. Mieszaninę mieszano z użyciem mieszadła magnetycznego przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji próbkę rozcieńczono z wodą dejonizowaną i przefiltrowano z użyciem sącza celulozowego o wielkości porów 0,45 µm, pozostałość na sączku przepłukano 3-krotnie wodą dejonizowaną i suszono w temperaturze 90°C przez 24 godziny. Po wysuszeniu pozostałość poddano analizie mikroskopowej w celu rozdzielenia cząstek materii organicznej i MP, które następnie zważono.

5.4.1.2.5. Porównanie efektywności zastosowanych metod

Znając masy pozostałej masy organicznej oraz MP pozostałych po zastosowanych metodach obliczono wydajność usuwania materii organicznej oraz stopień degradacji MP według wzoru 5.1, a wyniki przedstawiono w tab. 5.5.

$$W = \frac{m - m_1}{m} \times 100 [\%] \quad (5.1)$$

gdzie: m — początkowa masa próbki modelowej [g],

m_1 — masa próbki modelowej pozostałej po reakcji [g].

Tab. 5.5. Zestawienie wyników reakcji (średnia dwóch wyników)

Metoda	Numer próby	Masa pozostałej materii organicznej [g]	Masa MP [g]	Efektywność usuwania materii organicznej [%]	Stopień degradacji MP [%]
Oksydacja $H_2O_2 + Fe$ (II)	1	0,0002	0,5599	99,96	0,14
	2	0,0002	0,5587		
Oksydacja H_2O_2	1	0,0002	0,5559	99,91	0,10
	2	0,0008	0,5302		
Trawienie kwasem	1	0,1106	0,4749	72,64	20,24
	2	0,1933	0,3928		
Trawienie zasadom	1	0,0660	0,5305	88,25	5,19
	2	0,0593	0,5129		

Wyniki wskazują, że efektywność usuwania materii organicznej oraz wpływ na MP znacząco różnią się w zależności od zastosowanej metody. Pomimo, że temperatury suszenia próbki różniły się w zależności od badanej metody do dalszych badań zastosowano suszenie w temperaturze 90°C. Materiał modelowy suszono w temperaturze 90°C przez 24 godziny, co ostatecznie wykazało, że temperatura nie wpływa na zmianę struktury materiałów modelowych. Stopień degradacji tworzyw sztucznych wynoszący 0,14% oraz 0,10% może wynikać z błędów pomiarowych, i niekoniecznie jest oznaką degradacji. Tego rodzaju różnice mogą być związane z procesami związanymi z przygotowaniem próbki, takimi jak przenoszenie próbki, np. niewielka utrata materiału w trakcie czynności. Poziom różnicy masy mieści się w zakresie akceptowalnym dla pomiarów tego typu i nie świadczy o istotnej degradacji materiału. W związku z tym, w dalszych badaniach przyjęto taki stopień degradacji jako zaniedbywalnie mały, co umożliwiło wyeliminowanie wpływu tych drobnych różnic masy na interpretację wyników.

Na podstawie powyższych wyników zdecydowano, że najlepszą metodą usuwania materii organicznej dla próbek pochodzących z komunalnych oczyszczalni ścieków jest oksydacja z użyciem reakcji Fentona, ze względu na:

- wysoką efektywność usuwania materii organicznej — zastosowana metoda wykazała 99,96% efektywność w usuwaniu materii organicznej;
- niewielką degradację MP — zastosowana metoda nie wykazała degradacji modelowych MP;
- czas i warunki reakcji — zastosowana metoda charakteryzuje się łatwo osiągalnymi warunkami reakcji i stosunkowo najkrótszym czasem utleniania materii organicznej;
- koszty i dostępność reagentów — w zastosowanej metodzie wykorzystywane są reagenty relatywnie o niskich kosztach i łatwej dostępności, które przy odpowiednim użytkowaniu są bezpieczne.

Zweryfikowano także roboczą hipotezę, że metoda oksydacji z wykorzystaniem reakcji Fentona może wpływać na integralność MP pochodzących z materiałów elastomerowych, takich jak kauczuk syntetyczny oraz cząstki pochodzące z degradacji opon pojazdów (Pfohl i in., 2021). Dodatkowe badania kontrolne miały na celu ocenę ewentualnej degradacji MP gumowych oraz ewentualną zmianę metody w przypadku potwierdzenie niekorzystnych efektów.

Badaniom poddano próbkę opony wulkanizacyjnej o składzie: kauczuk naturalny, syntetyczny, wypełniacze (sadza, krzemionka, węgiel) oraz materiały wspomagające (polimery, plastyfikatory i inne), dalej nazywane „gumą”. MP w postaci 10 sztuk (0,0810 g) gumy rozdrobniono i wyodrębniono, a każdą cząstkę zmierzono. Kolejno badane MP poddano 3-krotnej oksydacji z wykorzystaniem reakcji Fentona według wcześniej opisanej metody. Po zakończeniu oksydacji ponownie zmierzono wyodrębnione cząstki MP, które nie uległy zmianie. Ilość sztuk pozostała bez zmiany, z kolei masa MP zmniejszyła się jedynie o 0,06%. Tym samym wykazano, że użycie odczynnika Fentona nie wpływa w znaczącym stopniu na degradację MP w postaci gumy, dlatego pozostano przy wcześniej przyjętej metodyce badań.

We wszystkich kolejnych badaniach realizowanych w ramach niniejszej pracy zastosowano **metodę oksydacji materii organicznej z użyciem reakcji Fentona** jako standardowy sposób przygotowania próbek do analizy MP.

5.4.1.3. Usunięcie materii nieorganicznej — mikroplastiki

Usuwanie materii nieorganicznej z próbek środowiskowych oparte zostało na metodzie separacji gęstościowej. Podobnie jak wcześniej, materiałem badanym była próbka modelowa, przygotowana według opisu z rozdziału 5.4.1.1 i zawierająca materię nieorganiczną oraz wybrane MP. Do badań wykorzystano wodne roztwory soli o różnej gęstości, które scharakteryzowano w tab. 5.6. Mieszaninę próbek modelowych I i II użytych do badań przedstawiono w tab. 5.7.

Tab. 5.6. Roztwory wykorzystywane w separacji gęstościowej

Nazwa	Wzór	Gęstość [g/cm ³]
woda dejonizowana	H ₂ O	1,0
chlorek sodu	NaCl	1,2
bromek sodu	NaBr	1,4
jodek sodu	NaI	1,6
chlorek cynku	ZnCl ₂	1,7

Tab. 5.7. Masy materiałów modelowych użytych w separacji gęstościowej

Numer próby	Roztwór	H ₂ O	NaCl	NaBr	NaI	ZnCl ₂	
I	masa MP [g]	PVC	0,5357	0,5189	0,5436	0,5145	0,5039
		PET	0,5450	0,5437	0,5637	0,5142	0,5127
		PS	0,5043	0,5096	0,5020	0,5060	0,5203
		PE	0,5036	0,5256	0,5277	0,5260	0,5093
		PP	0,5070	0,5113	0,5229	0,5122	0,5120
	masa materii nieorganicznej [g]		17,5117	17,5398	17,5120	17,5279	17,5223
	sumaryczna masa próbki [g]		20,1082	20,1489	20,1719	20,1008	20,0805
II	masa MP [g]	PVC	0,5103	0,5226	0,5139	0,5022	0,5309
		PET	0,5093	0,5039	0,5093	0,5133	0,5003
		PS	0,5129	0,5115	0,5566	0,5210	0,5013
		PE	0,5226	0,5103	0,5210	0,5197	0,5108
		PP	0,5102	0,5093	0,5123	0,5239	0,5093
	masa materii nieorganicznej [g]		17,5226	17,4998	17,5008	17,5122	17,5093
	sumaryczna masa próbki [g]		20,0789	20,0574	20,1139	20,0923	20,0619

Próbkę wysuszonego w 90°C materiału modelowego umieszczono w wąskiej, wysokiej zlewce szklanej o pojemności 400 cm³. Do zlewki dodano 200 cm³ roztworu wodnego o określonej gęstości (roztwór soli lub woda dejonizowana — w zależności od wariantu badawczego). Mieszaninę mieszano przez 15 minut za pomocą szklanego pręcika, a następnie pozostawiono na 24 godziny w celu umożliwienia rozdzielania frakcji.

Po tym czasie frakcję unoszącą się na powierzchni przefiltrowano przez sączeł celulozowy o porowatości 0,45 μm. Osad zatrzymany na sączku trzykrotnie przepłukano wodą dejonizowaną, a następnie suszono w temperaturze 90°C przez 24 godziny. Wysuszony materiał poddano analizie mikroskopowej w celu oddzielenia pozostałości nieorganicznych od cząstek MP, które następnie zważono. Zestawienie wyników separacji gęstościowej dla badanych roztworów soli przedstawiono w tab. 5.8.

Zastosowano następujący schemat obliczeń dla wodnych roztworów soli o zadanej gęstości:

- obliczenie całkowitej masy roztworu (m_r) znając zadaną gęstość (ρ_r) oraz objętość (V):

$$m_r = \rho_r \times V \quad (5.2)$$

- obliczenie masy wody (m_{H_2O}) dla zadanej objętości roztworu zakładając, że gęstość wody wynosi 1 g/cm³ (ρ_{H_2O}):

$$m_{H_2O} = \rho_{H_2O} \times V \quad (5.3)$$

- obliczenie masy soli (m_{soli}) :

$$m_{soli} = m_r - m_{H_2O} \quad (5.4)$$

Przygotowano następujące wodne roztwory soli:

- NaCl — odważono 101,15 g soli, przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o objętości 500 cm³ i dopełniono wodą dejonizowaną do kreski;
- NaBr — odważono 199,92 g soli, przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o objętości 500 cm³ i dopełniono wodą dejonizowaną do kreski;
- NaI — odważono 302,75 g soli, przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o objętości 500 cm³ i dopełniono wodą dejonizowaną do kreski;
- ZnCl₂ — odważono 349,95 g soli, przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o objętości 500 cm³ i dopełniono wodą dejonizowaną do kreski.

Po przygotowaniu roztworów ich gęstość została zweryfikowana za pomocą piknometru, co pozwoliło na dokładne potwierdzenie gęstości z założeniami.

Podczas analizy efektywności wybranych roztworów w metodzie separacji gęstościowej kierowano się zarówno gęstością roztworu oraz kosztem używanych odczynników. Pomimo, że wszystkie badane roztwory wykazują zadawalający stopień usunięcia materii nieorganicznej z próbki modelowej, zdecydowano, że w dalszych badaniach **separacja gęstościowa wykonywana będzie z użyciem wodnego roztworu ZnCl₂**. Po zakończeniu każdej separacji roztwór był odzyskiwany poprzez filtrację na sączkach filtracyjnych, a jego gęstość kontrolowano za pomocą piknometru. W przypadku stwierdzenia odchylenia gęstości od wartości początkowej, gęstość roztworu korygowano poprzez dodanie odpowiedniej ilości ZnCl₂ lub wody dejonizowanej. Tak przygotowany roztwór był wielokrotnie używany w kolejnych cyklach separacyjnych, co ograniczyło ilość generowanych odpadów.

Tab. 5.8. Zestawienie wyników separacji gęstościowej (średnia dwóch wyników)

Metoda	Numer próby	Masa pozostałej materii nieorganicznej [g]	Masa odzyskanych MP [g]	Efektywność usuwania materii nieorganicznej [%]	Stopień odzysku MP [%]
H₂O $\rho = 0,9988$ g/cm ³	I	0,2531	1,0609	98,96	44,56
	II	0,1105	0,9833		
NaCl $\rho = 1,2023$ g/cm ³	I	0,1011	1,6302	99,40	66,60
	II	0,1110	1,7093		
NaBr $\rho = 1,3998$ g/cm ³	I	0,2236	1,7960	98,59	74,78
	II	0,2701	1,9236		
NaI $\rho = 1,6055$ g/cm ³	I	0,0999	2,2438	99,69	90,50
	II	0,0109	2,3201		
ZnCl₂ $\rho = 1,6999$ g/cm ³	I	0,0268	2,4724	99,73	96,78
	II	0,0694	2,5526		

5.4.1.4. Nanoplastiki — metoda własna

Półilościowa metoda oznaczania zawartości NP oparta została na różnicy temperatur rozkładu materii organicznej oraz badanych tworzyw sztucznych. Najważniejsze etapy walidacji i ustalenia warunków metody badawczej obejmowały:

- zweryfikowanie temperatury spalania materii organicznej z wykorzystaniem próbek modelowych, co pozwoliło na stwierdzenie, że w temperaturze 650°C przez 5 godzin w całości zostaje ona usunięta; spalanie próbki w temperaturze 550°C wykazało niewystarczające usuwanie materii organicznej (od 79% do 81%);
- zweryfikowanie temperatury spalania materii nieorganicznej z wykorzystaniem próbki modelowej, co pozwoliło na stwierdzenie, że próbka nie zmienia masy podczas spalania zarówno w temperaturze 650°C jak i 800°C;
- ustalenie ilości modelowych tworzyw sztucznych materiałów (PP, PE, PVC, PET, PS), które nie ulegają degradacji w temperaturze 650°C, wykazując, że średnio od 1,25% (dla PET) do 15,96% (dla PVC) modelowych tworzyw sztucznych nie ulega spalaniu w temperaturze 650°C, przy czym dla mieszaniny badanych polimerów wartość ta wyniosła 5,51%;
- zweryfikowanie temperatury spalania modelowych materiałów (PP, PE, PVC, PET, PS) ustalając, że spalanie w temperaturze 800°C przez 5 godzin pozwala na całkowite ich spalanie bez pozostałości stałych;
- zweryfikowanie temperatury spalania dla mieszaniny tworzyw sztucznych wyizolowanych z rzeczywistych próbek ścieków (oczyszczonych z materii

organicznej i nieorganicznej) potwierdzając, że spalanie w temperaturze 800°C przez 5 godzin pozwala na całkowite ich spalanie bez pozostałości stałych.

Szczegółowe wyniki tego etapu badań przedstawiono w tab. Z.1.

Opracowana półilościowa metoda oznaczania zawartości NP składała się z następujących kroków:

- 1) badaną próbkę przefiltrowano z użyciem sączka celulozowego o wielkości porów 0,45 μm ; kolejno przesącz poddano zagęszczeniu poprzez odparowanie, a pozostałość po odparowaniu suszono w temperaturze 90°C przez 24 godziny i zważono;
- 2) do zlewki z wysuszoną próbką dodano 20 cm^3 15% H_2O_2 ;
- 3) mieszaninę ogrzewano pod przykryciem w temperaturze 40°C jednocześnie mieszając z użyciem mieszadła magnetycznego przez 2 godziny;
- 4) po tym czasie mieszaninę pozostawiono na 20 godzin w temperaturze pokojowej;
- 5) pozostałość odparowano, suszono w temperaturze 90°C przez 24 godziny i zważono;
- 6) czynności 2) -5) wykonywano do czasu uzyskania stałej masy próbki;
- 7) po uzyskaniu stałej masy próbkę przeniesiono ilościowo do parowniczkę spalono w temperaturze 650°C, zważono pozostałość po spalaniu; następnie próbkę spalono w 800°C i pozostałość zważono; z różnicy mas obliczono częściową masę NP obecnych w badanej próbce.

Zaproponowana półilościowa metoda oznaczania zawartości NP, oparta na usuwaniu materii organicznej przy użyciu H_2O_2 oraz analizie strat masy w kolejnych etapach termicznego przetwarzania próbki (suszenie, spalanie w temperaturze 650 i 800°C) pozwala na określenie części cząstek tworzyw sztucznych w rozmiarach mniejszych niż 0,45 μm w próbkach ścieków i osadach ściekowych. Przeprowadzone badania (tab. Z.1) wykazują, że w temperaturze 650°C badane modelowe tworzywa sztuczne nie ulegają całkowitej degradacji. Jednocześnie, obecna w ściekach materia organiczna zostaje w tej temperaturze całkowicie usunięta, a tym samym nie wpływa w zauważalny sposób na otrzymane wyniki. W przypadku materii nieorganicznej nie zaobserwowano zmian w masie materiału modelowego w dwóch badanych temperaturach (650 i 800°C). Tym samym, stwierdzono, że ubytek masy próbki pomiędzy spalaniem w 650 a 800°C stanowi ubytek badanych tworzyw sztucznych. W związku z tym stwierdzono, że uzyskane w proponowanej metodzie wyniki zawartości NP odpowiadają minimalnej zawartości modelowych polimerów (PE, PP, PS, PET, PVC) oraz innych polimerów wykazujących podobne właściwości. Pomimo obiecujących perspektyw, metoda ta posiada istotne ograniczenia, mianowicie:

- brak możliwości identyfikacji rodzaju tworzyw sztucznych w badanych próbkach;

- nie wszystkie rodzaje polimerów ulegają rozkładowi w tych samych warunkach temperaturowych, co może wpływać na niedoszacowanie lub przeszacowanie zawartości NP;
- na obecnym etapie metoda ta nie może być podstawą do określenia całkowitej ilości NP w badanych próbkach — wymaga to dodatkowych badań.

W celu potwierdzenia zasadności zastosowanej metody **wykonano wstępną weryfikację**, której celem było potwierdzenie występowania NP w próbkach spalonych w 650°C. Analizy weryfikacyjne zostały wykonane z użyciem pirolizera Pyroprobe® model 5000 marki CDS Analytical, Inc. połączonego z chromatografem gazowym Agilent 7890A GC wyposażonym w detektor masowy 5975C MSD (GC-MS). W przeprowadzonych badaniach przyjęto parametry pracy pirolizera i GC/MS na podstawie pracy (Santos i in., 2023). Temperatura pirolizy wynosiła 600°C i była utrzymywana przez 0,2 min, temperatura bloku pirolizera wynosiła 300°C. Pirolizer połączony do GC/MS poprzez dozownik split/splitless. Zaproponowana przez Santos i in. metodyka opierała się na trybie dozowania z podziałem próbki, jednakże, ze względu na bardzo małą ilość tworzyw sztucznych w badanej próbce, zastosowano dozownik pracujący w trybie dozowania bez podziału próbki, w temperaturze 300°C. Program temperaturowy obejmował początkowe utrzymywanie temperatury 40°C przez 2 minuty, następnie temperatura zwiększana była z szybkością 20°C/min do 320°C i stabilizowana przez 16 minut. Chromatograf wyposażony był w kolumnę Agilent HP-5MS Ultra Inert (30 m x 250 µm x 0,25 µm). Jako gaz nośny wykorzystano hel, a przepływ sterowany był w trybie stałego ciśnienia i początkowo wynosił 1,37 cm³/min. Temperatura linii transferowej wynosiła 300°C. Parametry detektora MS charakteryzowały się energią źródła jonów równą 70 eV, temperaturą źródła 230°C oraz temperaturą kwadrupolu równą 150°C. Analizy były wykonywane w trybie skanów jonów z zakresu m/z 29 do 400.

Badaniom poddano próbki ścieków surowych i oczyszczonych pochodzące z drugiego poboru w oczyszczalni ścieków w Niepołomicach, uprzednio oczyszczone według wcześniej opisaney metody usuwania materii organicznej do stałej masy. Dwie próbki (ścieki surowe i oczyszczone) dodatkowo poddano etapowi spalania w temperaturze 650°C. Tak przygotowane próbki poddano analizie na zawartość NP z uwzględnieniem PE, PP, PS, PMMA, PVC, PET, PA (N-6 oraz N-66).

Analiza frakcji NP z użyciem Pyr-GC/MS nie pozwoliła jednak na uzyskanie porównywalnych wyników. Zawartość masowa poszczególnych polimerów pozostawała poniżej granicy wykrywalności lub granicy oznaczalności lub potwierdzona została w jednym powtórzeniu. Pyr-GC/MS jest rekomendowaną metodą ilościowego i jakościowego oznaczania tworzyw sztucznych w próbkach środowiskowych, zazwyczaj w zakresie od 1 µm. Wykazuje ona jednak pewne ograniczenia w przypadku stosowania jej dla mniejszych rozmiarów tworzyw sztucznych, takich jak NP. Czułość przyrządu i granica wykrywalności mogą okazać się niewystarczające do wiarygodnego oznaczenia zawartości NP w badanych próbkach, tym samym wymagane są kolejne etapy weryfikacji proponowanej metody z użyciem bardziej zaawansowanych technik laboratoryjnych. Warto zaznaczyć, że brak jednoznacznego potwierdzenia zawartości NP z użyciem

metody Pyr-GC/MS niekoniecznie wskazuje na błąd w którymkolwiek podejściu, a raczej wskazuje na różnice w rekomendowanych zakresach zastosowania. Oznaczenie zawartości NP w rozmiarach poniżej 0,45 μm jest obecnie ogromnym wyzwaniem analitycznym. Aktualnie laboratoria badawcze specjalizują się w analizie MP ($>1 \mu\text{m}$) przy czym dostęp do usług zewnętrznych jest ograniczony. Ponadto, laboratoria badawcze nie dysponują aktualnie odpowiednimi procedurami analitycznymi do analizy NP. Przez co badania nad zawartością NP powinny być indywidualnie dostosowane i weryfikowane, co dodatkowo utrudnia zlecenie analizy gotowych próbek.

Pomimo wcześniej opisanych trudności, otrzymane wyniki badań własnych zestawione w tab. Z.1 wskazują na poprawność przedstawionych założeń i mogą stanowić podstawę do szczegółowych analiz walidacyjnych z perspektywą jej dalszego rozwinięcia i wdrożenia w praktyce analitycznej. Dlatego metodę tę wykorzystano w dalszej części pracy do określania zawartości części NP w próbkach pochodzących z komunalnych oczyszczalni ścieków. Przedstawiona zawartość NP odnosi się do wyników otrzymanych w trakcie analizy, dlatego wartości przedstawione w kolejnych etapach pracy należy traktować jako minimalną zawartość NP w próbkach ścieków i osadach ściekowych („nie mniej niż”).

5.4.2. Badania terenowe

Badania terenowe poprzedzono szczegółową analizą technologii oczyszczania ścieków w wybranych obiektach, z uwzględnieniem parametrów eksploatacyjnych, rodzaju zastosowanych procesów mechanicznych, biologicznych i chemicznych. Same badania polegały na poborze i laboratoryjnej ocenie próbek pochodzących z badanych oczyszczalni ścieków pod kątem obecności MP i NP.

Próbki pobierano w następujących punktach oznaczonych na schematach technologicznych (rys. 5.8 i rys. 5.9):

- ścieki surowe po kratkach, przed piaskownikami (1) — analiza próbek ścieków z tego punktu pozwala na analizę jakie typy i wielkości MP są dominujące w ściekach surowych;
- ścieki oczyszczone (2) — analiza próbek pozwala ocenić skuteczność całego układu oczyszczania ścieków w usuwaniu drobin tworzyw sztucznych;
- odcieki pochodzące z zagęszczania mechanicznego osadów ściekowych (3) — odciek pochodzi z procesu zagęszczania osadów, w którym usuwana jest woda z osadu wtórnego przed jego dalszą przeróbką; analiza w tym miejscu pozwala zbadać, czy i w jakim stopniu cząstki tworzyw sztucznych akumulują się w odciekach podczas przeróbki osadów, a także w jakim stopniu mogą one być zawracane do układu oczyszczania z wodami osadowymi;
- odcieki pochodzące z odwadniania osadów (4) — badanie tych odcieków dostarcza informacji o uwalnianiu cząstek tworzyw sztucznych w trakcie końcowego etapu przeróbki osadów, co ma znaczenie dla zawracania cząstek do obiegu odcieków w oczyszczalni;

- osad odwodniony (5) — jest to końcowy produkt obróbki osadów; analiza odwodnionego osadu pozwala ocenić, w jakim stopniu cząstki tworzyw sztucznych akumulują się w osadach i wraz z nimi mogą przedostawać się do środowiska.

Badanie zawartości tworzyw sztucznych w wyżej wymienionych punktach układu technologicznego jest kluczowe z kilku powodów. Przede wszystkim pozwala ocenić, na którym etapie procesu następuje największa redukcja tych cząstek, co ma istotne znaczenie dla efektywności usuwania MP i NP. Analiza umożliwia również określenie, w jaki sposób cząstki tworzyw sztucznych migrują pomiędzy fazą ciekłą (ścieki i odcieki), a fazą stałą (osady), co pozwala lepiej zrozumieć ich zachowanie w rzeczywistych warunkach eksploatacyjnych. Dodatkowo, badania dostarczają informacji czy procesy przeróbki osadów ściekowych mogą prowadzić do wtórnego uwalniania mikroskopijnych tworzyw sztucznych do odcieków. Istotnym aspektem jest także możliwość określenia, jakie typy i ilości cząstek tworzyw sztucznych potencjalnie trafiają do środowiska wraz ze ściekami oczyszczonymi oraz odwodnionymi osadami ściekowymi.

5.4.2.1. Charakterystyka technologiczna badanych oczyszczalni ścieków

Zakład oczyszczania ścieków Kraków-Płaszów

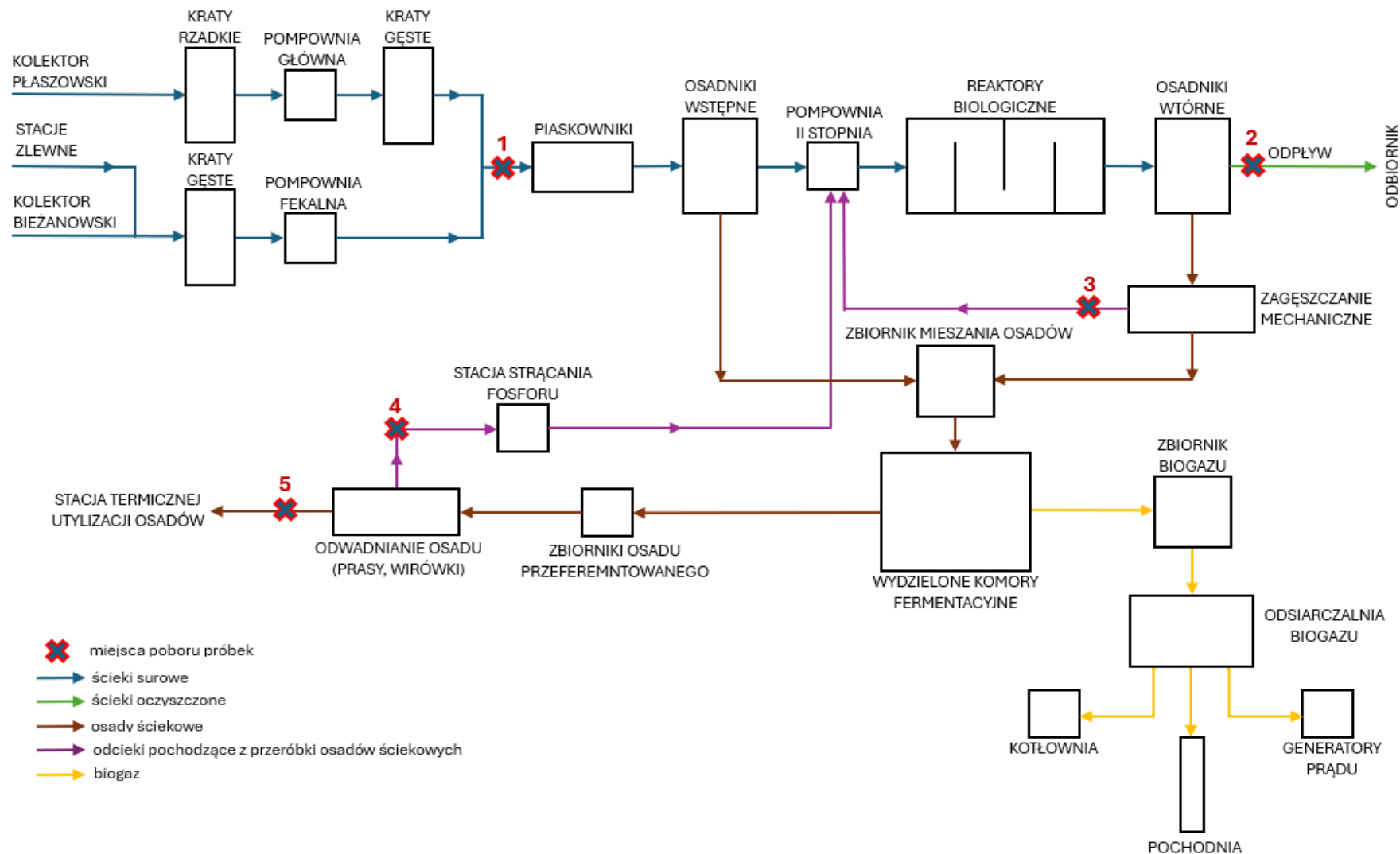
Zakład Oczyszczania Ścieków Płaszów jest częścią centralnego systemu kanalizacyjnego miasta Krakowa. Do oczyszczalni doprowadzane są ścieki z kolektora płaszowskiego, biechanowskiego oraz ze stacji zlewczej. Oczyszczalnia ścieków jest oczyszczalnią mechaniczno-biologiczną o projektowym przepływie średnim dobowym wynoszącym 160000 m³/d (780 000 MR) i maksymalnej przepustowości części biologicznej 328000 m³/d.

Ścieki surowe z kolektorów doprowadzane są do sekcji wyposażonej w kraty rzadkie i gęste, gdzie usuwane są większe zanieczyszczenia stałe (skratki). Kolejno w przedmuchiwanych piaskownikach podłużnych usuwane są części mineralne, a w osadnikach wstępnych radialnych zawiesiny łatwo-sedymetujące. Następnie ścieki pompowane są do komory rozdzielczej skąd rozprowadzane są do fazowych reaktorów wielofazowych w systemie zmodyfikowany Bardenpho. Procesy zachodzące w reaktorach opierają się na zaawansowanym, wielostopniowym biologicznym oczyszczaniu ścieków z wysokoefektywnym usuwaniem związków azotu i fosforu. W reaktorach wielofazowych proces oczyszczania ścieków rozpoczyna się w strefie beztlenowej, gdzie mikroorganizmy gromadzą związki organiczne jako materiał pożywkowy, co stanowi kluczowy element procesu biologicznej defosfatacji. Następnie ścieki doprowadzane są do strefy niedotlenionej, gdzie bakterie heterotroficzne redukują azotany(V) (NO₃⁻) do azotu cząsteczkowego (N₂). Kolejnym etapem jest strefa tlenowa, w której w obecności tlenu zachodzi nityfikacja — utlenianie amoniaku (NH₄⁺) do azotanów (III) (NO₂⁻), a kolejno do azotanów(V) (NO₃⁻) przy udziale bakterii nityfikacyjnych. W tej fazie mikroorganizmy heterotroficzne usuwają zanieczyszczenia organiczne oraz akumulują polifosforany w swojej biomacie, co prowadzi do jego

usunięcia ze ścieków. Bogate w azotany(V) ścieki z komory tlenowej są intensywnie recyrkulowane do komory niedotlenionej. Następnie ścieki z reaktora biologicznego doprowadzane są do osadników wtórnych, gdzie następuje sedymentacja osadu czynnego, a sklarowane ścieki odprowadzane są do odbiornika (rzeka Drwina). Osad powrotny recyrkulowany jest do komory beztlenowej poprzez pośrednią dodatkową komorę niedotlenioną (predenitryfikacji), która zabezpiecza komorę beztlenową przed dostaniem się do niej azotanów.

Osad wtórny nadmierny odprowadzany jest do części osadowej, gdzie zagęszczany jest mechanicznie z dodatkiem polielektrolitu. Odcieki pochodzące z przeróbki osadów ściekowych zawracane są do pompowni przed częścią biologiczną oczyszczalni ścieków. Zagęszczony osad wstępny z osadników oraz mechanicznie zagęszczony osad wtórny kierowane jest do zbiornika, a kolejno do czterech wydzielonych komór fermentacyjnych (WKF) w celu stabilizacji. Proces beztlenowej mezofilowej fermentacji metanowej trwa 21 do 23 dni w temperaturze 35°C. Po procesie fermentacji osad kierowany jest do zbiorników osadu przefermentowanego, a następnie poddawany jest procesom odwadniania z dodatkiem polielektrolitu PIX na prasach odwadniających i wirówkach. Odwodniony osad transportowany jest do spalania w Stacji Termicznej Utylizacji Osadów.

Biogaz generowany w WKF-ach jest oczyszczany z siarkowodoru i magazynowany, a następnie wykorzystywany do produkcji energii cieplnej i elektrycznej. Uproszczony schemat technologiczny scharakteryzowanej oczyszczalni przedstawiono na rys. 5.9.



Rys. 5.9. Uproszczony schemat technologiczny Zakładu Oczyszczania Ścieków Kraków-Płaszów

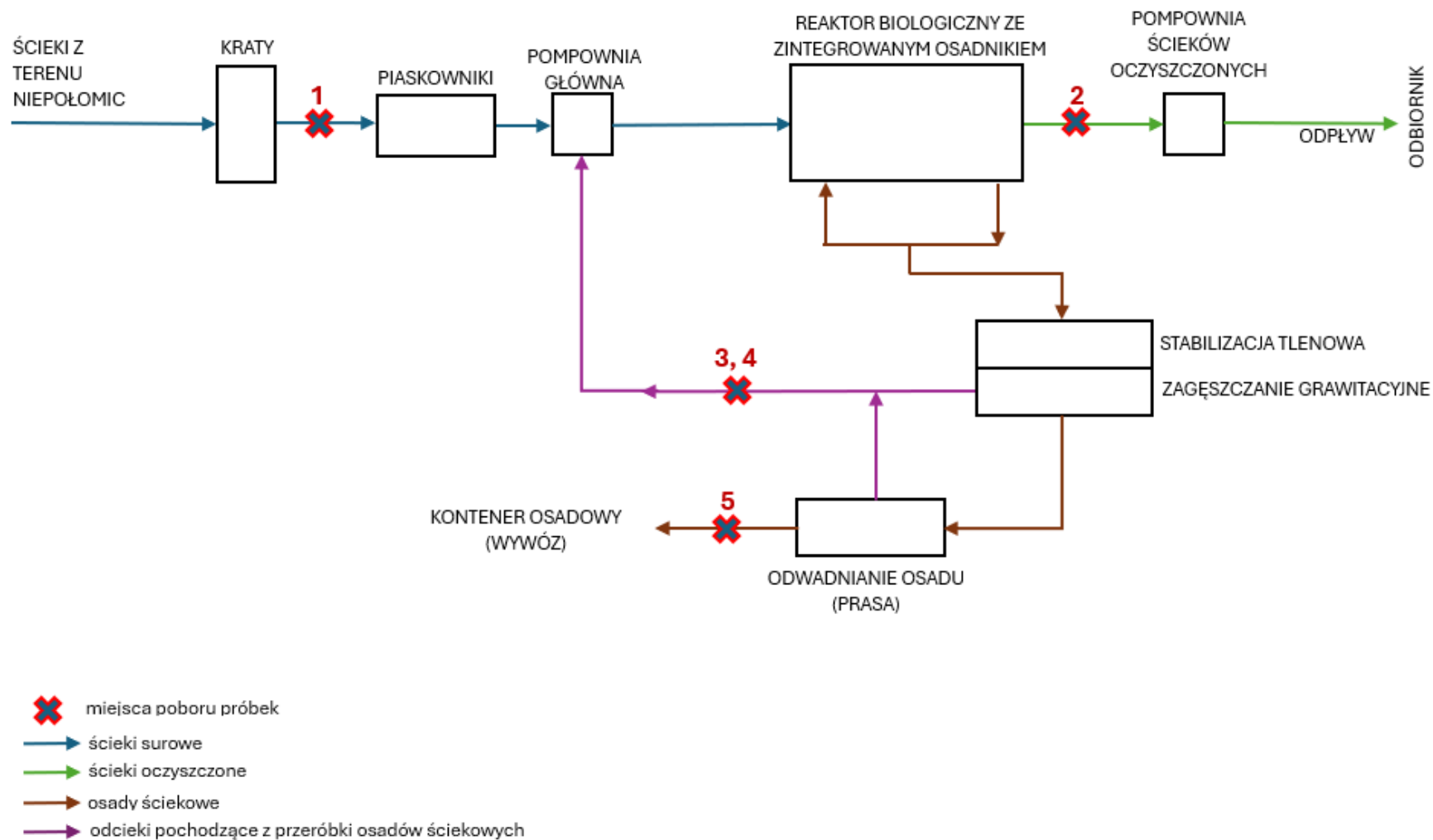
Zakład oczyszczania ścieków w Niepołomicach

Zakład Oczyszczania Ścieków w Niepołomicach jest kluczowym elementem infrastruktury komunalnej gminy Niepołomice, odpowiedzialnym za oczyszczanie ścieków z miasta oraz okolicznych miejscowości. Zakład działa w technologii mechaniczno-biologicznej z podwyższonym usuwaniem związków biogenych. Oczyszczalnia posiada średniodobową przepustowość projektową na poziomie 4500 m³/d (RLM=45530), a odbiornikiem oczyszczonych ścieków jest rzeka Wisła.

Proces technologiczny rozpoczyna się od mechanicznego usuwania większych zanieczyszczeń. W tym celu ścieki przepływają przez 2 kraty mechaniczne schodkowe, gdzie zatrzymywane są skratki. Następnie ścieki kierowane są do piaskowników pionowych, w których następuje oddzielenie frakcji mineralnych, takich jak piasek i żwir, i kolejno do pompowni głównej.

Po wstępnym oczyszczeniu mechanicznym ścieki kierowane są do części biologicznej, która składa się z dwóch wielofazowych reaktorów osadu czynnego. W strefie beztlenowej zachodzi pierwszy etap biologicznej defosfatacji. Kolejnym etapem jest strefa niedotleniona, gdzie zachodzi denitryfikacja. W komorze niedotlenionej znajduje się grawitacyjny zagęszczacz osadu. Ostatnim etapem biologicznego oczyszczania jest strefa tlenowa, w której następuje nitryfikacja oraz intensywna biodegradacja zanieczyszczeń organicznych. Strefy tlenowe każdego reaktora wyposażone są w dwie strefy separacji (sedymentacji). Ponadto w reaktorach istnieją dwa układy recyrkulacji wewnętrznej — jeden recyrkulujący osad i ścieki ze strefy separacji w komorze tlenowej na początek strefy niedotlenionej (300% Q), a drugi z końca strefy niedotlenionej do komory beztlenowej.

Osad nadmierny najpierw jest stabilizowany tlenowo, co redukuje jego potencjalną uciążliwość zapachową i zmniejsza zawartość lotnej materii organicznej, a następnie poddawany jest zagęszczaniu w zagęszczaczu grawitacyjnym, co znacząco zmniejsza jego objętość. W końcowym etapie jest odwadniany na prasie filtracyjnej. Uproszczony schemat technologiczny oczyszczalni ścieków w Niepołomicach przedstawiono na rys. 5.10.



Rys. 5.10. Uproszczony schemat technologiczny Zakładu Oczyszczania Ścieków w Niepołomicach

5.4.2.2. Przebieg badań w oczyszczalniach ścieków

Pobór próbek przeprowadzono w określonych punktach technologicznych oczyszczalni ścieków dwóch seriach pomiarowych w dniach **24.11.2022 r. i 07.12.2022 r. w oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów** oraz w dniach **27.04.2023 r. i 09.08.2023 r. w oczyszczalni ścieków w Niepołomicach**. Wybrane parametry eksploatacyjne badanych oczyszczalni ścieków podczas badań przedstawiono w tab. 5.9.

Tab. 5.9. Wybrane parametry technologiczne oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów i w Niepołomicach w dniach poboru próbek

Lokalizacja	Kraków		Niepołomicze	
Data poboru	24.11.2022	07.12.2022	27.04.2023	09.08.2023
Przepływ ścieków średni dobowy [m ³ /d]	176153	183916	5453	5047
Ilość odcieków [m ³ /d] ^a	547	679,78	63	36
Produkcja osadów odwodnionych [m ³ /d]	147	196,22	250	90
Gęstość osadu odwodnionego [g/cm ³]	1,1	1,1	1,1	1,1
Sucha masa osadu po odwadnianiu [%]	19,73	22,40	11,53	12,51

^awartość sumaryczna dla odcieków pochodzących z zagęszczania i odwadniania osadów

5.4.2.3. Pobór próbek

Pobór próbek miał charakter poboru jednorazowego, co oznacza, że w każdym zaplanowanym dniu poboru wykonano pojedynczy, punktowy pobór próbek. W każdej oczyszczalni ścieków pobrano po 100 dm³ ścieków surowych i oczyszczonych z zastosowaniem zmodyfikowanego systemu filtrująco-pompującego (rys. 5.11).



Rys. 5.11. Pobór w warunkach rzeczywistych

Odwodnione osady oraz odcieki pobrano jako próbki jednorazowe. Dla zwiększenia ich reprezentatywności osad pobierano w różnych momentach pracy prasy filtracyjnej, a próbki zbierano do jednego pojemnika, tworząc próbę zmieszaną. Odcieki pochodzące z przeróbki osadów pobierano do pojemników wcześniej wypłukanych w badanym odcieku. Pojemniki (2 dm³) napełniano w momencie, kiedy przepływ odcieków był ustalony i stabilny. Ilości pobranych próbek ścieków (jednorazowy pobór w każdym dniu) wraz z punktem poboru przedstawiono w tab. 5.10. Szczegółowy opis przebiegu badań dla obu oczyszczalni ścieków przedstawiono poniżej.

Tab. 5.10. Ilości pobranych próbek w trakcie jednego poboru

Rodzaj próbki	Punkt poboru oznaczony na schemacie Kraków-Płaszów (rys. 5.8)	Punkt poboru oznaczony na schemacie Niepołomice (rys. 5.9)	Rozmiar pobranej frakcji	Ilość pobranej próbki
Ścieki surowe	(1)	(1)	45–5000 µm	100 dm ³
			<45 µm	2 dm ³
Ścieki oczyszczone	(2)	(2)	45–5000 µm	100 dm ³
			<45 µm	2 dm ³
Odcieki pochodzące z zagęszczania osadów	(3)	(3, 4)	Cały zakres rozmiarów	5 dm ³
Odcieki pochodzące z odwadniania osadów	(4)		Cały zakres rozmiarów	5 dm ³
Osady odwodnione	(5)	(5)	Cały zakres rozmiarów	1 kg

5.4.2.4. Zawartość mikro- i nanoplastików w oczyszczalniach ścieków

W dalszej części pracy dla uproszczenia przyjęto następujące definicje skrótów:

P_1 — wyniki analiz dla poboru w dn. 24.11.2022 r. w Zakładzie Oczyszczania Ścieków Kraków-Płaszów;

P_2 — wyniki analiz dla poboru w dn. 12.12.2022 r. w Zakładzie Oczyszczania Ścieków Kraków-Płaszów;

N_1 — wyniki analiz dla poboru w dn. 27.04.2023 r. w Zakładzie Oczyszczania Ścieków w Niepołomicach;

N_2 — wyniki analiz dla poboru w dn. 09.08.2023 r. w Zakładzie Oczyszczania Ścieków w Niepołomicach;

MP — cząstki mikroplastików o rozmiarach od 45 µm do 5 mm;

SMP — cząstki submikroplastików o rozmiarach do 0,45 µm do 45 µm;

NP — cząstki nanoplastików o rozmiarach poniżej 0,45 µm.

Zawartość MP w badanych próbkach przedstawiona została na dwa sposoby — jako liczba sztuk MP w przeliczeniu na m³ fazy wodnej [szt MP/m³] lub na kg suchej masy dla fazy stałej [szt MP/kg sm]. Podobnie, masa wyizolowanych MP jest przedstawiana jako gramy MP w m³ fazy wodnej [g MP/m³] lub w kg suchej masy dla fazy stałej [g MP/kg sm]. Zawartość SMP oraz NP w badanych próbkach została przedstawiona w gramach na m³ fazy wodnej odpowiednio [g SMP/m³] oraz [g NP/m³] lub na kg suchej masy dla fazy stałej [g SMP/m³] oraz [g NP/kg sm].

5.4.2.4.1. Ścieki surowe

W tab. 5.11 przedstawiono zawartość MP, SMP i NP w ściekach surowych w badanych oczyszczalniach ścieków w zależności od daty poboru. We wszystkich pomiarach zauważalna jest dominacja masowa najmniejszych cząstek tworzyw sztucznych. Najdrobniejsze cząstki charakteryzują się wysoką mobilnością i trudnościami w zatrzymywaniu ich w klasycznych metodach oczyszczania ścieków, co jednocześnie zwiększa ryzyko emisji tych cząstek do odbiornika.

Tab. 5.11. Zawartość cząstek tworzyw sztucznych w ściekach surowych

Pobór	Zawartość MP		Zawartość SMP ^a	Zawartość NP ^a
	[szt MP/m ³]	[g MP/m ³]	[g SMP/m ³]	[g NP/m ³]
P_1	4090	0,1	≥0,25	≥93,0
P_2	4170	0,08	≥0,75	≥85,5
N_1	16442	1,4	≥2,8	≥10,8
N_2	11860	0,9	≥4,5	≥16,8

^aminimalna zawartość tworzyw sztucznych w badanych próbkach

W poniższych tabelach przedstawiono charakterystykę wyizolowanych MP z analizowanych próbek ścieków surowych, uwzględniając cztery główne cechy: kształt (tab. 5.12), rozmiar (tab. 5.13), kolor (tab. 5.14) oraz rodzaj polimeru (tab. 5.15). Dla każdej z kategorii zaprezentowano liczbę wyizolowanych cząstek [szt] oraz ich udział procentowy [%] w całkowitej liczbie zidentyfikowanych MP. Wyniki analiz dla ścieków surowych przedstawione w poniżej odnoszą się do objętości 100 dm³ dla obu oczyszczalni ścieków.

Tab. 5.12. Charakterystyka MP w ściekach surowych ze względu na kształt

Pobór	P_1		P_2		N_1		N_2	
	Liczba MP							
	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]
Kształt								
Włókno	176	43,03	173	41,49	398	24,24	58	4,89
Fragment	135	33,01	83	19,90	584	35,57	494	41,65
Folia	50	12,23	145	34,77	424	25,82	467	39,38
Pianka	34	8,31	11	2,64	15	0,91	5	0,42
Granulka	14	3,42	5	1,20	221	13,46	162	13,66
Suma [szt]	409		417		1642		1186	

Tab. 5.13. Charakterystyka MP w ściekach surowych ze względu na rozmiar

Tab. 5.15. Charakterystyka MP w zakresie surowych i z węgla na poziomie								
Pobór	P_1		P_2		N_1		N_2	
	Liczba MP							
Rozmiar [mm]	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]
0,045–0,5	101	24,69	110	26,38	217	13,22	76	6,40
0,5–1,0	104	25,43	96	23,02	490	29,84	382	32,21
1,0–1,5	78	19,07	89	21,34	298	18,15	247	20,83
1,5–2,0	48	11,74	51	12,23	221	13,46	167	14,08
2,0–2,5	27	6,60	36	8,63	152	9,26	120	10,12
2,5–3,0	18	4,40	16	3,84	102	6,21	73	6,15
3,0–3,5	13	3,18	9	2,16	59	3,59	57	4,81
3,5–4,0	7	1,71	5	1,20	40	2,43	32	2,70
4,0–4,5	4	0,98	2	0,48	32	1,95	18	1,52
4,5–5,0	9	2,20	3	0,72	31	1,89	14	1,18
Suma [szt]	409		417		1642		1186	

Tab. 5.14. Charakterystyka MP w ściekach surowych ze względu na kolor

Pobór	P_1		P_2		N_1		N_2	
	Liczba MP							
	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]
Czarny	129	31,54	32	7,67	42	2,56	70	5,90
Biały	19	4,65	2	0,48	54	3,29	46	3,88
Czerwony	37	9,04	21	5,04	28	1,70	32	2,70
Pomarańczowy	5	1,22	2	0,48	13	0,79	22	1,86
Żółty	8	1,96	5	1,20	320	19,49	211	17,79
Zielony	19	4,65	17	4,08	91	5,54	102	8,60
Niebieski	108	26,40	184	44,12	220	13,40	119	10,03
Fioletowy	1	0,24	-	-	1	0,06	1	0,08
Różowy	2	0,49	5	1,20	6	0,36	5	0,42
Brązowy	2	0,49	2	0,48	140	8,53	315	26,56
Szary	5	1,22	3	0,72	25	1,52	34	2,87
Bezbarwny	68	16,63	143	34,29	701	42,70	227	19,14
Wielobarwny	6	1,47	1	0,24	1	0,06	2	0,17
Suma [szt]	409		417		1642		1186	

Tab. 5.15. Charakterystyka MP w ściekach surowych ze względu na rodzaj polimeru

Pobór	P_1		P_2		N_1		N_2	
	Liczba MP							
	Polimer ^a	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]
Guma	78	19,07	103	24,70	5	0,30	2	0,17
PE	58	14,18	46	11,03	941	57,31	1041	87,77
PP	35	8,56	11	2,64	57	3,47	10	0,84
PS	12	2,94	-	-	5	0,30	3	0,25
PUR	11	2,69	1	0,24	-	-	5	0,42
EU	-	-	1	0,24	1	0,06	8	0,68
AU	-	-	-	-	6	0,37	-	-
PES	-	-	1	0,24	92	5,60	11	0,93
PCT	7	1,71	38	9,11	109	6,64	4	0,34
PET	180	44,01	87	20,86	152	9,26	55	4,64
PE/PP	4	0,98	24	5,76	11	0,67	-	-
PA	-	-	80	19,18	173	10,54	41	3,46
PA6	5	1,22	9	2,16	-	-	2	0,17
EP	2	0,49	-	-	-	-	-	-
PVC	2	0,49	-	-	-	-	1	0,08
PAM	1	0,24	-	-	-	-	-	-
PAN	1	0,24	-	-	-	-	1	0,08
PDMS	12	2,94	3	0,72	11	0,67	2	0,17
PEA	1	0,24	-	-	-	-	-	-
PBT	-	-	7	1,68	30	1,83	-	-
PVS	-	-	2	0,48	-	-	-	-
EVA	-	-	1	0,24	-	-	-	-
PBMA	-	-	1	0,24	-	-	-	-
PDMA	-	-	1	0,24	-	-	-	-
PMMA	-	-	1	0,24	46	2,80	-	-
DAP	-	-	-	-	1	0,06	-	-
PEMA	-	-	-	-	1	0,06	-	-
PB	-	-	-	-	1	0,06	-	-
Suma [szt]	409		417		1642		1186	

^arozwiązania skrótów znajdują się w załączniku tab. Z.2

5.4.2.4.2. Ścieki oczyszczone

W tab. 5.16 przedstawiono zawartość MP, SMP i NP w ściekach oczyszczonych w badanych oczyszczalniach ścieków w zależności od daty poboru. Podobnie jak w pomiarach dla ścieków surowych zauważalna jest wyraźna dominacja cząstek tworzyw sztucznych w rozmiarach poniżej 0,45 μm . Dla oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów

wartości te są niższe w porównaniu ze ściekami surowymi, jednakże w Niepołomicach masa NP jest równa lub wyższa w porównaniu do ścieków surowych. Dominacja najmniejszych cząstek tworzyw sztucznych wskazuje na wtórną produkcję najdrobniejszej frakcji w procesach oczyszczania ścieków (rozdrabnianie). Wskazuje także na potrzebę zastosowania procesów zdolnych do zatrzymywania lub degradacji NP. Znacznie większa masa MP w odpływie w oczyszczalni ścieków w Niepołomicach świadczyć może o mniejszej efektywności usuwania cząstek tworzyw sztucznych w procesach oczyszczania ścieków na poszczególnych etapach ciągu technologicznego.

Tab. 5.16. Zawartość cząstek tworzyw sztucznych w ściekach oczyszczonych

Pobór	Zawartość MP		Zawartość SMP ^a	Zawartość NP ^a
	[szt MP/m ³]	[g MP/m ³]	[g SMP/m ³]	[g NP/m ³]
P_1	570	$9,8 \times 10^{-3}$	≥ 0	$\geq 24,0$
P_2	410	$2,2 \times 10^{-3}$	≥ 0	$\geq 31,0$
N_1	3860	0,4	$\geq 3,7$	$\geq 37,0$
N_2	6470	0,5	$\geq 8,8$	$\geq 12,3$

^aminimalna zawartość tworzyw sztucznych w badanych próbkach

W poniższych tabelach przedstawiono charakterystykę wyizolowanych MP z analizowanych próbek ścieków oczyszczonych, uwzględniając cztery główne cechy: kształt (5.17), rozmiar (tab. 5.18), kolor (tab. 5.19) oraz rodzaj polimeru (tab. 5.20). Dla każdej z kategorii zaprezentowano liczbę wyizolowanych cząstek [szt] oraz ich udział procentowy [%] w całkowitej liczbie zidentyfikowanych MP. Wyniki analiz dla ścieków surowych przedstawione poniżej odnoszą się do objętości 100 dm³ dla próbek pochodzących z obu badanych oczyszczalni.

Tab. 5.17. Charakterystyka MP w ściekach oczyszczonych ze względu na kształt

Pobór	P_1		P_2		N_1		N_2	
	Liczba MP							
	Kształt	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]
Włókno	25	43,86	20	48,78	24	6,22	21	3,25
Fragment	5	8,77	12	29,27	132	34,20	254	39,26
Folia	2	3,51	7	17,07	183	47,41	250	38,64
Pianka	9	15,79	1	2,44	8	2,07	3	0,46
Granulka	16	28,07	1	2,44	39	10,10	119	18,39
Suma [szt]	57		41		386		647	

Tab. 5.18. Charakterystyka MP w ściekach oczyszczonych ze względu na rozmiar

Pobór	P_1		P_2		N_1		N_2	
	Liczba MP							
	Rozmiar [mm]	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]
0,045–0,5	19	33,33	9	21,95	32	8,29	13	2,01
0,5–1,0	6	10,53	12	29,27	85	22,02	249	38,49
1,0–1,5	11	19,30	10	24,39	76	19,69	152	23,49
1,5–2,0	11	19,30	4	9,76	68	17,62	71	10,97
2,0–2,5	5	8,77	5	12,19	44	11,40	66	10,20
2,5–3,0	1	1,75	-	-	38	9,84	35	5,41
3,0–3,5	-	-	-	-	21	5,44	23	3,56
3,5–4,0	2	3,51	1	2,44	11	2,85	14	2,16
4,0–4,5	1	1,75	-	-	7	1,81	14	2,16
4,5–5,0	1	1,75	-	-	4	1,04	10	1,55
Suma [szt]	57		41		385		647	

Tab. 5.19. Charakterystyka MP w ściekach oczyszczonych ze względu na kolor

Pobór	P_1		P_2		N_1		N_2	
	Liczba MP							
	Kolor	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]
Czarny	16	28,07	7	17,07	55	14,25	39	6,03
Biały	8	14,04	-	-	31	8,03	21	3,25
Czerwony	3	5,26	1	2,44	8	2,07	15	2,32
Pomarańczowy	-	-	-	-	3	0,78	5	0,77
Żółty	3	5,26	3	7,32	21	5,44	57	8,81
Zielony	1	1,75	2	4,88	18	4,66	26	4,02
Niebieski	9	15,79	19	46,34	90	23,31	54	8,34
Fioletowy	-	-	1	2,44	-	-	2	0,31
Różowy	2	3,51	-	-	4	1,04	6	0,93
Brązowy	2	3,51	1	2,44	3	0,78	9	1,39
Szary	-	-	-	-	4	1,04	16	2,47
Bezbarwny	13	22,81	7	17,07	148	38,34	397	61,36
Wielobarwny	-	-	-	-	1	0,26	-	-
Suma [szt]	57		41		386		647	

Tab. 5.20. Charakterystyka MP w ściekach oczyszczonych ze względu na rodzaj polimeru

Pobór	P_1		P_2		N_1		N_2	
	Liczba MP							
	Polimer ^a	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]
Guma	6	10,53	2	4,88	-	-	-	-
PE	13	22,81	14	34,14	347	89,89	570	88,10
PP	10	17,55	5	12,19	8	2,07	17	2,63
PS	3	5,26	-	-	1	0,26	1	0,15
EU	-	-	1	2,44	-	-	-	-
AU	-	-	1	2,44	2	0,52	1	0,15
PES	4	7,02	-	-	7	1,81	6	0,93
PCT	-	-	3	7,32	3	0,78	8	1,24
PET	16	28,07	13	31,71	12	3,11	5	0,78
PE/PP	1	1,75	-	-	-	-	-	-
PA	1	1,75	-	-	3	0,78	37	5,72
PA6	3	5,26	-	-	1	0,26	1	0,15
PDMS	-	-	1	2,44	-	-	-	-
PBT	-	-	-	-	1	0,26	1	0,15
PMMA	-	-	-	-	1	0,26	-	-
PC	-	-	1	2,44	-	-	-	-
Suma [szt]	57		41		386		647	

^arozwinienia skrótów znajdują się w załączniku tab. Z.2

5.4.2.4.3. Odcieki pochodzące z przeróbki osadów ściekowych

W tab. 5.21 przedstawiono zawartość MP, SMP i NP w odciekach z zagęszczania i/lub odwadniania osadów w badanych oczyszczalniach ścieków w zależności od daty poboru.

Tab. 5.21. Zawartość cząstek tworzyw sztucznych w odciekach (Z — odcieki po zagęszczaniu; O — odcieki po odwadnianiu)

Pobór	Rodzaj odcieku	Zawartość MP		Zawartość SMP ^a	Zawartość NP ^a
		[szt MP/m ³]	[g MP/m ³]	[g SMP/m ³]	[g NP/m ³]
P_1	Z	128000	2,1	≥1,5	≥11,5
	O	88000	0,2	≥1,0	≥41,0
P_2	Z	152000	1,9	≥2,5	≥23,3
	O	78000	3,1	≥0,5	≥37,0
N_1	O	200000	0,06	≥0,2	≥30,2
N_2	O	48000	0,004	≥0	≥17,8

^aminimalna zawartość tworzyw sztucznych w badanych próbkach

W poniższych tabelach przedstawiono charakterystykę MP wyizolowanych z analizowanych próbek odcieków pochodzących z przeróbki osadów ściekowych, uwzględniając cztery główne cechy: kształt (tab. 5.22), rozmiar (tab. 5.23), kolor (tab. 5.24) oraz rodzaj polimeru (tab. 5.25). Dla każdej z kategorii zaprezentowano liczbę wyizolowanych cząstek [szt] oraz ich udział procentowy [%] w całkowitej liczbie zidentyfikowanych MP. Wyniki liczbowe zostały przedstawione jako średnia wyników dwóch powtórzeń. Dla odcieków pochodzących z obu badanych oczyszczalni analizowano jednorazowo 250 cm³ próbki.

Tab. 5.22. Charakterystyka MP w odciekach ze względu na kształt (Z — zagęszczanie, O — odwadnianie)

Pobór		P_1		P_2		N_1	N_2
		Z	O	Z	O	O	O
Kształt		Liczba MP					
Włókno	[szt]	10	8,5	11	5,5	5	4
	[%]	31,25	38,64	28,95	28,21	10,00	33,33
Fragment	[szt]	7	5	14	6,5	6,5	5
	[%]	21,87	22,73	36,84	33,33	13,00	41,67
Folia	[szt]	11	7	9	4	10	3
	[%]	34,38	31,82	23,68	20,51	20,00	25,00
Pianka	[szt]	2,5	1	3	2,5	27,5	-
	[%]	7,81	4,55	7,90	12,82	55,00	-
Granulka	[szt]	1,5	0,5	1	1	1	-
	[%]	4,69	2,27	2,63	5,13	2,00	-
Suma	[szt]	32	22	38	19,5	50	12

Tab. 5.23. Charakterystyka MP w odciekach ze względu na rozmiar (Z — odcieki po zagęszczaniu; O — odcieki po odwadnianiu)

Pobór		P_1		P_2		N_1	N_2
		Z	O	Z	O	O	O
Rozmiar [mm]		Liczba MP					
0,045–0,5	[szt]	10	8	14	10	30,5	4
	[%]	31,25	36,36	36,84	51,28	61,00	33,33
0,5–1,0	[szt]	6,5	5	14,5	5	14,5	6
	[%]	20,31	22,73	38,16	25,64	29,00	50,00
1,0–1,5	[szt]	3	2,5	4,5	1	3,5	2
	[%]	9,38	11,36	11,84	5,13	7,00	16,67
1,5–2,0	[szt]	4,5	4,5	2	1	1,5	-
	[%]	14,06	20,46	5,26	5,13	3,00	-
2,0–2,5	[szt]	3	1,5	1	0,5	-	-
	[%]	9,38	6,82	2,63	2,56	-	-
2,5–3,0	[szt]	2,5	-	1	0,5	-	-
	[%]	7,81	-	2,63	2,56	-	-
3,0–3,5	[szt]	1,5	0,5	-	1	-	-
	[%]	4,69	2,27	-	5,13	-	-
3,5–4,0	[szt]	0,5	-	0,5	-	-	-
	[%]	1,56	-	1,32	-	-	-
4,0–4,5	[szt]	-	-	0,5	-	-	-
	[%]	-	-	1,32	-	-	-
4,5–5,0	[szt]	0,5	-	-	0,5	-	-
	[%]	1,56	-	-	2,56	-	-
Suma	[szt]	32	22	38	19,5	50	12

Tab. 5.24. Charakterystyka MP w odciekach ze względu na kolor (Z — odcieki po zagęszczaniu; O — odcieki po odwadnianiu)

Łącznie: 12 kolorów (z czego 10 kolorów po odważeniu)

Pobór	P_1		P_2		N_1	N_2	
	Z	O	Z	O	O	O	
Kolor	Liczba MP						
Czarny	[szt]	4	2	1,5	1,5	2	1
	[%]	12,50	9,09	3,95	7,69	4,00	8,33
Biały	[szt]	3	0,5	2,5	1	28	-
	[%]	9,38	2,27	6,58	5,13	56,00	-
Czerwony	[szt]	3,5	3	4,5	4,5	2	-
	[%]	10,94	13,64	11,84	23,08	4,00	-
Pomarań- czowy	[szt]	0,5	-	1	1	0,5	-
	[%]	1,56	-	2,63	5,13	1,00	-
Żółty	[szt]	2,5	1	0,5	-	0,5	1
	[%]	7,81	4,55	1,32	-	1,00	8,33
Zielony	[szt]	0,5	-	3	2	0,5	-
	[%]	1,56	-	7,89	10,26	1,00	-
Niebieski	[szt]	7	7	7,5	6	5	2
	[%]	21,88	31,82	19,74	30,77	10,00	16,67
Różowy	[szt]	-	0,5	0,5	0,5	0,5	-
	[%]	-	2,27	1,32	2,56	1,0	-
Szary	[szt]	0,5	-	2	1,5	-	-
	[%]	1,56	-	5,26	7,69	-	-
Bezbar- wny	[szt]	10	7,5	15	1,5	10,5	8
	[%]	31,25	34,09	39,47	7,69	21,00	66,67
Wielo- barwny	[szt]	0,5	0,5	-	-	0,5	-
	[%]	1,56	2,27	-	-	1,00	-
Suma	[szt]	32	22	38	19,5	50	12

Tab. 5.25. Charakterystyka MP w odciekach ze względu na rodzaj polimeru (Z — odcieki po zagęszczaniu; O — odcieki po odwadnianiu)

Pobór		P_1		P_2		N_1	N_2
		Z	O	Z	O	O	O
Polimer ^a		Liczba MP					
Guma	[szt]	-	3,5	1	0,5	-	-
	[%]	-	15,91	2,63	2,56	-	-
PE	[szt]	14,5	7,5	16,5	7	41,5	7
	[%]	45,31	34,09	43,42	35,90	83,00	58,33
PP	[szt]	7,5	2,5	10,5	4	0,5	-
	[%]	23,44	11,36	27,62	20,51	1,0	-
PS	[szt]	0,5	-	-	0,5	-	-
	[%]	1,56	-	-	2,56	-	-
PUR	[szt]	-	0,5	-	-	-	-
	[%]	-	2,27	-	-	-	-
EU	[szt]	-	-	-	0,5	-	-
	[%]	-	-	-	2,56	-	-
PCT	[szt]	-	-	0,5	-	2	-
	[%]	-	-	1,32	-	4,00	-
PET	[szt]	6,5	7	5	4	2	2
	[%]	20,31	31,82	13,16	20,51	4,00	16,67
PE/PP	[szt]	1,5	-	4	-	-	-
	[%]	4,69	-	10,53	-	-	-
PA6	[szt]	-	0,5	-	1	0,5	-
	[%]	-	2,27	-	5,13	1,00	-
PDMS	[szt]	0,5	-	0,5	1	1	-
	[%]	1,56	-	1,32	5,13	2,00	-
EVA	[szt]	1	-	-	-	-	-
	[%]	3,13	-	-	-	-	-
PMMA	[szt]	-	-	-	-	-	1
	[%]	-	-	-	-	-	8,33
SAN	[szt]	-	0,5	-	-	-	-
	[%]	-	2,27	-	-	-	-
PC/PS	[szt]	-	-	-	0,5	-	-
	[%]	-	-	-	2,56	-	-
PES	[szt]	-	-	-	-	1	2
	[%]	-	-	-	-	2,00	16,67
PA	[szt]	-	-	-	-	1,5	-
	[%]	-	-	-	-	3,00	-
Suma	[%]	32	22	38	19,5	50	12

^arozwinienia skrótów znajdują się w załączniku tab. Z.2

5.4.3.3.4. Odwodnione osady ściekowe

W tab. 5.26 przedstawiono zawartość MP, SMP i NP w odwodnionych osadach ściekowych w badanych oczyszczalniach ścieków w zależności od daty poboru. Uwagę zwraca wyraźnie mniejsza zawartość MP w osadzie z oczyszczalni w Płaszowie. Można przypuszczać, że jest to związane z wyższą zawartością MP w ściekach surowych oczyszczalni ścieków w Niepołomicach, a tym samym ich większą akumulacją w osadach ściekowych.

Tab. 5.26. Zawartość cząstek tworzyw sztucznych w odwodnionych osadach ściekowych

Pobór	Zawartość MP		Zawartość SMP ^a	Zawartość NP ^a
	[szt MP/kg sm]	[g MP/kg sm]	[g SMP/ kg sm]	[g NP/ kg sm]
P_1	13635	0,19	≥1,5	≥1,1
P_2	13546	0,11	≥2,3	≥2,0
N_1	77125	1,9	≥0,4	≥2,0
N_2	155488	3,7	≥0,04	≥2,1

^aminimalna zawartość tworzyw sztucznych w badanych próbkach

W poniższych tabelach przedstawiono charakterystykę wyizolowanych MP z analizowanych próbek odwodnionych osadów ściekowych, uwzględniając cztery główne cechy: kształt (tab. 5.27), rozmiar (tab. 5.28), kolor (5.29) oraz rodzaj polimeru (tab. 5.30) Dla każdej z kategorii zaprezentowano liczbę wyizolowanych cząstek [szt] oraz ich udział procentowy [%] w całkowitej liczbie zidentyfikowanych MP. Wyniki analiz osadów ściekowych przedstawione poniżej odnoszą się do masy ok. 50 g mokrego osadu dla próbek pochodzących z obu oczyszczalni.

Tab. 5.27. Charakterystyka MP w odwodnionych osadach ściekowych ze względu na kształt

Kształt	P_1		P_2		N_1		N_2	
	Liczba MP							
Pobór								
Kształt	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]
Włókno	54	40,00	89	67,94	78	16,39	18	2,19
Fragment	37	27,41	29	22,14	145	30,46	280	34,02
Folia	24	17,78	7	5,34	208	43,70	479	58,20
Pianka	16	11,85	5	3,82	21	4,41	10	1,22
Granulka	4	2,96	1	0,76	24	5,04	36	4,37
Suma [szt]	135		131		476		823	

Tab. 5.28. Charakterystyka MP w odwodnionych osadach ściekowych ze względu na rozmiar

Rozmiar	P_1		P_2		N_1		N_2	
Pobór	Liczba MP							
Rozmiar [mm]	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]
0,045–0,5	60	44,45	23,5	17,94	75	15,76	82	9,96
0,5–1,0	29	21,48	48,5	37,02	170	35,72	347	42,16
1,0–1,5	18	13,33	24	18,32	114	23,95	202	24,54
1,5–2,0	17	12,59	19,5	14,89	50	10,50	89	10,81
2,0–2,5	6	4,45	7,5	5,73	25	5,25	50	6,08
2,5–3,0	-	-	5	3,82	17	3,57	17	2,07
3,0–3,5	4	2,96	2,5	1,91	12	2,52	19	2,31
3,5–4,0	-	-	-	-	7	1,47	9	1,09
4,0–4,5	-	-	-	-	4	0,84	6	0,73
4,5–5,0	1	0,74	0,5	0,38	2	0,42	2	0,24
Suma [szt]	135		131		476		823	

Tab. 5.29. Charakterystyka MP w odwodnionych osadach ściekowych ze względu na kolor

Pobór	P_1		P_2		N_1		N_2	
	Liczba MP							
	Kolor	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]
Czarny	16	11,85	13,5	10,31	46	9,66	63	7,65
Biały	7	5,19	5,5	4,20	83	17,44	65	7,90
Czerwony	21	15,56	11	8,40	13	2,73	11	1,34
Pomarańczowy	2	1,48	-	-	3	0,63	5	0,61
Żółty	5	3,70	2,5	1,91	9	1,89	31	3,77
Zielony	11	8,15	7	5,34	19	3,99	14	1,70
Niebieski	42	31,11	68	51,91	71	14,92	86	10,45
Fioletowy	-	-	0,5	0,38	1	0,21	2	0,24
Różowy	2	1,48	3	2,29	9	1,89	6	0,73
Szary	2	1,48	6	4,58	5	1,05	30	3,64
Bezbarwny	20	14,81	13	9,92	213	44,75	502	61,00
Wielobarwny	7	5,19	1	0,76	4	0,84	8	0,97
Suma [szt]	135		131		476		823	

Tab. 5.30. Charakterystyka MP w odwodnionych osadach ściekowych ze względu na rodzaj polimeru

Pobór	P_1		P_2		N_1		N_2	
	Liczba MP							
	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]	[szt]	[%]
Polimer ^a								
Guma (kauczuk syntetyczny)	9	6,67	3,5	2,67	1	0,21	2	0,24
PE	23	17,04	9,5	7,25	354	74,37	751	91,25
PP	19	14,07	10,5	8,02	7	1,47	10	1,22
PS	8	5,93	2	1,53	-	-	16	1,94
PUR	-	-	-	-	1	0,21	-	-
EU	-	-	10,5	8,02	2	0,42	9	1,09
AU	5	3,70	0,5	0,38	4	0,84	3	0,37
PES	1	0,74	24	18,32	19	3,99	2	0,24
PCT	-	-	29	22,14	9	1,89	-	-
PET	49	36,30	26,5	20,23	52	10,93	20	2,43
PE/PP	-	-	-	-	2	0,42	-	-
PA	-	-	-	-	3	0,63	-	-
PA6	2	1,48	5	3,82	5	1,05	-	-
EP	1	0,74	-	-	-	-	-	-
PVC	1	0,74	-	-	-	-	1	0,12
PDMS	6	4,45	1	0,76	-	-	-	-
PBT	-	-	7	5,34	4	0,84	-	-
PVS	2	1,48	-	-	-	-	-	-
EVA	2	1,48	-	-	-	-	-	-
PDMA	-	-	1	0,76	-	-	-	-
PMMA	5	3,70	-	-	12	2,52	7	0,85
SAN	1	0,74	-	-	-	-	-	-
PSA	1	0,74	-	-	-	-	-	-
PC	-	-	1	0,76	-	-	1	0,12
PE/PS	-	-	-	-	1	0,21	-	-
EPR	-	-	-	-	-	-	1	0,12
Suma [szt]	135		131		476		823	

^arozwiązania skrótów znajdują się w załączniku tab. Z.2

5.4.3. Usuwanie mikro- i nanoplastików

Badania wykazały, że wraz ze ściekami do odbiornika uwalnianych mogą być znaczące ilości tworzyw sztucznych w formie MP, SMP i NP (tab. 5.11, tab. 5.16, tab. 5.21, tab. 5.26). W niniejszej pracy przedstawiono perspektywiczną metodę usuwania mieszaniny tych cząstek ze ścieków z wykorzystaniem prostych,

jednostkowych procesów powszechnie wykorzystywanych w oczyszczaniu wód i ścieków. Wyniki badań, przeprowadzonych na próbkach modelowych, połączenia koagulacji i flotacji ciśnieniowej wskazują na wysoką efektywność kombinacji tych procesów w usuwaniu cząstek tworzyw sztucznych, co wskazuje na jej potencjał i możliwość praktycznego zastosowania.

5.4.3.1. Koagulacja

Proces koagulacji przeprowadzono z wykorzystaniem modelowego roztworu tworzyw sztucznych oraz wody dejonizowanej. Cząstki tworzyw sztucznych zmieszano w stosunku 1:1 i odważono zgodnie z tab. 5.31.

Proces przeprowadzono w temperaturze 20°C. Zlewki z badanym materiałem umieszczono w stanowiskach flokulatora laboratoryjnego, a do zlewek z badanym materiałem modelowym dodano odpowiednią objętość koagulantu według tab. 5.2. odpowiednio dla koagulantu 1 — 100 µl; dla koagulantu 2 — 200 µl, dla koagulantu 3 — 200 µl i dla 4 koagulantu — 20 µl. Przedstawione dawki koagulantów to wartości optymalne, wyznaczone we wcześniejszej serii testów. W badaniach przedstawiono wyłącznie te dawki, które w fazie wstępnej wykazały najwyższą efektywność usuwania MP i NP. Mieszaninę intensywnie mieszano przez 1 min (200 obr/min). Po tym czasie zmniejszono prędkość mieszania do 30 obr/min przez kolejne 20 min. Następnie dodano 1 cm³ flokulantu, mieszano mieszaninę przez 5 min (30 obr/min) i pozostawiono do sedymentacji. Po 30 minutach sedymentacji zdekantowano ciecz znad osadu (supernatant) i poddano dalszym analizom.

Tab. 5.31. Masy materiałów modelowych użytych do badań koagulacji

Numer próby	Koagulant ¹	1	2	3	4	
I	masa NP i MP [g]	PVC	0,5009	0,5034	0,5054	0,5074
		PET	0,5026	0,5014	0,5006	0,5015
		PS	0,4989	0,5001	0,5055	0,4998
		PE	0,5048	0,5025	0,5033	0,5006
		PP	0,5020	0,5007	0,4982	0,4943
II	masa NP i MP [g]	PVC	0,5016	0,5044	0,4988	0,5006
		PET	0,5012	0,5001	0,5012	0,5016
		PS	0,5022	0,5074	0,5054	0,5044
		PE	0,5049	0,5045	0,5001	0,4978
		PP	0,4998	0,5007	0,5084	0,5039

¹numeracja koagulantów 1–4 według tab. 5.2.

W celu oceny efektywności koagulacji supernatant oraz powstałe kłaczkę wysuszone w 90°C i zważono. Na podstawie wyników wybrano koagulant, który wykazał największy stopień usunięcia modelowych cząstek tworzyw sztucznych. Trzy z czterech testowanych koagulantów nie wykazały satysfakcjonującego stopnia usunięcia tworzyw sztucznych, dlatego w dalszych badaniach koagulanty zostały pominięte, a w dalszych badaniach wykorzystywano koagulant FLOQUAT™ PAC 18®. Wyniki badań dla

koagulantu 1 (FLOQUAT™ PAC 18®) w odniesieniu do poszczególnych tworzyw sztucznych przedstawiono poniżej (tab. 5.32).

Efektywność koagulacji oceniono na podstawie masy zanieczyszczeń osiadłych w osadzie. Masa koagulantu oraz flokulantu została odjęta od masy całkowitej osadu, co umożliwiło oszacowanie ilości rzeczywiście usuniętych zanieczyszczeń z roztworu.

Schemat obliczeń dla określenia masy koagulantu na podstawie dodanej dawki oraz gęstości roztworu dla wybranego w badaniach koagulantu:

- obliczenie masy całkowitej (m_r) koagulantu o gęstości ρ dodanego do próbki (V):

$$m_r = V \times \rho \quad (5.5)$$

$$m_r = V \times \rho = 0,1 \text{ cm}^3 \times 1,18 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 118 \text{ mg}$$

- obliczenie masy substancji czynnej (m_s) znając jej stężenie (C):

$$m_s = m_r \times C \quad (5.6)$$

$$m_s = m_r \times C = 118 \text{ mg} \times 0,18 = 21,24 \text{ mg}$$

- obliczenie masy pozostałych składników (m_{ps}):

$$m_{ps} = m_r \times (1 - C) \quad (5.7)$$

$$m_{ps} = m_r \times (1 - C) = 118 \text{ mg} \times 0,82 = 96,76 \text{ mg}$$

- obliczenie całkowitej masy pozostałej w osadzie po wysuszeniu:

$$m = m_s + m_{ps} \quad (5.8)$$

$$m = m_s + m_{ps} = 21,24 \text{ mg} + 96,76 \text{ mg} = 118 \text{ mg}$$

1 cm³ 0,2% roztworu FLOPAM FO 4490 SH zawiera 0,0020 g osadu po wysuszeniu.

Przedstawione w tab. 5.32 wyniki wskazują na znaczące różnice w efektywności usuwania tworzyw sztucznych w zależności od badanego polimeru. Wraz ze wzrostem gęstości badanego polimeru zauważalny jest wzrost efektywności usuwania go z wody. Uzyskane wyniki wskazują, że proces koagulacji jest szczególnie efektywny w przypadku polimerów o wysokiej gęstości.

Tab. 5.32. Zestawienie wyników koagulacji (średnia z dwóch wyników)

NP i MP	Numer próby	Masa osadu [g]	Masa koagulantu + flokulantu [g]	Masa usuniętych NP i MP [g]	Efektywność usuwania NP i MP [%]
PVC	1	0,5438	0,118 + 0,002	0,4238	89,38
	2	0,5922		0,4722	
PET	1	0,5021		0,3821	79,62
	2	0,5373		0,4173	
PS	1	0,1220		0,0020	1,19
	2	0,1299		0,0990	
PE	1	0,1565		0,0365	8,89
	2	0,1732		0,0532	
PP	1	0,1601		0,0401	8,55
	2	0,1655		0,0455	

5.4.3.2. Flotacja

Zestaw użyty do flotacji ciśnieniowej przedstawiony został na rys. 5.12. Do budowy prostego zestawu laboratoryjnego wykorzystano komercyjne obudowy wykorzystywane w domowych filtrach wody do odwróconej osmozy z zaworami i manometrem. Jako odbieralnik wykorzystano cylinder miarowy, gdzie dodano prowizoryczny odpływ, spełniający funkcję rurki przelewowej.



Rys. 5.12. Zestaw do flotacji ciśnieniowej wykorzystany w badaniach

Flotację ciśnieniową przeprowadzono z wykorzystaniem modelowych materiałów MP i NP. Cząstki tworzyw sztucznych zmieszano z wodą dejonizowaną w stosunku 1:1

(stosunek NP:MP = 1:1 (m/m) oznacza, że na każdą jednostkę masy NP. przypada jedna jednostka masy MP) i odważono zgodnie z tab. 5.33. Badania przeprowadzane były w temperaturze 20°C.

Kolumna flotacyjna wypełniona była próbką modelową, a do zbiornika ciśnieniowego wprowadzono 300 cm³ wody dejonizowanej i napowietrzano ją do momentu uzyskania ciśnienia na poziomie 4 bar. Napowietrzoną wodę po upływie 7 minut wprowadzono do kolumny flotacyjnej gdzie bąbelki powietrza unosiły cząstki tworzyw sztucznych, flotacja trwała 10 minut.

Tworzywa sztuczne zebrano w naczyniu odbiorczym, odparowano nadmiar wody, wysuszono i zważono. Wyniki badań zestawiono w tab. 5.33. Na podstawie masy NP/MP w próbce modelowej oraz masy usuniętych cząstek obliczono efektywność (*E*) usuwania mieszaniny MP i NP według wzoru:

$$E = \frac{m - m_1}{m} \times 100 [\%] \quad (5.9)$$

gdzie: *m* — początkowa masa próbki modelowej [g]

m₁ — masa próbki modelowej pozostałej po eksperymencie [g]

Tab. 5.33. Materiały użyte do badań oraz zestawienie wyników flotacji (średnia dwóch pomiarów)

Rodzaj tworzywa sztucznego	Numer próby	Masa NP/MP [g]	Masa usuniętych NP/MP [g]	Efektywność usuwania NP/MP [%]
PVC	1	0,5034	0,4108	65,92
	2	0,5030	0,2526	
PET	1	0,5031	0,2310	51,14
	2	0,5108	0,2879	
PS	1	0,5032	0,4913	91,83
	2	0,5102	0,4388	
PE	1	0,5000	0,4957	92,41
	2	0,5093	0,4363	
PP	1	0,5071	0,4934	90,26
	2	0,4998	0,4159	

Przystawione w tab. 5.33 wyniki wykazują wyższą efektywność usuwania cząstek tworzyw sztucznych w porównaniu do procesu koagulacji. Jednakże, przeprowadzone badania wskazują na wyższą efektywność procesu flotacji ciśnieniowej do usuwania polimerów o niskiej gęstości.

5.4.3.3. Koagulacja + flotacja

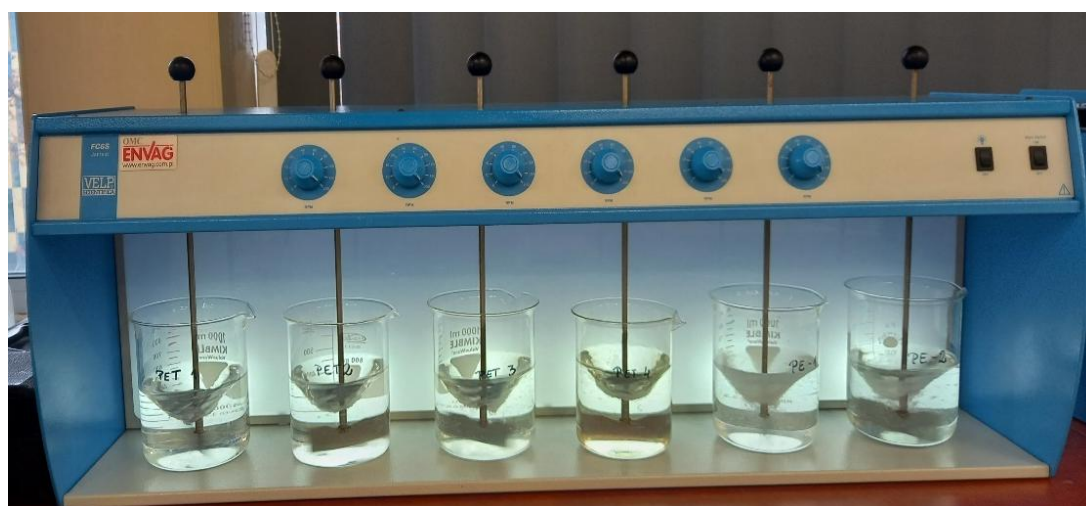
Analizując wcześniej przeprowadzone badania procesów, które jednostkowo wykazują wysoką efektywność usuwania tworzyw sztucznych o różnych właściwościach zastosowano połączenie tych procesów. W celu określenia efektywności usuwania MP i NP z użyciem połączenia dwóch metod zastosowano w pierwszej kolejności koagulację. Czynności laboratoryjne wykonano w analogiczny sposób używając koagulantu

FLOQUAT™ PAC 18® oraz flokulantu FLOPAM FO 4490 SH jak opisano wcześniej (rozdział 5.4.3.1). Do 500 cm³ wody dejonizowanej dodano odpowiednią ilość badanych MP i NP. Cząstki tworzyw sztucznych zmieszano w stosunku masowym NP:MP 1:1 i odważono zgodnie z tab. 5.34.

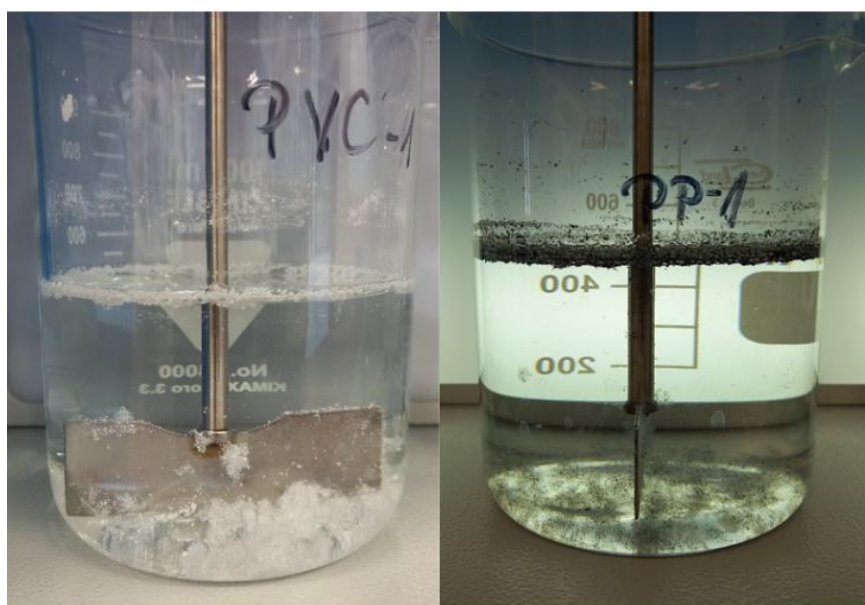
Tab. 5.34. Materiały użyte do badań (flotacja + koagulacja)

Sumaryczna masa NP i MP [g]	PVC	0,4996
	PET	0,5010
	PS	0,5018
	PE	0,4992
	PP	0,4968

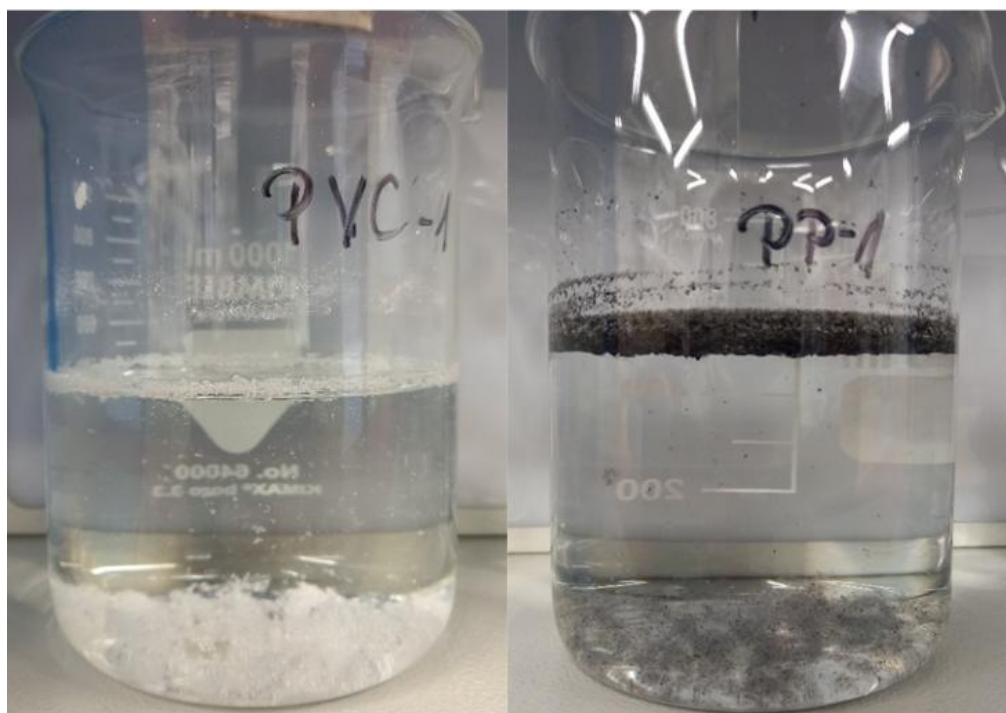
Poniżej na zdjęciach przedstawiono wybrane etapy badań: mieszanie z wybrany koagulantem (rys. 5.13), tworzenie się kłaczków z flokulantem (rys. 5.14) oraz proces sedymentacji (rys. 5.15).



Rys. 5.13. Testy koagulacji: szybkie mieszanie



Rys. 5.14. Testy koagulacji: powolne mieszanie (tworzenie kłaczków)



Rys. 5.15. Testy koagulacji: sedymentacja

Oddzielony supernatant (uzupełniony do objętości 500 cm³) przelano do kolumny flotacyjnej i poddano procesowi flotacji według wcześniej opisanej procedury (rozdział 5.4.3.2). Tworzywa sztuczne unoszące się na powierzchni cieczy pokazano na rys. 5.16.



Rys. 5.16. Flotacja ciśnieniowa: tworzywa sztuczne unoszące się na powierzchni cieczy

Efektywność (E) usuwania tworzyw sztucznych obliczono na podstawie wzoru 5.10, a uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 5.35.

$$E = \frac{m - m_1}{m} \times 100 [\%] \quad (5.10)$$

gdzie: m — początkowa masa próbki modelowej [g]

m_1 — masa próbki modelowej usuniętej w procesie [g]

Tab. 5.35. Zestawienie wyników usuwania NP i MP (koagulacja + flotacja)

Polimer	Masa NP i MP [g]	Masa NP i MP usuniętych po koagulacji [g]	Masa NP i MP usuniętych po flotacji [g]	Efektywność usuwania NP i MP [%]
PVC	0,4996	0,4545	0,0388	98,74
PET	0,5010	0,3906	0,0833	94,59
PS	0,5018	0	0,4947	98,58
PE	0,4992	0,0533	0,4411	99,03
PP	0,4968	0,0216	0,4445	99,06

Zestawione w tab. 5.35 wyniki wskazują na wysoką efektywność usuwania tworzyw sztucznych z użyciem połączenia procesów koagulacji i flotacji ciśnieniowej. Zauważalne jest, że efektywność usuwania NP i MP jest niezależna od właściwości tworzyw sztucznych (gęstość), co eliminuje potencjalne ograniczenia przedstawionej metody wynikające z różnych gęstości tworzyw sztucznych.

6. Analiza i dyskusja wyników

6.1. Dobowa zawartość tworzyw sztucznych w badanych oczyszczalniach

W ramach badań dokonano analizy przybliżonej wielkości dobowych ładunków MP, SMP i NP w różnych punktach układu technologicznego badanych oczyszczalni. Wyliczenia zawartości cząstek tworzyw sztucznych (jako liczba sztuk lub masa) uwzględniają dobowy przepływ ścieków [m^3/d], masę suchego osadu produkowanego na dobę [kg sm/d] oraz ilość odcieków produkowanych w trakcie doby [m^3/d]. W obliczeniach zastosowano następujące wzory:

- dobowy ładunek MP, SMP i NP w ściekach i odciekach

$$L_{TW, \text{ścieki/odcieki}} = C_{TW, \text{ścieki/odcieki}} \times Q \quad (6.1)$$

$L_{TW, \text{ścieki/odcieki}}$ — dobowy ładunek tworzyw sztucznych (MP, SMP lub NP) w ściekach lub odciekach [g/d] lub [szt/d];

$C_{TW, \text{ścieki/odcieki}}$ — stężenie tworzyw sztucznych (MP, SMP lub NP) w ściekach lub odciekach [g/m^3] lub [szt/m^3];

Q — średni dobowy przepływ ścieków lub objętość odcieków powstających w ciągu doby [m^3/d];

- dobowy ładunek MP, SMP i NP w osadach ściekowych

$$L_{TW, \text{osadu}} = C_{TW, \text{osadu}} \times V_{\text{osadu}} \quad (6.2)$$

$$M_{\text{osadu}} = V_{\text{osadu}} \times SM_{\text{osadu}} \times 10 \quad (6.3)$$

$L_{TW, \text{osadu}}$ — dobowy ładunek tworzyw sztucznych (MP, SMP lub NP) w osadach [g/d] lub [szt/d];

$C_{TW, \text{osadu}}$ — stężenie tworzyw sztucznych (MP, SMP lub NP) w osadach [g/kg sm] lub [szt/kg sm];

M_{osadu} — masa suchego osadu powstająca w ciągu doby [kg/d];

V_{osadu} — objętość powstających w ciągu doby osadów odwodnionych [m^3/d];

SM_{osadu} — zawartość suchej masy w osadzie [%];

10 — współczynnik przeliczeniowy.

Dane wykorzystane w obliczeniach znajdują się w tab. 5.9. Zawartość MP, SMP i NP przedstawione zostały w tab. 5.11, tab. 5.16, tab. 5.21 i tab. 5.26. Szczegółowe wyniki zastosowanych przeliczeń przedstawiono w tabeli poniżej (tab. 6.1). Należy zwrócić uwagę na fakt, że przedstawione wyliczenia mają jedynie charakter szacunkowy, ponieważ opierają się na jednostkowych próbkach, które nie są reprezentatywne dla średniodobowego natężenia dopływu ścieków i stężenia zanieczyszczeń. Wyniki te nie mogą być także podstawą dla bilansów masy.

Tab. 6.1. Szacunkowy dobowy ładunek MP, SMP i NP w badanych oczyszczalniach

Dobowy ładunek MP, SMP i NP						
Pobór			Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone	Odcieki ^a	Osady ściekowe
P_1	MP	[szt MP/d]	$7,2 \times 10^8$	$1,0 \times 10^8$	$1,2 \times 10^8$	$3,8 \times 10^8$
	MP	[g MP/d]	$1,8 \times 10^4$	$1,7 \times 10^3$	$1,3 \times 10^3$	$5,3 \times 10^3$
	SMP ^b	[g SMP/d]	$4,4 \times 10^4$	0	$1,4 \times 10^3$	$4,2 \times 10^4$
	NP ^b	[g NP/d]	$1,6 \times 10^7$	$4,2 \times 10^6$	$2,9 \times 10^4$	$3,1 \times 10^4$
P_2	MP	[szt MP/d]	$7,7 \times 10^8$	$7,5 \times 10^7$	$1,6 \times 10^8$	$6,0 \times 10^8$
	MP	[g MP/d]	$1,5 \times 10^4$	$4,0 \times 10^2$	$3,4 \times 10^3$	$4,7 \times 10^4$
	SMP ^b	[g SMP/d]	$1,4 \times 10^5$	0	$2,0 \times 10^3$	$9,9 \times 10^4$
	NP ^b	[g NP/d]	$1,6 \times 10^7$	$5,7 \times 10^6$	$4,1 \times 10^4$	$8,6 \times 10^4$
N_1	MP	[szt MP/d]	$8,9 \times 10^7$	$2,1 \times 10^7$	$1,3 \times 10^7$	$2,2 \times 10^9$
	MP	[g MP/d]	$7,7 \times 10^3$	$2,0 \times 10^3$	3,8	$5,5 \times 10^4$
	SMP ^b	[g SMP/d]	$1,5 \times 10^4$	$2,0 \times 10^4$	13	$1,2 \times 10^4$
	NP ^b	[g NP/d]	$2,0 \times 10^4$	$2,0 \times 10^5$	$1,9 \times 10^3$	$5,7 \times 10^4$
N_2	MP	[szt MP/d]	$6,0 \times 10^7$	$3,3 \times 10^7$	$1,7 \times 10^6$	$7,0 \times 10^8$
	MP	[g MP/d]	$4,5 \times 10^3$	$2,3 \times 10^3$	0,14	$1,7 \times 10^4$
	SMP ^b	[g SMP/d]	$2,3 \times 10^4$	$4,4 \times 10^4$	0	1,4
	NP ^b	[g NP/d]	$8,5 \times 10^4$	$6,2 \times 10^4$	640	76

^asumaryczna ilość odcieków pochodzących z procesów zagęszczania i odwadniania osadów ściekowych^bminimalny ładunek tworzyw sztucznych („nie mniej niż”)

Ścieki surowe w obu oczyszczalniach ścieków charakteryzują się powtarzalnymi wynikami dla dwóch pomiarów. Dla oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów zawartości tworzyw sztucznych wynoszą odpowiednio $7,2 \times 10^8$ szt MP/d ($1,8 \times 10^4$ g MP/d) dla pomiaru pierwszego oraz $7,7 \times 10^8$ szt MP/d ($1,5 \times 10^4$ g MP/d) dla pomiaru drugiego. Z kolei, dla oczyszczalni ścieków w Niepołomicach zawartości tworzyw sztucznych wynoszą $8,9 \times 10^7$ szt MP/d ($7,7 \times 10^3$ g MP/d) dla pomiaru pierwszego oraz $6,0 \times 10^7$ szt MP/d ($4,5 \times 10^3$ g MP/d) dla pomiaru drugiego. Zbliżona zawartość cząstek tworzyw sztucznych w ściekach surowych sugeruje, że źródła zanieczyszczeń tworzywami sztucznymi w badanych oczyszczalniach ścieków są w miarę stałe.

Na podstawie tych wyników można ocenić sprawność układów oczyszczania ścieków. Szacunkowa efektywność usuwania (η) cząstek tworzyw sztucznych w zależności od rozmiaru oraz miejsca poboru obliczono z użyciem wzoru 6.4 uwzględniając zawartość tworzyw sztucznych w ściekach surowych ($C_{wejscie}$) oraz ściekach oczyszczonych ($C_{wyjscie}$). Wyniki przedstawiono w tab. 6.2.

$$\eta = \left(1 - \frac{C_{wyjscie}}{C_{wejscie}}\right) \times 100 \quad (6.4)$$

Tab. 6.2. Szacunkowy stopień usuwania cząstek tworzyw sztucznych

Badana frakcja		Stopień usuwania [%]			
		P_1	P_2	N_1	N_2
MP	[szt MP/d]	86,11	90,26	76,40	45,00
MP	[g MP/d]	90,56	97,33	74,03	48,89

Pomimo, że szacunkowy stopień usuwania tworzyw sztucznych różni się w zależności od analizowanego rozmiaru, zauważalna jest różnica w stopniu usuwaniu MP w zależności od masy lub ilości sztuk. Średni stopień usuwania MP w oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów wynosi 86,11–90,26% dla sztuk MP, z kolei 90,56–97,33% dla masy MP. Podobnie dla oczyszczalni ścieków w Niepołomicach, gdzie stopień usuwania sztuk MP wynosi 45,00–76,40% i do 48,89–74,03% dla ich masy. Większe i cięższe MP skuteczniej zatrzymywane są w procesach oczyszczania ścieków, przez co łączna masa MP w ściekach oczyszczonych jest wyraźnie mniejsza. Jednocześnie, w ściekach oczyszczonych dominują MP lekkie i małe przez co, pomimo małego wkładu wagowego, zwiększa się liczba identyfikowanych cząstek.

Odcieki w oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów (tab. 6.1) charakteryzują się stosunkowo wysoką zawartością tworzyw sztucznych. Zauważalna jest porównywalna liczba oraz masa MP w obu pomiarach. Masa MP w odciekach ($1,3 \times 10^3$ g MP/d dla pomiaru pierwszego oraz $3,4 \times 10^3$ g MP/d dla pomiaru drugiego) jest mniejsza w porównaniu do masy MP w ściekach surowych ($1,8 \times 10^4$ g MP/d dla pomiaru pierwszego oraz $1,5 \times 10^4$ g MP/d dla pomiaru drugiego), przy jednoczesnym utrzymaniu podobnego rzędu wielkości liczby cząstek ($1,2 \times 10^8$ szt MP/d i $1,6 \times 10^8$ szt MP/d dla odcieków oraz $7,2 \times 10^8$ szt MP/d i $7,7 \times 10^8$ szt MP/d dla ścieków surowych). Odcieki pochodzące z oczyszczalni ścieków w Niepołomicach charakteryzują się podobnymi zależnościami. Liczba MP w ściekach surowych ($8,9 \times 10^7$ szt MP/d dla pomiaru pierwszego i $6,0 \times 10^7$ szt MP/d dla pomiaru drugiego) oraz odciekach ($1,3 \times 10^7$ szt MP/d dla pomiaru pierwszego i $1,7 \times 10^6$ dla pomiaru drugiego) są podobne. Natomiast masa MP jest mniejsza. MP w ściekach surowych charakteryzują się zawartością $7,7 \times 10^3$ g MP/d i $4,5 \times 10^3$ g MP/d odpowiednio dla pomiaru pierwszego i drugiego. Z kolei masa MP w odciekach, o podobnych zawartościach liczbowych, wynosi 3,8 g MP/d dla pomiaru pierwszego i 0,14 g MP/d dla pomiaru drugiego. Wskazuje to na fakt, że odcieki charakteryzują się wyższą zawartością mniejszych, lżejszych MP, które nie są doprowadzane do oczyszczalni ścieków i najprawdopodobniej pochodzą z fragmentacji większych MP w procesach przeróbki osadów. Zdecydowany większa zawartość MP w odciekach w porównaniu do pozostałych próbek została przedstawiona w rozdziale 6.3 dotyczącym obiegu MP badanych oczyszczalniach ścieków.

Dobowa zawartość MP w odwodnionych osadach ściekowych pochodzących z oczyszczalni Kraków-Płaszów jest podobna w dwóch wykonanych pomiarach, zawierają odpowiednio $3,8 \times 10^8$ szt MP/d ($5,3 \times 10^3$ g MP/d) i $6,0 \times 10^8$ szt MP/d ($4,7 \times 10^4$ g MP/d). Dla osadów w Niepołomicach wartości te wynoszą $2,2 \times 10^9$ szt MP/d ($5,5 \times 10^4$ g MP/d) oraz $7,0 \times 10^8$ szt MP/d ($1,7 \times 10^4$ g MP/d). Pomimo, że odwodnione osady akumulują cząstki MP dobowa ich zawartość w badanych osadach w Płaszowie jest niższa w porównaniu ze ściekami surowymi. Podobnie jak w przypadku odcieków

wyniki przeliczone są na jednostkę doby, a produkcja odwodnionych osadów jest znacznie niższa niż dopływ ścieków surowych. Może to mieć bezpośredni związek z niezaobserwowaniem akumulacji tych cząstek. Podobnie jak w przypadku odcieków, akumulację cząstek tworzyw sztucznych w osadach przedstawiono w rozdziale 6.3.

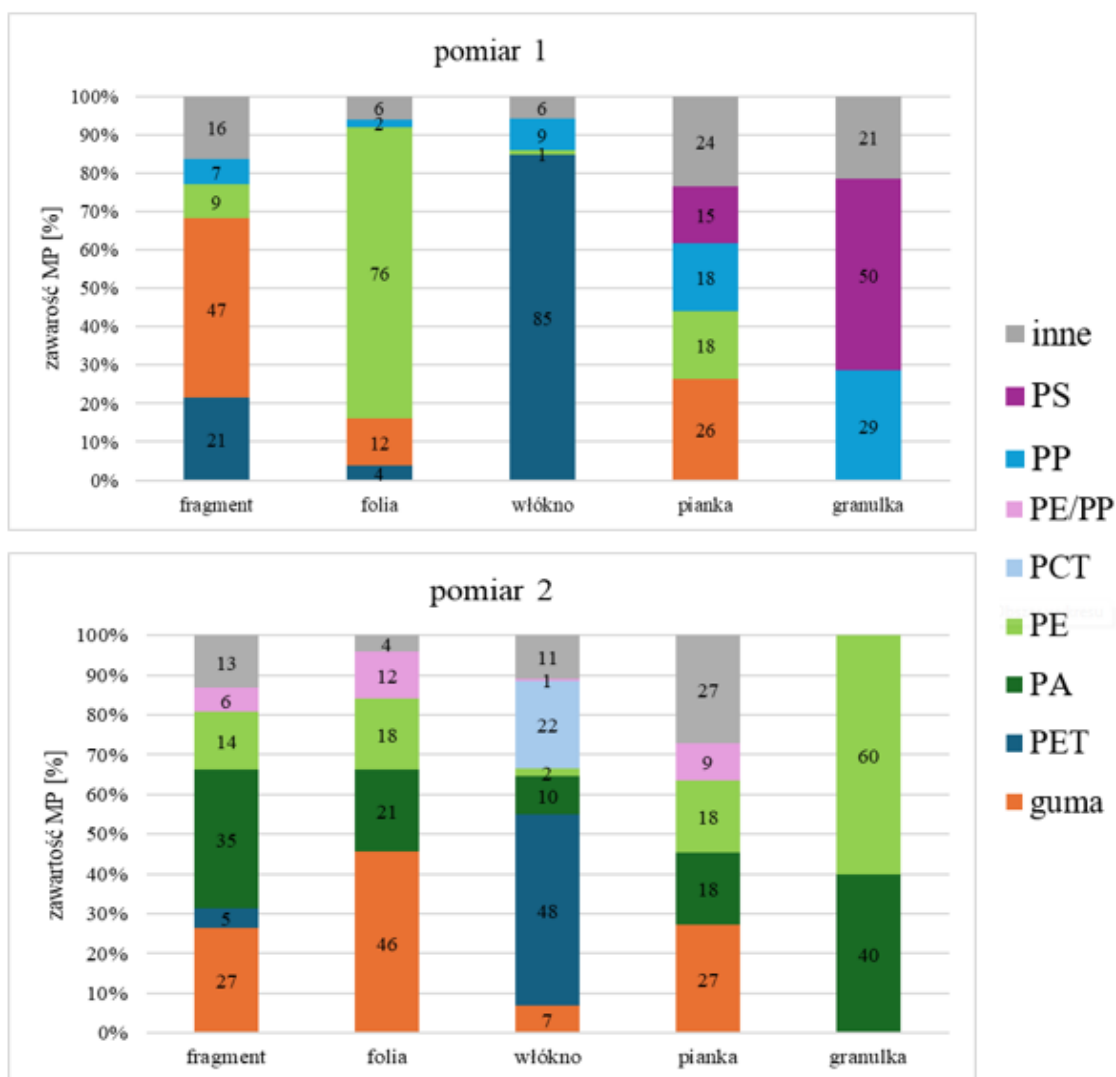
6.2. Analiza potencjalnych źródeł mikroplastików w badanych próbkach

Charakterystyka MP pod względem ich cech chemicznych i fizycznych w ściekach surowych jest głównym etapem oceny potencjalnych źródeł MP dopływających do oczyszczalni ścieków. Najważniejsze źródła tworzyw sztucznych w komunalnych oczyszczalniach ścieków zostały szczegółowo opisane w rozdziale 3.2.2.

6.2.1. Zakład Oczyszczania Ścieków Kraków-Płaszów

Analiza ścieków surowych pochodzących z Zakładu Oczyszczania Ścieków Kraków-Płaszów wykazała, że dominującymi formami MP w dwóch wykonanych pomiarach są włókna oraz fragmenty. Włókna i fragmenty charakteryzowane są jako MP wtórne, które powstają w wyniku niekontrolowanego rozpadu większych tworzyw sztucznych. To sprawia, że ich obecność jest trudniejsza do kontrolowania u źródła, a tym samym znacznie utrudnia skuteczne ograniczenie ich dopływu do oczyszczalni ścieków.

Rys. 6.1 przedstawia powiązanie cech wyizolowanych MP w zależności od ich kształtu i rodzaju polimeru dla pomiaru pierwszego i drugiego. W pomiarze pierwszym, wśród wszystkich wyizolowanych fragmentów aż 47% zidentyfikowano jako cząstki gumy. Dla pomiaru pierwszego zauważono zmniejszenie udziału fragmentów gumy do 27%. Pomimo to, fragmenty gumy są znaczącym zanieczyszczeniem w obu pomiarach. Uwalniane są bezpośrednio do kanalizacji w trakcie ścierania się opon oraz rozpadu większych tworzyw sztucznych używanych w gospodarstwach domowych, np. rękawice. Zauważono również mniejszy udział fragmentów cząstek PET porównując oba pomiary (21% w pierwszym pomiarze oraz 5% w drugim). PET znajduje szerokie zastosowanie w produkcji butelek do napojów oraz różnego rodzaju opakowań, a także przedmiotów codziennego użytku, które podobnie jak guma, z czasem ulegają degradacji i wraz ze ściekami bytowymi oraz spływami powierzchniowymi dopływają do oczyszczalni ścieków. Wśród wyizolowanych fragmentów dla pomiaru drugiego aż 35% zidentyfikowano jako cząstki PA przy zerowym udziale tych cząstek w pomiarze pierwszym. Używany w rurkach czy przekładniach elementów technicznych i przemysłowych ulega ścieraniu, co powodować może fragmentowanie się większych tworzyw sztucznych, które trafiają do ścieków.



Rys. 6.1. Zawartość MP w ściekach surowych w zależności od kształtu i rodzaju polimeru (Kraków-Płaszów)

Zidentyfikowane folie w 76% dla pomiaru pierwszego zidentyfikowano jako części PE, dla pomiaru drugiego udział folii PE jest mniejszy i wynosi 18%. Szerokie zastosowanie PE w produktach codziennego użytku, tj. torby, reklamówki i opakowania bezpośrednio wpływa na wysoką zawartość folii PE w ściekach surowych. Wraz ze ściekami bytowymi i spływami powierzchniowymi folie PE trafiają bezpośrednio do oczyszczalni ścieków w wyniku m. in. splukiwania resztek opakowań w kuchennych zlewach czy podczas zmywania drobnych kawałków z powierzchni większych tworzyw sztucznych. Wysoki udział folii gumowych w pomiarze drugim (46%) w stosunku do pomiaru pierwszego (12%) wynikać może z jednostkowych, zmiennych zrzutów ścieków do oczyszczalni ścieków. Zawartość PA oszacowano na 21% spośród wszystkich zidentyfikowanych folii dla pomiaru drugiego. Stosowane w produkcji opakowań, woreczkach do gotowania czy jako warstwy barierowe w laminatach, do ścieków trafiać mogą w wyniku mycia opakowań lub czyszczenia maszyn pakujących. Zarówno w pierwszym jak i w drugim pomiarze dominują włókna PET. Polimer ten znajduje szerokie zastosowanie w produkcji tkanin syntetycznych, dlatego też ich głównym

źródłem w ściekach surowych może być pranie tkanin syntetycznych. Ze względu na swoje niewielkie rozmiary, wiele z nich przedostaje się przez tradycyjne systemy filtrujące w pralkach, tym samym bezpośrednio trafiają do kanalizacji. Przeprowadzone wstępne badania dotyczące oznaczenia zawartości mikrowłókien w wodzie z prania odzieży codziennej przeprowadzone w ramach pracy inżynierskiej w Katedrze Technologii Środowiska Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Krakowskiej wykazały, że zawartość MP wynosiła 20,8–39,7 mg MP/kg suchej odzieży (Drygała, 2025). Włókna syntetyczne mogą trafiać do ścieków surowych także poprzez czyszczenie dywanów metodami domowymi i profesjonalnymi oraz poprzez ścieranie mechaniczne powierzchni tkanin syntetycznych na co dzień używanych w gospodarstwach domowych, które gromadząc się w kurzu domowym ostatecznie trafiają do ścieków np. podczas sprzątania na mokro. Pomiar drugi charakteryzował się wyższą różnorodnością zidentyfikowanych polimerów wśród włókien. Zidentyfikowano 22% włókien PCT, które podobnie jak PET należą do rodziny poliestrów. Znajdują zastosowanie w produkcji tkanin syntetycznych, a także w obiciach foteli samochodowych czy siedzeń w transporcie publicznym. Wzrost występowania PCT spowodowany może być jednorazowym czyszczeniem tapicerek lub wzrostem mycia wnętrz pojazdów komunikacji miejskiej.

Zidentyfikowane pianki charakteryzują się dużą różnorodnością zidentyfikowanych polimerów porównywanych dla dwóch pomiarów. Pianka gumowa znajduje zastosowanie w izolacji termicznej, akustycznej, budownictwie czy motoryzacji. Wysoki udział pianek gumowych (26% dla pierwszego oraz 27% dla drugiego pomiaru) najprawdopodobniej wynika z mechanicznej degradacji większych tworzyw sztucznych, np. podczas prania odzieży sportowej z pianką lub czyszczenia mebli tapicerowanych, które zawierają wkładki z pianki gumowej. Pianki PE (zidentyfikowane na poziomie 18% w obu pomiarach) oraz PP wykorzystywane są do produkcji opakowań ochronnych, mat sportowych czy elementów obuwia. Kawałki pianek PE i PP poprzez mechaniczne ścieranie się wcześniej wymienionych materiałów dostają się wraz ze ściekami bytowymi do oczyszczalni ścieków. Zidentyfikowany w drugim pomiarze PA o udziale 18% pokrywa się z występowaniem PA w pozostałych analizowanych kształtach. Wskazuje to na jednorazowy, większy dopływ materiałów PA do oczyszczalni ścieków.

Pomimo, że w całościowej charakterystyce ścieków surowych granulki wykazują marginalny udział, to ich obecność została potwierdzona w dwóch pomiarach. Dla pomiaru pierwszego 50% granulek zidentyfikowano jako cząstki PS, które najprawdopodobniej powstają z degradacji większych tworzyw sztucznych, tj. styropian, którego jednorazowe zrzuty do kanalizacji mogą wynikać z przeprowadzanych prac remontowych. Zidentyfikowane granulki PA, PE oraz PP często identyfikowane są jako granulaty przemysłowy mogą służyć jako surowiec do produkcji większych tworzyw sztucznych. Granulki splukiwane mogą być do kanalizacji burzowej i ogólnospławnej w wyniku niekontrolowanych strat w transporcie, przeładunku czy magazynowaniu surowca. Ponadto, bezpośrednio splukiwane mogą być do kanalizacji z powierzchni roboczych, np. granulki przyklejone do maszyn czy odzieży pracowników.

Pomimo zmian w ilościach poszczególnych cech MP, główne źródła zanieczyszczeń pozostają podobne. W dwóch pomiarach przeważają MP wtórne, pochodzące z rozpadu

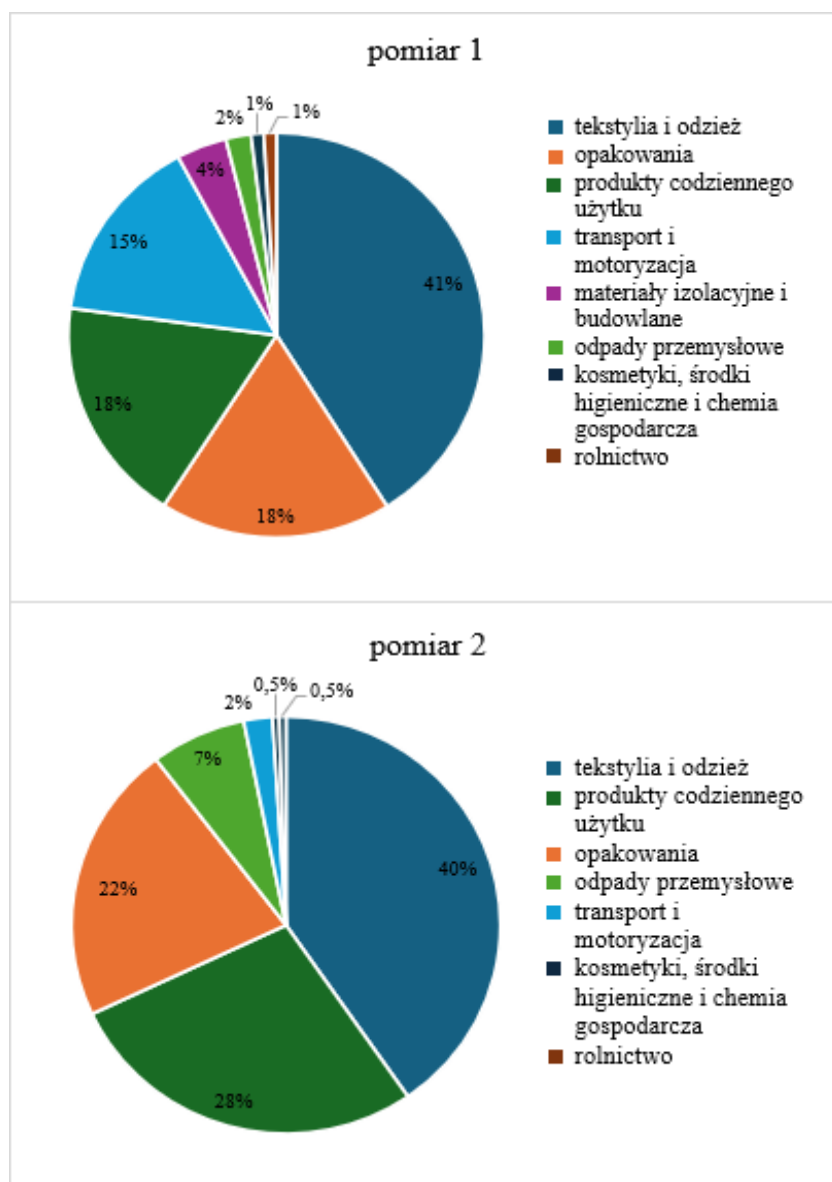
większych tworzyw sztucznych. Analiza potencjalnych źródeł MP wskazuje, że obecność MP wtórnych w ściekach surowych z oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów wynika głównie z użytkowania przedmiotów codziennego użytku, stanowiącego podstawowe źródło emisji MP do kanalizacji. W związku z tym, zauważa się, że często nieświadome i trudne do jednoznacznego zidentyfikowania działania ludzkie są głównym źródłem MP w ściekach surowych w badanej oczyszczalni ścieków.

W rozważaniach nad źródłami MP w ściekach surowych istotny może być również ich kolor. Może on stanowić cenną wskazówkę dotyczącą ich potencjalnego źródła oraz rodzaju pierwotnego produktu. W celu identyfikacji potencjalnych źródeł MP w ściekach surowych wykorzystano korelację trzech cech cząstek (typ polimeru, kształt i kolor) i przypisano wyizolowane MP do jednej z kategorii zaproponowanej klasyfikacji opracowanej na podstawie dostępnej literatury oraz obserwacji własnych. Proponowany wykaz podstawowych źródeł MP przedstawiony został w tab. 6.3.

Tab. 6.3. Klasyfikacja źródeł MP w ściekach komunalnych (opracowanie własne)

Kategoria	Opis	Przykłady
tekstylia i odzież	materiały i tkaniny syntetyczne oraz mieszane	ubrania, odzież sportowa i techniczna, tekstylia dekoracyjno-użytkowe
opakowania	butelki, opakowania i pojemniki spożywcze, torby foliowe i reklamówki	butelki na napoje, kosmetyki i chemię gospodarczą, worki na śmieci, opakowania ochronne, folie spożywcze, jednorazowe tacki i pojemniki
kosmetyki, środki higieniczne i chemia gospodarcza	produkty peelingujące, artykuły higieniczne	patyczki higieniczne, jednorazowe artykuły kosmetyczne
materiały izolacyjne i budowlane	materiały wykorzystywane w sektorze budowlanym, remontowym	styropian izolacyjny, pianki izolacyjne
rolnictwo	materiały wykorzystywane w rolnictwie i ogrodnictwie	folie i siatki rolnicze, sznurki rolnicze
transport i motoryzacja	materiały wykorzystywane w sektorze transportowo-motoryzacyjnym	opony pojazdów, fragmenty karoserii, wyposażenie pojazdów
produkty codziennego użytku	artykuły i przedmioty gospodarstw domowych oraz wyposażenie ogrodowe i przedmioty do rekreacji	szczotki, gąbki syntetyczne, piłki, sprzęt sportowy, krzesła, donice i elementy ogrodzeń
odpady przemysłowe	materiały powstałe i wykorzystywane podczas produkcji przemysłowej	granulat przemysłowy, odpady poprodukcyjne

Na podstawie danych zestawionych w tabeli w tab. Z.3 interpretację analizy MP w ściekach surowych przedstawiono graficznie na rys. 6.2.



Rys. 6.2. Procentowa zawartość scharakteryzowanych kategorii MP w ściekach surowych (Kraków-Płaszów)

Porównanie procentowej zawartości MP w konkretnych klasyfikowanych grupach wskazuje, że w obu pomiarach dominują cząstki tworzyw sztucznych pochodzące z tekstyliów syntetycznych (41% dla pierwszego oraz 40% dla drugiego pomiaru). Kolejno w pomiarze pierwszym zidentyfikowano MP pochodzące z opakowań (18%) oraz z fragmentacji produktów codziennego użytku (18%). Pomimo, że dla pomiaru drugiego zawartość procentowa nieznacznie się zmienia (28% dla produktów codziennego użytku oraz 22% dla opakowań), zauważalny jest stały udział charakteryzowanych klasyfikacji. MP powstałe w wyniku użytkowania i fragmentacji produktów konsumenckich nazwano MP pochodzenia konsumenckiego. W oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów od 77–90% w zależności od pomiaru zidentyfikowanych MP

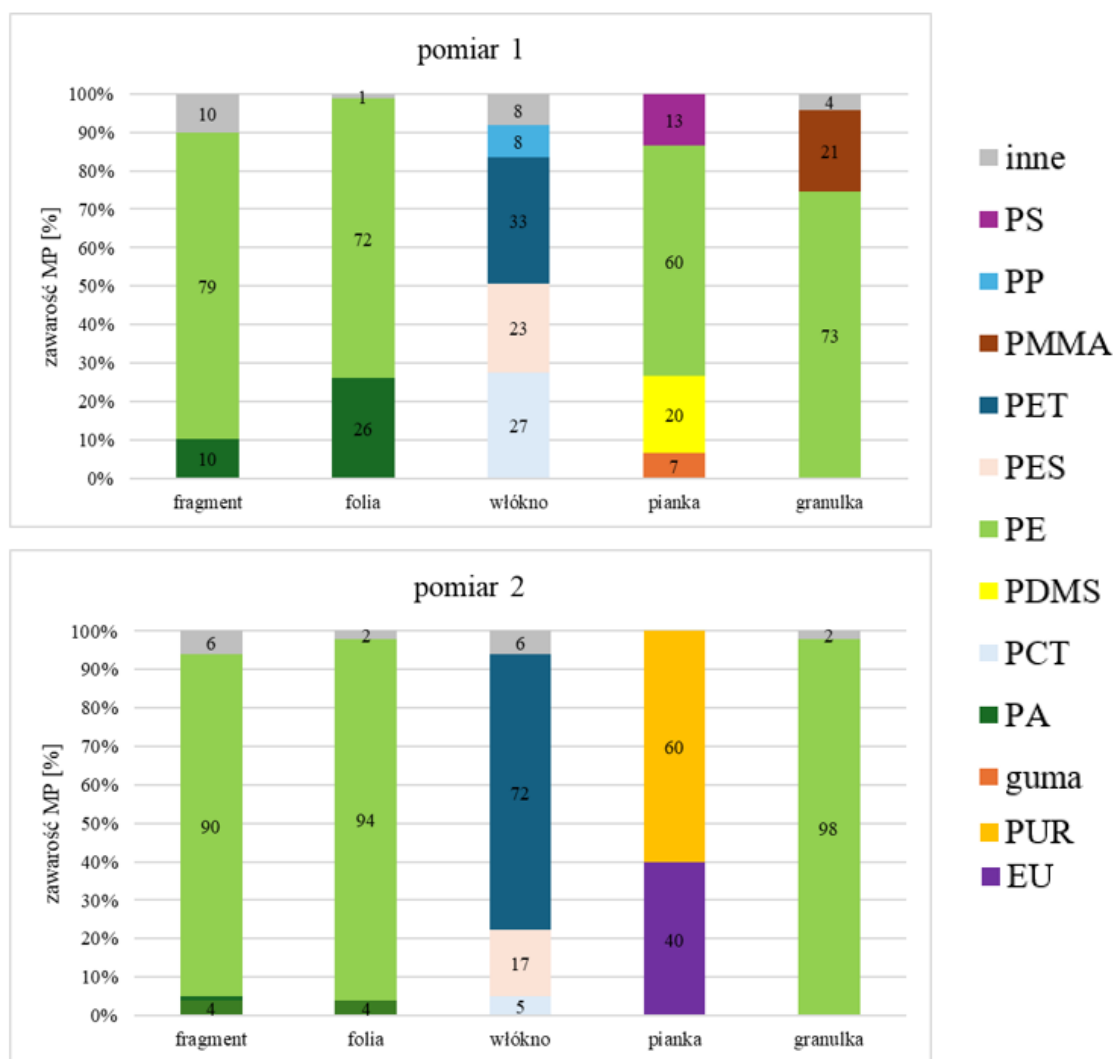
wykazują pochodzenie konsumenckie, gdzie rozróżnić można dwa główne źródła, tj. gospodarstwa domowe oraz lokale usługowe. W pomiarze pierwszym 15% MP przypisano do kategorii transportu i motoryzacji, przy czym dla pomiaru drugiego udział tej kategorii wynosił jedynie 2%. Na znaczącą różnicę w udziałach MP w analizowanej kategorii najprawdopodobniej mają wpływ chwilowe spływy powierzchniowe, które są główną ścieżką transportową MP pochodzących z transportu i motoryzacji (fragmenty opon, części karoserii) przedostawania się do kanalizacji. W pomiarze pierwszym 2% oraz w drugim 7% wszystkich MP scharakteryzowano jako opady przemysłowe. Na zawartość opadów przemysłowych w kanalizacji wpływać może działalność lokalnych firm, które korzystają z kanalizacji miejskiej. Pomimo, że zakłady wstępnie oczyszczają ścieki przemysłowe, nie oczyszczają ich pod kątem redukcji MP, przez co pewien ładunek zanieczyszczeń MP przemysłowymi docierać może do badanej oczyszczalni ścieków.

6.2.2. Zakład Oczyszczania Ścieków w Niepołomicach

Ścieki surowe z oczyszczalni ścieków w Niepołomicach charakteryzują się wysoką zawartością MP wtórnych, jednak w odróżnieniu do ścieków surowych oczyszczalni Kraków-Płaszów zawartość MP pierwotnych pozostaje zauważalna. Dla obu pomiarów udział procentowy granulek wynosi ponad 13%, tym samym wskazując na znaczący udział MP celowo produkowanych w mikroskopijnych rozmiarach w ściekach surowych.

Rys. 6.3 przedstawia powiązanie cech wyizolowanych MP w zależności od ich kształtu i rodzaju polimeru dla pomiaru pierwszego i drugiego. Wcześniejsza analiza wykazała, że w ściekach surowych dominującym polimerem jest PE. Dlatego też widoczna jest przeważająca dominacja PE w interpretowanych kształtach. Badana oczyszczalnia ścieków oprócz ścieków bytowych, odbiera dodatkowo nieznaną ilość ścieków pochodzących z okolicznych przemysłów. Biorąc pod uwagę działalność przemysłową w najbliższym otoczeniu badanej oczyszczalni przypuszczać można, że obecność PE może być efektem zarówno działalności antropogenicznej, ale także działalności przemysłowej (np. produkcji i przetwórstwa tworzyw sztucznych) i wykorzystywania tych materiałów w lokalnych zakładach.

90% wszystkich wyizolowanych fragmentów, a 94% folii zinterpretowano jako cząstki PE. Polimer ten znajduje szerokie zastosowanie w produkcji opakowań, folii oraz przedmiotów codziennego użytku. Fragmenty i folie PE do komunalnych oczyszczalni ścieków docierają wraz ze ścieki bytowymi z gospodarstw domowych, gdzie codzienne czynności (mycie przedmiotów wykonanych z polimerów czy mechaniczna degradacja podczas użytkowania) wpływać może na wysoką zawartość tych cząstek w ściekach surowych.



Rys. 6.3. Zawartość MP w ściekach surowych w zależności od kształtu i rodzaju polimeru (Niepołomice)

Włókna syntetyczne zidentyfikowane w badanych ściekach charakteryzują się największą różnorodnością pod względem zidentyfikowanych polimerów, pomimo to wyniki dla obu pomiarów są zbliżone. W pomiarze pierwszym dominują włókna PET (33%), kolejno zidentyfikowano włókna PCT (27%) oraz PES (23%). W drugim pomiarze zauważalny jest wysoki udział zawartości włókien PET (72%). Jednakże, w dwóch pomiarach przeważają włókna syntetyczne pochodzenia konsumenckiego. Do ścieków doprowadzane są bezpośrednio poprzez gospodarstwa domowe, gdzie ręcznie lub mechanicznie prane tkaniny syntetyczne generują znaczące ilości mikrowłókien syntetycznych.

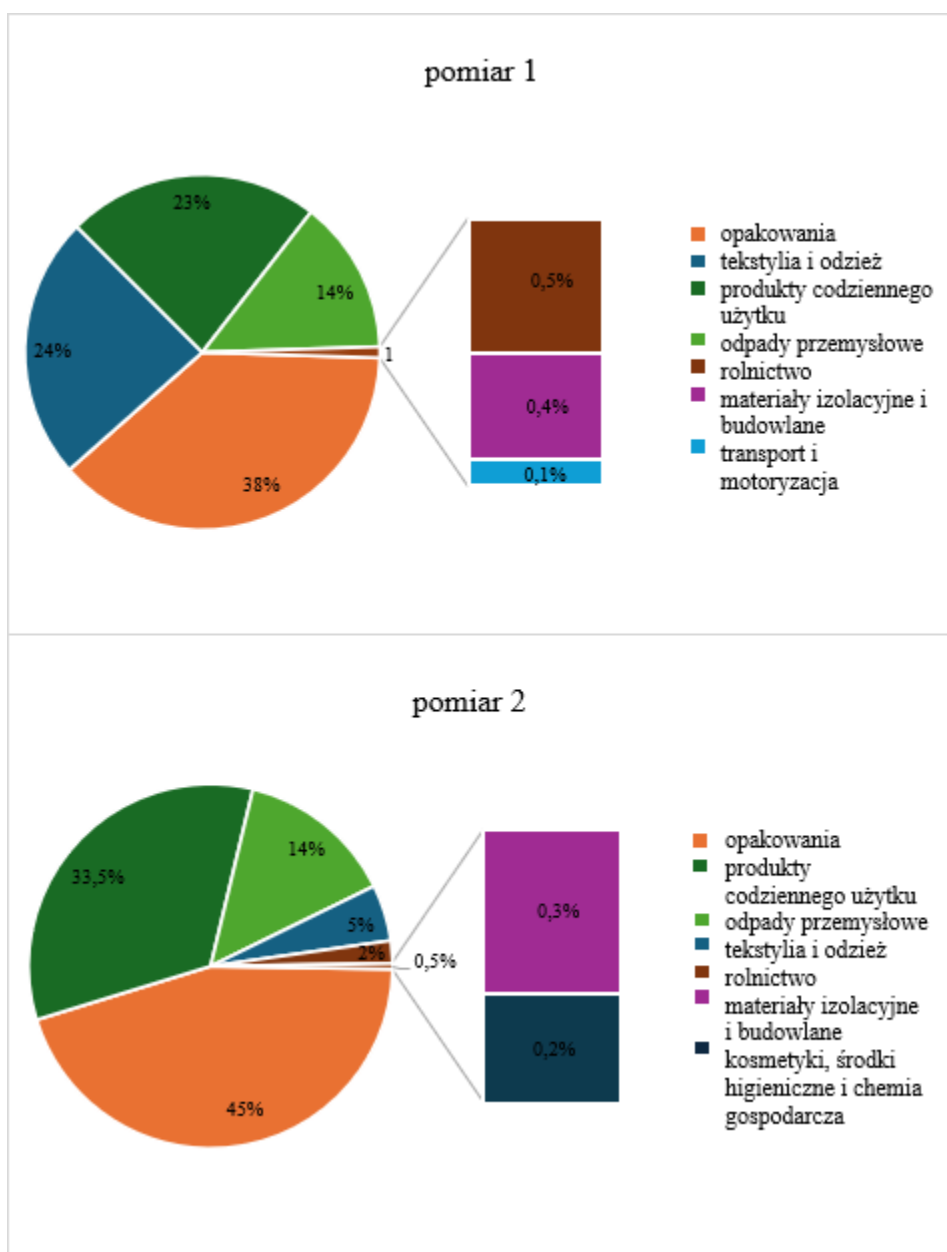
Pianki scharakteryzowane w pomiarze drugim w badanych ściekach w 60% zidentyfikowano jako PUR, a 40% jako jedną z jego odmian — EU. Poliuretany są szeroko wykorzystywane zarówno w życiu codziennym jak i w przemyśle. Pianki poliuretanowe mogą trafiać do kanalizacji wraz ze ściekami z gospodarstw domowych w wyniku mechanicznego ścierania materiałów tj. gąbki kuchenne czy materace. Ponadto, poliuretany wykorzystywane są jako powłoki ochronne w posadzkach

przemysłowych, przez co ścieranie się powierzchni użytkowych również może być źródłem poliuretanów w kanalizacji miejskiej.

Procesy przemysłowe związane z przetwórstwem i produkcją tworzyw sztucznych są jednym z głównych źródeł granulek występujących w ściekach. Analizując lokalizację badanej oczyszczalni ścieków oraz ewentualny dopływ ścieków surowych, udział granulek PE (73% dla pierwszego i 98% dla drugiego pomiaru) najprawdopodobniej wynika z bezpośredniej emisji cząstek MP z procesów technologicznych. Ponadto, niewielkie wycieki i straty materiałów w trakcie transportu, wraz ze spływami powierzchniowymi mogą przyczyniać się do wzrostu udziału granulek w ściekach surowych.

W oparciu o klasyfikację przedstawioną w tab. 6.3 przeprowadzono identyfikację potencjalnych źródeł dla wyizolowanych MP (tab. Z.4), a wyniki zbiorcze przedstawiono na rys. 6.4.

Dominującymi MP w obu pomiarach są MP pochodzące z opakowań, 38% dla pierwszego i 45% dla drugiego pomiaru. 23% MP dla pierwszego oraz 33,5% dla drugiego pomiaru zidentyfikowano jako kawałki pochodzące z fragmentacji przedmiotów codziennego użytku. W pomiarze pierwszym udział tekstyliów wynosił 24%, w pomiarze drugim udział wyniósł 5%. Warto zaznaczyć, że zarówno w pierwszym jak i w drugim pomiarze udział MP klasyfikowanych jako odpady przemysłowe wynosił 14%. Tym samym udział MP pochodzenia konsumenckiego w ściekach surowych oczyszczalni ścieków w Niepołomicach wahał się od 78% do 85%. Wyższy udział opakowań i folii oraz odpadów przemysłowych w porównaniu do ścieków surowych w Krakowie spowodowany jest najprawdopodobniej charakterem dopływających ścieków. Zlokalizowane w okolicach oczyszczalni ścieków zakłady motoryzacyjne obrabiające elementy z PA, PBT czy PP oraz zakłady spożywcze, gdzie szeroko stosowane są folie i worki próżniowe bezpośrednio wpływają na charakterystykę ścieków surowych. Aktualnie nie istnieje prawnie wiążący limit MP w ściekach przemysłowych kierowanych do kanalizacji komunalnej, który nakładałby obowiązek redukcji tworzyw sztucznych. Nowelizacja Dyrektywy dotyczącej oczyszczania ścieków, która przewiduje zaawansowane usuwanie mikrozanieczyszczeń, najprawdopodobniej wpłynie na zmianę charakterystyki ścieków surowych w badanej oczyszczalni ścieków.



Rys. 6.4. Procentowa zawartość scharakteryzowanych kategorii MP w ściekach surowych (Niepołomice)

Analiza wcześniej opisanych danych i korelacji wyizolowanych MP w ściekach surowych wskazuje, że cechy charakterystyczne MP zależą od lokalizacji oczyszczalni ścieków, ale są powtarzalne dla poszczególnych obiektów. Na tej podstawie można wnioskować, że dany obiekt, lokalnie może ograniczać dopływ cząstek MP do oczyszczalni ścieków. Ponadto, zdecydowana większość tworzyw sztucznych występujących w ściekach surowych charakteryzuje się pochodzeniem konsumenckim, tym samym nieprzewidywalnym, przez co ograniczenie ilości MP jest trudnym wyzwaniem dla oczyszczalni ścieków.

6.3. Analiza obiegu mikroplastików komunalnych oczyszczalniach ścieków

6.3.1. Obieg mikroplastików ze względu na rozmiar

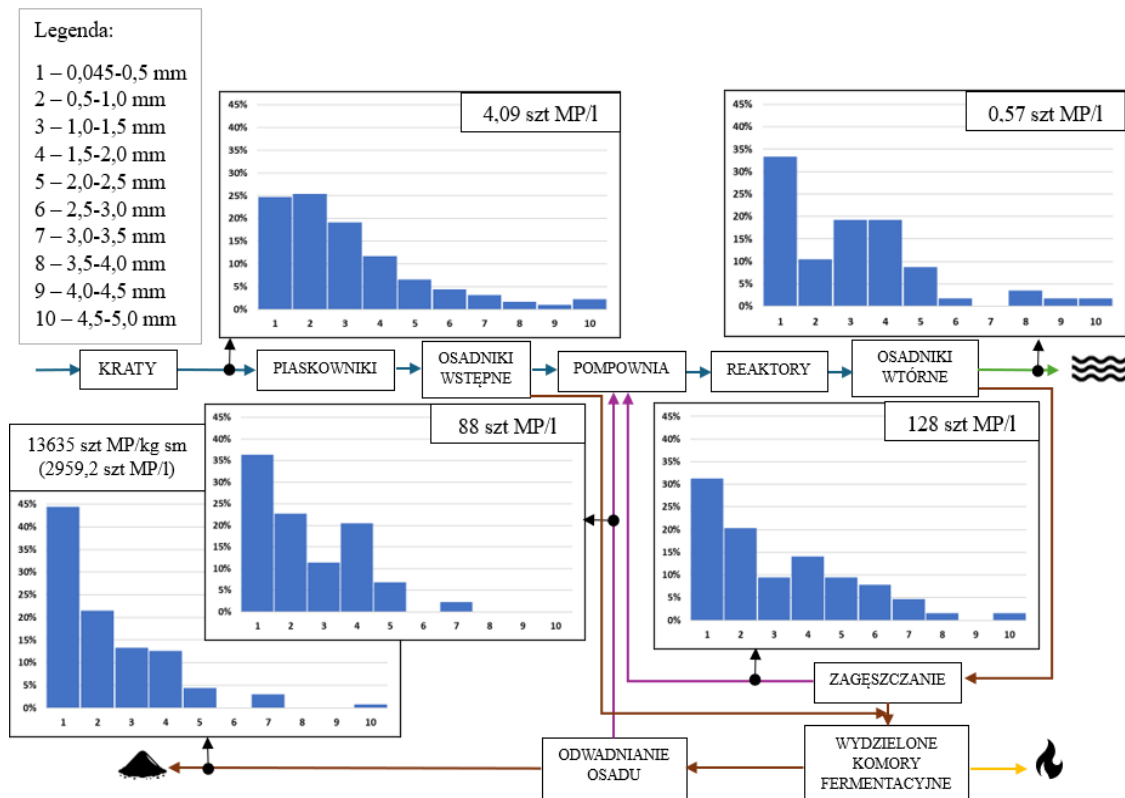
Obieg MP ze względu na ich rozmiar wraz z zawartością MP na litr badanej próbki dla oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów przedstawiono na rys. 6.5. W ściekach surowych dla pomiaru pierwszego i drugiego zauważalny jest podobny rozkład udziału poszczególnych zakresów rozmiarów MP. Najwyższy udział wykazują cząstki o najmniejszych rozmiarach, jednocześnie udział MP maleje wraz ze wzrostem rozmiarów. Dla obu pomiarów w ściekach oczyszczonych zauważalny jest wysoki udział MP klasyfikowanych w najmniejszych rozmiarach (33% dla pierwszego i 20% dla drugiego) przy jednoczesnym, widocznym mniejszym udziale cząstek większych.

Zauważalny wyższy udział najmniejszych MP charakterystyczny jest dla odcieków pochodzących z przeróbki osadów ściekowych. W przypadku odcieków pochodzących procesów zagęszczania osadów udziały poszczególnych zakresów rozmiarów MP podobne są do udziałów w ściekach oczyszczonych. Wskazuje to, że zarówno oczyszczanie mechaniczne jak i biologiczne nie usuwają skutecznie najmniejszych frakcji MP. W odciekach pochodzących z odwadniania osadów zauważalny jest wyższy udział MP zakwalifikowanych w zakresie od 45 μm do 0,5 mm (36% dla pomiaru pierwszego i 51% dla pomiaru drugiego), przy jednoczesnym mniejszym udziale lub całkowitym braku cząstek większych. Biorąc pod uwagę, że najmniejsza frakcja pojawia się we wszystkich badanych punktach oczyszczalni ścieków, a ich udział regularnie wzrasta wnioskować można, że procesy mechaniczne odwadniania osadów wpływać mogą na fragmentację większych MP obecnych w ciągu technologicznym. Ponadto, analizując ilość MP wyizolowanych na litr badanej próbki zauważalna jest wyższa zawartość MP na litr odcieku w porównaniu ze ściekami surowymi i oczyszczonymi. Wzrost udziału małych MP przy jednoczesnym wzroście całkowitego ich udziału w badanych próbkach jednoznacznie wskazuje na fragmentację większych cząstek w procesach przeróbki osadów ściekowych.

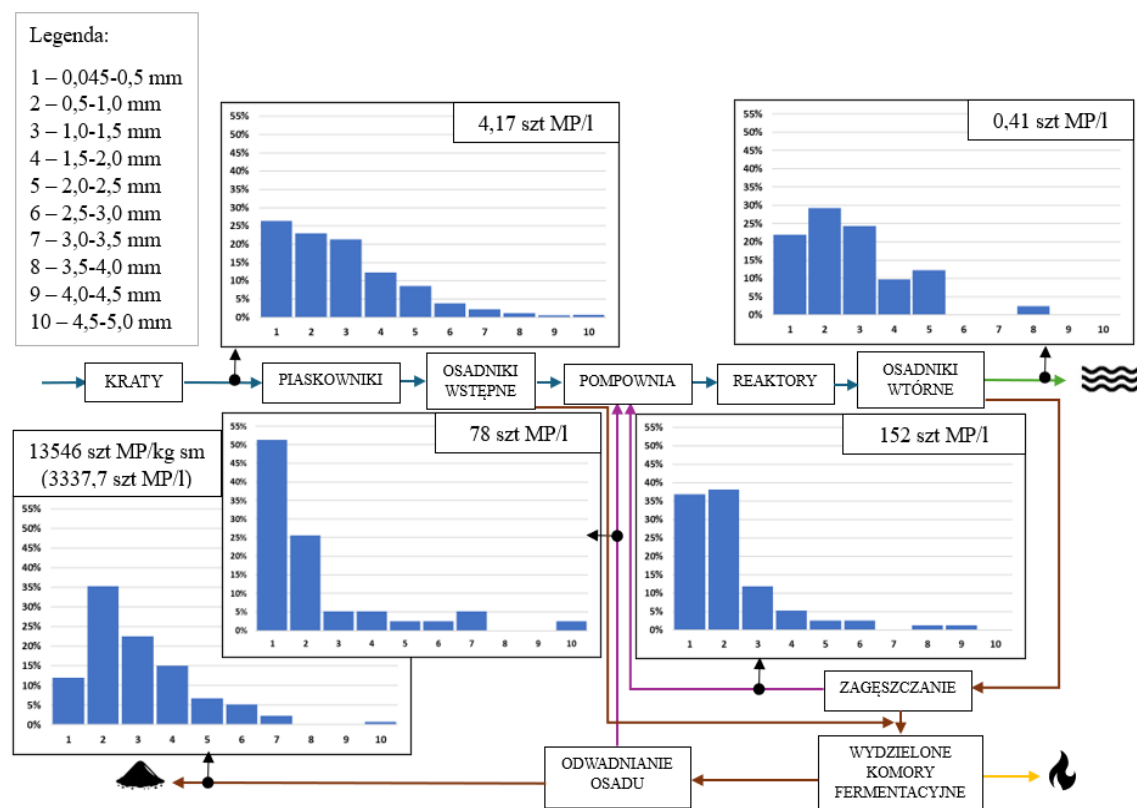
Ponadto, w odwodnionych osadach ściekowych, gdzie udział MP jest znacząco wyższy, prawie 45% udziału cząstek w zakresie od 45 μm do 0,5 mm, przy jednoczesnym prawie całkowitym braku MP o większych rozmiarach dodatkowo wskazuje na możliwą fragmentację tworzyw sztucznych w procesach przeróbki osadów ściekowych.

Analiza obiegu udziału MP w oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów o zadanych zakresach rozmiarów wskazuje, że dopływające stosunkowo duże cząstki MP wraz ze ściekami surowymi najprawdopodobniej ulegają fragmentacji. Potwierdza to dodatkowo wzrost ilości cząstek MP na litr badanej próbki zarówno w ściekach oczyszczonych, jak i odciekach i akumulacja MP w odwodnionych osadach ściekowych, przy jednoczesnym znaczącym wzroście udziału MP o najmniejszych rozmiarach.

POMIAR 1



POMIAR 2



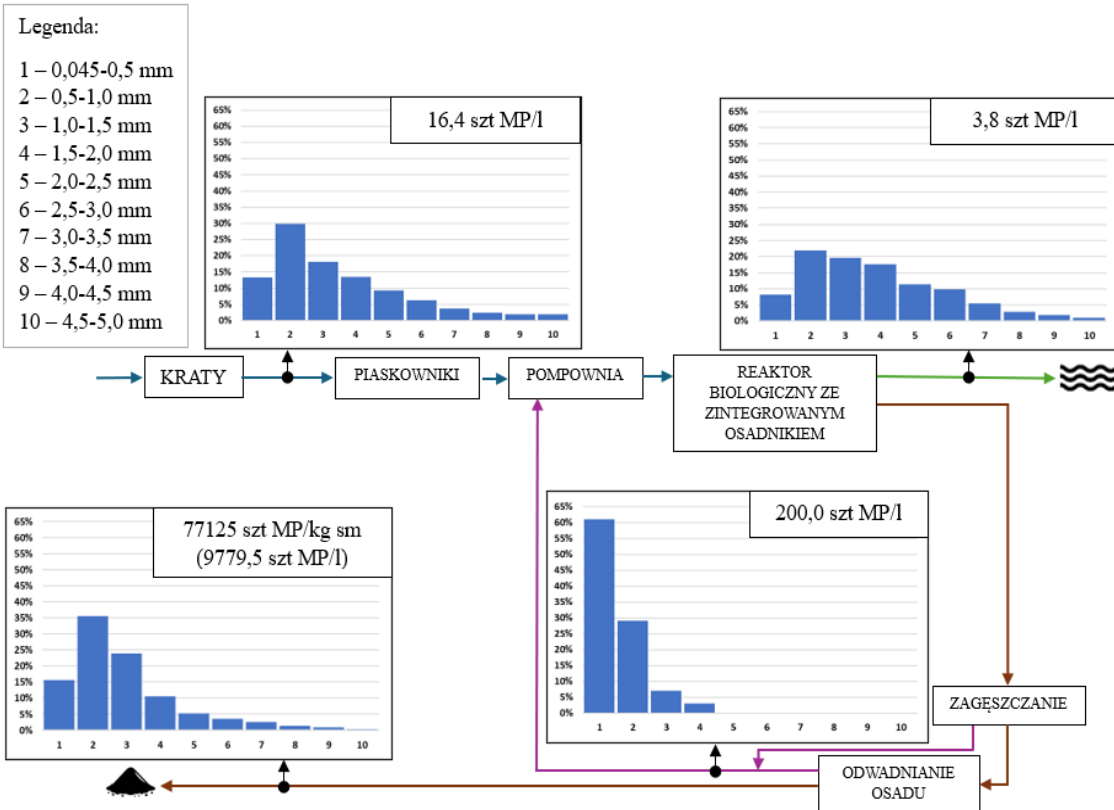
Rys. 6.5. Obieg MP ze względu na ich rozmiar — Zakład Oczyszczania Ścieków Kraków-Płaszów

Drugi analizowany obieg MP w oczyszczalni ścieków w Niepołomicach przedstawiono na rys. 6.6. Podobnie jak w przypadku oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów na schemacie przedstawiony został średni udział MP o zadanych zakresach oraz średnia ilość wyizolowanych MP na litr badanej próbki. Co ciekawe, udział MP o najmniejszych rozmiarach (od 45 μm do 0,5 mm) jest niższy w porównaniu do wyższego zakresu (od 0,5 do 1,0 mm) dla obu pomiarów. Dominacja cząstek w zakresie 0,5–1,0 mm najprawdopodobniej związana jest z wysoką zawartością w ściekach MP pierwotnych, m.in. granulek przemysłowych, często charakteryzowanych w badanych ściekach surowych. Z wyjątkiem najmniejszego zakresu, zauważalna jest tendencja do zmniejszania się udziałów cząstek wraz ze wzrostem ich rozmiarów. Udziały poszczególnych zakresów rozmiarów MP różnią się w zależności od pomiaru. W pomiarze pierwszym udziały wszystkich zakresów rozmiarów cząstek nie przekraczają 25%, z kolei w pomiarze drugim zauważalny jest bardzo wysoki wzrost zawartości cząstek w zakresie rozmiarów 0,5–1,0 mm, przy jednoczesnym spadku udziału pozostałych frakcji.

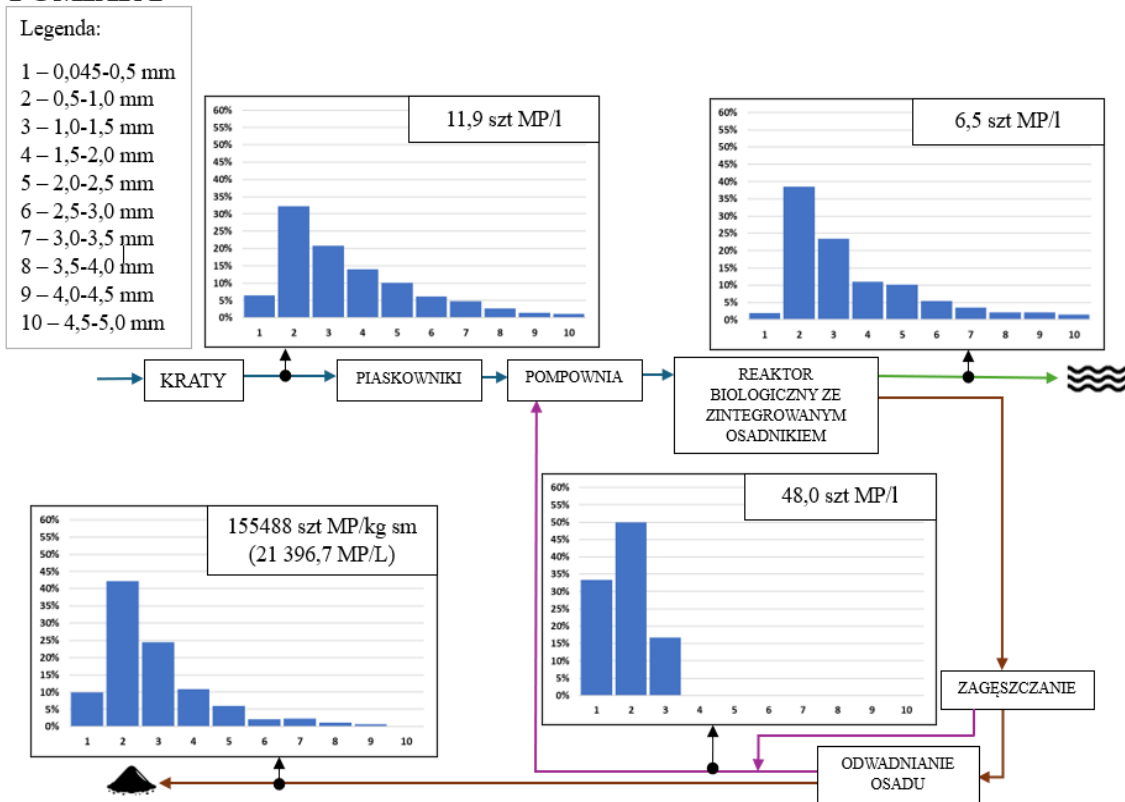
Podobnie jak w przypadku odcieków badanych w oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów, odcieki pochodzące z odwadniania osadów w Niepołomicach również wykazują znaczący wzrost udziału MP w rozmiarach od 45 μm do 0,5 mm. Ponadto, badane odcieki charakteryzują się brakiem cząstek o rozmiarach powyżej 2,0 mm. Udział najmniejszych cząstek w odciekach w porównaniu do ścieków surowych jest znacznie niższy. Różnice w pomiarach wynikać mogą ze skuteczności procesów zagęszczania i odwadniania osadów ściekowych. Odwodnione osady ściekowe w pomiarze drugim zawierają 155488 szt MP/kg sm, czyli ponad 2-krotnie więcej niż w pomiarze pierwszym. Przy niskiej skuteczności procesów zagęszczania i odwadniania dochodzi do zwiększenia odpływu MP, co tłumaczy różnice w przedstawionych pomiarach. Tym samym wyższy udział najmniejszych cząstek oraz wysoka zawartość MP w odciekach potwierdza fakt, że większe MP ulegać mogą fragmentacji w trakcie procesów przeróbki osadów ściekowych.

Analiza MP wyizolowanych z odwodnionych osadów ściekowych wskazuje na zauważalnie wyższy udział najmniejszych cząstek przy jednoczesnym ogólnym wzroście ich zawartości, co dodatkowo potwierdza fakt, że w trakcie przeróbki osadów ściekowych MP obecne w oczyszczalni ścieków ulegają fragmentacji.

POMIAR 1



POMIAR 2



Rys. 6.6. Obieg MP ze względu na ich rozmiar — Zakład Oczyszczania Ścieków w Niepołomicach

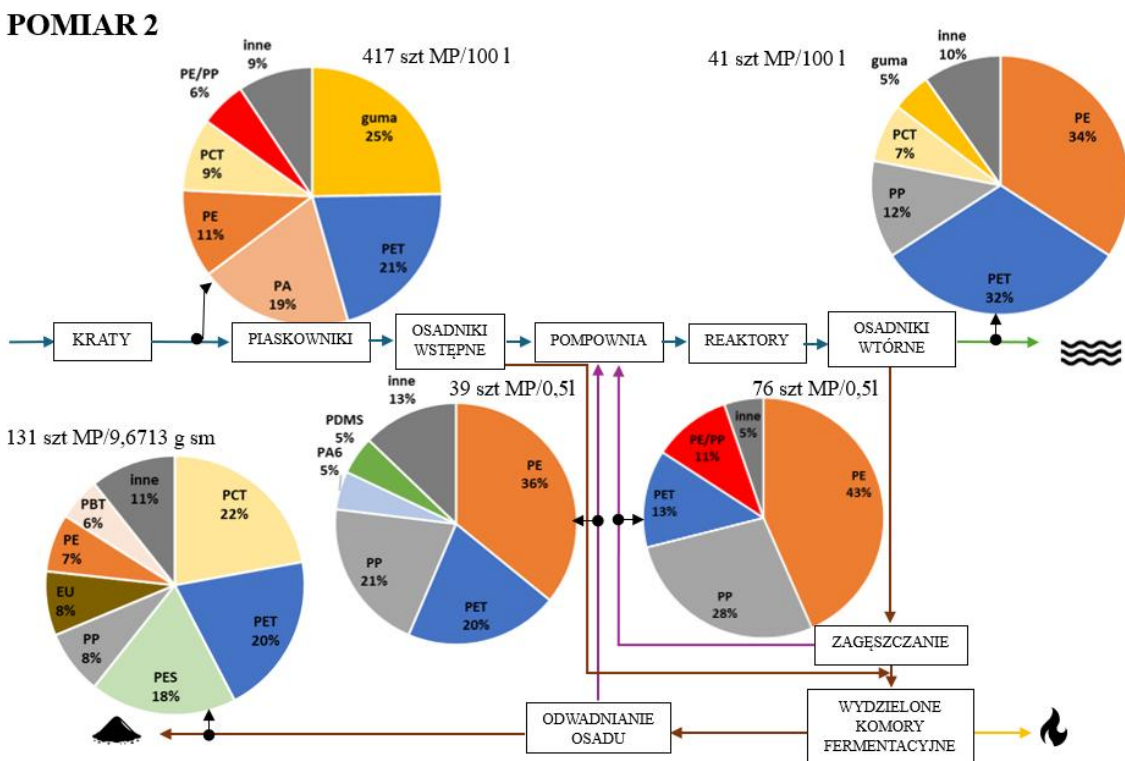
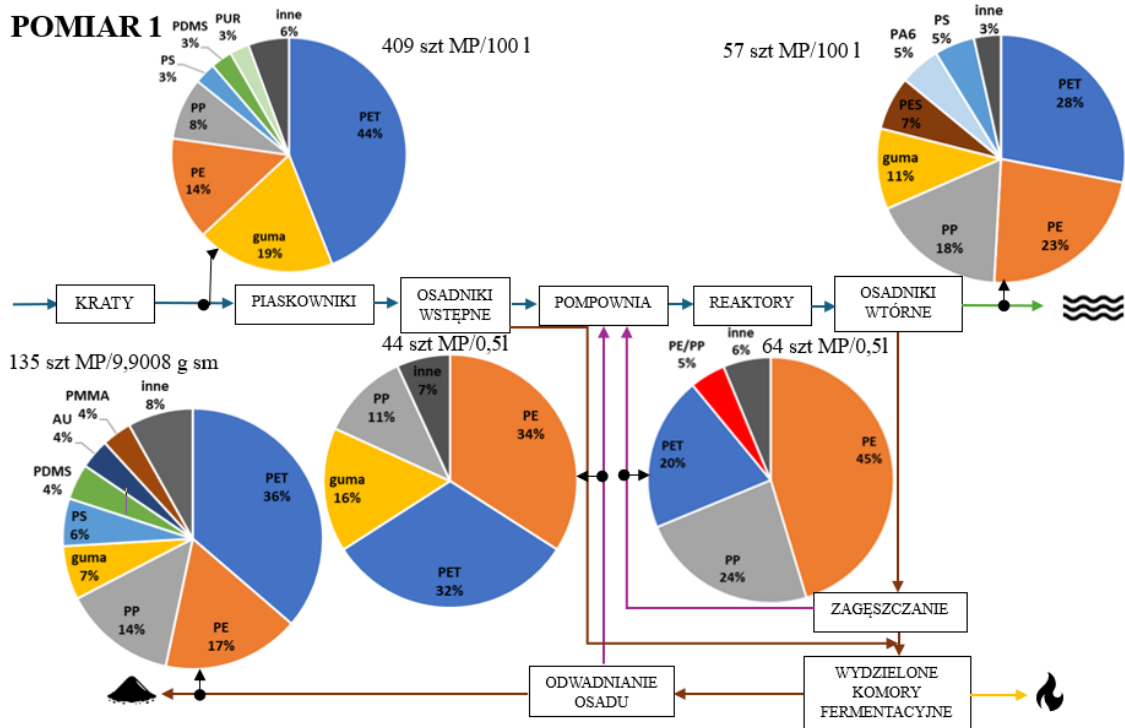
6.3.2. Obieg mikroplastików ze względu na rodzaj polimeru

Obieg MP wyizolowanych w badanych punktach oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów przedstawiono na rys. 6.7. Na schemacie przedstawiono procentowy udział poszczególnych wyizolowanych polimerów wraz z ilością MP, z których obliczono przedstawione udziały. Pomimo, że analiza rozmiarów wykazywała porównywalne wyniki dla dwóch pomiarów to w przypadku wyizolowanych polimerów widać różnice w ich udziałach.

Pomimo różnorodnego składu MP w ściekach surowych zauważalny jest dominujący udział cząstek PET (44%) kauczuku syntetycznego (19%) oraz PE (14%). Z kolei w pomiarze drugim dominują cząstki gumy (25%), kolejno zidentyfikowano 21% PET, 19% PA oraz 11% PE. Różnice wynikają najprawdopodobniej z jednorazowych różnic w charakterze dopływających do oczyszczalni ścieków surowych. Jednakże, różnice te nie wpływają na powtarzalny charakter ścieków surowych, gdzie głównym zanieczyszczeniem są polimery pochodzące z gospodarstw domowych. Dla pomiaru pierwszego ścieki oczyszczone charakteryzują się 28% udziałem cząstek PET oraz wyższym udziałem cząstek PP (18%) w porównaniu do ścieków surowych. Natomiast dla pomiaru drugiego odnotowano znaczny udział cząstek PE (34%), PET (32%) oraz PP (12%). W ściekach oczyszczonych dominujące MP składają się z polimerów o gęstości poniżej 1 g/cm³. Wyjątek stanowią cząstki PET, którego gęstość wynosi 1,380–1,520 g/cm³. Jednakże, zdecydowana większość cząstek PET identyfikowana jest jako włókna, które ze względu na swój kształt i rozmiar mogą wykazywać tendencję do unoszenia się na powierzchni cieczy.

Odcieki pochodzące z procesów zagęszczania osadów ściekowych charakteryzują się wysoką zawartością cząstek PE (45% dla pomiaru pierwszego oraz 43% dla pomiaru drugiego). Nagłe pojawienie się znacznego udziału cząstek PE w odciekach związane może być bezpośrednio z fragmentacją większych MP wcześniej uwięzionych w osadzie. Podobna sytuacja dotyczy cząstek PP, których udział w odciekach po zagęszczaniu osadów wynosi 24% i 28%, odpowiednio dla pomiaru pierwszego i drugiego. Podobnie jak w przypadku ścieków oczyszczonych, MP występujące w odciekach charakteryzują się niską gęstością materiałów, przez co, po mechanicznych procesach zagęszczania i fragmentacji uwalanie zostały do wód nadosadowych. Wzrost zawartości różnych polimerów bezpośrednio łączy się z obiegiem rozmiarów, gdzie w odciekach odnotowano znaczący wzrost udziałów cząstek o najmniejszych rozmiarach. Stąd wnioskować można, że cząstki PE i PP w badanej oczyszczalni ścieków w procesach przeróbki osadów ulegają fragmentacji.

Akumulacja MP w odwodnionych osadach ściekowych została potwierdzona różnorodnością wyizolowanych cząstek. Zarówno dla pomiaru pierwszego jak i drugiego zauważalna jest duża różnorodność polimerów, gdzie w dwóch pomiarach dominują pochodne poliestrów (PET, PCT, PES). Co dodatkowo pokrywa się z ilością włókien wyizolowanych w osadach ściekowych.

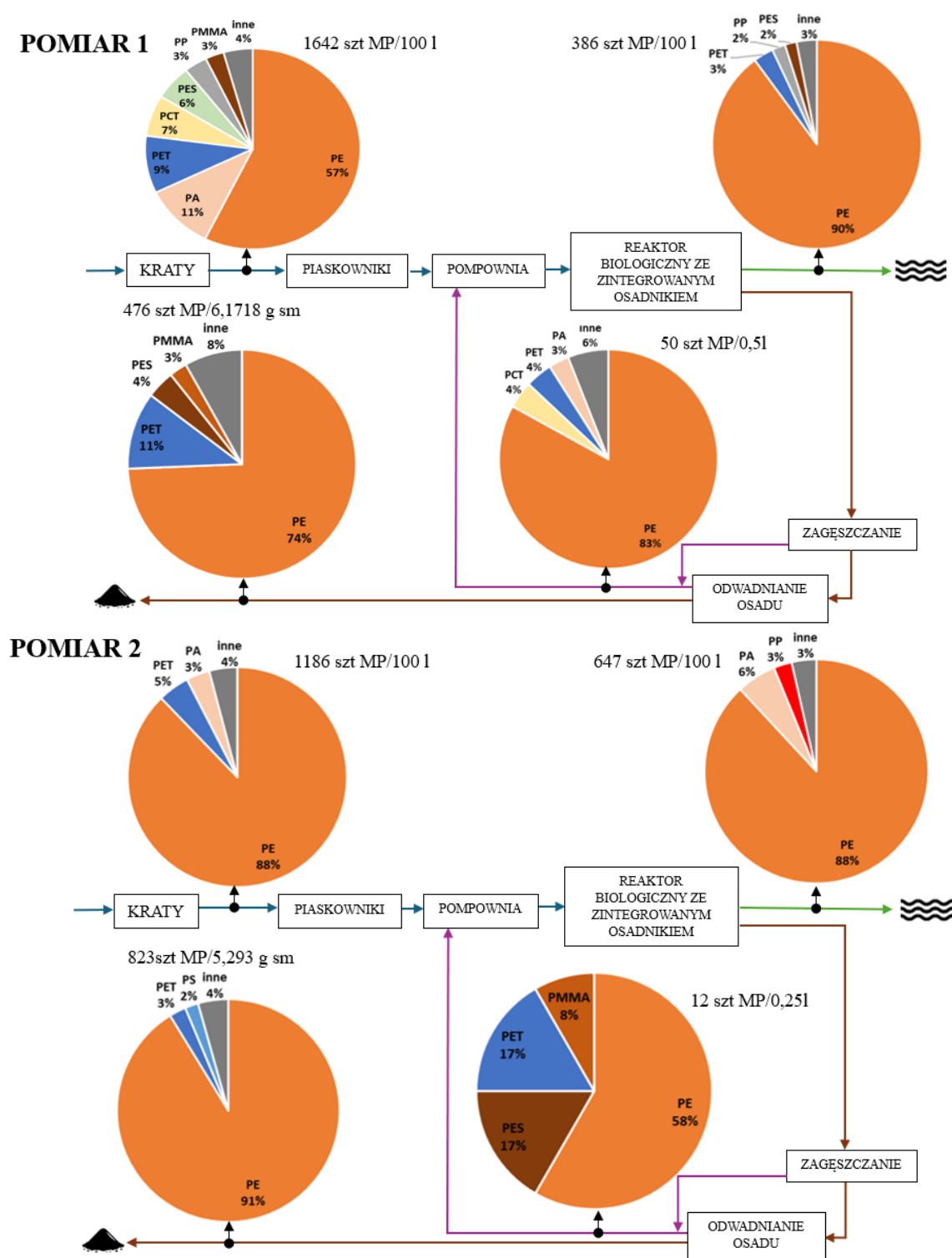


Rys. 6.7. Obieg MP ze względu na rodzaj polimeru — Zakład Oczyszczania Ścieków Kraków-Płaszów

Analizowany obieg MP dla oczyszczalni ścieków w Niepołomicach przedstawiony został na rys. 6.8. Schemat zawiera udziały poszczególnych polimerów wyizolowanych w poszczególnych punktach oraz ilości MP które były podstawą do otrzymanych udziałów. Oba pomiary charakteryzują się dominacją cząstek PE w każdym badanym punkcie, co najprawdopodobniej związane jest z wcześniej opisaną lokalizacją oczyszczalni ścieków, która przyjmuje ścieki z pobliskiej strefy przemysłowej. Ponadto, oczyszczalnie ścieków zlokalizowane w większych miastach mogą wykazywać większą różnorodność w generowanych odpadach co tłumaczy różnorodność MP występujących w ściekach surowych w oczyszczalni w Krakowie. W Niepołomicach ścieki surowe charakteryzują się dużą powtarzalnością dominacji jednego polimeru, przy czym dla pomiaru pierwszego różnorodność występujących MP jest nieznacznie wyższa w porównaniu do pomiaru drugiego. Może to być bezpośrednio związane z aktualnie wyższym dopływem ścieków z gospodarstw domowych. Ścieki oczyszczone charakteryzują się całkowitą dominacją cząstek PE (90% dla pomiaru pierwszego oraz 88% dla pomiaru drugiego). Związane może to być z wcześniej opisaną fragmentacją większych MP w procesach przeróbki osadów ściekowych, co bezpośrednio wpływać może na wzrost udziałów cząstek PE w badanej oczyszczalni ścieków.

Badane odcieki charakteryzują się relatywnie wysoką różnorodnością i udziałami wyizolowanych rodzajów polimerów. Co może wynikać z fragmentacji MP uwięzionych w osadach, które pod wpływem działań mechanicznych ulegają rozdrobnieniu. Analiza obiegu rozmiarów potwierdza wyższą zawartość MP w odciekach w porównaniu do ścieków surowych co dodatkowo potwierdza fakt, że w odciekach gromadzi się więcej mniejszych cząstek tworzyw sztucznych.

Udział cząstek PE w odwodnionych osadach ściekowych dla obu pomiarów w stosunku do ścieków surowych jest wyższy, co sugeruje, że rozdrobnione w procesach przeróbki osadów ścieków MP częściowo gromadzą się z osadach ściekowych wpływając na udziały poszczególnych polimerów. W pomiarze pierwszym, gdzie widoczna jest większa różnorodność polimerów dopływających do oczyszczalni ścieków zauważalna jest także większa różnorodność polimerów wyizolowanych w kolejnych etapach oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych. Z kolei dla pomiaru drugiego zauważalna różnorodność wśród polimerów wyizolowanych z odcieków sugeruje fragmentację MP obecnych już w ciągu technologicznym, jednocześnie zwracając uwagę na fakt, że MP dopływające do oczyszczalni ścieków wraz z odciekami zwracane są do układu oczyszczania, więc wyizolowane MP mogą różnić się od pozostałych punktów poboru.



Rys. 6.8. Obieg MP ze względu na rodzaj polimeru — Zakład Oczyszczania Ścieków w Niepołomicach

6.3.3. Obieg mikroplastików ze względu na kształt

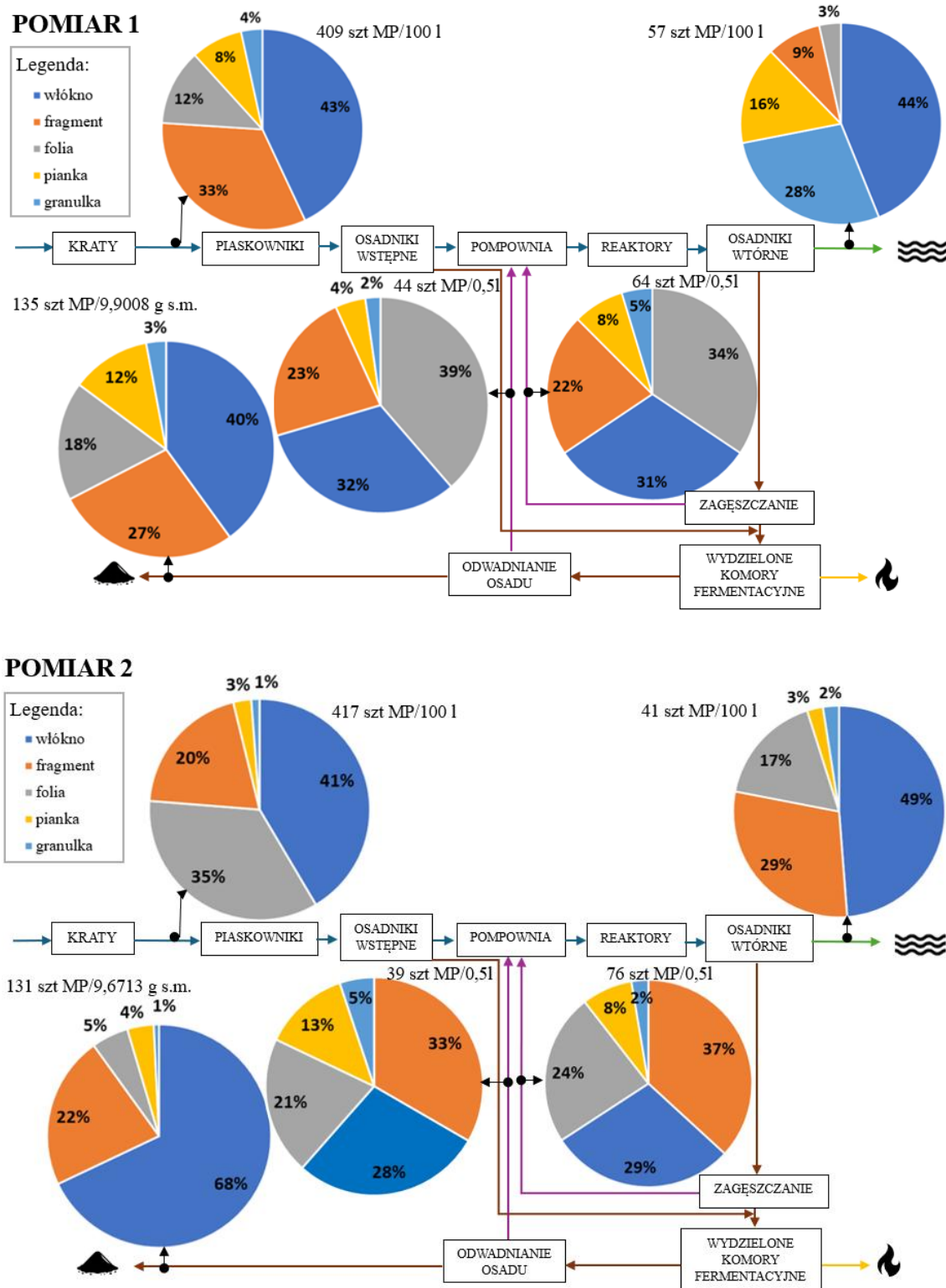
Schemat przedstawiony na rys. 6.9 zawiera obieg MP wyizolowanych w oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów uwzględniając ich procentowe udziały pod względem

wyzolowanych kształtów. Zarówno w pomiarze pierwszym (43%) i drugim (41%) dominującymi MP są włókna syntetyczne. Pomimo wyższego udziału folii (35%) i mniejszego udziału fragmentów (20%) w pomiarze drugim MP w ściekach surowych badanej oczyszczalni ścieków charakteryzują się pewną tendencją i powtarzalnością głównych źródeł MP w ściekach surowych. W ściekach oczyszczonych w pomiarze pierwszym zaskakująco udział zawartości granulek jest wyższy (28%) w porównaniu do pomiaru drugiego (2%), a udział fragmentów mniejszy dla pomiaru pierwszego (9% dla pierwszego i 29% dla drugiego pomiaru). Jednocześnie zauważalny jest wyraźnie większy udział pianek w pomiarze pierwszym. Przy czym dla pomiaru pierwszego nie odnotowano wysokiej zawartości granulek i pianek w ściekach surowych. Na różnorodność kształtów w ściekach oczyszczonych wpływać może zawartość MP w odciekach, gdzie również zauważalny jest wyższy udział granulek i pianek, które zawracane do obiegu oczyszczalni ścieków wpływać mogą na wzrost zawartości i różnorodność cząstek w ściekach oczyszczonych. Ponadto, spadek zawartości cząstek o nieregularnych kształtach (fragmentów) w ściekach surowych sugerować może, że cząstki te wykazują większe powinowactwo do osadów i usuwane są w procesach sedymentacyjnych. Natomiast cząstki o regularnych kształtach (granulki) oraz o porowatych formach (pianki) ze względu na niski ciężar i opływowy kształt nie wykazują tak dużego powinowactwa do wiązania się z osadem, tym samym unosząc się na powierzchni cieczy uwalniane są wraz ze ściekami oczyszczonymi do odbiornika.

Odcieki pochodzące z procesów zagęszczania osadów charakteryzują się dominacją cząstek folii (34%), włókien (31%) oraz fragmentów (22%) dla pomiaru pierwszego oraz dominacją cząstek fragmentów (37%), włókien (29%) oraz folii (24%) dla drugiego. Zmiany w udziałach poszczególnych kształtów w odciekach w porównaniu do ścieków surowych sugerować mogą uwalnianie cząstek z osadów oraz ich fragmentację w mechanicznych procesach przeróbki osadów ściekowych. Odcieki pochodzące z procesów odwadniania osadów w zależności od pomiaru wykazują podobne zależności co odcieki pochodzące z procesów zagęszczania. Dominujące cząstki, pomimo niewielkich zmian w udziałach, pozostają niezmiennie. Co ciekawe, udziały granulek w poszczególnych pomiarach potwierdzają tezę, że MP występujące w odciekach przyczyniać mogą się do wzrostu tych cząstek w ściekach oczyszczonych i odwodnionych osadach ściekowych. Dla pomiaru pierwszego zauważalny jest marginalny udział granulek w odciekach w porównaniu do ścieków surowych, jednocześnie zauważalny jest znacznie większy udział tych cząstek w ściekach oczyszczonych i odwodnionych osadach ściekowych, co świadczyć może o usunięciu tych cząstek z odcieków. Sytuację odwrotną zauważamy w pomiarze drugim, gdzie udział granulek jest wyraźnie większy w odciekach, bez wysokiego udziału w osadach i ściekach oczyszczonych. Sugeruje to, że w przypadku pomiaru drugiego cząstki granulek zawracane są do obiegu oczyszczania ścieków wraz z odciekami, a dopiero z czasem osadzają się w osadach lub odprowadzane są wraz ze ściekami oczyszczonymi.

Akumulacja MP w odwodnionych osadach ściekowych potwierdzona została także poprzez analizę wyizolowanych kształtów. Zauważalny jest udział wszystkich rodzajów MP. Natomiast przeważający udział włókien oraz fragmentów może wskazywać na

efektywnie zatrzymywanie tych cząstek w osadach z czasem, poprzez ich tendencję do łączenia się z cząstkami osadu.

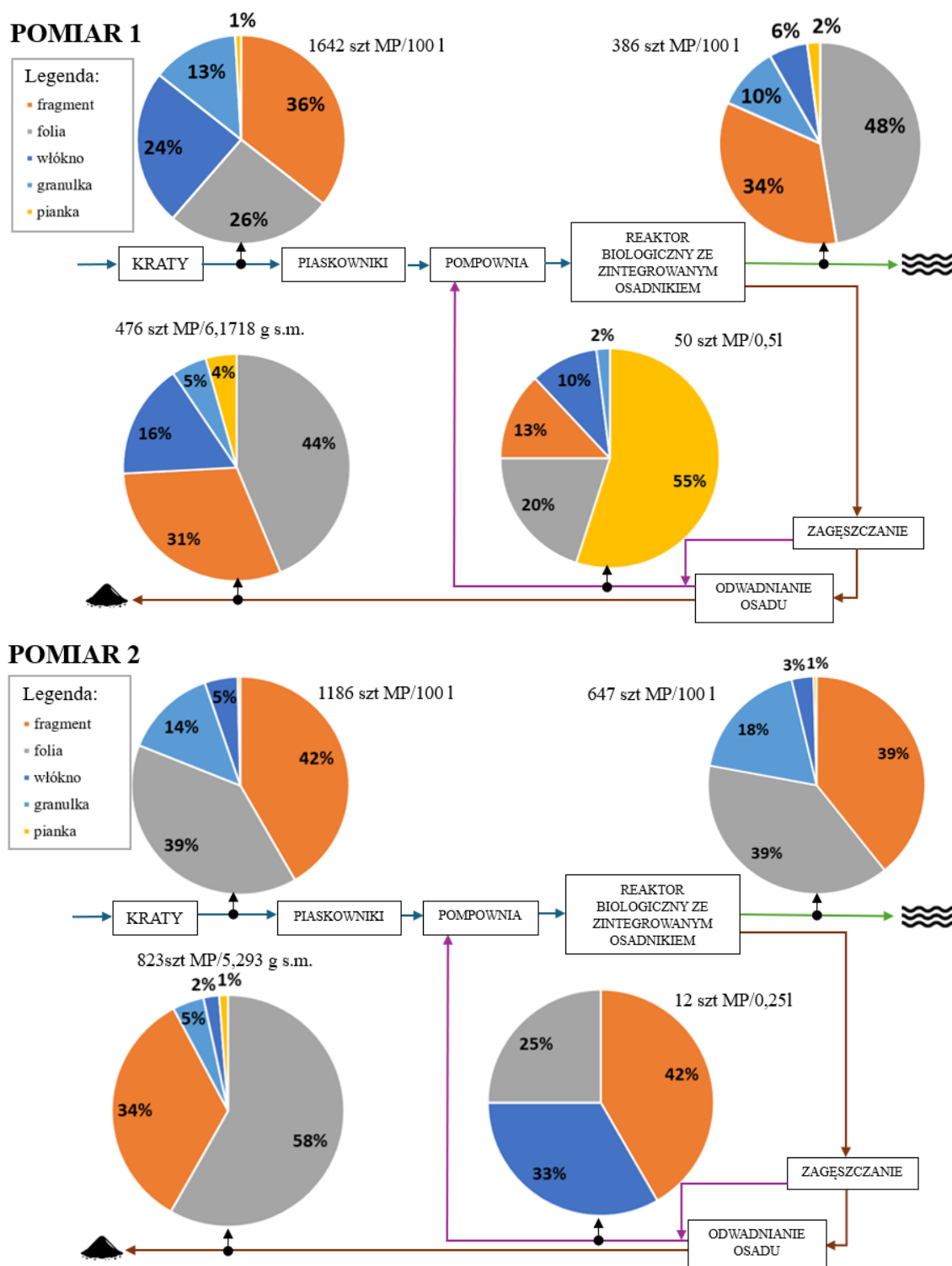


Rys. 6.9. Obieg MP ze względu na kształt — Zakład Oczyszczania Ścieków Kraków-Płaszów

Obieg MP ze względu na ich kształt dla oczyszczalni ścieków w Niepołomicach przedstawiono na rys. 6.10. Ścieki surowe w obu pomiarach charakteryzują się dominacją udziału fragmentów i folii. W pomiarze pierwszym widoczny jest wysoki udział włókien syntetycznych (24%) w porównaniu do pomiaru drugiego, gdzie udział tych cząstek wynosił 2%. Podobnie jak w analizie obiegu polimerów sugeruje to, że w drugim dniu poboru do oczyszczalni ścieków dopływało znacznie więcej ścieków z gospodarstw domowych, tych samym wpływając na charakterystykę MP w ściekach surowych. Stały udział granulek potwierdza regularne występowanie zanieczyszczeń przemysłowych, docierających do oczyszczalni ścieków z pobliskich zakładów przemysłowych. Ścieki oczyszczone charakteryzują się dominującym udziałem cząstek folii i fragmentów, co powiązane jest z charakterystyką ścieków surowych. Granulki, ze względu na swój kulisty i opływowy kształt nie wykazują powinowactwa do wiązania się z osadem, tym samym potwierdzono ich znaczący udział w ściekach oczyszczonych (10% dla pomiaru pierwszego oraz 18% dla pomiaru drugiego).

Odcieki pochodzące z przeróbki osadów ściekowych w pomiarze pierwszym charakteryzują się większym udziałem pianek (55%) przy jednoczesnym zerowym udziale w pomiarze drugim. Obecność tak dużego udziału pianek PE w odciekach świadczyć może o degradacji lub uszkodzeniach materiałów konstrukcyjnych wykonanych z tworzyw sztucznych, tj. izolacje rur czy elementy napowietrzające, szeroko stosowane w oczyszczalniach ścieków. Wyższy udział cząstek pianek w odciekach spowodowany może być również wcześniejszym zatrzymaniem cząstek w osadach, które pod wpływem procesów zagęszczania i odwadniania uwalniane z osadu przedostają się do odcieków. Zauważalny jest także niewiele wyższy udział pianek w osadach ściekowych i ściekach oczyszczonych, tym samym potwierdzając fakt, że MP w odciekach mogą wpływać na ilość i rodzaj MP w kolejnych etapach procesu oczyszczania ścieków. W pomiarze drugim nie wykryto cząstek pianek, dlatego jednorazowy wzrost zawartości tych cząstek raczej świadczy o jednorazowym, chwilowym dopływie cząstek do odcieków.

Odwodnione osady ściekowe charakteryzują się dominacją cząstek folii i fragmentów, co pokrywa się z cząstkami wyizolowanymi w pozostałych badanych punktach. Pomiar pierwszy charakteryzuje się znacznie wyższym udziałem włókien syntetycznych (16%) w porównaniu z drugim pomiarem (2%) na co bezpośredni wpływ może mieć zawartość włókien w odciekach, które dopiero z czasem zostaną uwolnione do osadów ściekowych lub bezpośrednio do odpływu. W pomiarze pierwszym zauważalny jest 16% udział włókien w osadach ściekowych oraz 10% w odciekach, z kolei w pomiarze drugim zauważalny jest jedynie 2% udział włókien w osadach przy 33% udziale włókien w odciekach. Zależności te wskazują, że MP obecne w odciekach zawracane są do układu oczyszczania ścieków, a dopiero z czasem uwalniane są do ścieków oczyszczonych i osadów ściekowych.

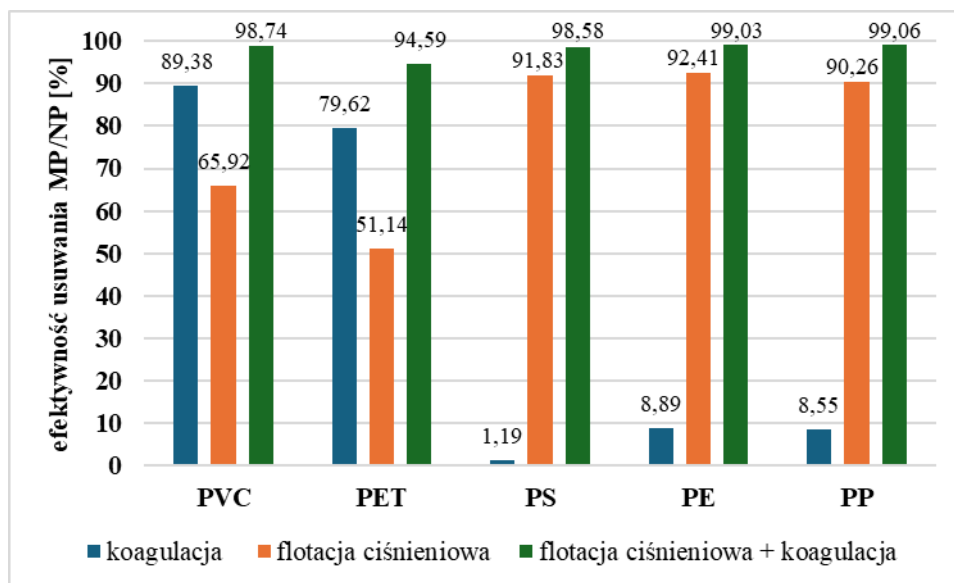


Rys. 6.10. Obieg MP ze względu na kształt — Zakład Oczyszczania Ścieków w Niepołomicach

6.4. Usuwanie mikro- i nanoplastików

Przeprowadzone badania pozwoliły na ocenę efektywności usuwania mieszaniny MP i NP z wykorzystaniem dwóch różnych procesów i ich kombinacji. Analizie poddano efektywność jednostkowego procesu koagulacji, flotacji ciśnieniowej oraz sekwencji

tych procesów, w układzie koagulacja-flotacja ciśnieniowa. Badania przeprowadzono oddzielnie dla każdego z najczęściej występujących w ściekach polimerów (PE, PP, PVC, PET, PS), a wyniki badań zestawiono na 6.11.



Rys. 6.11. Efektywność usuwania tworzyw sztucznych w zależności od zastosowanej metody

Efektywność usuwania poszczególnych polimerów zarówno w przypadku koagulacji, jak i flotacji różniła się w zależności od badanego polimeru. Dla procesu koagulacji efektywność usuwania polimerów osiągnęła wartość od 1,19% dla PS do 89,39% dla PVC. Rozbieżność otrzymanych wyników spowodowana jest najprawdopodobniej przede wszystkim właściwościami fizykochemicznymi badanych tworzyw sztucznych, tj. ich gęstością, ładunkiem powierzchniowym i hydrofobowością. PVC oraz PET charakteryzują się obecnością grup funkcyjnych w swojej strukturze, co zwiększać może zdolność łączenia się cząstek tworzyw sztucznych z koagulantem. PVC ze względu na podstawnik chlorowy w swojej strukturze, wykazuje charakter umiarkowanie hydrofilowy. Podobnie w przypadku PET, który charakteryzuje się obecnością grup estrowych, charakter hydrofilowy cząstek sprzyja tworzeniu się kłaczków zwiększając efektywność koagulacji. Z kolei polimery o charakterze hydrofobowym i niskiej gęstości (PE, PP oraz PS) wykazały znacznie niższą podatność na koagulację. Brak grup funkcyjnych oraz słabe oddziaływania pomiędzy tworzywami sztucznymi, a produktami hydrolizy koagulantów ograniczają ich zdolność do tworzenia trwałych kłaczków.

Proces flotacji ciśnieniowej wykazał nieco wyższą efektywność usuwania cząstek tworzyw sztucznych, od 51,14% dla PET do 92,41% dla PE. Podobnie jak w przypadku koagulacji, na efektywność zastosowanego procesu wpływają właściwości fizyczne badanych polimerów. Polimery, które charakteryzują się wysoką hydrofobowością oraz niską gęstością (PE i PP) wykazały najwyższy stopień usuwania. PS, pomimo, że ma wyższą gęstość również charakteryzował się wysokim stopniem redukcji, na co wpływ może mieć niepolarny charakter powierzchni polimeru. Obecność grup karbonylowych i eterowych w PET oraz grup chloru w PVC wpływała na niższe powinowactwo polimerów do pęcherzyków gazów. Wskazuje to, że na efektywność flotacji ciśnieniowej

wpływa nie tylko masa i rozmiar cząstek, ale także właściwości powierzchniowe polimerów.

W oczekiwaniu zwiększenia efektywności usuwania tworzyw sztucznych zastosowano sekwencję wcześniej przebadanych metod. Badany układ obejmował najpierw koagulację, a kolejno flotację ciśnieniową cząstek tworzyw sztucznych. Połączenie tych metod zwiększyło stopień redukcji tworzyw sztucznych do poziomu 94,59% dla PET, aż do 99,06% dla PP. Wyniki te wyraźnie pokazują, że wykorzystanie sekwencji tych dwóch procesów może pozwolić na skuteczne usunięcie większości tworzyw sztucznych najczęściej występujących w ściekach. Należy przy tym zaznaczyć, że opisane badania były prowadzone z wykorzystaniem wody, a nie ścieków jako medium ciekłego. Badania z wykorzystaniem ścieków komunalnych mogą przynieść nieco odmienne wyniki ze względu na prawdopodobne interakcje składników ścieków z koagulantami i cząstkami tworzyw sztucznych.

7. Podsumowanie wyników badań i weryfikacja tez badawczych

7.1. Podsumowanie wyników badań

Niniejsza praca doktorska przedstawia badania nad występowaniem i przemianami MP i NP w komunalnych oczyszczalniach ścieków. Głównym celem pracy było poszerzenie i pogłębienie wiedzy na temat występowania i charakterystyki MP oraz występowania NP w próbkach pochodzących z komunalnych oczyszczalni ścieków. Zostało to zrealizowane poprzez zweryfikowanie i udoskonalenie istniejących już metod poboru, izolowania i identyfikacji MP oraz opracowania założeń autorskiej półilościowej metody oznaczania zawartości NP w ściekach i osadach ściekowych. W ramach pracy przeprowadzono badania terenowe w dwóch komunalnych oczyszczalniach ścieków. Badaniom poddano ścieki surowe i oczyszczone, odcieki pochodzące z przeróbki osadów ścieków oraz odwodnione osady ściekowe. Ponadto, przeprowadzono badania nad usuwaniem mieszaniny MP i NP ze ścieków z wykorzystaniem sekwencji prostych i dostępnych metod jednostkowych, powszechnie wykorzystywanych w oczyszczaniu wody i ścieków.

Aktualny brak standaryzowanych procedur dotyczących poboru, izolowania oraz identyfikacji MP w próbkach ścieków nakładał konieczność zweryfikowania ogólnodostępnych metod w celu wybrania najefektywniejszej metody. **Weryfikacja i udoskonalenie** istniejących metod izolowania MP potwierdziła, że dwuetapowa procedura pozwala na osiągnięcie zadawalającej efektywności odzysku MP. Średnia efektywność usuwania materii organicznej z wykorzystaniem czterech testowanych metod dla próbki modelowych ścieków mieściła się w zakresie od 72,64% do 99,96%. Natomiast najwyższą efektywnością wykazała się reakcja Fentona, przy efektywności usuwania materii organicznej na poziomie 99,96% (średnia dla dwóch próbek). Drugi, najważniejszy parametr charakteryzujący metody izolowania MP to stopień degradacji cząstek tworzyw sztucznych. Średni stopień degradacji modelowych MP użytych w badaniach (PVC, PET, PS, PE, PP) wahał się od 0,10% do 20,24%. Pomimo, że stopień degradacji MP dla reakcji Fentona był nieznacznie wyższy w porównaniu z metodą oksydacji z użyciem nadtlenu wodoru (15% H_2O_2 ; 40°C/2 godz. i 25°C/24 godz.) — odpowiednio 0,14% dla reakcji Fentona i 0,10% dla oksydacji nadtlakiem wodoru — uznano, że wartość ta może wynikać z naturalnych różnic mas pomiarowych, a różnice są na tyle niskie, że stopień degradacji MP dla dwóch opisywanych metod uznano za podobny i znikomy. Biorąc pod uwagę efektywność usuwania materii organicznej, brak degradacji tworzyw sztucznych, czas reakcji oraz dostępność i koszty reagentów uznano, że oksydacja z użyciem nadtlenu wodoru katalizowana jonami Fe (II) (30% H_2O_2 + Fe^{2+} ; 75°C, 30 min) jest najodpowiedniejszą metodą do usuwania materii organicznej. Kolejno, efektywność oddzielania materii nieorganicznej od MP z użyciem separacji gęstościowej w zależności od użytego roztworu (gęstości roztworów od 0,9988 g/cm³ do 1,6999 g/cm³) charakteryzowała się odzyskiem MP na średnim poziomie od 44,56% do 96,78%. Pomimo, że wszystkie zastosowane w separacji gęstościowej roztwory charakteryzowały się wysokim średnim stopniem usunięcia materii nieorganicznej (od 98,59% do 99,73%) w wyborze metody kierowano się stopniem odzysku MP, przez co w badaniach

zastosowano separację gęstościową z wykorzystaniem wodnego roztworu chlorku cynku (ZnCl_2 o gęstości równiej $1,6999 \text{ g/cm}^3$). Szkodliwy wpływ roztworu chlorku cynku wyeliminowano poprzez wielokrotne wykorzystanie i regenerację tego roztworu. Podsumowując, metoda izolowania MP z użyciem reakcji Fentona oraz separacji gęstościowej z wykorzystaniem wodnego roztworu chlorku cynku sprawdza się dla próbek ścieków oraz osadów ściekowych, co potwierdzono szeregiem badań laboratoryjnych z wykorzystaniem materiałów modelowych. Identyfikacja wyizolowanych MP z użyciem mikroskopu stereoskopowego oraz spektroskopii w podczerwieni w transformata Fouriera z modułem tłumionego całkowitego odbicia (FTIR-ATR) pozwoliła na kompleksową identyfikację cech fizycznych MP: kształt, kolor, rozmiar oraz chemicznych: typ polimeru. Zastosowane w niniejszej pracy metody są sprawdzonymi metodami umożliwiającymi izolowanie oraz identyfikację MP z próbek ścieków i osadów ściekowych, przy uzyskaniu rzetelnych i powtarzalnych wyników. Pomimo to, nadal istnieje konieczność opracowania między laboratoryjnego protokołu referencyjnego, aby wyniki badań były w pełni porównywalne.

Badania nad autorską metodą **półilościowego oznaczania zawartości nanoplastików** w próbkach ścieków i osadach ściekowych z użyciem łatwo-dostępnych technik laboratoryjnych z wykorzystaniem pierwotnego utleniania materii organicznej i dwuetapowego spalania jest metodą wykazującą ogromny potencjał. Aktualnie wykonane badania laboratoryjne z wykorzystaniem materiałów modelowych wskazują, że pierwotne utlenianie materii organicznej z użyciem 15% nadtlenu wodoru pozwala na usunięcie łatwo utleniającej materii organicznej. Krok ten jest kluczowy przed spalaniem próbki w 650°C , aby uniknąć niekontrolowanego spalania, charakteryzującego się gwałtownym wyrzutem par i aerozolu. Kolejno, spalanie oczyszczonej próbki w 650°C w kontrolowany sposób pozwala na całkowite usunięcie materii organicznej, a spalanie w 800°C pozwala na utlenienie pozostałych cząstek tworzyw sztucznych zawartych w badanej próbce. Modelowe badania z wykorzystaniem pięciu rodzajów tworzyw sztucznych wykazują, że w 650°C całkowitej degradacji ulega średnio od 98,75% do 84,04% w zależności od badanego polimeru. Dla mieszaniny polimerów średni stopień degradacji NP wynosi 94,49%. Opierając się na pozostałościach polimerów po spalaniu w 650°C kolejnym krokiem opracowanej metody jest spalanie pozostałości w 800°C , co pozwala na całkowite spalanie wszystkich pozostałych polimerów. Na podstawie tych badań wnioskować można, że zaproponowana metoda pozwala na stwierdzenie obecności NP i określenie ich minimalnej zawartości w próbce. Pomimo swoich ograniczeń przy aktualnym braku łatwych i dostępnych metod oznaczania zawartości NP proponowana metoda wskazuje na duży potencjał do dalszego doskonalenia.

Opracowane w niniejszej pracy metody oznaczania MP i NP pozwoliły na określenie **zawartości tworzyw sztucznych** w próbkach pochodzących z dwóch komunalnych oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów (RLM=780000) i Niepołomice (RLM=45530). Oczyszczalnia ścieków w Niepołomicach poprzez bezpośrednie sąsiedztwo strefy przemysłowej, przyjmuje proporcjonalnie większy ładunek ścieków przemysłowych, co bezpośrednio przekłada się na charakterystykę wyizolowanych cząstek tworzyw sztucznych. Poddane analizie ścieki surowe, oczyszczone, odcieki pochodzące

z przeróbki osadów ściekowych oraz odwodnione osady ściekowe pozwoliły na przedstawienie liczbowe zawartości tworzyw sztucznych w komunalnych oczyszczalniach ścieków, co z kolei pozwoliło na oszacowanie dobowego ładunku zanieczyszczenia tworzywami sztucznymi.

Otrzymane wyniki zawartości cząstek tworzyw sztucznych w ściekach surowych pozwalają na **szacunkową ocenę efektywności usuwania tworzyw sztucznych** w badanych oczyszczalniach ścieków. Efektywność usuwania cząstek tworzyw sztucznych różni się w zależności od analizowanego rozmiaru. Jednakże, analizując efektywność usuwania MP pod względem ilości oraz masy zauważalne są różnice. Dla oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów średni stopień usuwania wynosi 86,11–90,26% dla sztuk MP oraz 90,56–97,33% dla masy MP. Podobne zależności zauważalne są dla oczyszczalni ścieków w Niepołomicach, gdzie stopień usuwania liczby MP wynosi 45,00–76,40% i 48,89–74,03% dla masy. Efektywność redukcji MP w oczyszczalni ścieków oceniana masowo jest wysoka, natomiast pod względem liczebności najmniejszych cząstek pozostaje umiarkowana.

Przedstawione w postaci obiegów cechy MP pozwoliły na poznanie zachowania tych cząstek na różnych etapach ciągu technologicznego oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych. Dane przedstawione w analizie **obiegu MP pod względem ich rozmiarów** wskazują, że część MP ulegać może fragmentacji w procesach przeróbki osadów ściekowych. Potwierdza to wysoki udział najmniejszych cząstek w odciekach. W oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów odcieki pochodzące z zagęszczania osadów wykazują ponad 30-krotnie większą zawartość MP w porównaniu do ścieków surowych, przy jednoczesnym większym udziale cząstek o rozmiarach w zakresie 45 μm do 0,5 mm (25% w ściekach surowych i 30% w odciekach pochodzących z zagęszczania dla pomiaru pierwszego i odpowiednio 25% i 30% dla pomiaru drugiego). Podobną sytuację zaobserwowano w oczyszczalni ścieków w Niepołomicach, gdzie zawartość MP w odciekach w porównaniu do ścieków surowych jest wyższa 12-krotnie dla pierwszego i 4-krotnie dla drugiego pomiaru, co jednoznacznie wskazuje na wzrost liczby MP w odciekach. Dodatkowo zauważalny wyższy udział najmniejszej frakcji w odciekach (60% dla pomiaru pierwszego i 40% dla pomiaru drugiego) wskazuje na fakt fragmentacji tworzyw sztucznych. Tak silne zwiększenie liczebności cząstek oraz udziałów najmniejszych cząstek wskazuje, że procesy wykorzystywane w przeróbce osadów ściekowych rozdrabniają większe tworzywa sztuczne na drobniejsze frakcje, które wraz z odciekami zawracane są na początek ciągu technologicznego. To dodatkowo wpływa na wzrost zawartości MP w ściekach oczyszczonych oraz odwodnionych osadach ściekowych. Zawartość MP w odwodnionych osadach oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów wynosi ponad 13 tys. cząstek w kg sm, aż do ponad 155 tys. cząstek w oczyszczalni ścieków w Niepołomicach. Tak wysoka liczba MP w osadach ściekowych potwierdza jednoznacznie, że MP akumulują się w odwodnionych osadach ściekowych.

Analiza **obiegu MP pod względem rodzajów polimerów** wskazuje na dużą różnorodność dopływu zanieczyszczeń w oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów, co związane może być z lokalizacją oczyszczalni w dużym mieście. Dzięki dużej skali, rozbudowanej automatyzacji i lepszej kontroli przemysłu duże oczyszczalnie ścieków charakteryzują się mniejszą nierównomiernością ładunku i rodzaju zanieczyszczeń, co

bezpośrednio przekłada się na charakterystykę cząstek tworzyw sztucznych obecnych w ściekach surowych. Ścieki surowe w oczyszczalni ścieków w Niepołomicach charakteryzują się dominacją cząstek PE, co związane może być bezpośrednio z lokalizacją oczyszczalni w zlewni z dużym udziałem poprodukcyjnych ścieków przemysłowych. MP zawracane do procesów oczyszczania ścieków w obu oczyszczalniach ścieków charakteryzują się wysoką zawartością cząstek o relatywnie niskiej gęstości. Właściwości takich polimerów sprawiają, że cząstki te wraz z odciekami recyrkulowane są na początek ciągu technologicznego, tworząc trudną do usunięcia frakcję utrzymującą się w zawieszeniu. Wskazuje to na potrzebę zastosowanie dodatkowego usuwania MP o niskiej gęstości bezpośrednio w odciekach.

Obieg MP pod względem kształtów pozwolił na zauważenie, że w ściekach oczyszczonych wzrasta udział cząstek w kształcie granulek w porównaniu do innych badanych próbek. Opływowy kształt granulek zmniejsza ich opór hydrauliczny, przez co nie wykazują wysokiego skłonności do osadzania się w osadnikach i zatrzymywania w osadzie czynnym, a tym samym łatwiej przedostają się do ścieków oczyszczonych.

Wyniki badań laboratoryjnych nad **usuwaniem MP i NP** wskazują, że połączenie procesów jednostkowych w odpowiedniej sekwencji i w odpowiednich warunkach procesowych może znacznie zwiększyć stopień redukcji tworzyw sztucznych w porównaniu do procesów jednostkowych stosowanych oddzielnie. Zastosowanie samej koagulacji do oczyszczania próbki modelowej zawierającej MP i NP skutkowało efektywnością usuwania poszczególnych polimerów w zakresie od 1,19 do 89,39%. Samodzielny proces flotacji ciśnieniowej wykazywał wyższą wydajność w zakresie od 51,14 do 92,41%. Efektywność usuwania polimerów różni się znacznie w zależności od właściwości fizykochemicznych badanych materiałów. Połączona metoda koagulacji badanej mieszaniny, po której następuje flotacja ciśnieniowa pozostałości nieusuniętej przez sedimentację, pozwoliła na usunięcie MP i NP na poziomie od 94,59 do 99,06%.

7.2. Weryfikacja tez badawczych

Cele przeprowadzonych badań ujęto w postaci sześciu tez przedstawionych w rozdziale 5.2. Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki umożliwiają weryfikację prawdziwości postawionych tez badawczych.

Wyniki badań nad zawartością MP i NP w badanych oczyszczalniach ścieków przedstawione w rozdziale 5.4.2.4 wykazały, że w ściekach surowych i oczyszczonych, odciekach pochodzących z przeróbki osadów ścieków oraz w odwodnionych osadach ściekowych obecne są drobne cząstki tworzyw sztucznych w mikro- i nanorozmiarach. Chociaż komunalne oczyszczalnie ścieków usuwają znaczną większość z nich ze ścieków, głównie poprzez ich akumulację w osadach ściekowych, to znaczna ich część może przedostawać się do środowiska wraz ze ściekami oczyszczonymi i osadami ściekowymi. Tym samym efektywność technologiczna oczyszczalni ścieków ma istotne znaczenie dla ograniczania ich dalszego rozprzestrzeniania. **W rezultacie wykazano prawdziwość postawionej tezy nr 1.**

Analiza literaturowa przedstawiona w rozdziale 3.3.1 wskazuje, że aktualnie dostępne metody izolowania i identyfikacji MP różnią się w zależności od celu badań, charakteru

pracy czy podejścia badacza. Tym samym wymagają udoskonalenia i ujednolicenia, co jednocześnie pozwoli na stworzenie jednej, spójnej metody badawczej. Badania nad opracowaniem metod izolowania i identyfikacji MP przedstawione w rozdziałach 5.4.1.1-5.4.1.3 wskazują, że istnieje możliwość opracowania prostych i skutecznych procedur analitycznych, które pozwolą na wiarygodne oznaczanie zawartości MP w próbkach ścieków i osadów ściekowych. Zastosowana dwuetapowa metoda izolowania MP pozwala na usunięcie do 99,96% materii organicznej oraz do 99,73% materii nieorganicznej, przy jednoczesnym braku degradacji cząstek tworzyw sztucznych. **W ten sposób udowodniono słusność tezy nr 2.**

Aktualne ograniczenia analityczne oznaczania zawartości NP w próbkach ścieków i osadów ściekowych wskazują na pilną potrzebę opracowania metod, które pozwolą na badanie zawartości tych cząstek z wykorzystaniem prostych, dostępnych i wiarygodnych metod. Zaproponowana autorska metoda półilościowego oznaczania zawartości NP, której założenia zostały przedstawione i zweryfikowane w rozdziałach 5.3.3 oraz 5.4.1.4 wskazują na duży potencjał aplikacyjny proponowanej metody. Metoda pozwoliła na udowodnienie obecności NP w trudnych matrycach środowiskowych oraz określenie ich minimalnego ładunku. Aktualne badania stanowią mogą podstawę do opracowania metody półilościowej oznaczania zawartości NP w próbkach ścieków i osadów ściekowych. Wyniki badań potwierdzają, że istnieje duży potencjał do opracowania łatwej i dostępnej metody szacowania zawartości NP w ściekach i osadach ściekowych, **tym samym potwierdzając prawdziwość postawionej tezy nr 3.**

Analiza obiegu MP w badanych oczyszczalniach ścieków przedstawiona w rozdziale 6.3 wykazuje, że większe cząstki MP obecne w ciągu technologicznym przeróbki osadów ściekowych mogą ulegać fragmentacji przyczyniając się tym samym do wyższej zawartości najmniejszych cząstek w odciekach pochodzących z przeróbki osadów ściekowych. W oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów stwierdzono 30x więcej MP w odciekach w porównaniu do ścieków surowych. Podobne zależności zauważono w oczyszczalni ścieków w Niepołomicach, gdzie zawartość MP w odciekach była większa od 4 do 12 razy w porównaniu do ścieków surowych w zależności od poboru. Tym samym zwiększona ilość MP w odciekach poprzez zawracanie ich do obiegu oczyszczania ścieków przyczyniać może się do zwiększenia zawartości najmniejszych cząstek MP w osadach ściekowych oraz w ściekach oczyszczonych. **W konsekwencji dowiedziono poprawność tezy nr 4.**

Wyniki badań zawartości MP i NP w odwodnionych osadach ściekowych przedstawione w rozdziale 5.4.2 oraz analiza obiegu MP w badanych komunalnych oczyszczalniach ścieków przedstawiona w rozdziale 6.3 wskazuje, że odwodnione osady ściekowe stanowią miejsce akumulacji MP i NP. Tym samym cząstki tworzyw sztucznych obecne w odwodnionych osadach ściekowych mogą przedostawać się do środowiska, na przykład przez wykorzystywanie osadów w rolnictwie. Może to powodować wzrost zawartości tych cząstek w glebie, a przez to wpływać negatywnie na właściwości gleby. **Na tej podstawie udowodniono zasadność postawionej tezy nr 5.**

Przedstawione w rozdziale 5.4.3 badania laboratoryjne nad usuwaniem MP i NP z użyciem próbek modelowych oraz dyskusja uzyskanych wyników przedstawiona w rozdziale 6.4 wskazują, że połączenie procesów jednostkowych (koagulacja i flotacja

ciśnieniowa) stanowią perspektywną metodę skutecznego usuwania MP i NP ze ścieków. Badania modelowe and sekwencją procesów wskazują na efektywność usuwania cząstek tworzyw sztucznych na poziomie od 94,59 do 99,06% w zależności od badanego polimeru. **W konsekwencji dowiedziono poprawność tezy nr 6 sformułowanej w pracy.**

8. Kierunki dalszych badań

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy wskazują na kilka naturalnych kierunków dalszych badań. Po pierwsze, przedstawione założenia proponowanej metody szacunkowego oznaczania zawartości NP w próbkach ścieków i osadów ściekowych wymagają wykonania pełnej walidacji metody poprzez wyznaczenie granic wykrywalności i oznaczalności w różnych matrycach, ocenę powtarzalności i odtwarzalności wyników oraz sprawdzenie dokładności i precyzji pomiaru. Konieczne są testy między-laboratoryjne z wykorzystaniem różnych dostępnych metod, co skutkować powinno przygotowaniem sprawdzonego i rzetelnego protokołu metody. Ponadto, konieczne jest rozszerzenie zakresu badań o nowe polimery i standaryzacja materiałów referencyjnych. Wymienione kroki pozwolą na przejście od wstępnie zweryfikowanej metody do metody dopracowanej i możliwej do zastosowania w rutynowych analizach do oznaczania zawartości NP w próbkach ścieków i osadów ściekowych.

Po drugie, wykazana wyraźna fragmentacja większych MP w procesach oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych wskazuje na potrzebę przeprowadzenia dalszych badań w celu poznania dokładnego mechanizmu fragmentacji różnych MP. Odwzorowanie w warunkach laboratoryjnych procesów przeróbki osadów ściekowych pozwoliłoby na wskazanie mechanizmu fragmentacji tworzyw sztucznych i wskazałoby, które procesy (np. wirowanie, prasy, stabilizacja i in.) odpowiadają za generowanie najdrobniejszej frakcji tworzyw sztucznych w odciekach. W rezultacie, badania te mogłyby wskazać procesy sprzyjające fragmentacji tworzyw sztucznych, a tym samym pozwolą na ograniczenie ryzyka powstawania i emisji najmniejszych cząstek tworzyw sztucznych do środowiska.

Po trzecie, zaobserwowana wysoka efektywność usuwania MP i NP w metodzie łączonej (koagulacja i flotacja ciśnieniowa) na próbkach wody, wymaga walidacji z użyciem próbek ścieków komunalnych. Ponadto można rozważyć rozszerzenie badań o proces sorpcji. Zoptymalizowana kombinacja procesów jednostkowych stanowi obiecującą i jak dotąd nie do końca zbadaną metodę usuwania cząstek tworzyw sztucznych ze ściekach. Dalsze badania powinny obejmować optymalizację koagulacji, flotacji i ewentualnie sorpcji, a także analizę ekonomiczną w skali pilotowej i technicznej.

Bibliografia

1. Aardema, H., Vethaak, D. A., Kamstra, J. H. i Legler, J. (2024). Farm animals as a critical link between environmental and human health impacts of micro-and nanoplastics. *Microplastics and Nanoplastics*, 4(5). doi:10.1186/s43591-024-00082-w
2. Abdelzaher, M. A. (2023). Sustainable development goals for industry, innovation, and infrastructure: demolition waste incorporated with nanoplastic waste enhanced the physicommechanical properties of white cement paste composites. *Applied Nanoscience*, 13(5521-5536). doi:10.1007/s13204-023-02766-w
3. Adetuyi, B. O., Mathew, J. T., Inobeme, A., Falana, Y. O., Adetumji, O., Shahnawaz, M., Oyewole, O. A. i Yerima, M. B. (2024). Sources, Uses and Transport of Secondary Microplastics from Land to Marine Environment. W M. Shahnawaz, C. O. Adetunji, M. A. Dar i D. Zhu, *Microplastic Pollution* (strongy 35-49). doi:10.1007/978-981-99-8357-5_3
4. Aierken, R., Zhang, Y., Zeng, Q., Yong, L., Qu, J., Tong, H., Wang, X. i Zhao, L. (2024). Microplastics Prevalence in Different Cetaceans Stranded along the Western Taiwan Strait. *Animals*, 14(641). doi:10.3390/ani14040641
5. Akyildiz, S. H., Sezgin, H., Yalcin, B. i Yalcin-Enis, I. (2023). Optimization of the textile wastewater pretreatment process in terms of organics removal and microplastic detection. *Journal of Cleaner Production*, 384(135637). doi:10.1016/j.jclepro.2022.135637
6. Al-Azzawi, M. S. M, Kefer, S., Weißer, J., Reichel, J., Schwaller, C., Glas, K., Knoop, O. i Drewes, J. E. (2020). Validation of Sample Preparation Methods for Microplastic Analysis in Wastewater Matrices—Reproducibility and Standardization. *Water*, 9(2445). doi:10.3390/w12092445
7. Ali, I., Ding, T., Peng, C., Naz, I., Sun, H., Li, J. i Liu, J. (2021). Micro- and nanoplastics in wastewater treatment plants: Occurrence, removal, fate, impacts and remediation technologies - A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 423(130205). doi:10.1016/j.cej.2021.130205
8. Ali, N., Katsouli, J., Marczylo, E. L., Gant, T. W., Wright, S. i de la Serna, J. B. (2024). The potential impacts of micro-and-nano plastics on various organ systems in humans. *eBioMedicine*, 99(104901). doi:10.1016/j.ebiom.2023.104901
9. Allan, J., Belz, S. H., Hugas, M., Okuda, H., Patri, A., Rauscher, H., Silva, P., Slikker, W., Sokull-Kluettgen, B., Tong, W., Anklam, E. (2021). Regulatory landscape of nanotechnology and nanoplastics from a global perspective. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 122(104885). doi:10.1016/j.yrtph.2021.104885
10. Allen, S., Allen, D., Phoenix, V., Le Roux, G., Jiménez, P. D., Simonneau, A., Binet, S. i Galop, D. (2019). Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment. *Nature Geoscience*, 12(339-344). doi:10.1038/s41561-019-0335-5
11. Alvim, C. B., Mendoza-Roca, J. A. i Bes-Piá, M.-A. (2020). Wastewater treatment plant as microplastics release source – Quantification and identification techniques.

- Journal of Environmental Management, 255(109739). doi:10.1016/j.jenvman.2019.109739
12. Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8). doi:10.1016/j.marpolbul.2011.05.030
 13. Artham, T. i Doble, M. (2008). Biodegradation of Aliphatic and Aromatic Polycarbonates. *Macromolecular Bioscience*, 8(1). doi:10.1002/mabi.200700106
 14. Arthur, C., Baker, J. i Bamford, H. (2009). Proceedings of the International Research Worskop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastics Marine Debris. Sept. 9-11, 2008. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30.
 15. Atmoterm S.A. (2022). Kompendium wiedzy o ściekach komunalnych. Pobrano z lokalizacji Autoterm: <https://www.atmoterm.pl>
 16. Atugoda, T., Piyumali, H., Wijesekara, Hasintha, Sonne, C., Lam, S. S., Mahatantila, K., Vithanage, M. (2023). Nanoplastic occurrence, transformation and toxicity: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 21, 363-381. doi:10.1007/s10311-022-01479-w
 17. Azeem, I., Adeel, M., Ahmad, M. A., Shakoor, N., Jiangcuo, G. D., Azeem, K., Ishfaq, M., Shakoor, M. A., Ayaz, M., Xu, M. i Rui, Y. (2021). Uptake and Accumulation of Nano/Microplastics in Plants: A Critical Review. *Nanomaterials*, 11(2935). doi:10.3390/nano11112935
 18. Bayo, J., Olmos, S. i López-Castellanos, J. (2020). Microplastics in an urban wastewater treatment plant: The influence of physicochemical parameters and environmental factors. *Chemosphere*, 238(124593). doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124593
 19. Bermúdez, J. R. i Swarzenski, P. W. (2021). A microplastic size classification scheme aligned with universal plankton survey methods. *MethodsX*, 8(101516). doi:10.1016/j.mex.2021.101516
 20. Bertasa, M., Possenti, E., Botteon, A., Conti, C., Sansonetti, A., Fontana, R., Striova, J. i Sali, D. (2017). Close to the diffraction limit in high resolution ATR FTIR mapping: demonstration on micrometric multi-layered art systems. *Analyst*, 142(4801-4811). doi:10.1039/C7AN00873B
 21. Bhat, R. A. H., Sidiq, J. M. i Aktinok, I. (2024). Impact of microplastics and nanoplastics on fish health and reproduction. *Aquaculture*, 590(741037). doi:10.1016/j.aquaculture.2024.741037
 22. Bhusare B., Zambare V., Jaweed T. H. i Shahnawaz M. (2022) Ecotoxicological Impact of Plastic Waste on Marine Flora Shahnawaz, w: M., Sangale, M.K., Daochen, Z., Ade, A.B. (eds) *Impact of Plastic Waste on the Marine Biota*. Springer, Singapore. doi: 10.1007/978-981-16-5403-9_14
 23. Billmeyer, F. W. (1984). *Textbook of polymer science*. Canda: John Wiley & Sons, Inc.
 24. Bitter, H. i Lackner, S. (2021). Fast and easy quantification of semi-crystalline microplastics in exemplary environmental matrices by differential scanning calorimetry (DSC). *Chemical Engineering Journal*, 423(129941). doi:10.1016/j.cej.2021.129941

25. Boryniec, S. i Przygocki, W. (1999). Procesy spalania polimerów Cz. II. Zjawisko zapłonu w polimerach. *Polimery*, 44(6), strony 381-446.
26. Brehm, M., Taubner, T., Hillenbrand, P. i Keilmann, F. (2006). Infrared spectroscopic mapping of single nanoparticles and viruses at nanoscale resolution. *Nano Letters Journal*, 6(7), strony 1307-1310. doi:10.1021/nl0610836
27. Browne, M. A., Galloway, T. i Thompson, R. (2007). Microplastic - an emerging contaminant of potential concern? *Integrated Environmental Assessment & Management*, 3(4). doi:10.1002/ieam.5630030412
28. Brožová, K., Halfar, J., Čabanová, K., Motyka, O., Drabinová, S., Hanus, P. i Heviánková, S. (2023). The first evidence of microplastic occurrence in mine water: The largest black coal mining area in the Czech Republic. *Water Research*, 244(120538). doi:10.1016/j.watres.2023.120538
29. Brtis, M., van Velzen, M. J., Sefiloglu, F. Ö., Scibetta, L., Groenewoud, Q., Garcia-Vallejo, J., Vethaak, A. D., Brandsma, S. H. i Lamoree, M. H. (2024). Quantitation of micro and nanoplastics in human blood by pyrolysis-gas chromatography–mass spectrometry. *Microplastics and Nanoplastics*, 4(12). doi:10.1186/s43591-024-00090-w
30. Caldell, J., Taladriz-Blanco, P., Rothen-Rutishauser, B. i Petri-Fink, A. (2021). Detection of Sub-Micro- and Nanoplastic Particles on Gold Nanoparticle-Based Substrates through Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Spectroscopy. *Nanomaterials*, 5(1149). doi:10.3390/nano11051149
31. Caracci, E., Vega-Herrera, A., Dachs, J., Berrojalbiz, N., Buonanno, G., Abad, E., Llorca, M., Moreno, T. i Farré, M. (2023). Micro(nano)plastics in the atmosphere of the Atlantic Ocean. *Journal of Hazardous Materials*, 6(131036). doi:10.1016/j.jhazmat.2023.131036
32. Cardell, C. i Guerra, I. (2016). An overview of emerging hyphenated SEM-EDX and Raman spectroscopy systems: Applications in life, environmental and material sciences. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 77(156-166). doi:10.1016/j.trac.2015.12.001
33. Carlin, J., Craig, C., Little, S., Donnelly, M., Fox, D., Zhai, L. i Walters, L. (2020). Microplastic accumulation in the gastrointestinal tracts in birds of prey in central Florida, USA. *Environmental Pollution*, 264(114633). doi:10.1016/j.envpol.2020.114633
34. Carlini, G., Drugmand, D. i Zoulay, D. (2022). How Microplastics in Agrochemicals Are Affecting Our Soils, Our Food, and Our Future. Center for International Environmental Law (CIEL), Waszyngton. Pobrano z lokalizacji <https://www.ciel.org>
35. Carpenter, E. J. i Smith Jr, K. L. (1972). Plastics on the Sargasso sea surface. *Science*, 175. doi:10.1126/science.175.4027.1240
36. Celik-Saglam, I., Yurtsever, M., Civan, Mihriban, Yurdakul, S. i Cetin, B. (2023). Evaluation of levels and sources of microplastics and phthalic acid esters and their relationships in the atmosphere of highly industrialized and urbanized Gebze, Türkiye. *Science of The Total Environment*, 881(163508). doi:10.1016/j.scitotenv.2023.163508

37. Chatterjee S. i Sharma S. (2019) Microplastics in our oceans and marine health. *Field Actions Science Reports* 19(54-61). URL: <http://journals.openedition.org/factsreports/5257>
38. Choi, S., Kim, J. i Kwon, M. (2022). The Effect of the Physical and Chemical Properties of Synthetic Fabrics on the Release of Microplastics during Washing and Drying. *Polymers*, 14(3384). doi:10.3390/polym14163384
39. Cole, M., Web, H., Lindeque, P. K., Fileman, E. S., Halsband, C. i Galloway, T. S. (2014). Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. *Scientific Reports*, 4(4528). doi:10.1038/srep04528
40. Conley, K., Clum, A., Deepe, J., Lane, H. i Beckingham, B. (2019). Wastewater treatment plants as a source of microplastics to an urban estuary: Removal efficiencies and loading per capita over one year. *Water Research X*, 3(100030). doi:10.1016/j.wroa.2019.100030
41. Corcoran, P. L. (2022). Degradation of Microplastics in the Environment. W T. Rocha-Santos, M. F. Costa i C. Mouneyrac, *Handbook of Microplastics in the Environment* (strongy 531-542). Cham: Springer. doi:10.1007/978-3-030-39041-9_10
42. Corradini, F., Meza, P., Eguiluz, R., Casado, F., Huerta-Lwanga, E. i Geissen, V. (2019). Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. *Science of The Total Environment*, 671(411-420). doi:10.1016/j.scitotenv.2019.03.368
43. Costa, M. F., Ivar do Sul, J. A., Silva-Cavalcanti, J. S., Araújo, M. C., Spengler, A. i Turinho, P. S. (2010). On the importance of size of plastic fragments and pellets on the strandline: a snapshot of a Brazilian beach. *Environmental Monitoring and Assessment* (168). doi: 10.1007/s10661-009-1113-4
44. Crawford, C. B. i Quinn, B. (2017). *Microplastic Pollutants*. Amsterdam: Elsevier.
45. Cunningham, B. E., Sharpe, E. E., Brander, S. M., Landis, W. G. i Harper, S. L. (2023). Critical gaps in nanoplastics reaserch and their connection to risk assessment. *Toxicology*, 5(1154538). doi:10.3389/ftox.2023.1154538
46. Cusworth, S. J., Davies, W. J., McAinsh, M. R., Gregory, A. S., Storkey, J. i Stevens, C. J. (2024). Agricultural fertilisers contribute substantially to microplastic concentrations in UK soils. *Communications Earth and Environment*, 5(7). doi:10.1038/s43247-023-01172-y
47. Dąbrowska, A., Mielńczuk, M. i Syczewski, M. (2022). The Raman spectroscopy and SEM/EDS investigation of the primary sources of microplastics from cosmetics available in Poland. *Chemosphere*, 308(136407). doi:10.1016/j.chemosphere.2022.136407
48. De Falco, F., Di Pace, E., Cocca, M. i Avella, M. (2019). The contribution of washing processes synthetic clothes to microplastic pollution. *Scientific Reports*, 9(6633). doi:10.1038/s41598-019-43023-x
49. Dean, J. A. (1999). *Lange's handbook of chemistry* (wyd. 15). Nowy Jork: McGraw-Hill.
50. Deopura, B. L., Alagirusamy, R., Joshi, M. i Gupta, B. (2008). *Polyesters and Polyamides*. Cambridge: Woodhead Publishing . doi:10.1533/9781845694609.index

51. Divakar, A., Sundari, S. K. i Jeyachandran, S. (2024). Detection and Identification of Various Microplastics in Different Orthodontic Adhesives. *Cureus*, 2(55221). doi:10.7759/cureus.55221
52. Drygała, W. (2025). Badanie nad zawartością mikroplastiku w wodzie z prania ubrań. Praca inżynierska, Politechnika Krakowska.
53. Duis, K. i 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
54. Dz. Urz. UE L 238/67. (2023). Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej. Rozporządzenie Komisji (UE) 2023/2055 z dnia 25 września 2023r. zmieniające załącznik XVII do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) w odniesieniu do mikrocząstek polimerów syntetycznych
55. Dz. Urz. UE L 275/38 (2011). Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej. Zalecenie Komisji z dnia 18 października 2011 r. dotyczące definicji nanomateriału (2011/696/UE)
56. Dz. Urz. UE L 332/91. (2000). Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich. Dyrektywa 2000/76/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 4 grudnia 2000 r. w sprawie spalania odpadów.
57. Edo, C., González-Pleiter, M., Leganés, F., Fernández-Piñas, F. i Rosal, R. (2020). Fate of microplastics in wastewater treatment plants and their environmental dispersion with effluent and sludge. *Environmental Pollution*, 259(113837). doi:10.1016/j.envpol.2019.113837
58. Egessa R., Nankabirwa A., Basooma R. i Nabwire R. (2020) Occurrence, distribution and size relationships of plastic debris along shores and sediment of northern Lake Victoria. *Environmental Pollution* 257(113442). doi: 10.1016/j.envpol.2019.113442
59. El Hayany, B., Rumpel, C., Hafidi, M. i El Fels, L. (2022). Occurrence, analysis of microplastics in sewage sludge and their fate during composting: A literature review. *Journal of Environmental Management*, 317(115364). doi:10.1016/j.jenvman.2022.115364
60. Essel, R., Engel, L. i Carus, M. (2015). Sources of microplastics relevant to marine protection in Germany. *TEXTE* 64/2015. URL: <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/sources-of-microplastics-relevant-to-marine>
61. Estahbanati, S. i 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
62. Eze, C. G., Nwankwo, C. E., Dey, S., Sundaramurthy, S. i Okeke, E. S. (2024). Food chain microplastics contamination and impact on human health: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 22(1889-1927). doi:10.1007/s10311-024-01734-2
63. Ezrin, M., Zepke, A., Helwing, J. L. i Dudley, M. (2001). *Plastics Failure Due to Oxidative Degradation in Processing and Service*. W J. Moalli, *Plastics failure. Analysis and Prevention*. Nowy Jork: William Andrew Inc.

64. Falco, D. F., Pia Gullo, M., Gentile, G., Di Pace, E., Cocca, M., Gelabert, L., Brouta-Agnésa, M., Rovira, A., Escudero, R., Villalba, R., Mossotti, R., Montarsolo, A., Gavignano, S., Tonin, C. i Avella, M. (2018). Evaluation of microplastic release caused by textile washing processes of synthetic fabrics. *Environmental Pollution*, 236(916-925). doi:10.1016/j.envpol.2017.10.057
65. Fang, C., Zhou, W., Hu, J., Wu, C., Niu, J. i Naidu, R. (2024). Paint has the potential to release microplastics, nanoplastics, inorganic nanoparticles, and hybrid materials. *Environmental Sciences Europe*, 36(17). doi:10.1186/s12302-024-00844-6
66. Ferrero, L., Scibetta, L., Markuszewski, P., Mazurkiewicz, M., Drozdowska, V., Makuch, P., Jutrzenka-Trzebiatowska, P., Zaleska-Medynska, A., Andò, S., Saliu, F., Nilsson, E. D. i Bolzacchini, E. (2022). Airborne and marine microplastics from an oceanographic survey at the Baltic Sea: An emerging role of air-sea interaction? *Science of The Total Environment*, 824(153709). doi:10.1016/j.scitotenv.2022.153709
67. Florance, I., Chandrasekaran, N., Gopinath, P. M. i Mukherjee, A. (2022). Exposure to polystyrene nanoplastics impairs lipid metabolism in human and murine macrophages in vitro. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 238(113612). doi:10.1016/j.ecoenv.2022.113612
68. Fotopoulou, K. N. i Karapanagioti, H. K. (2017). Degradation of Various Plastics in the Environment. W. H. Takada i H. K. Karapangioti, *Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment. The Handbook of Environmental Chemistry*. Cham: Springer. doi:10.1007/698_2017_11
69. Franco, A. A., Arellano, J. M., Rodríguez-Barroso, R., Zahedi, S., Quiroga Alonso, J. M. i Coello, M. D. (2020). Mapping microplastics in Cadiz (Spain): Occurrence of microplastics in municipal and industrial wastewaters. *Journal of Water Process Engineering*, 38(101596). doi:10.1016/j.jwpe.2020.101596
70. Frias, J. P. i Nash, R. (2019). Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine Pollution Bulletin* (138). doi:10.1016/j.marpolbul.2018.11.022
71. Fried, J. R. (2014). *Polymer Science and Technology*. New Jersey: Pearson Education, Inc.
72. Fu, W. i Zhang, W. (2017). Hybrid AFM for Nanoscale Physicochemical Characterization: Recent Development and Emerging Applications. *Small*, 11(1603525). doi:10.1002/smll.201603525
73. Gao, S., Orlowski, N., Bopf, F. K. i Breuer, L. (2024). A review on microplastics in major European rivers. *Wires Water*, 3(1713). doi:10.1002/wat2.1713
74. 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 2015. Rep. Stud. GESAMP No. 90, 96 p. Pobrano z lokalizacji <http://gesamp.org>
75. Gewert, B., Plassmann, M. M. i MacLeod, M. (2015). Pathways for degradation of plastics polymers floating in the marine environment. *Environmental Science Processes & Impacts*, 17(1513). doi:10.1039/c5em00207a
76. Giechaskiel, B., Grigartos, T., Mathissen, M., Quik, J., Tromp, P., Gustafsson, M., Franco, V. I Dilara, P. (2024). Contribution of Road Vehicle Tyre Wear to

- Microplastics and Ambient Air Pollution. *Sustainability*, 16(522). doi:10.3390/su16020522
77. Gies, E. A., LeNoble, J., Noël, M., Etemadifar, A., Bishay, F., Hall, E. i Ross, P. (2018). Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. *Marine Pollution Bulletin*, 133(553-561). doi:10.1016/j.marpolbul.2018.06.006
 78. Gigault, J., El Hadri, H., Nguyen, B., Grassl, B., Roweczyk, L., Tufenkji, N., Feng, S. i Wiesner, M. (2021). Nanoplastics are neither microplastics nor engineered nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, 16(501-507). doi:10.1038/s41565-021-00886-4
 79. Gigault, J., Pedrono, B. i Maxit, B. T. (2016). Marine plastic litter: the unanalyzed nano-fraction. *Environmental Science: Nano*, 3(346-350). doi:10.1039/C6EN00008H
 80. Gigault, J., ter Halle, A., Baudrimont, M., Pascal, P.-Y., Gauffre, F., Phi, T.-L., Hadri, H. E.; Grassl, B., Reynaud, S. (2018). Current opinion: What is a nanoplastic? *Environmental Pollution* 235 (1030-1034). doi:10.1016/j.envpol.2018.01.024
 81. Głowińska, E., Parcheta-Szwindowska, P. i Datta, J. (2022). Wstęp do technologii polimerów. Gdańsk: Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej.
 82. Goedecke, C., Eisentraut, P., Altmann, K., Elert, A. M., Bannick, C. G., Ricking, M., Obermaier, N., Barthel, A.-K., Schmitt, T., Jekel, M. i Braun, U. (2022). Development of a Routine Screening Method for the Microplastic Mass Content in a Wastewater Treatment Plant Effluent. *Frontiers in Environmental Chemistry*, 3(844633). doi:10.3389/fenvc.2022.844633
 83. Green, S. V. i Stott, D. E. (2001). Polyacrylamide: A review of the use, effectiveness and cost of a soil erosion control amendment. 10th International Soil Conservation Organization Meeting; Stott, D.E., Mohtar, R.H., Steinhardt, G.C., Eds.; Purdue University and the USDA-ARS National Soil Erosion Research Laboratory: West Lafayette, IN, USA, 2001; pp. 384–389.
 84. Greinplast. (2023). Karta Charakterystyki (zgodna z Rozporządzeniem Komisji (UE) 2020/878). Tynk mozaikowy.
 85. Gu, H., Wang, S., wang, X., Yu, X., Hu, M., Huang, W. i Wang, Y. (2020). Nanoplastics impair the intestinal health of the juvenile large yellow croaker *Larimichthys crocea*. *Journal of Hazardous Materials*, 397(122773). doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122773
 86. Guanasekaran, S., Natarajan, R. i Kala, A. (2007). FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. *Spectrochimica Acta Part A*, 68,(323-330). doi:10.1016/j.saa.2006.11.039
 87. Guterres, S. S., Alves, M. P. i Pohlmann, A. R. (2007). Polymeric Nanoparticles, Nanospheres and Nanocapsules, for Cutaneous Applications. *Drug Target Insights*, 2(147-157). doi:10.1177/117739280700200002
 88. Hamidian, A. H., Ozumchelouei, E. J., Feizi, F., Wu, C., Zhang, Y. i Min, Y. (2021). A review on the characteristics of microplastics in wastewater treatment plants: A source for toxic chemicals. *Journal of Cleaner Production*, 295(126480). doi:10.1016/j.jclepro.2021.126480

89. Haque, F. i Fan, C. (2023). Fate and Impacts of Microplastics in the Environment: Hydrosphere, Pedosphere, and Atmosphere. *Environments*, 10(5). doi:10.3390/environments10050070
90. Harley-Nyang, D., Memon, F. A., Jones, N. i Galloway, T. (2022). Investigation and analysis of microplastics in sewage sludge and biosolids: A case study from one wastewater treatment works in the UK. *Science of the Total Environment*, 823(153735). doi:10.1016/j.scitotenv.2022.153735
91. Hartmann, N. B., Hüffer, T., Thompson, R. C., Hassellöv, M., Verschoor, A., Daugaard, A. E., Rist, S., Karlsson, T., Brennholt, N., Cole, M., Herrling, M. P., Hess, M. C., Ivleva, N. P., Lusher, A. L., Wagner, M. (2019). Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris. *Environmental Science and Technology* 3(53). doi:10.1021/acs.est.8b05297
92. Hermabessiere, L., Himber, C., Boricaud, B., Kazour, M., Amara, R., Cassone, A.-L., Laurentie, M., Paul-Pont, I., Soudant, P., Dehaut, A. i Duflos, G. (2018). Optimization, performance, and application of a pyrolysis-GC/MS method for the identification of microplastics. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410(6663-6676). doi:10.1007/s00216-018-1279-0
93. Hernandez, L. M., Yousefi, N. i Tufenkcji, N. (2017). Are There Nanoplastics in Your Personal Care Products? *Environmental Science and Technology*, 4(280-285). doi:10.1021/acs.estlett.7b00187
94. Huang, M., Wang, D., Zhang, S., Weng, Y., Li, K., Huang, R., Guo, Y., Jiang, C., Wang, Z., Wang, H., Meng, H., Lin, Y., Fang, M. i Li, J. (2023). Impacts of Polylactic Acid Microplastics on Performance and Microbial Dynamics in Activated Sludge System. *Sustainability*, 15(14332). doi:10.3390/su151914332
95. Hurley, R. R., Lusher, A. L., Olsen, M. i Nizzetto, L. (2018). Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices. *Environmental Science & Technology*, 52(13). doi:10.1021/acs.est.8b01517
96. Ingram, A. G., Maringer, R. E. i Holden, F. C. (1968). Technical Report AFML-TR-67-232, Part II. Study of microplastics properties and simensional stability of materials. United States Air Force Materials Laboratory.
97. Ivleva, N. P. (2021). Chemical Analysis of Microplastics and Nanoplastics: Challenges, Advanced Methods, and Perspectives. *Chemical Reviews*, 19(1886-11936). doi:10.1021/acs.chemrev.1c00178
98. Jenner, L. C., Rotchell, J. M., Bennett, R. T., Cowen, M., Tentzeris, V. i Sadofsky, L. R. (2022). Detection of microplastics in human lung tissue using μ FTIR spectroscopy. *Science of the Total Environment*, 831(154907). doi:10.1016/j.scitotenv.2022.154907
99. Jiménez-Lamana, J., Marigliano, L., Allouche, J., Grassl, B., Szpunar, J. i Reynaud, S. (2020). A Novel Strategy for the Detection and Quantification of Nanoplastics by Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). *Analytical Chemistry*, 17(11664-11672). doi:10.1021/acs.analchem.0c01536
100. Kabir, M. S., Wang, H., Luster-Teasley, S., Zhang, L. i Zho, R. (2023). Microplastics in landfill leachate: Sources, detection, occurrence, and removal.

- Environmental Science and Ecotechnology, 16(100256). doi:10.1016/j.es.2023.100256
101. Kamiński, M. i Skalamowski, W. (1957). Kamienie budowlane i drogowe. Warszawa: Wydawnictwo Geologiczne.
 102. Kanhai, L. D., Officer, R., Lyashevskaya, O., Thompson, R. C. i O'Connor, I. (2017). Microplastic abundance, distribution and composition along a latitudinal gradient in the Atlantic Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 115(307-314). doi:10.1016/j.marpolbul.2016.12.025
 103. Kaur, R. i Chauhan, I. (2024). Biodegradable plastics: mechanisms of degradation and generated bio microplastics impact on soil health. *Biodegradation* 35(863-892). doi:10.1007/s10532-024-10092-3
 104. Kelly, J., London, M., McCormick, A., Rojas, M., Scott, J. i Hoellein, T. (2021). Wastewater treatment alters microbial. *Plos One*, 16(1). doi:10.1371/journal.pone.0244443
 105. Khan, A., Qadeer, A., Wajid, A., Ullah, Q., Ur Rahman, S., Ullah, K., Safi, S. Z., Ticha, L., Skalickova, S., Chilala, P., Bernatova, S., Samek, O. i Horky, P. (2024). Microplastics in animal nutrition: Occurrence, spread, and hazard in animals. *Journal of Agriculture and Food Research*, 17(101258). doi:10.1016/j.jafr.2024.101258
 106. Klavins, M., Klavins, L., Stabnikova, O., Stabnikov, V., Marynin, A., Ansone-Bertina, L., Mezulis, M. i Vaseashta, A. (2022). Interaction between Microplastics and Pharmaceuticals Depending on the Composition of Aquatic Environment. *Microplastics*, 1(3). doi:10.3390/microplastics1030037
 107. Koelmans, A. A., Besseling, E. i Shim, W. J. (2015). Nanoplastics in the Aquatic Environment. *Critical Review*. W M. Bergmann, L. Gutow i M. Klages, *Marine Anthropogenic Litter*. Springer. doi:10.1007/978-3-319-16510-3
 108. Koelmans, A. A., Kooi, M., Law, K. L. i van Sebille, E. (2017). All is not lost: deriving a top-down mass budget of plastic at sea. *Environmental Research Letters*, 12(114028). doi:10.1088/1748-9326/aa9500
 109. Kole, P. J., Löhr, A. J., Van Belleghem, F. G. i Ragas, A. M. (2017). Wear and Tear of Tyres: A Stealthy Source of Microplastics in the Environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 10(1265). doi:10.3390/ijerph14101265
 110. Komorowska-Kaufman, M. i Marciniak, W. (2024). Removal of microplastic particles during municipal wastewater treatment: A current review. *Desalination and Water Treatment*, 317(100006). doi:10.1016/j.dwt.2024.100006
 111. Kopatz, V., Wen, K., Kovács, T., Keimowitz, A. S., Pichler, V., Widder, J., Vethaak, A. D., Hollóczki, O. i Kenner, L. (2023). Micro- and Nanoplastics Breach the Blood–Brain Barrier (BBB): Biomolecular Corona’s Role Revealed. *Nanomaterials*, 8(1404). doi:10.3390/nano13081404
 112. Koszkuł, J. i Suberlak, O. (2004). Podstawy fizykochemii i właściwości polimerów. Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
 113. Kwiatkowska, K. i **Ormaniec**, P. (2024). Microbial Succession on Microplastics in Wastewater Treatment Plants: Exploring the Complexities of Microplastic

- Microbiome Interactions. *Microbial Ecology*, 87(105). doi:10.1007/s00248-024-02422-y
114. Kwiatkowska, K. i **Ormaniec**, P. (2025). Analysis of the potential role of microplastics as transporters of microorganisms in activated sludge. *Desalination and Water Treatment*, 322(101124). doi:10.1016/j.dwt.2025.101124
 115. Lafarge. (2023a). Karta Charakterystyki (zgodna z Rozporządzeniem (WE) Nr 1907/2006 (REACH) wraz z późniejszymi zmianami). Cement.
 116. Lafarge. (2023b). Karta Charakterystyki (zgodna z Rozporządzeniem Komisji (UE) 2020/878). Mieszanka betonowa.
 117. Lares, M., Ncibi, M. C., Sillanpää, M. i Sillanpää, M. (2018). Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibres in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Research*, 133(236-246). doi:10.1016/j.watres.2018.01.049
 118. Lassen, C., Hansen, S. F., Magnusson, K., Hartmann, N. B., Rehne Jensen, P., Nielsen, T. G. i Brinch, A. (2015). Microplastics: Occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark. KOpenhaga: The Danish Environmental Protection Agency. URL: <http://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2015/nov/rapport-ommikroplast>
 119. Lawrencja, D., Chuah, L. H., Srihumsuk, P. i Poh, P. E. (2022). Biodegradation factors and kinetic studies of point-of-use water treatment membrane in soil. *Process Safety and Environmental Protection*, 161(392-408). doi:10.1016/j.psep.2022.03.053
 120. Le, T.-M.-T., Truong, T.-N.-S., Nguyen, P.-D., Le, Q.-D.-T., Tran, Q.-V., Le, T.-T., Nguyen, Q.-H., Kieu-Le, T.-C. i Strady, E. (2023). Evaluation of microplastic removal efficiency of wastewater-treatment plants in a developing country, Vietnam. *Environmental Technology & Innovation*, 29(102994). doi:10.1016/j.eti.2022.102994
 121. Lebreton, L., de Vries, R., Pham, Y., Wolter, H., van Vulpen, M., Puskic, P., Sainte-Rose, B., Royer, S.-J., Egger, M. (2024). Seven years into the North Pacific garbage patch: legacy plastic fragments rising disproportionately faster than larger floating objects. *Environmental Research Letters*, 19(124054). doi:10.1088/1748-9326/ad78ed
 122. Lee, H. i Kim, Y. (2018). Treatment characteristics of microplastics at biological sewage treatment facilities in Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 137(1-8). doi:10.1016/j.marpolbul.2018.09.050
 123. Lee, J., Hong, S., Song, Y. K., Hong, S. H., Jang, Y. C., Jang, M., Heo, N. W., Han, G. M., Lee, M. J., Kang, D. i Shim W. J. (2013). Relationships among the abundances of plastic debris in different size classes on beaches in South Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 77(349-354). doi:10.1016/j.marpolbul.2013.08.013
 124. Leslie, H. A., van der Meluen, M., Kleissen, F. i Vethaak, A. D. (2011). Microplastic Litter in the Dutch Marine Environment: Providing facts and analysis for Dutch policymakers concerned with marine microplastic litter. (Rapport 1203772-000) Delatres/IVM-VU.

125. Li, J., Liu, Y., Gao, Y. i Gong, Y. (2023). Study on the Extraction Method of Microplastic System in Textile Wastewater. *Polymers*, 15(1394). doi:10.3390/polym15061394
126. Li, J., Yu, S., Yu, Y. i Xu, M. (2022). Effects of Microplastics on Higher Plants: A Review. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 109(241-265). doi:10.1007/s00128-022-03566-8
127. Li, P. i Liu, J. (2024). Micro(nano)plastics in the Human Body: Sources, Occurrences, Fates, and Health Risks. *Environmental Science & Technology*, 7(3065-3078). doi:10.1021/acs.est.3c08902
128. Li, X., Chen, L., Ji, Y., Li, M., Dong, B., Qian, G., Zhou, J. i Dai, X. (2020b). Effects of chemical pretreatments on microplastic extraction in sewage sludge and their physicochemical characteristics. *Water Research*, 171(115379). doi:10.1016/j.watres.2019.115379
129. Li, X., Chen, L., Mei, Q., Dong, B., Dai, X. i Ding, G. Z. (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
130. Li, Z., Li, Q., Li, R., Zhou, J. i Wang, G. (2020a). The distribution and impact of polystyrene nanoplastics on cucumber plants. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(16042-16053). doi:10.1007/s11356-020-11702-2
131. Lima, A. S. i Magnago, R. F. (2024). Polyurethanes Thermal, Hydrolytic and Soil Degradation: Systematic Literature Review. *Ciência E Natura*, 46(73521). doi:10.5902/2179460X73521
132. Limonta, G., Mancina, A., Benkalqui, A., Bertolucci, C., Abelli, L., Fossi, M. C. i Panti, C. (2019). Microplastics induce transcriptional changes, immune response and behavioral alterations in adult zebrafish. *Scientific Reports*, 9(15775). doi:10.1038/s41598-019-52292-5
133. Liro, M., Zielonka, A. i van Emmerik, T. H. (2023). Microplastic fragmentation in rivers. *Environment International*, 180(108186). doi:10.1016/j.envint.2023.108186
134. Liu, F., Rasmussen, L. A., Klemmensen, N. D., Zhao, G., Nielsen, R., Vianello, A., Rist, S. i Vollertsen, J. (2023). Shapes of Hyperspectral Imaged Microplastics. *Environmental Science & Technology*, 57(33). doi:10.1021/acs.est.3c03517
135. Liu, X., Yuan, W., Di, M., Li, Z. i Wang, J. (2019). Transfer and fate of microplastics during the conventional activated sludge process in one wastewater treatment plant of China. *Chemical Engineering Journal*, 362(176-182). doi:10.1016/j.cej.2019.01.033
136. Liu, Y., Wang, B., Pileggi, V. i Chang, S. (2022). Methods to recover and characterize microplastics in wastewater treatment plants. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 5(100183). doi:10.1016/j.cscee.2022.100183
137. Loeschner, K., Vidmar, J., Hartmann, N. B., Blenfalt, A. M. i Velimirovic, M. (2023). Finding the tiny plastic needle in the haystack: how field flow fractionation can help to analyze nanoplastics in food. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 415(7-16). doi:10.1007/s00216-022-04321-y
138. Loganathan Y. i Kizhakedathil M. P. H (2023) A Review on Microplastics - An Indelible Ubiquitous Pollutant. *Biointerface Research in Applied Chemistry* 13(2). doi: <https://doi.org/10.33263/BRIAC132.126>

139. Lopes, C., Raimundo, J., Caetano, M. i Garrido, S. (2020). Microplastic ingestion and diet composition of planktivorous fish. *Limnology and Oceanography Letters*, 103(112). doi:10.1002/lol2.10144
140. Lots, F. A., Behrens, P., Vijver, M. G., Horton, A. A. i Bosker, T. (2017). A large-scale investigation of microplastic contamination: Abundance and characteristics of microplastics in European beach sediment. *Marine Pollution Bulletin*, 123(1-2). doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.08.057
141. Luo, Y., Naidu, R. i Fang, C. (2024). Toy building bricks as a potential source of microplastics and nanoplastics. *Journal of Hazardous Materials*, 471(134424). doi:10.1016/j.jhazmat.2024.134424
142. Lv, X., Dong, Q., Zuo, Z., Liu, Y., Huang, X. i 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
143. Maes, T., Jessop, R., Wellner, N., Haupt, K. i 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
144. Magni, S., Binelli, A., Pittura, L., Avio, C. G., Torre, C. D., Parenti, C. C., Gorbi, S. i Regoli, F. (2019). The fate of microplastics in an Italian Wastewater Treatment Plant. *Science of The Total Environment*, 652(602-601). doi:10.1016/j.scitotenv.2018.10.269
145. Magnusson, K., Eliasson, K., Frane, A., Haikonen, K., Hulten, J., Olshammar, M., Stadmark, J. i Voisin, A. (2016). Swedish sources and pathways for microplastics to the marine environment. Sztokholm: IVL Svenska Miljöinstitutet-raport C 183.
146. Magri, D., Sánchez-Moreno, P., Caputo, G., Gatto, F., Veronesi, M., Bardi, G., Catelani, T., Guarnieri, D., Athanassiou, A., Pompa, P. P. i Fragouli, D. (2018). Laser Ablation as a Versatile Tool To Mimic Polyethylene Terephthalate Nanoplastic Pollutants: Characterization and Toxicology Assessment. *ACS Nano*, 12(8). doi:10.1021/acsnano.8b01331
147. Mahadappa, P., Krishnaswamy, N., Karunanidhi, M., Bhanuprakash, A. G., Bindhuja, B. V. i Dey, S. (2020). Effect of plastic foreign body impaction on rumen function and heavy metal concentrations in various body fluids and tissues of buffaloes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 189(109972). doi:10.1016/j.ecoenv.2019.109972
148. Mahon, A. M., O'Connell, B., Healy, M. G., O'Connor, I., Officer, R. A., Nash, R. i Morrison, L. (2016). Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment. *Environmental Science and Technology*, 51(2). doi:10.1021/acs.est.6b04048
149. Majewski, K. A. (2022). W poszukiwaniu brakującego ogniwa czyli nowa propozycja definiowania mikroplastiku. *Kosmos. Problemy nauk biologicznych*, 72(4). doi:10.36921/kos.2022_2885
150. Majewsky, M., Bitter, H., Eiche, E. i Horn, H. (2016). Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). *Science of The Total Environment*, 586(507-511). doi:10.1016/j.scitotenv.2016.06.017

151. MajsterPol. (2015). Karta Charakterystyki (sporządzona zgodnie z Rozporządzeniem UE nr 453/2010). Piasek kwarcowy.
152. Mandal, M., Roy, A., Popek, R. i Sarkar, A. (2024). Micro- and nano- plastic degradation by bacterial enzymes: A solution to 'White Pollution'. *The Microbe*, 3(100072). doi:10.1016/j.microb.2024.100072
153. Mani, T., Primpke, S., Lorenz, C., Gerdt, G. i Burkhardt-Holm, P. (2019). Microplastic Pollution in Benthic Midstream Sediments of the Rhine River. *Environmental Science & Technology*, 10. doi:10.1021/acs.est.9b01363
154. Marigliano, L., Grassl, B., Szpunar, J., Reynaud, S. i Jiménez-Lamana, J. (2021). Nanoplastic Labelling with Metal Probes: Analytical Strategies for Their Sensitive Detection and Quantification by ICP Mass Spectrometry. *Molecules*, 23(7093). doi:10.3390/molecules26237093
155. Massardo, S., Verzola, D., Alberti, S., Caboni, C., Santostefano, M., Verrina, E. E., Angeletti, A., Lugani, F., Ghiggeri, G. M., Bruschi, M., Candiano, G., Rumeo, N., Gentile, M., Cravedi, P., La Maestra, S., Zaza, G., Stallone, G., Esposito, P., Viazzi, F., Mancianti, N., La Porta, E. i Artini, C. (2024). MicroRaman spectroscopy detects the presence of microplastics in human urine and kidney tissue. *Environment International*, 184(108444). doi:10.1016/j.envint.2024.108444
156. Mast, J., Verleysen, E., Hodoroaba, V.-D. i Kaegi, R. (2020). Chapter 2.1.2 - Characterization of nanomaterials by transmission electron microscopy: Measurement procedures. W V.-D. Hodoroaba, W. E. Unger i A. G. Shard, *Characterization of Nanoparticles* (strony 29-48). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-814182-3.00004-3
157. Masura, J., Baker, J., Foster, G. i Arthur, C. (2015). *Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for Quantifying Synthetic Particles in Waters and Sediments*. Silver Spring, MD: NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration).
158. Materić, D., Peacock, M., Dean, J., Futter, M., Maximov, T., Moldan, F., Röckmann, T. i Holzinger, R. (2022). Presence of nanoplastics in rural and remote surface waters. *Environmental Research Letters*, 17(054036). doi:10.1088/1748-9326/ac68f7
159. Mattson, K., Hansson, L.-A. i Cendervall, E. (2015). Nano-plastics in the aquatic environment. *Environmental Science Processes & Impacts* 17(1712-1721). doi:10.1039/c5em00227c
160. Medyńska-Juraszek, A. i Szczepańska, A. (2023). Microplastic Pollution in EU Farmland Soils: Preliminary Findings from Agricultural Soils (Southwestern Poland). *Agriculture*, 9(1733). doi:10.3390/agriculture13091733
161. Mesquita, D., Quintelas, C. i Ferreira, E. (2023). Fate and occurrence of microplastics in wastewater treatment plants. *Environmental Science: Advances*, 2(1616). doi:10.1039/d3va00167a
162. Michielssen, M. R., Michielssen, E. R., Ni, J. i Duhaime, M. B. (2016). Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed. *Environmental Science Water Research & Technology*, 2(1064). doi:10.1039/c6ew00207b

163. Międzynarodowa Organizacja Standaryzacji. (2023). ISO 24187:2023. Principles for analysis of microplastics present in the environment.
164. Mintening, S. M., Int-Veen, I., Löder, M. G., Pimpke, S. i 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
165. Moeck, C., Davies, G., Krause, S. i Schneidewind, U. (2022). Microplastics and nanoplastics in agriculture—A potential source of soil and groundwater contamination? *Grundwasser*, 28. doi:10.1007/s00767-022-00533-2
166. Mogha, N. K. i Shin, D. (2023). Nanoplastic detection with surface enhanced Raman spectroscopy: Present and future. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 158(116885). doi:10.1016/j.trac.2022.116885
167. Monikh, F. A., Hansen, S. F., Vijver, G. M., Kentin, E., Nielsen, M. B., Baun, A. S., Syberg, K., Lynch, I., Valsami-Jones, E., Peijnenburg, J. W. (2022). Can Current Regulations Account for Intentionally Produced Nanoplastics? *Environmental Science and technology*, 56(7). doi:10.1021/acs.est.2c00965
168. Monira, S., Roychand, R., Hai, F. I., Bhuyian, M., Dhar, B. R. i Pramanik, B. K. (2023). Nano and microplastics occurrence in wastewater treatment plants: A comprehensive understanding of microplastics fragmentation and their removal. *Chemosphere*, 334(139011). doi:10.1016/j.chemosphere.2023.139011
169. Moon, S., Martin, L. M., Kin, S., Zhang, Q., Zhang, R., Xu, W. i Luo, T. (2024). Direct observation and identification of nanoplastics in ocean water. *Science Advances*, 10(4). doi:10.1126/sciadv.adh1675
170. Moore, C. J. (2008). Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. *Environmental Research*, 108, strony 131-139. doi:10.1016/j.envres.2008.07.025
171. Moraczewska-Majkut, K., Nocoń, W., Zyguła, M. i Wiśniowska, E. (2020). Quantitative analysis of microplastics in wastewater during selected treatment processes. *Desalination and Water Treatment*, 199(352-361). doi:10.5004/dwt.2020.26019
172. Morreale, M. i La Mantia, F. P. (2024). Current Concerns about Microplastics and Nanoplastics: A Brief Overview. *Polymers*, 16(1525). doi:10.3390/polym16111525
173. Moyo, M., Baloyi, R., Sithole, B. B. i Falayi, T. (2024). Microplastics Originating from Paints and Synthetic Textile Materials. W M. Shahnawaz, C. Adetunji, M. Dar i D. Zhu, *Microplastic Pollution* (strony 109-125). Singapur: Springer. doi:10.1007/978-981-99-8357-5_7
174. Mphaga, T., Mhlongo, T. N., Sithembela, Z. i Topkin, J. (2023). Identification and quantification of microplastics in wastewater treatment plants by spectroscopic and microscopic techniques in Johannesburg East, South Africa. *Water Practice & Technology*, 12(3124-3140). doi:10.2166/wpt.2023.215
175. Müller, A.-K., Brehm, J., Völkl, M., Jérôme, V., Laforsch, C., Freitag, R. i Greiner, A. (2022). Disentangling biological effects of primary nanoplastics from dispersion paints' additional compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 242(113877). doi:10.1016/j.ecoenv.2022.113877

176. Muller, B. (2011). Colorants for Thermoplastic Polymers. W M. Kutz, Applied Plastics Engineering Handbook. Oxford: William Andrew. doi:10.1016/B978-1-4377-3514-7.10043-1
177. Munoz, M., Ortiz, D., Nieto-Sandoval, J., de Pedro, Z. M. i Casas, J. A. (2021). Adsorption of micropollutants onto realistic microplastics: Role of microplastic nature, size, age, and NOM fouling. *Chemosphere*, 283(131085). doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131085
178. Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F. i Quinn, B. (2016). Wastewater Treatment Works (WWTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environmental Science and Technology*, 50(5800-5808). doi:10.1021/acs.est.5b05416
179. Nafea, T. H., Al-Maliki, A. J. i Al-Tameemi, I. M. (2024). Sources, fate, effects, and analysis of microplastic in wastewater treatment plants: A review. *Environmental Engineering Research*, 1(230040). doi:10.4491/eer.2023.040
180. Napper, I. E., Bakir, A. R. i Thompson, R. C. (2015). Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics, 99(1-2). doi:10.1016/j.marpolbul.2015.07.029
181. Netsch, N., Schröder, L., Zeller, M., Neugber, I., Merz, D., Klein, C., Tavakkol, S. i Stapf, D. (2025). Thermogravimetric study on thermal degradation kinetics and polymer interactions in mixed thermoplastics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 150(211-229). doi:10.1007/s10973-024-13630-6
182. Ngo, P. L., Pramanik, B. K., Shah, K. i Roychand, R. (2019). Pathway, classification and removal efficiency of microplastics in wastewater treatment plants. *Environmental Pollution*, 255(113326). doi:10.1016/j.envpol.2019.113326
183. Odian, G. (2004). Principles of polymerization. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
184. OFITE (OFI Testing Equipment, I. (2015). 298-00 – DADAFTA: Diffused Air - Dissolved Air Flotation Test Apparatus. Instruction Manual (Ver. 3.0). Instrukcja techniczna producenta (manual producenta urządzenia DADAFTA).
185. Okoffo, E. D. i Thomas, K. V. (2024). Mass quantification of nanoplastics at wastewater treatment plants by pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry. *Water Research*, 254(121397). doi:10.1016/j.watres.2024.121397
186. Okoffo, E. D., O'Brien, S., O'Brien, J., Tschärke, B. i Thomas, K. (2019). Wastewater treatment plants as a source of plastics in the environment: a review of occurrence, methods for identification, quantification and fate†. *Environmental Science Water Research and Technology*, 5(1908). doi:10.1039/c9ew00428a
187. Okoffo, E. D., Ribeiro, F. G., O'Brien, J., O'Brien, S., Tschärke, B., Gallen, M., Samanipour, S., Mueller, J. F. i Thomas, K. V. (2020). Identification and quantification of selected plastics in biosolids by pressurized liquid extraction combined with double-shot pyrolysis gas chromatography–mass spectrometry. *The Science of The Total Environment*, 715(136924). doi:10.1016/j.scitotenv.2020.136924
188. Omidikia, N., Niemann, H., Notø, H. Ø. i Holzinger, R. (2024). Detecting Polystyrene Nano-Particles in Environmental Samples: A Comprehensive

- Quantitative Approach Based on Td-Ptr-Ms and Multivariate Standard Addition. SSRN. doi:10.2139/ssrn.4852878
189. **Ormaniec, P.** (2024). Strategie i wyzwania w usuwaniu nanoplastików ze ścieków. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 98(6). doi:10.15199/17.2024.6.2
 190. **Ormaniec, P. i Mikosz, J.** (2022a). A review of methods for the isolation of microplastics in municipal wastewater treatment. *Technical Transactions*, 119(2022010). doi:10.37705/TechTrans/e2022010
 191. **Ormaniec, P. i Mikosz, J.** (2022b). Przegląd metod identyfikacji mikroplastików w ściekach komunalnych. *Instal*, 7-8(54-58). doi:10.36119/15.2022.7-8.7
 192. **Ormaniec, P. i Mikosz, J.** (2024). Circulation of microplastics in a municipal wastewater treatment plant with multiphase activated sludge. *Desalination and Water Treatment*, 317(100265). doi:10.1016/j.dwt.2024.100265
 193. Othman, A. R., Hasan, H. A., Muhamad, M. H., Ismail, N. i Abdullah, S. R. (2021). Microbial degradation of microplastics by enzymatic processes: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3057-3073). doi:10.1007/s10311-021-01197-9
 194. Palme, A., Peterson, A., de la Motte, H., Theliander, H. i Brelid, H. (2017). Development of an efficient route for combined recycling PET and cotton from mixed fabrics. *Textiles and Clothing Sustainability*, 3(4). doi:10.1186/s40689-017-0026-9
 195. Pan, Z., Liu, Q., Sun, Y. i Sun, X. L. (2019). Environmental implications of microplastic pollution in the Northwestern Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 146(215-224). doi:10.1016/j.marpolbul.2019.06.031
 196. Park, S. H. i Kim, S. H. (2014). Poly (ethylene terephthalate) recycling for high value added textiles. *Fashion and Textiles*, 1(1). doi:10.1186/s40691-014-0001-x
 197. Peez, N., Janiska, M.-C. i Imhof, W. (2019). The first application of quantitative ¹H-NMR spectroscopy as a simple and fast method of identification and quantification of microplastic particles (PE, PET, and PS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411(823-833). doi:10.1007/s00216-018-1510-z
 198. Pérez-Reverón, R., Álvarez-Méndez, S. J., González-Sálamo, J., Socas-Hernández, C., Díaz-Peña, F. J., Hernández-Sánchez, C. i Hernández-Borges, J. (2023). Nanoplastics in the soil environment: Analytical methods, occurrence, fate and ecological implications. *Environmental Pollution*, 317(120788). doi:10.1016/j.envpol.2022.120788
 199. Petroody, S. S., Hashemi, S. H. i van Gastel, C. (2021). Transport and accumulation of microplastics through wastewater treatment sludge processes. *Chemosphere*, 278(130471). doi:10.1016/j.chemosphere.2021.130471
 200. Pfohl, P., Roth, C., Meyer, L., Heinemeyer, U., Gruendling, T., Lang, C., Nestle, N., Hofman, T., Wohlleben, W. i Jessl, S. (2021). Microplastic extraction protocols can impact the polymer structure. *Microplastics and Nanoplastics*, 1(8). doi:10.1186/s43591-021-00009-9
 201. Pielichowski, J. i Puszyński, A. (2003). *Technologia tworzyw sztucznych*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
 202. Pielichowski, J. i Puszyński, A. (2012). *Chemia polimerów*. Rzeszów: Wydawnictwo Oświatowe FOSZE.

203. PlasticsEurope. (2009). The Compelling Facts About Plastics 2009. An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2008. Belgia.
204. PlasticsEurope. (2011). Plastics - the Facts 2011. An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2010. Bruksela.
205. PlasticsEurope. (2021). Tworzywa - Fakty. Analiza produkcji, zapotrzebowania oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie. Bruksela.
206. PlasticsEurope. (2022). Tworzywa – Fakty 2022. Bruksela.
207. PlasticsEurope. (2024). The Circular Economy for Plastics. A European Analysis. Bruksela.
208. Pohlmann, A. R., Fonseca, F. N., Paese, K., Detoni, C. B., Coradini, K., Beck, R. C. i Guterres, S. S. (2013). Poly(ϵ -caprolactone) microcapsules and nanocapsules in drug delivery. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 10(5). doi:10.1517/17425247.2013.769956
209. Quinn, B., Murphy, F. i Ewins, C. (2017). Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment. *Analytical Methods*, 9(1491-1498). doi:10.1039/c6ay02542k
210. Rabek, J. F. (1995). Polymer photodegradation. Mechanisms and experimental methods. Nowy Jork: Chapman and Hall. doi:10.1007/978-94-011-1274-1
211. Ragusa, A., Notarstefano, V., Svelato, A., Belloni, A., Gioacchini, G., Blondeel, C., Zucchelli, E., De Luca, C., D'Avino, S., Gulotta, A., Carnevali, O. i Giorgini, E. (2022). Raman Microspectroscopy Detection and Characterisation of Microplastics in Human Breastmilk. *Polymers*, 14(2700). doi:10.3390/polym14132700
212. Ragusa, A., Svelato, A., Santacroce, C., Catalano, P., Notarstefano, V., Carnevali, O., Papa, F., Rongioletti, M. C. A., Baiocco, F., Draghi, S., D'Amore, E., Rinaldo, D., Matta, M. i Giorgini, E. (2021). Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. *Environmental International*, 146(106274). doi:10.1016/j.envint.2020.106274
213. Reggente, M., Rossi, M., Angeloni, L., Tamburri, E., Lucci, M., Davoli, I., Terranova, M. L. i Passeri, D. (2015). Atomic Force Microscopy Techniques for Nanomechanical Characterization: A Polymeric Case Study. *The Minerals, Metals & Materials Society*, 67(4). doi:10.1007/s11837-015-1340-9
214. Rillig, M. C., Ziersch, L. i Hempel, S. (2017). Microplastic transport in soil by earthworms. *Scientific Reports*, 7(1362). doi:10.1038/s41598-017-01594-7
215. Rodríguez-Hernandez, A. G., Chiodoni, A., Bocchini, S. i Vazquez-Duhalt, R. (2020). 3D printer waste, a new source of nanoplastics pollutants. *Environmental Pollution*, 267(115609). doi:10.1016/j.envpol.2020.115609
216. Rozman, U., Klun, B., Kuljanin, A., Skalar, T. i Kalčíková, G. (2023). Insights into the shape-dependent effects of polyethylene microplastics on interactions with organisms, environmental aging, and adsorption properties. *Scientific Reports*, 13(22147). doi:10.1038/s41598-023-49175-1
217. Ruiz-Orejón L. F., Sardá R. i Ramis-Pujol H. (2016) Floating plastic debris in the Central and Western Mediterranean Sea. *Marine Environmental Research*, 120(136-144). doi:10.1016/j.marenvres.2016.08.001

218. Russell, M. i Webster, L. (2021). Microplastics in sea surface waters around Scotland. *Marine Pollution Bulletin*, 166(112210). doi:10.1016/j.marpolbul.2021.112210
219. Sabir, T. (2018). 2-Fibers Used for High-Performance Apparel. W J. McLoughlin i T. Sabir, *High-Performance Apparel: Materials, Development, and Applications covers* (strongy 7-32). Woodhead Publishing, Elsevier. doi:10.1016/C2015-0-01391-0
220. Sajjad, M., Huang, Q., Khan, S., Khan, M. A., Liu, Y., Wang, J., Lian, F., Wang, Q. i Guo, G. (2022). Microplastics in the soil environment: A critical review. *Environmental Technology & Innovation*, 27(102408). doi:10.1016/j.eti.2022.102408
221. Sanchez W., Bender C. i Porcher J-M. (2014) Wild gudgeons (*Gobio gobio*) from French rivers are contaminated by microplastics: Preliminary study and first evidence. *Environmental Research* 128(98–100). doi: 10.1016/j.envres.2013.11.004
222. Santos, L., Insa, S., Arxé, M., Buttiglieri, G., Rodríguez-Mozaz, S. i Barceló, D. (2023). Analysis of microplastics in the environment: Identification and quantification of trace levels of common types of plastic polymers using pyrolysis-GC/MS. *MethodsX*, 10(102143). doi:10.1016/j.mex.2023.102143
223. Šaravanja, A., Pušić, T. i Dekanić, T. (2022). Microplastics in Wastewater by Washing Polyester Fabrics. *Materials*, 15(2683). doi:10.3390/ma15072683
224. Saviello, D., Pouyet, E., Toniolo, L., Cotte, M. i Nevin, A. (2014). Synchrotron-based FTIR microspectroscopy for the mapping of photo-oxidation and additives in acrylonitrile–butadiene–styrene model samples and historical objects. *Analytica Chimica Acta*, 16(843). doi:10.1016/j.aca.2014.07.021
225. Schirizzi, G. F., Llerca, M., Seró, R., Moyano, E., Barceló, D., Abad, E. i Farré, M. (2019). Trace analysis of polystyrene microplastics in natural waters. *Chemosphere*, 236(124321). doi:10.1016/j.chemosphere.2019.07.052
226. Schwaferts, C., Niessner, R., Elsner, M. i Ivleva, N. P. (2019). Methods for the analysis of submicrometer- and nanoplastic particles in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 112(52-65). doi:10.1016/j.trac.2018.12.014
227. Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A. i Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26(3), strongy 246-265. doi:10.1016/j.biotechadv.2007.12.005
228. Shanmugam, V., Das, O., Neisiany, R. E., Babu, K., Singh, S., Hedenqvist, M. S., Berto, F., Ramakrishna, S. (2020). Polymer Recycling in Additive Manufacturing: an Opportunity for the Circular Economy. *Materials Circular Economy*, 2(11). doi:10.1007/s42824-020-00012-0
229. Shao, Q., Yang, Y., Liang, H., Zhang, K., Ma, Z., Wang, W., Hu, Z., Wang, R., Chen, J., Han, Y., He, L. (2025). Progresses in treatment processes and quantification strategies of micro- and nanoplastics. *Progress in Natural Science: Materials International*, 35(4). doi:10.1016/j.pnsc.2025.05.003
230. Sicher. (2022). Karta Charakterystyki (zgodna z Rozporządzeniem Komisji (UE) 2020/878). Gips szpachlowy.
231. Sikora, R. (2006). Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Podstawy logiczne, formalne i terminologiczne. Lublin: Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej.

232. Simon, M., van Alst, N. i Vollertsen, J. (2018). Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. *Water Research*, 142(1-9). doi:10.1016/j.watres.2018.05.019
233. Singh, K., Ruj, B., Sadhukhan, K. i Gupta, P. (2019). Thermal degradation of waste plastics under non-sweeping atmosphere: Part 1: Effect of temperature, product optimization, and degradation mechanism. *Journal of Environmental Management*, 239(395-406). doi:10.1016/j.jenvman.2019.03.067
234. Smith, B. (2022). The Infrared Spectra of Polymers IV: Rubbers. *Spectroscopy*, 1(8-12). doi:10.56530/spectroscopy.mz6968v1
235. Sobhani, Z., Al Amin, M., Naidu, R., Megharaj, M. i Feng, C. (2019). Identification and visualisation of microplastics by Raman mapping. *Analytica Chimica Acta* 1077(191-199). doi:10.1016/j.aca.2019.05.021
236. Sommer, F., Dietze, V., Baum, A., Sauer, J., Gilge, S. M. i Gieré, R. (2018). Tire Abrasion as a Major Source of Microplastics in the Environment. *Aerosol and Air Quality Research*, 18(2014-2028). doi:10.4209/aaqr.2018.03.0099
237. Song, J., Wang, C. i Li, G. (2024). Defining Primary and Secondary Microplastics: A Connatation Analysis. *American Chemical Society. ES&T Water*, 4(6). doi:10.1021/acsestwater.4c00316
238. Sparks, C. i Awe, A. (2022). Concentrations and risk assessment of metals and microplastics from antifouling paint particles in the coastal sediment of a marina in Simon's Town, South Africa. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(59996-60011). doi:10.1007/s11356-022-18890-z
239. Statista. (2024). statista.com. Pobrano z lokalizacji statista.com: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>
240. Staudinger, H. (1920). Über Polymerization (On Polymerization). *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 53(6), 1073-1085. doi:https://doi.org/10.1002/cber.19200530627
241. Staudinger, H. (1953). The Nobel Prize. *Macromolecular Chemistry*. Pobrano z <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1953/staudinger/lecture/>
242. Stephens, B., Azimi, P., El Orch, Z. i Ramos, T. (2013). Ultrafine particle emissions from desktop 3D printers. *Atmospheric Environment*, 79(334-339). doi:10.1016/j.atmosenv.2013.06.050
243. Subramanian, A. i Rodriquez-Saona, L. (2009). Fourier Transform Infrared (FTIR) Specroscopy. W D.-W. Sun, *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control* (strony 146-178). Nowy Jork: Elsevier.
244. Sujathan, S., Kniggendorf, A.-K., Kumar, A., Roth, B., Rosenwinkel, K.-H. i Nogueira, R. (2017). Heat and Bleach: A Cost-Efficient Method for Extracting Microplastics from Return Activated Sludge. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 73(641-648). doi:10.1007/s00244-017-0415-8
245. Sullivan, G. L., Delegado-Gallardo, J., Jones, E. W., Holliman, P., Watson, T. M. i Sarp, S. (2020). Detection of trace sub-micron (nano) plastics in water samples using pyrolysis-gas chromatography time of flight mass spectrometry (PY-GCToF). *Chemosphere*, 249(126179). doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126179

246. Sun, J., Dai, X., Wang, Q., van Loosdrecht, M. C. i Ni, B.-J. (2018a). Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal. *Water Research*, 152(21-37). doi:10.1016/j.watres.2018.12.05
247. Sun, N., Shi, H. L., Gao, C. i Liu, R. (2023). Combined toxicity of micro/nanoplastics loaded with environmental pollutants to organisms and cells: Role, effects, and mechanism. *Environment International*, 171(107711). doi:10.1016/j.envint.2022.107711
248. Sun, X., Chen, B., Li, Q., Liu, N., Xia, B., Zhu, L. i Qu, K. (2018b). Toxicities of polystyrene nano- and microplastics toward marine bacterium *Halomonas alkaliphila*. *Science of the Total Environment*, 642(1378-1385). doi:10.1016/j.scitotenv.2018.06.141
249. Szlezyngier, W. i Brzozowski, K. Z. (2012a). *Torzywa sztuczne (Tom I. Tworzywa ogólnego zastosowania)*. Rzeszów: Wydawnictwo Oświatowe FOSZE.
250. Szlezyngier, W. i Brzozowski, K. Z. (2012b). *Tworzywa sztuczne (Tom III. Środki pomocnicze i specjalne zastosowanie polimerów)*. Rzeszów: Wydawnictwo Oświatowe FOSZE.
251. Tagg, A. S., Sapp, M., Harrison, J. P. i Ojeda, J. J. (2015). Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FT-IR Imaging. *Analytical Chemistry*, 87(6032-6040). doi:10.1021/acs.analchem.5b00495
252. Tayouri, M. I., Estaji, S., Mousavi, S. R., Khasraghi, S. S., Jahanmardi, R., Nauranian, S., Arjmand, M. i Khonakdar, H. A. (2022). Degradation of polymer nanocomposites filled with graphene oxide and reduced graphene oxide nanoparticles: A review of current status. *Polymer Degradation and Stability*, 206(110179). doi:10.1016/j.polymdegradstab.2022.110179
253. Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W., McGonigle, D. i Russel, A. E. (2004). Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science*, 304(5672). doi:10.1126/science.1094559
254. Tirkey, A. i Upadhyay, L. S. (2021). Microplastics: An overview on separation, identification and characterization of microplastics. *Marine Pollution Bulletin*, 170(112604). doi:10.1016/j.marpolbul.2021.112604
255. Tomasik, P. (1986). *Podstawy chemii cz. II Chemia organiczna. Chemia związków koordynacyjnych. Chemia paliw, olejów i smarów. Chemia polimerów*. Kraków: Akademia Rolnicza im. H. Kołłątaja w Krakowie, skrypt dla szkół wyższych.
256. Torrance, M., Gilles, E., Borchers, T., Shoemaker, A. i Barret, C. (2021). Plastic Microbead Accumulation in our Freshwaters: North American Great Lakes Assessments and Perspective. *ChemRxiv*. doi:10.26434/chemrxiv-2021-pvvfq
257. Torres-Agullo, A., Zuri, G. i Lacorte, S. (2024). Pyr-GC-Orbitrap-MS method for the target/untargeted analysis of microplastics in air. *Journal of Hazardous Materials*, 469(133981). doi:10.1016/j.jhazmat.2024.133981
258. Upadhyay, K. i Najpai, S. (2021). Microplastics in Landfills: A Comprehensive Review on Occurrence, Characteristics and Pathways to the Aquatic Environment. *Nature Environment and Pollution Technology*, 5(1935-1945). doi:10.46488/NEPT.2021.v20i05.009

259. Urban-Malinga, B., Zalewski, M., Jakubowska, A., Wodzinowski, T., Malinga, M., Pałys, B. i Dąbrowska, A. (2020). Microplastics on sandy beaches of the southern Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 155(111170). doi:10.1016/j.marpolbul.2020.111170
260. van Do, M., Le, T. X., Vu, N. D. i Dang, T. T. (2022). Distribution and occurrence of microplastics in wastewater. *Environmental Technology & Innovation*, 26(102286). doi:10.1016/j.eti.2022.102286
261. Vert, M., Doi, Y., Hellwich, K.-H., Hess, M., Hodge, P., Kubisa, P., Rinaudo, M. i Schué, F. (2012) Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure and Applied Chemistry*, 84(2). doi:10.1351/PAC-REC-10-12-04
262. Vilakati, B., Sivasankar, V., Nyoni, H., Mamba, B. B., Omine, K. i Msagati, T. (2021). The Py – GC-TOF-MS analysis and characterization of microplastics (MPs) in a wastewater treatment plant in Gauteng Province, South Africa. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 222(112478). doi:10.1016/j.ecoenv.2021.112478
263. Vladár, A. E. i Hodoroaba, V.-D. (2020). Chapter 2.1.1 - Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy. W V.-D. Hodoroaba, W. E. Unger i A. G. Shard, *Characterization of Nanoparticles* (strongy 7-27). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-814182-3.00002-X
264. Wahl, A., Le Juge, C., Davranche, M., El Hadri, H., Grassl, B., Reynaud, S. i Gigault, J. (2021). Nanoplastic occurrence in a soil amended with plastic debris. *Chemosphere*, 262(127784). doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127784
265. Wang, J., Li, Y., Lu, L., Zheng, M., Zhang, X., Tian, H., Wang, W. i Ru, S. (2019). Polystyrene microplastics cause tissue damages, sex-specific reproductive disruption and transgenerational effects in marine medaka (*Oryzias melastigma*). *Environmental Pollution*, 254(113024). doi:10.1016/j.envpol.2019.113024
266. Wang, L., Zhang, J., Hou, S. i Sun, H. (2017a). A Simple Method for Quantifying Polycarbonate and Polyethylene Terephthalate Microplastics in Environmental Samples by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology Letter*, 12. doi:10.1021/acs.estlett.7b00454
267. Wang, L., Zhang, M. i Zhou, B. (2017b). Thermal Stability, Combustion Behavior, and Mechanical Property in a Flame-Retardant Polypropylene System. *Applied Sciences*, 7(1). doi:10.3390/app7010055
268. Woodall, L. C., Sanchez-Vidal, A., Canals, M., Paterson, G. L., Coppock, R., Sleight, V., Sleight, V., Calafat, A., Rogers, A. D., Narayanaswamy, B. E. i Thompson, R. C. (2014). The deep sea is a major sink for microplastics debris. *Royal Society open science*, 1(140317). doi:10.1098/rsos.140317
269. Worek, J., Badura, X., Białas, A., Chwiej, J., Kawoń, K. i Styszko, K. (2022). Pollution from Transport: Detection of Tyre Particles in Environmental Samples. 8(2816). doi:10.3390/en15082816
270. Wójcikiewicz, Z. (2005). *Podstawy chemii, technologii i przetwórstwa polimerowego*. Kielce: Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej.
271. Xu, Y., Ou, Q., Wang, X., Hou, F., Li, P., van der Hoek, J. P. i Liu, G. (2023). Assessing the Mass Concentration of Microplastics and Nanoplastics in Wastewater

- Treatment Plants by Pyrolysis GasChromatography–Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 8(3114-3123). doi:10.1021/acs.est.2c07810
272. Yang, S., Wang, Y. i Man, P. (2023). Kinetic Analysis of Thermal Decomposition of Polyvinyl Chloride at Various Oxygen Concentrations. *Fire*, 10(404). doi:10.3390/fire6100404
 273. Yeng, J., Wang, Q., Ran, W., Wu, D., Liu, Y., Sun, S., Liu, H., Cao, R. i Zhao, J. (2019). Microplastic in cultured oysters from different coastal areas of China. *Science of The Total Environment*, 653(1282-1292). doi:10.1016/j.scitotenv.2018.11.057
 274. Yeo, B.-S., Amstad, E., Schmid, T., Stadler, J. i Zenobi, R. (2009). Nanoscale probing of a polymer-blend thin film with tip-enhanced Raman spectroscopy. *Small*, 8(952-960). doi:10.1002/sml.200801101
 275. Yousif, E. i Haddad, R. (2013). Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus*, 2(398). doi:10.1186/2193-1801-2-398
 276. Yu, Y., Mo, W. Y. i Luukkonen, T. (2021). Adsorption behaviour and interaction of organic micropollutants with nano and microplastics – A review. *Science of the Total Environment*, 797(149140). doi:10.1016/j.scitotenv.2021.149140
 277. Yu, Z., Xu, X., Guo, L., Jin, R. i Lu, Y. (2024). Uptake and transport of micro/nanoplastics in terrestrial plants: Detection, mechanisms, and influencing factors. *Science of the Total Environment*, 907(168155). doi:10.1016/j.scitotenv.2023.168155
 278. Yuan, D., Corvianawatie, C., Cordova, M. R., Surinati, D., Li, Y., Wang, Z., Li, X., Li, R., Wang, J., He, L., Yuan, A. N., Dirhamsyah, D., Arifin, Z., Sun, X. i Isobe, A. (2023). Microplastics in the tropical Northwestern Pacific Ocean and the Indonesian seas. *Journal of Sea Research*, 194(102406). doi:10.1016/j.seares.2023.102406
 279. Zeri, C., Adamopoulou, A., Koi, A., Koutsikos, N., Efthymios, L. i Dimitriou, E. (2021). Rivers and Wastewater-Treatment Plants as Microplastic Pathways to Eastern Mediterranean Waters: First Records for the Aegean Sea, Greece. *Sustainability*, 13(5328). doi:10.3390/su13105328
 280. Zhang, J., Wang, L., Halden, R. H. i Kannan, K. (2019). Polyethylene Terephthalate and Polycarbonate Microplastics in Sewage Sludge Collected from the United States. *Environmental Science & Technology Letters*, 11(650-655). doi:10.1021/acs.estlett.9b00601
 281. Zhang, Z. i Chen, Y. (2019). Effects of microplastics on wastewater and sewage sludge treatment and their removal: A review. *Chemical Engineering Journal*, 382(122955). doi:10.1016/j.cej.2019.122955
 282. Zhang, Z., Liu, W., Gao, Q., Huang, F., Kang, W., Pan, Y., Luo, G., Zhou, X., Fan, L., Wang, A. i Gao, S.-H. (2023). Microplastics extraction from wastewater treatment plants: Two-step digestion pre-treatment and application. *Water Research*, 230(119569). doi:10.1016/j.watres.2023.119569
 283. Zheng, S., Zhao, Y., Liangwei, W., Liang, J., Liu, T., Zhu, M., Li, Q. i Sun, X. (2020). Characteristics of microplastics ingested by zooplankton from the Bohai Sea, China. *Science of The Total Environment*, 713(136357). doi:10.1016/j.scitotenv.2019.136357

284. Zhou, B., Wang, J., Zhang, H., Shi, H., Fei, Y., Huang, S., Tong, Y., Wen, D., Luo, Y. i Barceló, D. (2020). Microplastics in agricultural soils on the coastal plain of Hangzhou Bay, east China: Multiple sources other than plastic mulching film. *Journal of Hazardous Materials*, 388(121814). doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121814
285. Ziajahromi, S., Neale, P. A., Rintoul, L. i Leusch, F. D. (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.2017.01.04

Spis rysunków

Rys. 1.1. Wzrost liczby publikacji naukowych dla mikro- i nanoplastików na świecie i w Polsce (opracowanie własne na podstawie analizy danych w bazie Scopus (dostęp w dn. 09.2025)).....	2
Rys. 3.1. Roczna produkcja tworzyw sztucznych na świecie w latach 1950–2023 (opracowanie własne na podstawie: (Statista, 2024)).....	16
Rys. 3.2. Schemat wybranych klasyfikacji tworzyw sztucznych wg rozmiarów na przestrzeni lat (opracowanie własne).....	21
Rys. 3.3. Potencjalne efekty wpływu MP i NP na różne organy ludzkie (Ali i in., 2024)	34
Rys. 3.4. Schemat wybranych technik identyfikacji MP i NP (opracowanie własne)....	50
Rys. 4.1. Graficzne przedstawienie problemów związanych z MP i NP w ściekach komunalnych i propozycji ich rozwiązania na podstawie niniejszej pracy (opracowanie własne).....	61
Rys. 5.1. Schemat zastosowanych metod badawczych.....	64
Rys. 5.2. Schemat zastosowanego systemu filtrującego-pompującego (opracowanie własne)	65
Rys. 5.3. Analizowane kształty MP przedstawione w sposób przybliżony (opracowanie własne).....	67
Rys. 5.4. Widmo FTIR-ATR wyizolowanej cząstki; 90,06% pokrycia widma pochodzącego od badanej cząstki z widmem referencyjnym poli(tereftalanu etylenu) (biblioteka referencyjna).....	67
Rys. 5.5. Widmo FTIR-ATR jednej z wyizolowanych cząstek	68
Rys. 5.6. Schemat metody oznaczania NP	70
Rys. 5.7. Schemat laboratoryjnego zestawu do flotacji ciśnieniowej	72
Rys. 5.8. Schemat przedstawiający badania własne	73
Rys. 5.9. Uproszczony schemat technologiczny Zakładu Oczyszczania Ścieków Kraków-Płaszów	90
Rys. 5.10. Uproszczony schemat technologiczny Zakładu Oczyszczania Ścieków w Niepołomicach	92
Rys. 5.11. Pobór w warunkach rzeczywistych.....	93
Rys. 5.12. Zestaw do flotacji ciśnieniowej wykorzystany w badaniach.....	110
Rys. 5.13. Testy koagulacji: szybkie mieszanie	112
Rys. 5.14. Testy koagulacji: powolne mieszanie (tworzenie kłaczków).....	112
Rys. 5.15. Testy koagulacji: sedymentacja	113
Rys. 5.16. Flotacja ciśnieniowa: tworzywa sztuczne unoszące się na powierzchni cieczy	113
Rys. 6.1. Zawartość MP w ściekach surowych w zależności od kształtu i rodzaju polimeru (Kraków-Płaszów)	119
Rys. 6.2. Procentowa zawartość scharakteryzowanych kategorii MP w ściekach surowych (Kraków-Płaszów)	122
Rys. 6.3. Zawartość MP w ściekach surowych w zależności od kształtu i rodzaju polimeru (Niepołomice)	124

Rys. 6.4. Procentowa zawartość scharakteryzowanych kategorii MP w ściekach surowych (Niepołomice).....	126
Rys. 6.5. Obieg MP ze względu na ich rozmiar — Zakład Oczyszczania Ścieków Kraków-Płaszów.....	128
Rys. 6.6. Obieg MP ze względu na ich rozmiar — Zakład Oczyszczania Ścieków w Niepołomicach.....	130
Rys. 6.7. Obieg MP ze względu na rodzaj polimeru — Zakład Oczyszczania Ścieków Kraków-Płaszów	132
Rys. 6.8. Obieg MP ze względu na rodzaj polimeru — Zakład Oczyszczania Ścieków w Niepołomicach	134
Rys. 6.9. Obieg MP ze względu na kształt — Zakład Oczyszczania Ścieków Kraków-Płaszów.....	136
Rys. 6.10. Obieg MP ze względu na kształt — Zakład Oczyszczania Ścieków w Niepołomicach	138
Rys. 6.11. Efektywność usuwania tworzyw sztucznych w zależności od zastosowanej metody	139

Spis tabel

Tab. 3.1. Charakterystyka wybranych polimerów (opracowanie własne na podstawie: (Crawford i Quinn, 2017; Pielichowski i Puszyński, 2003; Szlezyngier i Brzozowski, 2012a)).....	7
Tab. 3.2. Wybrane procedury usuwania materii organicznej (opracowanie własne).....	37
Tab. 3.3. Średnie gęstości materiałów polimerowych i nieorganicznych (opracowanie własne).....	41
Tab. 3.4. Związki chemiczne wykorzystywane do procesu separacji gęstościowej.....	41
Tab. 3.5. Porównanie wybranych wyników badań dotyczących występowania tworzyw sztucznych w komunalnych oczyszczalniach ścieków (opracowanie własne).....	51
Tab. 3.6. Zawartość tworzyw sztucznych w osadach ściekowych w wybranych oczyszczalniach ścieków (opracowanie własne)	55
Tab. 5.1. Zakres temperatur zapłonu, degradacji oraz spalania dla tworzyw sztucznych (opracowanie własne)	69
Tab. 5.2. Koagulanty użyte w badaniach	72
Tab. 5.3. Klasyfikacja własna rozmiarów tworzyw sztucznych (opracowanie własne) .	74
Tab. 5.4. Masy materiałów modelowych użytych do badań.....	77
Tab. 5.5. Zestawienie wyników reakcji (średnia dwóch wyników).....	80
Tab. 5.6. Roztwory wykorzystywane w separacji gęstościowej	81
Tab. 5.7. Masy materiałów modelowych użytych w separacji gęstościowej.....	82
Tab. 5.8. Zestawienie wyników separacji gęstościowej (średnia dwóch wyników).....	84
Tab. 5.9. Wybrane parametry technologiczne oczyszczalni ścieków Kraków-Płaszów i w Niepołomicach w dniach poboru próbek	93
Tab. 5.10. Ilości pobranych próbek w trakcie jednego poboru	94
Tab. 5.11. Zawartość cząstek tworzyw sztucznych w ściekach surowych	95
Tab. 5.12. Charakterystyka MP w ściekach surowych ze względu na kształt	95
Tab. 5.13. Charakterystyka MP w ściekach surowych ze względu na rozmiar	96
Tab. 5.14. Charakterystyka MP w ściekach surowych ze względu na kolor	96
Tab. 5.15. Charakterystyka MP w ściekach surowych ze względu na rodzaj polimeru .	97
Tab. 5.16. Zawartość cząstek tworzyw sztucznych w ściekach oczyszczonych	98
Tab. 5.17. Charakterystyka MP w ściekach oczyszczonych ze względu na kształt	98
Tab. 5.18. Charakterystyka MP w ściekach oczyszczonych ze względu na rozmiar	99
Tab. 5.19. Charakterystyka MP w ściekach oczyszczonych ze względu na kolor	99
Tab. 5.20. Charakterystyka MP w ściekach oczyszczonych ze względu na rodzaj polimeru	100
Tab. 5.21. Zawartość cząstek tworzyw sztucznych w odciekach (Z — odcieki po zagęszczaniu; O — odcieki po odwadnianiu).....	100
Tab. 5.22. Charakterystyka MP w odciekach ze względu na kształt (Z — zagęszczanie, O — odwadnianie).....	101
Tab. 5.23. Charakterystyka MP w odciekach ze względu na rozmiar (Z — odcieki po zagęszczaniu; O — odcieki po odwadnianiu).....	102
Tab. 5.24. Charakterystyka MP w odciekach ze względu na kolor (Z — odcieki po zagęszczaniu; O — odcieki po odwadnianiu).....	103

Tab. 5.25. Charakterystyka MP w odciekach ze względu na rodzaj polimeru (Z — odcieki po zagęszczaniu; O — odcieki po odwadnianiu)	104
Tab. 5.26. Zawartość cząstek tworzyw sztucznych w odwodnionych osadach ściekowych	105
Tab. 5.27. Charakterystyka MP w odwodnionych osadach ściekowych ze względu na kształt	105
Tab. 5.28. Charakterystyka MP w odwodnionych osadach ściekowych ze względu na rozmiar	106
Tab. 5.29. Charakterystyka MP w odwodnionych osadach ściekowych ze względu na kolor	106
Tab. 5.30. Charakterystyka MP w odwodnionych osadach ściekowych ze względu na rodzaj polimeru	107
Tab. 5.31. Masy materiałów modelowych użytych do badań koagulacji.....	108
Tab. 5.32. Zestawienie wyników koagulacji (średnia z dwóch wyników).....	110
Tab. 5.33. Materiały użyte do badań oraz zestawienie wyników flotacji (średnia dwóch pomiarów)	111
Tab. 5.34. Materiały użyte do badań (flotacja + koagulacja)	112
Tab. 5.35. Zestawienie wyników usuwania NP i MP (koagulacja + flotacja).....	114
Tab. 6.1. Szacunkowy dobowy ładunek MP, SMP i NP w badanych oczyszczalniach	116
Tab. 6.2. Szacunkowy stopień usuwania cząstek tworzyw sztucznych	117
Tab. 6.3. Klasyfikacja źródeł MP w ściekach komunalnych (opracowanie własne)	121

Załączniki

Tab. Z. 1. Wyniki badań wstępnych i weryfikacyjnych metody oznaczania NP

Spalanie próbki modelowej materii organicznej						
Masa materiału [mg]	Masa materiału [mg] pozostała po spalaniu					
	w 550°C	w 600°C	w 650°C		w 800°C	
50,2	10,5	5,4	0		-	
53,0	10,1	5,3	0		-	
58,6	-	-	0		-	
50,3	-	-	0		-	
48,3	-	-	0		0	
49,2	-	-	0		0	
Spalanie próbki modelowej materii nieorganicznej						
Masa materiału [mg]	Masa materiału [mg] pozostała po spalaniu					
	w 650°C			w 800°C		
52,0	51,9			51,9		
33,0	33,0			33,0		
Spalanie próbki modelowej mieszaniny materii organicznej i nieorganicznej						
Całkowita masa materiału [mg]	Masa materiału organicznego [mg]	Masa materiału nieorganicznego [mg]	Masa materiału [mg] pozostała po spalaniu			
			w 650°C		w 800°C	
56,2	23,5	32,7	32,7		32,6	
49,0	23,7	25,3	25,4		25,3	
Spalanie próbki modelowej tworzyw sztucznych						
Materiał	Masa materiału [mg]	Masa materiału [mg] pozostała po spalaniu				
		w 650°C	w 800°C	% nieusuniętych tworzyw sztucznych w 650°C		
				Wynik jednostkowy	Wynik średni	
PE	25,7	0,2	0	0,78	4,23	
	26,1	0,9	0	3,45		
PP	25,7	0,8	0	3,11	3,43	
	26,7	1,0	0	3,75		
PVC	25,0	3,7	0	14,80	15,96	
	25,7	4,4	0	17,12		
PS	24,7	0,4	0	1,62	1,60	
	25,3	0,4	0	1,58		
PET	24,6	0,1	0	0,41	1,25	
	24,0	0,5	0	2,08		
Mieszanina	37,7	2,0	0	5,31	5,51	
	40,3	2,3	0	5,71		
Spalanie próbki modelowej – mieszanina materii organicznej, nieorganicznej i tworzyw sztucznych						
Rodzaj tworzywa sztucznego	Masa tworzywa sztucznego [mg]	Masa materiału organicznego [mg]	Masa materiału nieorganicznego [mg]	Całkowita masa materiału [mg]	Masa materiału [mg] pozostała po spalaniu	
					w 650°C	w 800°C
PE	25,6	25,4	26,9	77,9	27,5	27,0
	30,6	26,8	24,0	81,4	24,4	24,1
PP	24,7	24,3	29,0	78,0	29,4	29,2
	26,4	22,9	25,4	74,7	25,9	25,5
PVC	29,1	27,4	24,7	81,2	30,7	29,7
	27,4	23,0	25,1	75,5	31,1	25,2
PS	25,0	23,7	25,8	74,5	26,3	25,8
	23,4	23,8	23,2	70,4	23,3	23,3
PET	28,5	25,9	25,2	79,6	26,3	25,3
	26,5	23,2	25,9	75,6	26,0	25,9

Tab. Z.2. Zestawienie skrótów wyizolowanych polimerów

LP.	Nazwa	Skrót
1	Kauczuk syntetyczny	Guma
2	Polietylen	PE
3	Polipropylen	PP
4	Polistyren	PS
5	Poliuretan	PUR
6	Poliester uretanowy	AU
7	Polieter uretanowy	EU
8	Poliester	PES
9	Poli(tereftalan cykloheksylenodimetylenu)	PCT
10	Poli(tereftalan etylenu)	PET
11	Kopolimer polietylenu i polipropylenu	PE/PP
12	Poliamid	PA
13	Poliamid 6 (nylon)	PA6
14	Żywica epoksydowa	EP
15	Polichlorek winylu	PVC
16	Poliakryloamid	PAM
17	Poliakrylonitryl	PAN
18	Poli(dimetylosiloksan)	PDMS
19	Poliakrylan etylu	PEA
20	Poli(tereftalan butylenu)	PBT
21	Polisiloksan winylowy	PVS
22	Poli(etylen-co-octan winylu)	EVA
23	Poli(dimetyloamino)akrylanu	PDMA
24	Poli(metakrylan metylu)	PMMA
25	Ftalan diallilu	DAP
26	Poli(metakrylan etylu)	PEMA
27	Polibuten	PB
28	Poli(styren-co-akrylonitryl)	SAN
29	Kopolimer poliwęglanu i polistyrenu	PC/PS
30	Akrylan polistyrenu	PSA
31	Żywica fenoksyłowa	EPR
32	Kopolimer polietylenu i polistyrenu	PE/PS
33	Poliwęglan	PC
34	Poli(metakrylan butylu)	PBMA

Tab. Z. 3. Zestawienie wyizolowanych cząstek MP wraz z charakterystyką potencjalnego źródła ich pochodzenia (Kraków-Płaszów)

Pomiar 1					
Rodzaj	Kształt	Kolor	Ilość	Klasyfikacja	Przykład
EP	fragment	biały	2	materiały izolacyjne i budowlane	np. kleje budowlane, fugi
guma	folia	bezbarny	3	produkty codziennego użytku	np. rękawiczki jednorazowe
		czerwony	1	produkty codziennego użytku	np. balony czy zabawki gumowe
		kolorowy	1	produkty codziennego użytku	np. zabawki gumowe
		żółty	1	produkty codziennego użytku	np. artykuły gospodarstwa domowego - rękawice
	fragment	czarny	58	transport i motoryzacja	np. opony pojazdów
		niebieski	1	produkty codziennego użytku	np. zabawki i przedmioty rekreacyjne
		szary	1	transport i motoryzacja	np. fragmenty wyposażenia samochodów
		zielony	2	produkty codziennego użytku	np. zabawki i przedmioty rekreacyjne
		żółty	1	produkty codziennego użytku	np. zabawki i przedmioty rekreacyjne
	pianka	czarny	3	materiały izolacyjne i budowlane	np. pianka izolacyjna, uszczelki
		czerwony	5	produkty codziennego użytku	np. zabawki, artykuły sportowe
		niebieski	1	produkty codziennego użytku	np. zabawki i przedmioty rekreacyjne (piłki, ochraniacze)
PA6	fragment	czarny	2	transport i motoryzacja	np. fragmenty karoserii
	włókno	niebieski	2	tekstylia i odzież	np. ubrania
		zielony	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
PAM	fragment	niebieski	1	kosmetyki, środki higieniczne i chemia gospodarcza	np. żele/maski
PAN	włókno	czerwony	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
PCT	pianka	pomarańczowy	1	produkty codziennego użytku	np. techniczne wkładki AGD
	włókno	czerwony	2	tekstylia i odzież	np. ubrania
		niebieski	4	tekstylia i odzież	np. ubrania
PDMS	folia	bezbarny	1	kosmetyki, środki higieniczne i chemia gospodarcza	np. hydrożele / płatki pod oczy
		biały	1	kosmetyki, środki higieniczne i chemia gospodarcza	np. hydrożele / płatki pod oczy
	fragment	biały	2	produkty codziennego użytku	np. uszczelki
		czarny	2	produkty codziennego użytku	np. uszczelki techniczne
		szary	1	produkty codziennego użytku	np. uszczelki kuchenne i łazienkowe

	granulka	bezbarwny	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		niebieski	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
	pianka	biały	1	kosmetyki, środki higieniczne i chemia gospodarcza	np. artykuły higieniczne, opatrunki silikonowe
		brązowy	1	produkty codziennego użytku	np. izolatory wewnątrz urządzeń
		zielony	1	produkty codziennego użytku	np. artykuły dziecięce - elementy gryzaków
PE	folia	bezbarwny	30	opakowania	np. opakowania spożywcze, folie i worki
		biały	1	rolnictwo	np. folie ściółkujące
		czarny	1	opakowania	np. torby foliowe i worki na śmieci
		czerwony	1	opakowania	np. torby foliowe, opakowania spożywcze
		kolorowy	1	opakowania	np. worki na mrożonki, worki do segregacji
		niebieski	2	opakowania	np. torby foliowe, opakowania spożywcze
		żółty	2	opakowania	np. worki na odpady, torby foliowe
	fragment	bezbarwny	4	produkty codziennego użytku	np. fragmenty opakowań spożywczych
		czarny	2	produkty codziennego użytku	np. opaski zaciskowe do worków
		czerwony	1	produkty codziennego użytku	np. klocki i zabawki, wiadra gospodarcze
		kolorowy	2	produkty codziennego użytku	np. zabawki
		niebieski	2	produkty codziennego użytku	np. artykuły gospodarstwa domowego
		zielony	1	produkty codziennego użytku	np. donice, artykuły gospodarstwa domowego
	pianka	biały	1	produkty codziennego użytku	np. opakowania ochronne
		czerwony	4	produkty codziennego użytku	np. artykuły rekreacyjne
		niebieski	1	produkty codziennego użytku	np. artykuły sportowe, zabawki
	włókno	czerwony	1	produkty codziennego użytku	np. sznurki domowe do pakowania, suszenia ubrań
		niebieski	1	produkty codziennego użytku	np. sznurki domowe do pakowania, suszenia ubrań
PE/PP	fragment	czarny	3	produkty codziennego użytku	np. meble i wyposażenie ogrodowe
	pianka	czarny	1	materiały izolacyjne i budowlane	np. pianka izolacyjna
PEA	granulka	biały	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny

PET	folia	niebieski	2	opakowania	np. opakowania detergentów
	fragment	bezbardwy	22	opakowania	np. butelki na napoje
		biały	1	opakowania	np. butelki na kosmetyki
		czarny	1	opakowania	np. butelki na kosmetyki
		czerwony	1	opakowania	np. butelki na napoje
		kolorowy	2	opakowania	np. kosmetyki, butelki
		niebieski	1	opakowania	np. butelki na napoje
		różowy	1	opakowania	np. butelki na kosmetyki
	włókno	bezbardwy	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
		biały	3	tekstylia i odzież	np. ubrania
		czarny	48	tekstylia i odzież	np. ubrania
		czerwony	8	tekstylia i odzież	np. ubrania
		fioletowy	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
		niebieski	83	tekstylia i odzież	np. ubrania
		różowy	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
		szary	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
		zielony	3	tekstylia i odzież	np. ubrania
PP	folia	żółty	1	opakowania	np. opakowania na chipsy, batony
	fragment	bezbardwy	3	produkty codziennego użytku	np. artykuły gospodarstwa domowego
		czarny	2	produkty codziennego użytku	np. opaski zaciskowe do worków
		czerwony	2	opakowania	np. nakrętki do napojów
		szary	1	produkty codziennego użytku	np. dekoracje
		żółty	1	produkty codziennego użytku	np. zabawki
	granulka	bezbardwy	2	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		biały	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		czerwony	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
	pianka	czerwony	2	produkty codziennego użytku	np. maty sportowe, artykuły rekreacyjne
		zielony	4	produkty codziennego użytku	np. maty sportowe, artykuły rekreacyjne
	włókno	czerwony	6	tekstylia i odzież	np. dywaniki, wycieraczki
		niebieski	6	produkty codziennego użytku	np. sznurki domowe do pakowania, suszenia ubrań
		zielony	3	rolnictwo	np. podwiązki ogrodnicze
PS	granulka	biały	1	materiały izolacyjne i budowlane	np. styropian
		czarny	5	materiały izolacyjne i budowlane	np. styropian

		pomarańczowy	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
	pianka	biały	3	opakowania	np. opakowania ochronne i transportowe
		zielony	1	materiały izolacyjne i budowlane	np. płyty budowlane
		żółty	1	opakowania	np. opakowania ochronne i transportowe
PUR	folia	szary	1	materiały izolacyjne i budowlane	np. warstwa izolacyjna
	fragment	brązowy	1	produkty codziennego użytku	np. tapicerka meblowa
		czarny	1	transport i motoryzacja	np. elementy wnętrza pojazdów
		czerwony	1	produkty codziennego użytku	np. zabawki, sprzęt rekreacyjny
		pomarańczowy	3	produkty codziennego użytku	np. zabawki, sprzęt rekreacyjny
		żółty	1	produkty codziennego użytku	np. zabawki, sprzęt rekreacyjny
	pianka	zielony	3	produkty codziennego użytku	np. gąbki kuchenne
PVC	fragment	bezbarwny	1	materiały izolacyjne i budowlane	np. listwy, profile
		biały	1	materiały izolacyjne i budowlane	np. listwy, profile
Pomiar 2					
EU	pianka	zielony	1	produkty codziennego użytku	np. gąbki kuchenne
EVA	fragment	zielony	1	produkty codziennego użytku	np. części obuwia
guma	folia	bezbarwny	64	produkty codziennego użytku	np. rękawiczki jednorazowe
		czerwony	1	produkty codziennego użytku	np. balony czy zabawki gumowe
		żółty	1	produkty codziennego użytku	np. artykuły gospodarstwa domowego - rękawice
	fragment	czarny	6	transport i motoryzacja	np. opony pojazdów
		czerwony	2	produkty codziennego użytku	np. artykuły kuchenne
		niebieski	13	produkty codziennego użytku	np. zabawki i przedmioty rekreacyjne
		zielony	1	produkty codziennego użytku	np. zabawki i przedmioty rekreacyjne
	pianka	niebieski	1	produkty codziennego użytku	np. zabawki i przedmioty rekreacyjne (piłki, ochraniacze)
		różowy	1	produkty codziennego użytku	np. zabawki
		zielony	1	produkty codziennego użytku	np. artykuły rekreacyjne, ogrodowe
	włókno	niebieski	12	tekstylia i odzież	np. spandeks , składnik odzieży treningowej
PA	folia	bezbarwny	28	opakowania	np. opakowania techniczne, laminaty

		różowy	1	opakowania	np. opakowania kosmetyków
		zielony	1	opakowania	np. folie barierowe do pakowania żywności
	fragment	bezbardwy	2	produkty codziennego użytku	np. elementy wyposażenia kuchni (kubki blenderów, dozowniki mydła)
		czarny	2	transport i motoryzacja	np. części samochodowe
		czerwony	1	produkty codziennego użytku	np. zabawki
		niebieski	22	odpady przemysłowe	np. elementy konstrukcyjne z maszyn
		szary	1	odpady przemysłowe	np. elementy konstrukcyjne, obudowy
		zielony	1	produkty codziennego użytku	np. meble ogrodowe
	granulka	czarny	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		szary	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
	pianka	bezbardwy	1	opakowania	np. opakowania ochronne i transportowe
		czarny	1	transport i motoryzacja	np. pianki izolacyjne w samochodach
	włókno	bezbardwy	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
		czerwony	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
		niebieski	14	tekstylia i odzież	np. ubrania
		różowy	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
PA6	folia	bezbardwy	1	opakowania	np. worki próżniowe do mrożonek
	fragment	bezbardwy	1	opakowania	np. folie spożywcze
	włókno	czarny	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
		czerwony	2	tekstylia i odzież	np. ubrania
		niebieski	3	tekstylia i odzież	np. ubrania
		zielony	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
PBMA	folia	czerwony	1	opakowania	np. opakowania techniczne, folie
PBT	włókno	bezbardwy	1	tekstylia i odzież	np. tkaniny sportowe i kąpielowe
		niebieski	5	tekstylia i odzież	np. tkaniny sportowe i kąpielowe
		różowy	1	tekstylia i odzież	np. tkaniny sportowe i kąpielowe
PCT	włókno	czarny	1	tekstylia i odzież	np. tkaniny techniczne i wnetrzarskie
		niebieski	36	tekstylia i odzież	np. tkaniny techniczne i wnetrzarskie
		pomarańczowy	1	tekstylia i odzież	np. tkaniny techniczne i wnetrzarskie
PDMA	fragment	bezbardwy	1	kosmetyki, środki higieniczne i chemia gospodarcza	np. hydrogele

PDMS	fragment	bezbarwny	1	produkty codziennego użytku	np. uszczelki
		niebieski	1	produkty codziennego użytku	np. uszczelki techniczne
	pianka	bezbarwny	1	kosmetyki, środki higieniczne i chemia gospodarcza	np. artykuły higieniczne, opatrunki silikonowe
PE	folia	bezbarwny	15	opakowania	np. opakowania spożywcze, folie i worki
		czarny	4	opakowania	np. torby foliowe i worki na śmieci
		czerwony	2	opakowania	np. torby foliowe, opakowania spożywcze
		kolorowy	1	opakowania	np. worki na mrożonki, worki do segregacji
		niebieski	3	opakowania	np. torby foliowe, opakowania spożywcze
		zielony	1	opakowania	np. torby foliowe
	fragment	bezbarwny	3	produkty codziennego użytku	np. fragmenty elementów kuchennych
		niebieski	7	produkty codziennego użytku	np. artykuły gospodarstwa domowego
		zielony	1	produkty codziennego użytku	np. donice, artykuły gospodarstwa domowego
		żółty	1	opakowania	np. butelki po detergentach, płynach, olejach
	granulka	czarny	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		czerwony	2	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
	pianka	biały	1	produkty codziennego użytku	np. opakowania ochronne
		niebieski	1	produkty codziennego użytku	np. artykuły sportowe, zabawki
	włókno	niebieski	3	produkty codziennego użytku	np. sznurki domowe do pakowania, suszenia ubrań
PE/PP	folia	bezbarwny	13	opakowania	np. opakowania spożywcze i jednorazowe
		brązowy	1	opakowania	np. handlowe
		szary	1	opakowania	np. folie przemysłowe
		żółty	2	opakowania	np. spożywcze
	fragment	bezbarwny	2	opakowania	np. twarde opakowania, wieczka
		czarny	1	produkty codziennego użytku	np. wyposażenie kuchni
		niebieski	1	produkty codziennego użytku	np. elementy sportowe
		zielony	1	produkty codziennego użytku	np. elementy ogrodowe meble
	pianka	żółty	1	produkty codziennego użytku	np. podkładki ochronne

	włókno	różowy	1	tekstylia i odzież	np. dywaniki, wycieraczki
PES	włókno	niebieski	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
PET	fragment	bezbarwny	2	opakowania	np. butelki na napoje
		niebieski	1	opakowania	np. butelki na napoje
		pomarańczowy	1	opakowania	np. butelki na kosmetyki
	włókno	bezbarwny	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
		brązowy	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
		czarny	13	tekstylia i odzież	np. ubrania
		czerwony	7	tekstylia i odzież	np. ubrania
		niebieski	56	tekstylia i odzież	np. ubrania
		zielony	5	tekstylia i odzież	np. ubrania
PMMA	fragment	bezbarwny	1	materiały izolacyjne i budowlane	np. daszki, świetliki, okna
PP	folia	niebieski	2	opakowania	np. opakowania na chipsy, batony
	fragment	bezbarwny	1	produkty codziennego użytku	np. artykuły gospodarstwa domowego
		biały	1	opakowania	np. nakrętki butelek do mleka, kefirów
		czerwony	1	opakowania	np. nakrętki do napojów
		niebieski	2	opakowania	np. nakrętki do butelek na wodę
	włókno	bezbarwny	1	tekstylia i odzież	np. bielizna sportowa
		czarny	1	rolnictwo	np. włókniny ogrodowe
		czerwony	1	tekstylia i odzież	np. dywaniki, wycieraczki
		zielony	1	rolnictwo	np. podwiązki ogrodnicze
PUR	pianka	zielony	1	produkty codziennego użytku	np. gąbki kuchenne
PVS	folia	bezbarwny	2	odpady przemysłowe	np. odpady chemiczne / laboratoryjne

Tab. Z. 4. Zestawienie wyizolowanych cząstek MP wraz z charakterystyką potencjalnego źródła ich pochodzenia (Niepołomice)

Pomiar 1					
Rodzaj	Kształt	Kolor	Ilość	Klasyfikacja	Przykład
AU	fragment	bezbarwny	3	produkty codziennego użytku	np. powłoki i lakiery na drewnie lub parkiecie
		żółty	1	produkty codziennego użytku	np. powłoki i lakiery na drewnie lub parkiecie
	granulka	żółty	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
	włókno	bezbarwny	1	tekstylia i odzież	np. przędza elastan/spandeks
DAP	fragment	niebieski	1	odpady przemysłowe	np. materiał do "montowania" próbek przed szlifowaniem
EU	fragment	bezbarwny	1	produkty codziennego użytku	np. powłoki i lakiery na drewnie lub parkiecie
guma	folia	brązowy	1	produkty codziennego użytku	np. podkład w chodnikach antypoślizgowych
		szary	1	materiały izolacyjne i budowlane	np. podkład pod panele podłogowe
	fragment	czarny	1	transport i motoryzacja	np. opony pojazdów
		niebieski	1	produkty codziennego użytku	np. zabawki i przedmioty rekreacyjne
	pianka	czarny	1	materiały izolacyjne i budowlane	np. pianka izolacyjna, uszczelki
PA	folia	bezbarwny	41	opakowania	np. opakowania techniczne, laminaty
		biały	7	opakowania	np. wielowarstwowe folie do produktów mlecznych
		brązowy	14	opakowania	np. laminaty do kawy
		czarny	2	opakowania	np. folie barierowe do pakowania żywności
		niebieski	2	opakowania	np. folie barierowe do pakowania żywności
		zielony	1	opakowania	np. folie barierowe do pakowania żywności
		żółty	42	opakowania	np. saszetki sosów jednorazowych / folie przemysłowe
	fragment	bezbarwny	11	produkty codziennego użytku	np. elementy wyposażenia kuchni (kubki blenderów, dozowniki mydła)
		biały	6	produkty codziennego użytku	np. elementy wyposażenia kuchni (deski do krojenia, tuleje w zmywarkach)
		brązowy	14	produkty codziennego użytku	np. elementy wyposażenia

					ekspresów do kawy (koła zębate)
		niebieski	2	odpady przemysłowe	np. elementy konstrukcyjne z maszyn
		pomarańczowy	2	materiały izolacyjne i budowlane	np. kołki budowlane, drobny montaż
		żółty	24	produkty codziennego użytku	np. przekładnie AGD w młynkach i robotach kuchennych
	granulka	czarny	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		czerwony	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		niebieski	2	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		zielony	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
PBT	fragment	bezbarwny	1	produkty codziennego użytku	np. pompy i wirniki w zmywarkach
		niebieski	1	odpady przemysłowe	np. precyzyjne elementy aparatury medycznej
	włókno	bezbarwny	15	tekstylia i odzież	np. tkaniny sportowe i kąpielowe
		czarny	3	tekstylia i odzież	np. tkaniny sportowe i kąpielowe
		niebieski	11	tekstylia i odzież	np. tkaniny sportowe i kąpielowe
PCT	włókno	bezbarwny	28	tekstylia i odzież	np. tkaniny techniczne i wnetrzarskie
		czarny	4	tekstylia i odzież	np. tkaniny techniczne i wnetrzarskie
		czerwony	5	tekstylia i odzież	np. tkaniny techniczne i wnetrzarskie
		fioletowy	1	tekstylia i odzież	np. tkaniny techniczne i wnetrzarskie
		niebieski	66	tekstylia i odzież	np. tkaniny techniczne i wnetrzarskie
		różowy	1	tekstylia i odzież	np. tkaniny techniczne i wnetrzarskie
		szary	1	tekstylia i odzież	np. tkaniny techniczne i wnetrzarskie
		zielony	2	tekstylia i odzież	np. tkaniny techniczne i wnetrzarskie
		żółty	1	tekstylia i odzież	np. tkaniny techniczne i wnetrzarskie
PDMS	fragment	bezbarwny	5	produkty codziennego użytku	np. uszczelki
		szary	1	produkty codziennego użytku	np. uszczelki kuchenne i łazienkowe
	granulka	bezbarwny	2	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
	pianka	czarny	1	produkty codziennego użytku	np. kuchenne gąbki z silikonowej pianki
		szary	2	produkty codziennego użytku	np. uszczelki kabin prysznicowych

PE	folia	bezbarwny	185	opakowania	np. opakowania spożywcze, folie i worki
		biały	5	rolnictwo	np. folie ściółkujące
		brązowy	34	opakowania	np. opakowania kawy jednorazowej lub worki do karm dla zwierząt
		czarny	4	opakowania	np. torby foliowe i worki na śmieci
		czerwony	2	opakowania	np. torby foliowe, opakowania spożywcze
		kolorowy	1	opakowania	np. worki na mrożonki, worki do segregacji
		niebieski	11	opakowania	np. torby foliowe, opakowania spożywcze
		pomarańczowy	3	opakowania	np. rękaw termokurczliwy do drobiu
		różowy	1	opakowania	np. worki kurierskie
		szary	2	opakowania	np. worki na śmieci (szary z recykulatu)
		zielony	3	opakowania	np. torby foliowe
		żółty	55	opakowania	np. worki na odpady, torby foliowe
	fragment	bezbarwny	165	produkty codziennego użytku	np. fragmenty elementów kuchennych
		biały	16	produkty codziennego użytku	np. deski i sztucce PE
		brązowy	64	produkty codziennego użytku	np. doniczki, części zabawek
		czarny	2	produkty codziennego użytku	np. opaski zaciskowe do worków
		czerwony	1	produkty codziennego użytku	np. klocki i zabawki, wiadra gospodarcze
		niebieski	14	produkty codziennego użytku	np. artykuły gospodarstwa domowego
		pomarańczowy	4	produkty codziennego użytku	np. części sprzętu ogrodowego (konewki)
		różowy	1	opakowania	np. nakrętki do płynów, opakowania kosmetyczne
		szary	3	produkty codziennego użytku	np. kosze na śmieci
		zielony	14	produkty codziennego użytku	np. donice, artykuły gospodarstwa domowego
		żółty	175	opakowania	np. butelki po detergentach, płynach, olejach
	granulka	bezbarwny	10	odpady przemysłowe	np. granulaty specjalistyczne

		biały	10	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		brązowy	6	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		czarny	10	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		czerwony	6	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		niebieski	40	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		pomarańczowy	2	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		różowy	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		szary	10	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		zielony	54	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		żółty	13	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
	pianka	bezbarwny	1	produkty codziennego użytku	np. maty do ćwiczeń
		biały	1	produkty codziennego użytku	np. opakowania ochronne
		brązowy	3	produkty codziennego użytku	np. podkładki antywibracyjne do mebli
		niebieski	1	produkty codziennego użytku	np. artykuły sportowe, zabawki
		zielony	1	produkty codziennego użytku	np. kostki florystyczne, piankowe zabawki basenowe
		żółty	2	produkty codziennego użytku	np. piankowe puzzle dla dzieci
	włókno	bezbarwny	3	tekstylia i odzież	np. wkład do poduszek
		brązowy	1	rolnictwo	np. geowłókniny, tkaniny ściółkujące
		czerwony	1	produkty codziennego użytku	np. sznurki domowe do pakowania, suszenia ubrań
PE/PP	folia	bezbarwny	2	opakowania	np. opakowania spożywcze i jednorazowe
		brązowy	2	opakowania	np. handlowe
		zielony	1	opakowania	np. worki na owoce
	fragment	bezbarwny	3	opakowania	np. twarde opakowania, wieczka
		brązowy	1	produkty codziennego użytku	np. meble balkonowe i ogrodowe
		żółty	1	opakowania	np. nakrętki do płynów, opakowania kosmetyczne
	granulka	biały	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
PEMA	granulka	bezbarwny	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny do

					elementów optycznych
PES	fragment	biały	1	opakowania	np. blistry leków lub elementy pudełek na czekoladki
	włókno	bezbardwy	39	tekstyliia i odzież	np. odzież codzienna
		czarny	8	tekstyliia i odzież	np. odzież codzienna
		czernony	4	tekstyliia i odzież	np. odzież codzienna
		niebieski	35	tekstyliia i odzież	np. odzież codzienna
		zielony	5	tekstyliia i odzież	np. odzież codzienna
PET	folia	bezbardwy	2	odpady przemysłowe	np. maski i osłony części twarzy
	fragment	bezbardwy	12	opakowania	np. butelki na napoje
		biały	1	opakowania	np. butelki na kosmetyki
		niebieski	2	opakowania	np. butelki na napoje
		różowy	2	opakowania	np. butelki na kosmetyki
		zielony	2	opakowania	np. butelki na napoje
		żółty	1	opakowania	np. butelki na napoje
	włókno	bezbardwy	81	tekstyliia i odzież	np. ubrania
		czarny	4	tekstyliia i odzież	np. ubrania
		czernony	8	tekstyliia i odzież	np. ubrania
		niebieski	26	tekstyliia i odzież	np. ubrania
		pomarańczowy	1	tekstyliia i odzież	np. ubrania
		szary	3	tekstyliia i odzież	np. ubrania
		zielony	6	tekstyliia i odzież	np. ubrania
		żółty	1	tekstyliia i odzież	np. ubrania
PMMA	granulka	bezbardwy	45	odpady przemysłowe	np. granuliat specjalistyczny
		żółty	1	odpady przemysłowe	np. granuliat specjalistyczny
PP	fragment	bezbardwy	12	produkty codziennego użytku	np. artykuły gospodarstwa domowego
		biały	3	opakowania	np. nakrętki butelek do mleka, kefirów
		niebieski	2	opakowania	np. nakrętki butelek na wodę
		szary	2	produkty codziennego użytku	np. dekoracje
		zielony	1	opakowania	np. nakrętki butelek na wodę
		żółty	2	produkty codziennego użytku	np. zabawki
	granulka	bezbardwy	1	odpady przemysłowe	np. granuliat specjalistyczny
		niebieski	1	odpady przemysłowe	np. granuliat specjalistyczny
	włókno	bezbardwy	30	tekstyliia i odzież	np. bielizna sportowa
		czarny	1	rolnictwo	np. włókniny ogrodowe

		niebieski	1	produkty codziennego użytku	np. sznurki domowe do pakowania, suszenia ubrań
		pomarańczowy	1	produkty codziennego użytku	np. sznurki domowe do pakowania, suszenia ubrań
PS	fragment	bezbarwny	1	produkty codziennego użytku	np. kubki jednorazowe, organizery biurkowe
		biały	1	produkty codziennego użytku	np. wieczka i kubki jednorazowe
	granulka	biały	1	materiały izolacyjne i budowlane	np. styropian
	pianka	biały	1	opakowania	np. opakowania ochronne i transportowe
		niebieski	1	materiały izolacyjne i budowlane	np. płyty budowlane
Pomiar 2					
EU	folia	żółty	1	produkty codziennego użytku	np. ochraniacze przeciwdeszczowe na wózki, plecaki
	fragment	bezbarwny	1	produkty codziennego użytku	np. powłoki i lakiery na drewnie lub parkiecie
		brązowy	1	materiały izolacyjne i budowlane	np. izolacja termiczna bojlerów
		pomarańczowy	1	produkty codziennego użytku	np. koła rolek i deskorolek
		żółty	2	produkty codziennego użytku	np. koła walizek i wózków
	pianka	pomarańczowy	1	produkty codziennego użytku	np. gąbki kuchenne
		żółty	1	produkty codziennego użytku	np. gąbki kuchenne
guma	fragment	brązowy	1	produkty codziennego użytku	np. podeszwy butów trekkingowych
		pomarańczowy	1	produkty codziennego użytku	np. uszczelki garnków i kubków termicznych
PA	folia	bezbarwny	3	opakowania	np. opakowania techniczne, laminaty
		biały	1	opakowania	np. wielowarstwowe folie do produktów mlecznych
		brązowy	9	opakowania	np. laminaty do kawy
		czarny	1	opakowania	np. folie barierowe do pakowania żywności
		niebieski	3	opakowania	np. folie barierowe do pakowania żywności
		zielony	1	opakowania	np. folie barierowe do pakowania żywności
		żółty	3	opakowania	np. saszetki sosów jednorazowych / folie przemysłowe
	fragment	bezbarwny	2	produkty codziennego użytku	np. elementy wyposażenia kuchni (kubki blenderów, dozowniki mydła)

		biały	1	produkty codziennego użytku	np. elementy wyposażenia kuchni (deski do krojenia, tuleje w zmywarkach)
		brązowy	7	produkty codziennego użytku	np. elementy wyposażenia ekspresów do kawy (koła zębate)
		czarny	1	transport i motoryzacja	np. części samochodowe
		czerwony	1	produkty codziennego użytku	np. zabawki
		niebieski	1	odpady przemysłowe	np. elementy konstrukcyjne z maszyn
		pomarańczowy	1	materiały izolacyjne i budowlane	np. kołki budowlane, drobny montaż
		zielony	3	produkty codziennego użytku	np. meble ogrodowe
		żółty	1	produkty codziennego użytku	np. przekładnie AGD w młynkach i robotach kuchennych
	granulka	brązowy	1	odpady przemysłowe	np. granulát specjalistyczny
		czarny	1	odpady przemysłowe	np. granulát specjalistyczny
PA6	folia	bezbarwny	1	opakowania	np. worki próżniowe do mrożonek
	fragment	biały	1	produkty codziennego użytku	np. tuleje i zębaki w zmywarkach
PAN	włókno	czerwony	1	tekstylia i odzież	np. koce, swetry
PCT	fragment	różowy	1	produkty codziennego użytku	np. sztywne bidony na wodę
		czarny	1	tekstylia i odzież	np. tkaniny techniczne i wnętrzarskie
	włókno	czerwony	2	tekstylia i odzież	np. tkaniny techniczne i wnętrzarskie
PDMS	folia	żółty	2	kosmetyki, środki higieniczne i chemia gospodarcza	np. hydrożele / płatki pod oczy
PE	folia	bezbarwny	127	opakowania	np. opakowania spożywcze, folie i worki
		biały	23	rolnictwo	np. folie ściółkujące
		brązowy	97	opakowania	np. opakowania kawy jednorazowej lub worki do karm dla zwierząt
		czarny	22	opakowania	np. torby foliowe i worki na śmieci
		czerwony	4	opakowania	np. torby foliowe, opakowania spożywcze
		kolorowy	1	opakowania	np. torby foliowe, opakowania spożywcze
		niebieski	38	opakowania	np. torby foliowe, opakowania spożywcze

		pomarańczowy	3	opakowania	np. rękaw termokurczliwy do drobiu
		szary	9	opakowania	np. worki na śmieci
		zielony	30	opakowania	np. torby foliowe
		żółty	83	opakowania	np. worki na odpady, torby foliowe
	fragment	bezbarwny	50	produkty codziennego użytku	np. fragmenty elementów kuchennych
		biały	7	produkty codziennego użytku	np. deski i sztućce PE
		brązowy	178	produkty codziennego użytku	np. doniczki, części zabawek
		czarny	27	produkty codziennego użytku	np. opaski zaciskowe do worków
		czerwony	6	produkty codziennego użytku	np. klocki i zabawki, wiadra gospodarcze
		kolorowy	1	produkty codziennego użytku	np. klocki i zabawki, wiadra gospodarcze
		niebieski	38	produkty codziennego użytku	np. artykuły gospodarstwa domowego
		pomarańczowy	8	produkty codziennego użytku	np. części sprzętu ogrodowego (konewki)
		różowy	2	opakowania	np. nakrętki do płynów, opakowania kosmetyczne
		szary	13	produkty codziennego użytku	np. kosze na śmieci
		zielony	34	produkty codziennego użytku	np. donice, artykuły gospodarstwa domowego
		żółty	81	opakowania	np. butelki po detergentach, płynach, olejach
	granulka	bezbarwny	7	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		biały	8	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		brązowy	18	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		czarny	13	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		czerwony	4	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		niebieski	35	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		pomarańczowy	7	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		różowy	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		szary	11	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		zielony	23	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
		żółty	31	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny

	włókno	bezbarwny	1	tekstylia i odzież	np. wkład do poduszek
PES	folia	zielony	1	opakowania	np. folie kwiatowe, opakowania na warzywa
	włókno	bezbarwny	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
		czerwony	3	tekstylia i odzież	np. ubrania
		fioletowy	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
		niebieski	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
		zielony	2	tekstylia i odzież	np. ubrania
		żółty	2	tekstylia i odzież	np. ubrania
PET	folia	brązowy	1	opakowania	np. wielowarstwowe laminaty do kawy
		zielony	1	opakowania	np. folie na warzywa i owoce
	fragment	bezbarwny	5	opakowania	np. butelki na napoje
		biały	2	opakowania	np. kubeczki na produkty mleczne
		brązowy	1	opakowania	np. butelki na sosy
		zielony	1	opakowania	np. butelki na napoje
		żółty	2	opakowania	np. butelki na napoje
	włókno	bezbarwny	24	tekstylia i odzież	np. ubrania
		czarny	2	tekstylia i odzież	np. ubrania
		czerwony	10	tekstylia i odzież	np. ubrania
		niebieski	3	tekstylia i odzież	np. ubrania
		zielony	2	tekstylia i odzież	np. ubrania
		żółty	1	tekstylia i odzież	np. ubrania
PP	folia	bezbarwny	1	opakowania	np. opakowania makaronów, pieczywa, słodczy
	fragment	bezbarwny	1	produkty codziennego użytku	np. artykuły gospodarstwa domowego
		biały	1	opakowania	np. nakrętki butelek do mleka, kefirów
		czarny	1	produkty codziennego użytku	np. opaski zaciskowe do worków
		czerwony	1	opakowania	np. nakrętki do napojów
		różowy	1	opakowania	np. nakrętki płynów piorących
		szary	1	produkty codziennego użytku	np. dekoracje
		zielony	1	opakowania	np. nakrętki butelek na wodę
	granulka	bezbarwny	1	odpady przemysłowe	np. granulat specjalistyczny
	włókno	czarny	1	rolnictwo	np. włókniny ogrodowe
PS	folia	bezbarwny	1	produkty codziennego użytku	np. wieczka kubków jednorazowych, blistry
	fragment	biały	1	produkty codziennego użytku	np. wieczka i kubki jednorazowe

	granulka	biały	1	materiały izolacyjne i budowlane	np. styropian
PUR	fragment	brązowy	1	produkty codziennego użytku	np. tapicerka meblowa
		zielony	1	produkty codziennego użytku	np. zabawki, sprzęt rekreacyjny
	pianka	bezbarwny	1	produkty codziennego użytku	np. gąbki kuchenne
		zielony	1	produkty codziennego użytku	np. gąbki kuchenne
		żółty	1	produkty codziennego użytku	np. gąbki kuchenne
PVC	fragment	zielony	1	produkty codziennego użytku	np. elastyczne węże ogrodowe