Karakterizacija efluenata i filtarskog kolača nakon pranja poliesterskih tekstilija

Pranjić, Ivona

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:201:029128

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-05**

Repository / Repozitorij:

Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

KARAKTERIZACIJA EFLUENATA I FILTARSKOG KOLAČA NAKON PRANJA POLIESTERSKIH TEKSTILIJA

IVONA PRANJIĆ

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

ZAVOD ZA PRIMJENJENU KEMIJU

Tekstilna kemija, materijali i ekologija

DIPLOMSKI RAD

KARAKTERIZACIJA EFLUENATA I FILTARSKOG KOLAČA NAKON PRANJA POLIESTERSKIH TEKSTILIJA

Mentor: Student:

Prof. dr. sc. Branka Vojnović Ivona Pranjić

Zagreb, rujan 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Student**:** Ivona Pranjić

Naslov rada: Karakterizacija efluenata i filtarskog kolača nakon pranja poliesterskih tekstilija

Naziv studija: Tekstilna tehnologija i inženjerstvo

Naziv smjera: Tekstilna kemija, materijali i ekologija

Institucija u kojoj je izrađen završni rad: Sveučilište u Zagrebu
Tekstilno–tehnološki fakultet
Zavod za primijenjenu kemiju

Sadržaj rada:

Jezik teksta: hrvatski
Broj stranica: 69
Broj slika: 29
Broj tablica: 19
Broj matematičkih formula: 6
Broj kemijskih formula: 6
Broj literaturnih izvora: 40

Mentor: prof. dr. sc. Branka Vojnović

Neposredna voditeljica: dr.sc. Kristina Šimić

Članovi povjerenstva:

1. Prof. dr. sc. Tanja Pušić, predsjednica
2. Prof. dr. sc. Branka Vojnović, članica
3. Prof. dr. sc. Mirjana Čurlin, članica
4. Prof. dr. sc. Mario Cetina, zamjenik članice

Datum predaje: Datum obrane rada:

Hrvatska zaklada za znanost

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za primijenjenu kemiju Tekstilno-tehnološkog fakulteta u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost, **IP-2020-02-7575** - Procjena otpuštanja čestica mikroplastike iz poliesterskih tekstilija u procesu pranja (InWaShed-MP).

***Ovaj diplomski rad izradila sam služeći se stečenim znanjem i pomoću navedene literature na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu, na Zavodu za primijenjenu kemiju*.**

ZAHVALA

Ovim putem bih željela uputiti riječi zahvale svojoj mentorici i prof.dr.sc Branki Vojnović na osmišljavanju i realizaciji teme te na potpori koju je pružila svojim stručnim znanjem i savjetima.
Također veliko hvala prof.dr.sc. Tanji Pušić za suradnju u osmišljavanju i razvijanju ove teme i prof. dr. sc. Mirjani Čurlin za suradnju i stručni doprinos u izradi ovog rada.
Zahvaljujem se i poslijedoktorantici dr. sc. Kristini Šimić, te asistentici Petri Mihovilović, mag. chem., na svoj pomoći koju su mi pružile pri izradi ovog rada.
Na kraju, posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na potpori, razumijevanju i strpljenju tijekom mog studiranja.

SAŽETAK:

Mikroplastika je postala brzorastući onečišćivač koji, zbog svoje prisutnosti u okolišu i čovjekovom neposrednom okruženju privlači pažnju znanstvenika u otkrivanju štetnih utjecaja na ljudsko zdravlje i okoliš. Tekstilni materijali prepoznati su kao potencijalno važan izvor čestica mikroplastike. Oni u velikim količinama dospijevaju u vodene ekosustave tokom proizvodnje i uporabe, a pojnaviše iz procesa pranja sintetskih tekstilnih materijala. U ovom radu praćeno je otpuštanje čestica mikrovlakana u procesu pranja PES/pamuk tkanine tokom 10 ciklusa pranja s naglaskom na usporedbu dviju različitih tehnologija pranja: standardni i inovativni postupak pranja. Procjena količine otpuštenih čestica u efluentima ispitana je određivanjem standardnih fizikalno-kemijskih parametara u ispitivanju kvalitete otpadnih voda (pH vrijednost, elektrovodljivost, mutnoća, ukupna čvrsta tvar, ukupna suspendirana tvar i ukupna otopljena tvar te KPK vrijednost). Naposlijetku je provedena mikroskopska karakterizacija čestica zaostalih na filtarskom kolaču.

Ključne riječi: onečišćivač, tekstilna vlakna, pranje, inovativno, ukupna suspendirana tvar, pH, elektrovodljivost, suspendirana tvar, mutnoća, KPK

ABSTRACT:

Microplastics have become a fast-growing pollutant, which, due to its presence in the environment and the human immediate environment, attracts the attention of scientists in the detection of harmful effects on human health and the environment. Textile materials are recognized as a potentially important source of microplastic particles. They reach aquatic ecosystems in large quantities during production and use, mostly from the washing process of synthetic textile materials. In this work, the release of microfiber particles in the washing process of PES/cotton fabric was monitored during 10 washing cycles with an emphasis on the comparison of two different washing technologies: standard and innovative washing process. The estimation of the amount of released particles in the effluents was tested by determining standard physico-chemical parameters in waste water quality testing (pH value, electrical conductivity, turbidity, total solid matter, total suspended matter and total dissolved matter and COD value). Finally, a microscopic characterization of the particles remaining on the filter cake was carried out.

Key words: pollutant, textile fibers, washing, innovative, total suspended matter, pH, electrical conductivity, suspended matter, turbidity, COD

Sadržaj

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 3
2.1. Plastični materijali 3
2.1.1. Strukturna plastičnih materijala 4
2.2. Mikroplastika 5
2.3. Utjecaji mikroplastike na okoliš 6
2.3.1. Fiziološki utjecaj 7
2.3.2. Kemijski utjecaj 8
2.3.3. Biološki utjecaj 9
2.3.4. Utjecaj na čovjeka 10
2.4. Tekstilna industrija kao izvor mikroplastike 11
2.5. Parametri koji utječu na otpuštanje vlakana pri pranju tekstila 13
2.5.1. Smanjenje otpuštanja čestica mikroplastike iz tekstilnih materijala 16
2.6. Obrada otpadnih voda 18
2.7 Metode karakterizacije mikroplastike 20
2.7.1. Mikroskopske metode 21
2.7.2. Spektroskopske metode 22
2.7.3. Metode temeljene na kromatografiji 24
3. METODOLOGIJA RADA 25
3.1. Određivanje ukupne čvrste tvari (TS) 25
3.2. Određivanje ukupne otopljene tvari (TDS) 26
3.3. Ukupna suspendirana tvar (TSS) 26
3.4. Određivanje pH vrijednosti 27
3.5. Određivanje električne provodnosti 28
3.6. Određivanje mutnoće turbidimetrijski 28
3.7. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK vrijednost) 29
4. EKSPERIMENTALNI DIO 31
4.1. Kemikalije i uzorci 31
4.2. Laboratorijski pribor 32
4.3. Uređaji i aparature 32
4.4. Priprema uzorka 33
4.5. Postupci pranja PAMUK/PES tkanine 33

4.5.1. Standardni postupak pranja 34
4.5.2. Inovativni postupak pranja 35
4.6. Određivanje ukupne čvrste tvari (TS) i ukupne otopljene tvari (TDS) 35
4.7. Određivanje ukupne suspendirane tvari (TSS) 36
4.8. Određivanje pH vrijednosti 37
4.9. Određivanje električne provodiljivosti 38
4.10. Određivanje mutnoće 39
4.11. Određivanje KPK vrijednosti 39
4.12. Karakterizacija otpuštenih čestica mikroplastike 41
4.12.1. Brojanje otpuštenih čestica mikroskopiranjem 41
4.12.2. Bojadisanje filtarskog kolača 42
5. REZULTATI I RASPRAVA 43
5.1. Određivanje TS, TSS i TDS parametara 44
5.2. Određivanje pH, električne provodnosti, mutnoće i KPK vrijednosti 48
5.3. Karakterizacija otpuštenih čestica mikroplastike 59
6. ZAKLJUČAK 63
7. LITERATURA 66

1. UVOD

Onečišćenje ekosustava mikroplastikom ekološki je problem o kojem se trenutno intenzivno raspravlja na globalnoj razini. Prisutnost čestica mikroplastike potvrđena je u u zraku, tlu, morskim i slatkovodnim ekosustavima, a procjenjeno je da se na godišnoj razini na području EU oslobodi 75 000 – 300 000 tona čestica mikroplastike. Pojam mikroplastike podrazumijeva plastični materijal veličine manje od 5 mm heterogenog po veličini, obliku i kemijskom sastavu. Upravo zbog malih dimenzija ova vrsta plastičnog materijala gotovo neprimjetno se unosi u okoliš i na taj način ugrožava i onečišćuje ekosustave [1].

Prema istraživanjima, tekstilna industrija je procijenjena kao jedan glavnih izvora onešišćenja okoliša mikroplastikom. Tekstilni materijali nalaze široku primjenu krenuvši od proizvodnje odjeće, u izradi raznovrsne ambalaže te uporabe kao građevinski i industrijski tekstil. Globalna proizvodnja tekstilnih materijala u 2018. godini prešla je vrijednost od 106 milijuna tona, među kojima zbog svoje niske cijene proizvodnje i izuzetne izdržljivosti prednjače tekstilni materijali sintetičkog podrijetla [2].

Čestice mikroplastike oslobađaju se iz tekstilnih materijala tijekom cijelog životnog ciklusa: od procesa proizvodnje, preko faze uporabe (nošenje, pranje i sušenje) pa do samog odlaganja tekstilnog otpada. Jedan od glavnih načina unosa čestica mikroplastike u vodeni okoliš je putem otpadnih voda iz procesa pranja sintetskih tekstilija**.** U procesu pranja tekstilni materijal izložen je različitim mehaničkim naprezanjima uslijed čega dolazi do ispuštanja čestica mikrovlakana u otpadne vode [2]. Naime, i dalje su nepoznati svi čimbenici i mehanizmi oslobađanja čestica mikroplastike kao i posljedica na zdravlje ljudskog organizma. Zbog čega je potrebno raditi na daljnjem usavršavanju i boljim tehnološkim rješenjima za njihovo uklanjanje [3].

U ovome radu provedena je karakterizacija otpadne vode nakon pranja realnog uzorka PES/pamuk tkanine. Naglasak je na praćenju procesa otpuštanja čestica mikroplastike tijekom 10 ciklusa pranja standardnim i inovativnim postupkom. Karakterizacija efluenta provodi određivanjem standardnih fizikalno-kemijskih parametara (pH vrijednost,

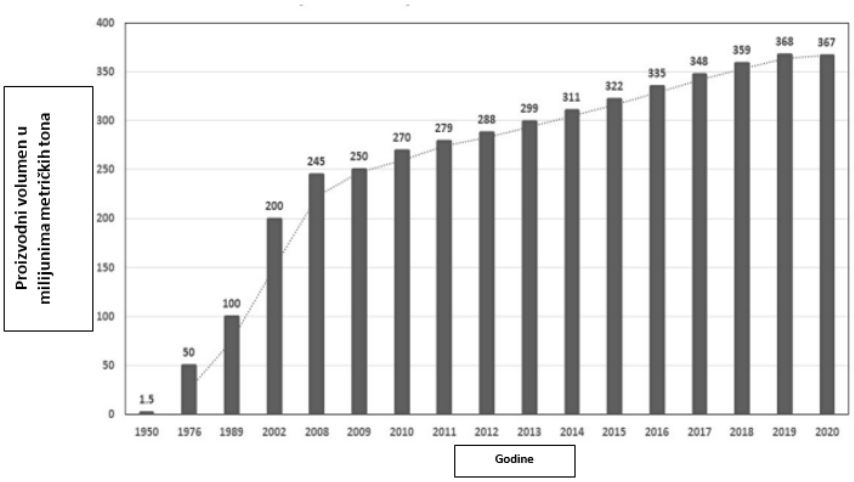
elektrovodljivost, mutnoća, ukupna čvrsta tvar, ukupna suspendirana tvar, ukupna otopljena tvar te KPK vrijednost), dok se karakterizacija čestica zaostalih na filtarskom kolaču provodi mikroskopskom analizom.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Plastični materijali

Otkriće prvog sintetičkog materijala bakelita 1907. godine dovelo je do revolucije u znanosti i proizvodnji polimernih materijala. Visok životni standard i moderan način života povezani su s povećanim korištenjem raznih plastičnih proizvoda, što dovodi do povećanog nakupljanja plastičnog otpada u okolišu. Globalna proizvodnja plastičnih materijala u posljednjih 70 godina višestruko se povećala: od približno 1,5 milijuna tona u 1950. godini do približno 367 milijuna tona u 2020. godini (**Slika 1.**). Stopa proizvodnje plastike čak je nedavno premašila i stopu za emisije ugljika. Razlozi za takvu eksponencijalnu stopu povećanja plastičnih materijala su niska cijena proizvodnje kao i široka primjenjivost, koja potiče iz njihovih izvrsnih svojstava (niska gustoća, toplinska i električna vodiljovst, čvrstoća i otpornost) [4,5].

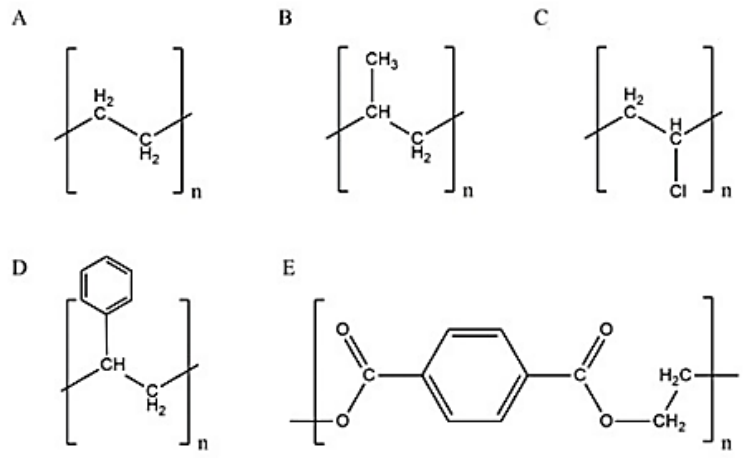
Upravo zbog svoje izdržljivosti plastični materijali se zadržavaju dugo vremena u okolišu. Stoga nije neočekivano da su plastični zagađivači sveprisutni, a zabilježeni su u blizini urbanih središta, kopnenih i slatkovodnih područja, kao i na obalama udaljenih nenaseljenih otoka, morskih površina i dna te u polarnim regijama [6].



Slika 1. Godišnja proizvodnja plastike u razdoblju od 1950 god. do 2020. godine [5].

2.1.1. Strukturna plastičnih materijala

Plastika je prema definiciji sintetički materijal sastavljen od različitih organskih polimera, od kojih su najzastupljeniji polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinilklorid (PVC), polistiren (PS) i polietilentereftalat (PET)(**Slika 2.**). Vrsta polimera koji izgrađuje plastični materijal definira njegova specifična fizikalna, kemijska, mehanička, optička i električna svojstva. Organski ili anorganski aditivi koriste se u svrhu modificiranja svojstava plastičnih materijala poput boje, fleksibilnosti, otpornosti na plamen i ultraljubičasto (UV) zračenje. Također, za postizanje željeznih karakteristika proizvode se plastični materijali heterogenog sastava sastavljeni od međusobno ukrštenih lanaca različitih vrsta polimera [7, 8, 9].



Slika 2. Kemijske strukture: a) polietilen, b) polipropilen, c) polivinilklorid d) polistiren, e) polietielnteraftalat [9].

Polietilenteraftalat (PET) jedan je od najčešće korištenih sirovina u proizvodnji tekstilnih materijala. Obično se koristi u obliku finih vlakna u prozvodnji umjetne svile, izolirane odjeće i kućanskog namještaja te kao filamenti za proizvodnju tepiha. Koristi se i za proizvodnju sigurnosnih pojaseva, medicinske odjeće i 3D tiskarskih filamenta. PET je proziran, bezbojan termoplastični polimer, a karakterizira ga niska temperatura isparavanja i propusnost za plinove. Hidrofoban karakter PET-a onemogućava učinkovitu razgradnju hidrolilitičkim enzimima čineći ga izuzetno trajnim i otpornim [9].

2.2. Mikroplastika

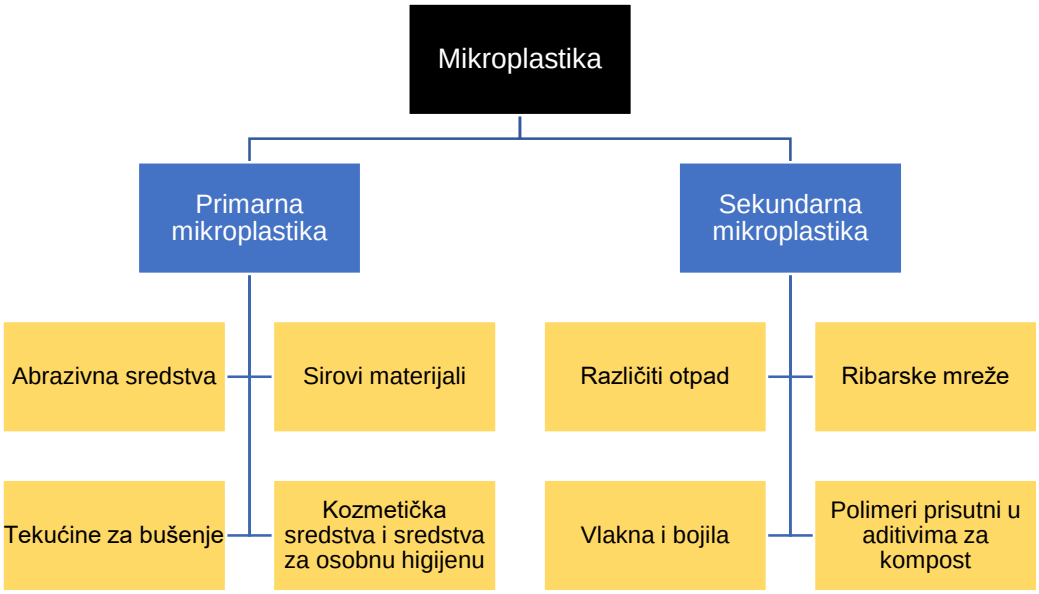
Pojam mikroplastike podrazumijeva čestice plastičnog materijala veličine manje od 5 mm. (**Slika 3.**) Prva poznata istraživanja na česticama mikroplastike proveli su E. J. Carpenter i K. L. Smith 1972. godine. Mikroplastika je prisutna u različitim oblicima, uključujući kuglice, linije, listiće, pahuljice, pjenu, fragmente i vlakna, a nastaje fragmentacijom plastičnog materijala [7].

Slika 3. Mikroplastika [10].

Mikroplastika se ispušta u okoliš kroz različite transportne medije: kanalizacijski mulj, industrijske i komunalne otpadne vode, pa se može naći u gotovo svim komponentama okoliša (atmosfera, vode, tlo, sedimenti). Na rasprostranjenost, brojnost i pojavu mikroplastike utječu različiti čimbenici: vrsta okoliša, svojstva MP (vrsta, gustoća, veličina i oblik), klima regije (turbulencija zraka, valovi), industrijalizacija, urbanizacija i gospodarenje otpadom [9, 11].

Čestice mikroplastike dijele se u dvije glavne kategorije: primarna mikroplastika i sekundarna mikroplastika (**Slika 4**). Primarnu mikroplastiku predstavlju namjerno proizvedene čestice plastike mikroskopskih veličina, a dospijevaju u okoliš kroz otpadne vode nastale tijekom faza proizvodnje ili upotrebe plastičnih materijala. Glavni izvori primarne mikrosplastike su abrazivni agensi u proizvodima kozmetičke indsutrije kao i proizvodima za kućanstvo. Nadalje, primarna mikroplastika se formira prilikom nanošenja brodskih premaza, izgradnje cesta i trošenja guma tokom vožnjem, a može se pronaći i u gradskoj prašini [9,12, 13].

Za razliku od primarne mikroplastike sekundarna mikroplastika se stvara degradacijom i fragmentacijom većih plastičnih predmeta poput plastičnih vrećica, boca ili ribarskih mreža. S vremenom i pod utjecajem svjetlosti, mehaničkih abrazija i temperaturnih fluktuacija plastični material gubi svoj strukturni integritet i raspada se u manje krhotine, odnosno čestice mikroplastike. Sekundarna mikroplastika može pronaći u oceanima, morima, obalnim sredinama te sedimentu [13, 14, 15].

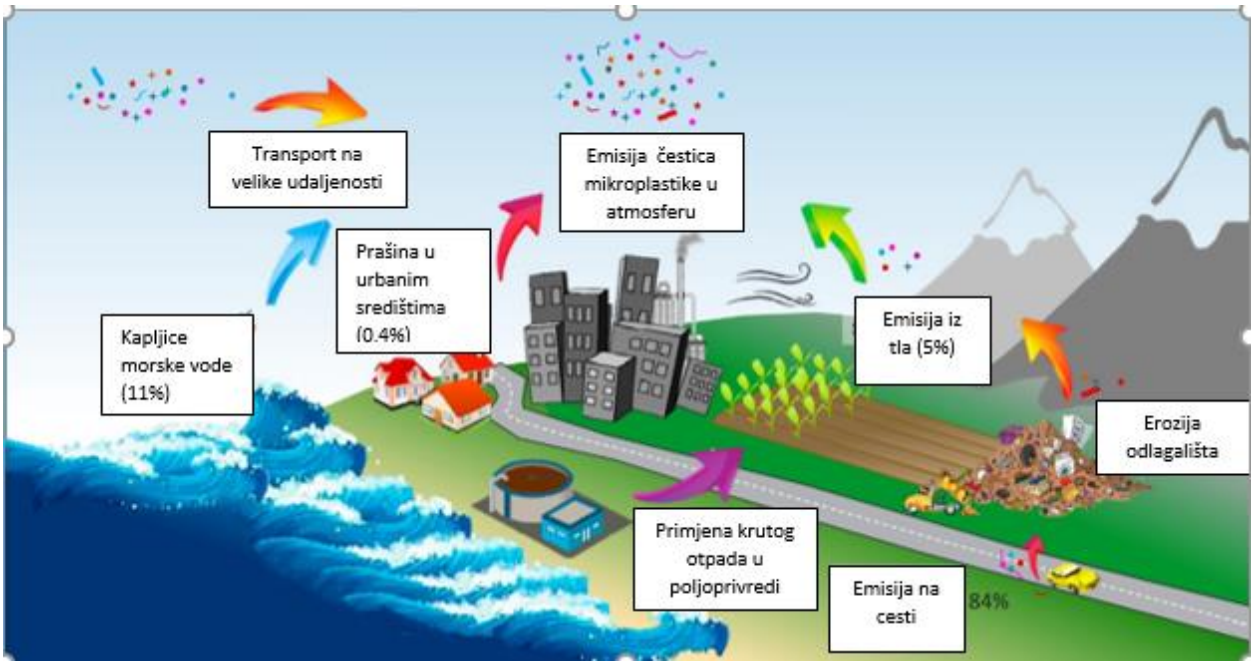


Slika 4. Primarni i sekundarni izvori mikroplastike.

2.3. Utjecaji mikroplastike na okoliš

Čestice mikroplastike pronađene su u svim sferama života uključujući kopnene (kopno, otok, grad) i vodene ekosustave (mora, rijeke, jezera, oceani) te atmosferu (**Slika 5**.). Upravo zbog bioraspoloživosti i biološke toksičnosti sveprisutno onečišćenje mikroplastikom ugrožava zdravlje organizama. Čestice mikroplastike oslobađaju aditive, koncentriraju zagađivala i služe kao supstrat za umnažanje patogenih mikroorganizama, a čestice veličine manje od 20 μm prodiru čak i kroz staničnu membranu [14,16].

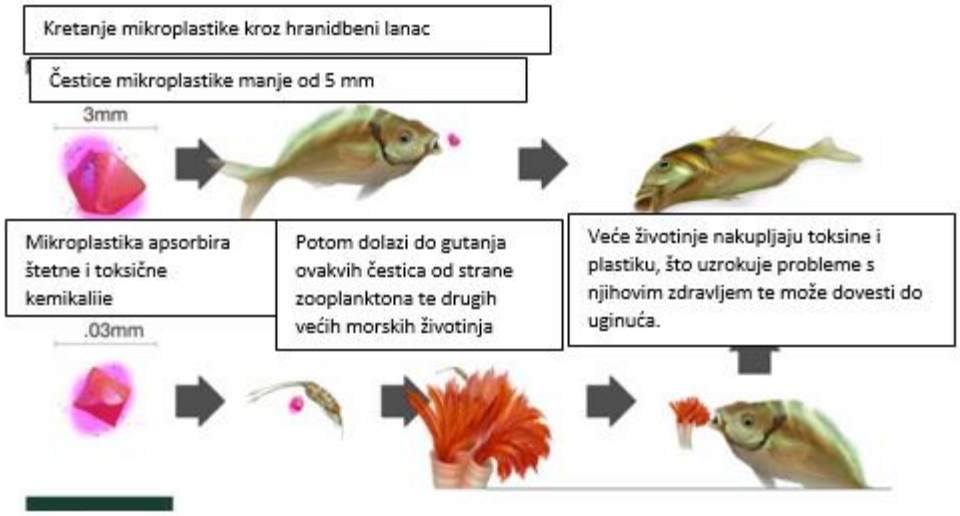
Kroz tri različita aspekta prati se utjecaj mikroplastike na okoliš: fiziološki, kemijski te biološki utjecaj [14,16].



Slika 5. Kruženje mikroplastike u biosferi Zemlje [17].

2.3.1. Fiziološki utjecaj

Fiziološki utjecaj mikroplastike ponajprije se očituje kao gutanje, zapetljanje oko udova, smanjeni kapacitet hranjenja ili adsopciju čestica na površinu organizama. Adsorpcija čestica mikroplastike ometa proces fotosinteze potičući oksidativni stres kod fotosintetskih organizama. Vodeni organizmi zbog boje lako gutaju čestice mikroplastike pravilnog oblika misleći da je hrana što im daje osjećaj lažne sitosti i dovodi do izglandnjivanja. Posljedično dolazi do apsorpcije, zadržavanja i akumulacije čestica mikroplastike u tkivima (**Slika 6.**). Tako unesene čestice djeluju toksično na čitav niz organskih sustava (središnji živčani i reproduktivni sustav) dovodeći do stanja upale, a naposlijetku i do umiranja životinjskih organizama [14,18].



Slika 6. Prikaz utjecaja na vodeni svijet uzrokovan gutanjem mikroplastike[19].

2.3.2. Kemijski utjecaj

Čestice mikroplastike s velikom specifičnom površinom apsorbiraju široki raspon zagađivača i teških metala, što dovodi do povećane bioraspoloživosti toksičnih spojeva [18].

Progresivnom degradacijom plastičnog materijala povećava se omjer površine i volumena čestica mikroplastike uslijed čega dolazi do ispiranja različitih aditiva poput antioksidansa, bojila, antimikrobnih sredstava, pigmenata, UV stabilizatora ili usporivača gorenja. Isprane kemikalije mogu se bioakumulirati u životinjskim organizmima [18,20]

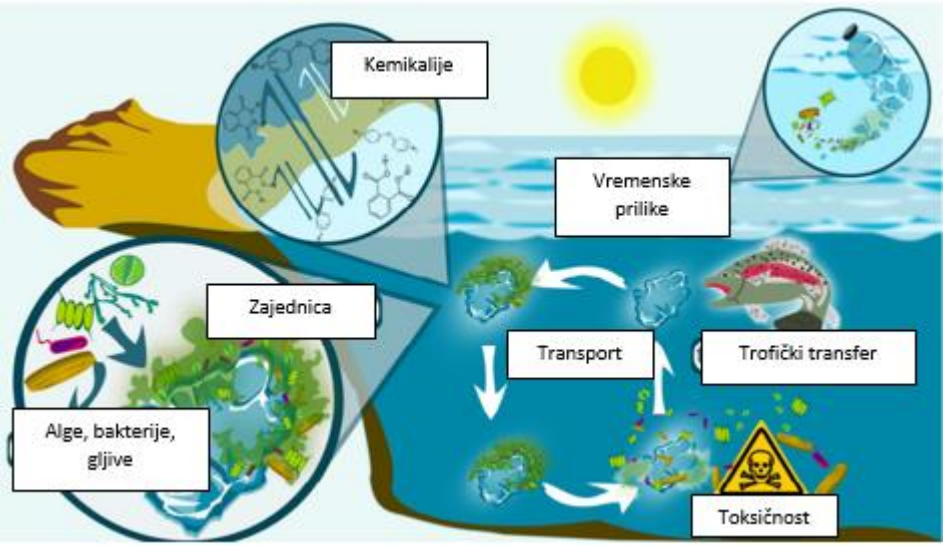
Unos čestica mikroplastike u organizam posljedično dovodi i do unosa toksičnih spojeva, čiji učinak ovisi o količini i prirodi zagađivača, opsegu bioakumulacije te oslobađanju potencijalno toksičnih kemikalije. Primjerice, monomeri koji sačinjavaju plastične materijale, a oslobađaju se prilikom degradacije materijala često su štetni i kancerogeni [21].

Postojani organski zagađivači (engl. *Persistent Organic Pollutants*, POP) su organoklorni spojevi otpušteni pod utjecajem pesticida, umjetnih gnojiva i industrijskih kemikalija, a pritom su izuzetno toksični za organizam. Ispuštanjem u atmosferu dospijevaju u vodeni okoliš, gdje se akumuliraju na površinu čestica mikroplastike i na taj način ulaze u hranidbeni lanac. Također, s obzirom na svoj hidrofobni karakter pokazuju veći afinitet

prema plastičnom materijalu u odnosu na vodeni medij, zbog čega koncentracije akumuliranih POP-ova dosežu nekoliko redova veličine veću vrijednost od koncentracija u okolnim vodama. POP-ovi obuhvačaju izuzetno velik broj spojeva kao što su poliklorirani bifenili (PCB), policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) i organoklorni pesticidi [14].

2.3.3. Biološki utjecaj

Upravo zbog svoje izdržljivosti i postojanosti čestice mikroplastika idealno su stanište za razvoj biofilmova (**Slika 7**.). Biofilm predstavlja zajednicu različitih mikroorganizama (alge, bakterije, gljive) koje se vežu na površinu izlučivanjem ekstracelularnog matriksa (polimer). Stvaranjem biofilma dolazi do promjene fizičkih svojstava čestica mikroplastike. Prvo, gustoća mikroplastike se povećava, što dovodi do toga da lagane čestice mikroplastike tonu dublje te zagađuju dublje dijelove vodenog okoliša. Nadalje, biofilmovi mogu promijeniti prirodu površine mikroplastike čineći je manje hidrofobnom. Na taj način se pospješuje adsorpcija raznih organskih i anorganskih zagađivala [22, 23].

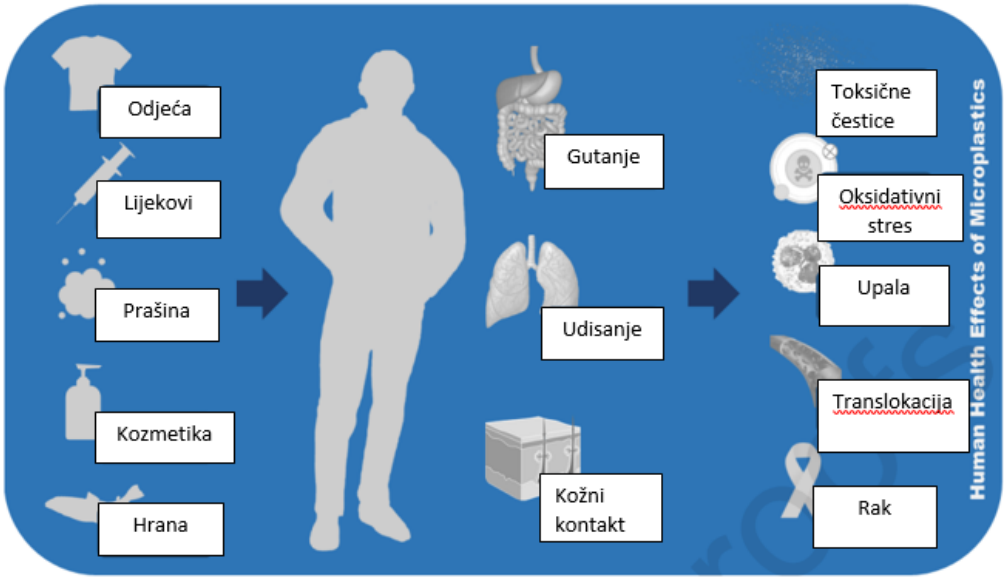


Slika 7. Procesi i potencijalni učinci MP u vodenom okolišu koji se modificiraju stvaranjem biofilma [23].

2.3.4. Utjecaj na čovjeka

Nekad se na mikroplastiku gledalo kao na inertne čestice bez potencijalne toksičnosti za organizam. Velika specifična površina čestica mikroplastike omogućava učinkovitu akumulaciju širokog spektra zagađivala čineći čestice citotoksičnima, dok njihova fizikalno-kemijska svojstva ograničavaju učinkovito uklanjanje iz organizma. Stoga, kod kronične izloženosti ljudi česticama mikroplastike akumuliraju se zagađivala poput polibromiranog difenil etera koji ima kancerogena i mutagena djelovanja. Iako se još uvijek istražuje utjecaj kontaminacije mikroplastikom za ljudski organizam, istraživanja pokazuju da je malo vjerojatno da pri trenutnim stopama unosa dolazi do uzrokovanja ozbiljne toksičnosti [18,24].

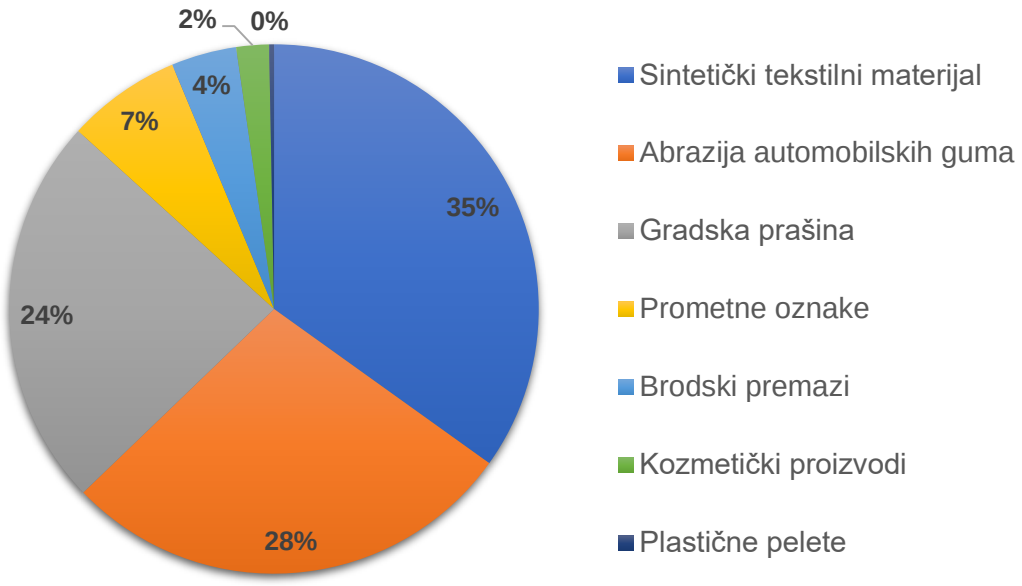
Čovjek unosi uglavnom putem hrane i pića, poput ribe, mekušaca, šećera, morske soli, piva ili čak putem vode iz slavine i flaširane vode (**Slika 8.**). Kroz kontaminiranu hranu čestice dolaze do probavnog sustava, uzrokujući upalni odgovor i promijenu u sastavu i metabolizmu crijevne mikroflore. Procijenjuje se da prosječna osoba u periodu od godine dana konzumacijom školjkaša unese 11.000 čestica mikroplastike, a korištenjem kuhinjske soli 37 do 100 čestica mikroplastike [25]. Čovjek u doticaj s mikroplastikom dolazi i prilikom dermalnog kontakta s česticama sadržanima u kozmetičkim proizvodima i tekstilu kao i udisanjem gradske prašine [16]. Mikroplastika se ispušta u zrak iz brojnih izvora, uključujući abrazijom materijala (automobilske gume, sintetički tekstil). Pojedinac udisanjem u prosjeku unese 26 do 130 čestica mikroplastike po danu. Fizikalna svojstva čestica (veličina i gustoća) utječu na njihovo taloženje u dišnom sustavu. Velika specifična površina čestica inducira oslobađanje kemotaktičkih čimbenika što dovodi do kroničnih upala. Stoga je vjerojatno da će u uvjetima visoke koncentracije ili individualne osjetljivosti, mikroplastika u zraku uzrokovati lezije dišnog sustava.



Slika 8. Izvori i utjecaj mikroplastike na čovjeka [24].

2.4. Tekstilna industrija kao izvor mikroplastike

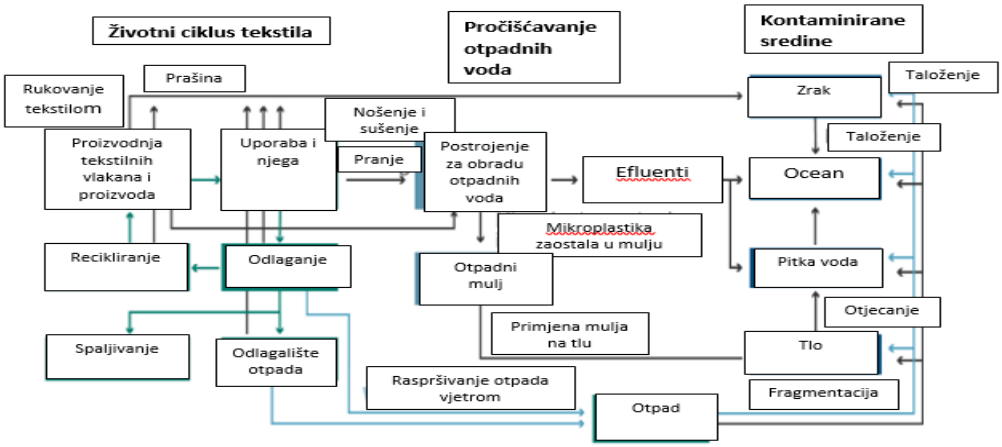
Na globalnoj razini je procijenjeno da se 35% ukupne mikroplastike prisutne u svjetskim oceanina proizvodi tijekom pranja tekstilnog materijala (**Slika 9.**). Pojedini eksperimenti su pokazali da odjevni predmeti otpuštaju čak više od 100 vlakana po litri otpadne vode. Mikroplastika oslobođena iz tekstilnih materijala obično ima oblik vlakana, zbog čega se često nazivaju i mikrovlaknima [4].



Slika 9. Izvori mikroplastike.

Udio sintetičkih vlakana u tekstilijama u konstantnom je porastu pravo zbog izdržiljivosti i pristupačnosti sintetičkih materijala. Sintetička vlakna se koriste odvojeno ili u mješavini s celuloznim vlaknima kako bi se poboljšala mehanička svojstva i izdržljivost samog materijala. Mikroplastika se otpušta skoro 200% više iz sintetičkih u odnosnu na prirodne tekstilne materijale, među kojima prednjače poliester (56 %), poliakril (23 %), polipropilen (7 %) i polietilen (6 %). Potrebno je istaknuti i da tekstil izrađen od vlakana prirodnog porijekla (vuna, pamuk, svila) odbacuje čestice mikrovlakana. Udio mikrovlakana prirodnog porijekla u vodama mnogo je veći od sintetičkih vlakana, no ona se značajno brže razgrađuju u usporedbi s plastičnim mikrovlaknima. Prirodna vlakna prolaze kroz različite postupke obrade (dorada, bojadisanje) što uključuje korištenje potencijalno opasnih kemikalija. Osim toga, jednako učinkovito adsorbiranju tvari poput teških metala i organskih zagađivača. Stoga, relativno brza degradacija prirodnih vlakana dovodi do povećanog otpuštanja štetnih spojeva u okoliš. Međutim, čestice mikroplastike otpuštaju se i iz različitih vrsta materijala korištenih u ostalim tekstilnim proizvodima poput premaza i gumba [1, 20, 26].

Otpuštanje čestica mikrpolastike događa se tijekom cijelog životnog ciklusa, od proizvodnje, nošenja, pranja, sušenja, pa do odlaganja tekstilnog materijala (**Slika 10.**).



Slika 10. Otpuštanje i sudbina mikroplastike iz tekstila.

Oslobađanje mikrovlakana tijekom proizvodnje odvija se u procesima predenja, tkanja, pletenja, četkanja i rezanja tkanina. U prosjeku se otpusti peterostruko više čestica mikroplastike kod tekstila s obrađenim površinama (brušene tkanine od flisa) u odnosu na neobrađene površine sugerirajući da je abrazivno trenje prilikom proizvodnje tkanina važan čimbenik u stvaranju čestica mikroplastike [27].

Istraživanja su pokazala da se čestice mikrovlakna najviše otpuštaju tijekom ranih ciklusa pranja kada se otpuštaju početna slabo vezana vlakna. Iako se otpuštanje čestica smanjuje tijekom uzastopnih pranja, trošenje tkanina opet dovodi do povećanja osipanja kako odjevni predmeti stari [1].

Iako se otpadne vode od pranja tekstilnih materijala smatraju glavnim izvorom mikrovlakana, uporabom tekstila (odjeća, ručnici, kućanski tekstil) dolazi do izravnog oslobađanja čestica mikroplastike u zrak, koja se zatim talože na kućanskim površinama ili u tlu. Otvorena odlagališta kao i loše upravljanje otpadnim tekstilom također su potencijalni izvori ispuštanja čestica mikroplastike u zrak pod utjecajem vjetra. Slično tome, prilikom spaljivanja tekstilnog otpada dolazi do dodatnog otpuštanja čestica mikroplastike u tlo i zrak [1, 27].

2.5. Parametri koji utječu na otpuštanje vlakana pri pranju tekstila

Svakim pranjem vrši se mehaničko opterećenje na tekstilni materijal što rezultira oštećenjem i fibrilacijom površine materijala pri čemu ključnu ulogu imaju četiri parametra

Sinnerova kruga: hidrodinamika, kemijski aktivitet, temperatura i vrijeme pranja. Međutim, na otpuštanje čestica mikroplastike u otpadnim vodama tijekom procesa pranja tekstilnih materijala doprinosi i čitav niz čimbenika poput tipa perilice i konstrukcija tkanine (**Slika 11.**) [1, 20, 27].

Slika 11. Utjecaj parametara pranja na otpuštanje čestica mikroplastike u kućanskom pranju.

Voda kao glavni parametar u procesu pranja povezuje sve ostale čimbenike te kao takav obavlja mnoštvo funkcija: djeluje kao otapalo za deterdžente, omogućuje djelovanje mehaničkih sila na čestice prljavštine, medij je za prijenos prljavština s tekstilnih materijala, razrjeđuje otopinu deterdženta tijekom procesa pranja i djeluje kao medij za prijenos toplinske energije i deterdženta na tekstilne materijale [21]. Prilikom pranja omjer mase odjeće i vode igra ključnu ulogu u otpuštanju čestica mikroplastike na način da povećanjem volumena vode se povećava mehaničko opterećenje uzrokujući dodatnu fragementaciju. Isto tako, povećanje stupanja tvrdoće vode povećava fragmentaciju tkanina što se pripisuje dodatnoj induciranoj abraziji tkanine [27].

Kemijski akivitet se odnosi na djelovanje deterdženta otopljenog u mediju. Alkalni deterdženti hidrolizirom površine poliesterskih tkanina olakšavaju oslobađanje fragmenata vlakana, što rezultira povišenjem stope otpuštanja čestica mikroplastike. Nadalje, praškasti deterdženti sa zeolitom kao netopljivom komponentom ili sufraktantom uzrokuju dodatno trenje između odjeće i strojeva i na taj način stvaraju dodatnu

fragmentaciju. Stoga se uporabom omekšivača nastoji se smanjiti fragmentacija vlakana, što se pripisuje smanjenom trenju između vlakna tijekom pranja. Neionski deterdženti općenito su topljivi u hladnoj vodi i neosjetljivi obzirom na tvrdoću vode što ih čini poželjnijima su za pranje rublja na nižim temperaturama. I to upravo iz razloga što zahtijevaju manju potrošnju energije tijekom procesa pranja, a ujedno uzrokuju manje oslobađanje čestica mikrovalakana [20,27].

Toplinskim djelovanjem tijekom procesa pranja pojačava se aktivnost kemijskih reakcija te se lakše kidaju slabe interakcije kojima su čestice prljavštine vezane za tekstilni materijal [21]. Međutim, otpuštanje fragmenata vlakana tijekom pranja povećava se s rastućom temperaturom, što je posljedica povećane površinske hidrolize PES tkanine u prisutstvu deterdženta [20,27].

Komercijalno postoje dvije vrste strojeva za pranje rublja: perilice s prednjim i gornjim punjenjem. Perilice rublja s gornjim punjenjem rade na principu miješalice stvarajući tresuće kretanje oko bubnja zbog čega se odjeća pomiče naprijed-natrag što stvara efekt ribanja. U perilacama s prednjim punjenjem voda pulsira kroz odjeću, što rezultira nježnijim učinkom pranja. Istraživanja pokazuju da perilice gornjim punjenjem uslijed veće abrazije ispuštaju otprilike devet puta više čestica mikroplastike u odnosu na one s prednjim punjenjem. Također je dokazano da pranje na većoj brzini centrifugiranja pospješuje oslobađanje vlakana [20,27].

Postupak sušenja dodatno pospješuje fibrilaciju površine tekstilnih materijala. Temperatura i vrijeme sušenja te brzina rotacije glavni su čimbenici koji utječu na otpuštanje čestica mikroplastike, koje se onda zadržavaju na filterima i završavaju u krutom otpadu. Nasuprot tome, sušenje na zraku ne utječe značajno na fragmentaciju tkanine [20,27].

Na otpuštanje čestica mikroplastike utječu i svojstva samih tekstilnih materijala: vrsta tkanine, geometrija tkanine (tkana, pletena ili netkana), vrsta pređe (uvijenost, ravnomjernost, dlakavost, filament i broj vlakana po poprečnom presjeku), način obrade tkanine (predenje, pletenje ili tkanje, bijeljenje, bojenje, dorada i procesi sušenja) te fizikalno-kemijska svojstva vlakana. Postotak različitih komponenti u strukturi materijala igra glavnu ulogu u oslobađanju čestica mikrovlakana u procesu pranja. Tkanine izrađene

od 100% sintetičkog materijala ili miješavine sintetičkih i prirodnih materijala oslobađaju više čestica mikroplastike u odnosu na prirodna. Sintetička vlakna nemaju prirodni uvoj ili nabor. Prilikom procesa pranja mali fragmenti vlakana formirani u pređi oslobađaju se iz glavnih vlakana kao posljedica mehaničkog opterećenja na slabe interakcije vlakno-vlakno. Struktura tekstilnog materijala snažno utječe na formiranje čestica mikrovalakana. Primjerice, flis uslijed otvorene strukture petlji ili izbočenih vlakna na površini tkanine oslobađa značajno više mikrovlakana od glatkih tkanina. Također, tkanine izrađene od kontinuiranih filamentnih vlakana ispuštaju manje mikrovalakana od tkanina izrađenih od kratkorezanih vlakana [20,27]. .

Parametri poput upredenosti pređe, čvrstoća, krutost i mekoća materijala igraju ključnu ulogu u otpuštanju čestica mikrovlakana. Utvđeno je i da tkani poliesterski materijal otpušta više čestica mikroplastike u odnosu na pleteni poliesterski materijal. Za tkaninu je karakteristična kruta struktura, što ima za posljedicu puno veće površinsko pucanje u usporedbi s pletivom, koji posjeduje određen stupanj elestičnosti u svojoj strukturi. Osim toga, pređa korištena kod pletenih poliesterskih tkanina posjeduje manju dlakavosti u usporedbi s tkanom tkaninom, što je rezultat manje ujednačenosti duljine vlakana u pamučnoj pređi. Za poliesterski i viskozni rajon, statički naboj i kohezija između vlakana u strukturi pređe su vrlo visoki. Osim toga, niska mokra čvrstoća viskoznog rajona uzrokuje veće stvaranje fragmenata vlakana [20,27]. .

Također, stara odjeća pokazuje veću stopu fragmenatcije u odnosu na novu odjeću. Mehanička struktura vlakana s vremenom se pogoršava zbog utjecaja različitih fizikalno-kemijskih čimbenika. Izlaganje tkanina sunčevoj i toplinskoj energiji ubrzava oksidaciju vlakana, a time i njihovu postupnu degradaciju. Važno je napomenuti da kemijski procesi poput izbjeljivanja, bojadisanja i završne obrade također utječu na otpuštanje čestica mikroplastike [20,27]. .

2.5.1. Smanjenje otpuštanja čestica mikroplastike iz tekstilnih materijala

Za smanjenje stope otpuštanja čestica mikroplastike iz tekstila, potrebno je uvesti promjene u različite faze njihove prozvodnje i potrošnje. To uključuje promjenu u samom

dizajnu tekstila u svrhu smanjenja linjanja nošenja i pranja. Alternativno rješenje je proizvodnja i upotreba tekstila od prirodnih vlakana. Glavni nedostatak uporabe prirodnih vlakana je u tome što se ona također fragmentiraju, a brza biorazgradnja prirodnih vlakana može dovesti do oslobađanja kemikalija i aditiva, koji pokazuju štetne učinke za okoliš [1, 27].

Zatim pretpranje u proizvodnom pogonu omogućilo bi sakupljanje i ispravnu obradu većine oslobođenih čestica mikroplastike s obzirom da sintetičke tkanine imaju tendenciju oslobađanja najveće količine mikroplastike u prvih 5-10 pranja. Također, potrebno je uvesti i redizajn perilica s ugrađenim filterima za hvatanje čestica mikroplastike. Na tržištu je moguće pronaći dvije vrste takvih filtera (**Slika 12.**). Prvu vrsta podrazumijeva ručno umetanje samog filtra u bubanj perilica (kuglice za rublje i vrećice: Cora Ball, Guppyfrienda, Fourth Element). Druga vrsta filtra se postavlja na odvodnu cijev perilice za filtriranje efluenta poput XFiltra [3].

Slika 12. Prikaz vrste filtera prisutnih na tržištu [28,29,30].

Odgovarajuće prikupljanje i gospodarenje tekstilnim otpadom trebali bi spriječiti odlaganje tekstila na otvorenim odlagalištima. Iako je učinak upotrebe recikliranih vlakana u tekstilu još uvijek nejasan, recikliranjem se smanjuje utjecaj proizvodnje i potrošnje tekstila na okoliš. Naime, proces reciklaže otpada, koji često uključuje usitnjavanje i spaljivanje plastike, oslobađa određenu količinu mikroplastika. Nadalje, priprema starog artikla za ponovnu upotrebu zahtijeva manje resursa od proizvodnje novog. Brza moda jedan je od glavnih izvora stvaranja čestica mikroplastike, jer obično takvi odjevni predmeti sadrže

visoki udio sintetičkih materijala i ujedno su skloni brzo brzom trošenju. Postupno ukidanje brze mode i poticanje potrošača na duže korištenje i ponovnu upotrebu odjeće imala bi sveukupnu korist na smanjenje oslobađanja mikrovlakana, što bi u konačnici povoljno utjecalo na okoliš [1].

Isto tako, kao opcija se razmatra označavanje proizvoda prema njihovoj razini oslobađanja mikroplastike. Međutim, uspostavljanje maksimalne moguće vrijednosti za oslobađanje vlakana tijekom pranja učinilo bi proizvode s niskom stopom otpuštanja čestica standardom u proizvodnji tekstilnih materijala. Naravno, određivanje vrijednosti praga zahtijeva razvoj standardnih metoda za testiranje količine otpuštenih čestica mikrovlakana s materijala prije ulaska na tržište. Međutim tada postoji rizik da određene vrste tkanina ne bi zadovoljavale propisane zahtjeve, što bi dovelo do njihove zabrane [1].

2.6. Obrada otpadnih voda

Budući da su proizvodna postrojenja povezana sa sustavima za pročišćavanje otpadnih voda, čestice mikroplastike ispuštene u procesne vode završavaju u sustavu za obradu otpadnih voda. Unatoč tome što se većina čestica mikroplastike zadržava u procesu pročišćavanja otpadnih voda, određena količina čestica mikroplastike se još uvijek ispušta u otpadne vode. To se događa iz razloga što tekstilna industrija generira veliku količinu otpadnih voda. Valja napomenuti da mnogi lokaliteti diljem svijeta nemaju nikakavu obradu ili samo primarni stupanj obrade. Osim toga, velike količine oborina mogu dovesti do toga da otpadne vode potpuno zaobiđu pročišćavanje [1].

Trenutno ne postoji niti jedna adekvatna metoda za tretman industrijskih otpadnih voda, uglavnom zbog njezine složene prirode. Iako tehnologije pročišćavanja otpadnih nisu posebno dizajnirane za uklanjanje mikroplastike, ovisno o korištenoj tehnologiji stope zadržavanja čestica mikroplastike mogu premašiti 90%. Svaka obrada ima svoje vlastite prednosti i nedostatke u smislu razine ulaganja, troškova poslovanja, učinkovitosti, izvedivosti i utjecaja na okoliš [31].

Postrojenja za pročišćavanje temelje se na obradi otpadnih voda u tri stupnja: primarni, sekundarni i tercijarni stupanj (**Tablica 1.**). Učinkovitost zadržavanja mikrovlakana u

procesu pročišćavanja otpadnih voda u prosjeku je 72% za primarno, 88% za sekundarno i 94% za tercijarnu obradu.

Tablica 1. Koraci za pročišćavanje otpadnih voda pri uklanjanju mirkoplastike.

Perliminarna i primarna obrada	Sekundarna obrada	Tercijarna obrada
Fizikalno-kemijska obrada	Fiziklano-kemijska i biološka obrada	Fizikalno-kemijska obrada
Uklanjanje krutih čestica	Uklanjanje organskih tvari	Filtracija; dezinfekcija
Učinkovitost uklanjanja: 72%	Učinkovitost uklanjanja: 88%	Učinkovitost uklanjanja: 94%

Prethodno primarnom stupnju potrebno je provesti preliminarni stupanj obrade Preliminarni stupanj obrade nastoji ukloniti krute tvari (veliki komadi plastike, drvo, trava, lišće) kako bi se spriječilo oštećenje sustava za pročišćavanje. Nadalje, potrebno je izjednačiti sastav otpadnih voda u spremniku za egalizaciju. Nakon prethodnog stupnja obrade slijedi primarni stupanj obrade gdje se različitim fizikalno-kemijskim postupcima uklanjaju čestice veće gustoće (pahuljaste, zrnaste i plivajuće čestice). Čestice se talože u primarnom taložniku ili dodatkom flokulatna nakon čega se prirodnim isplivavanjem na površinu uklanjaju iz sustava. Operacijama sekundarne obrade nastoje se ukloniti biorazgradiva organska zagađivala. Provodi se u dva aeracijska bazena uz konstantan protok kisika kako bi se osigurali optimalni uvjeti za odvijanje biokemijskih procesa. Nakon biološke obrade voda se prevodi u sekundarnu taložnicu i mjerni uređaj. Mjerni uređaj određuje zadovoljava li voda dopuštene kriterije za ispuštanje u gradsku kanalizaciju. Budući da se uklanjanju čvrste suspendirane tvari iz otpadnih voda, primarna i sekundarna obrada rezultiraju smanjenjem KPK i BPK_5 vrijednosti [31].

Tercijarna obrada se sastoji se od različitih sustava filtracije: biološki, gravitacijski, ultrafiltracijski filter te tehnologija reverzne osmoze. Također, provodi se i dezinfekcija sa ciljem sprječavanja širenja epidemije vodom. Postupcima dezinfekcije uklanjaju se isključivo patogeni mikroorganizmi, a najčešće se koriste jaka oksidacijska sredstva poput elementarnog klora Cl_2, natrijeva hipoklorita NaClO, ozona O_3 i klorova dioksida ClO_2 [32].

Trenutno se istražuju alternativne metode uklanjanja mikroplastike, poput disk filtera, brzog pješčanog filtera, adsorpcije na nekonvencionalne krute tvari, flotacije otopljenog zraka, biosorpcije te nanofiltracije. Ovakve metode bi mogle pokazati veću efikasnost u pročišćavanju u odnosu na konvencionalne metode [31].

Važno je napomenuti da većina čestica mikroplastike uklonjenih iz otpadnih voda završava u kanalizacijskom mulju, koje se koristi na poljoprivrednim poljima, lokacijama za melioraciju ili se prodaje izravno potrošačima za korištenje u vrtovima i uređenju okoliša. Metode obrade uključuju odlaganje, spaljivanje i kompostiranje kanalizacijskog mulja. Iako bi procesi spaljivanja trebali u potpunosti uništiti plastični materijal, dio mikroplastike zaostaje u pepelu, što ga čini potencijalnim izvorom za ispuštanje mikroplastike u okoliš. Inovativna rješenja za obradu mulja temelje se na regeneraciji hranjivih tvari. Primjerice, termičkom obradom kanalizacijskog mulja uništava se plastika, proizvodi se energija i obnavljaju hranjive tvari u pepelu, koje se onda koristi u gnojivima [1, 31].

2.7 Metode karakterizacije mikroplastike

S obzirom da se čestice mikroplastike razlikuju po kemijskom sastavu, veličini, gustoći i obliku, jedinstvena metoda za njihovu analizu ne postoji. Bitno je naglasiti da prilikom uzorkovanja treba osigurati reprezentativnost uzorka izbjegavajući kontaminaciju česticama mikroplastike iz drugih izvora poput zraka. Postoji mogućnost da pod utjecajem različitih okolišnih uvjeta dolazi do promjene fizikalnih-kemijskih svojstva čestica mikroplastike (boja, morfološka površina, kristalna struktura, veličina čestica i gustoća), što utječe na rezultate same analize [32].

Čestice mikroplastike mogu se okarakterizirati fizikalno-kemijskim metodama. Metode korištene u analizi čestica mikroplastike nisu sveobuhvatne, odnosno svaka pojedina metoda ima neke prednosti u odnosu na druge. Međutim, za temeljitu analizu se primijenjuje kombinacija više različitih metoda. Fizikalna karakterizacija odnosi se na određivanje fizikalnih svojstva mikroplastile poput boje, oblika, i veličine čestica. Kemijska karakterizacija temelji se na određivanju sastava čestica mikroplastike uporabom

instrumentnih metoda analize poput infracrvene spektroskopije s Furierovom transformacijom (FTIR), Ramanovog spektrofotometra, skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM), uređaja za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti (HPLC) te uređaja za plinsku kromatografiju spregnutu s spektrometrijdkom masa (GC/MS) [8, 31, 33].

1.2.1. Mikroskopske metode

Vizualna identifikacija polariziranim svjetlosnim mikroskopom koristi se za fizičku karakterizaciju čestica mikroplastike. Čestice mikrplastike vizualno se razlikuju od drugih čestica slične veličine i oblika (glina, alge). Golim okom moguće je identificirati čestice mikroplastike, dok se veće čestice (1 do 5 mm) mogu i analizirati. Analiza manjih čestica zahtijeva primjenu mikroskopa, no manje i neprozirne čestice neće biti uočljive. Iako, vizualni pristup pruža informacije o brojnosti i veličini, u praksi se koriste pouzdanije tehnike za identifikaciju čestica mikroplastike [9].

Skenirajuća elektronska mikroskopija (engl*. Scanning Elecron Microscopy*, SEM) koristi se za određivanje veličine, oblika i teksture površine čestica mikroplastike, kao i za identifikaciju biofilma stvorenog na površini čestica mikroplastike. SEM se odlikuje velikim povećanjem i visokom rezolucijom čime se dobiva izvrstan uvid u površinu mikroplastike, a time i precizniju identifikaciju. Uzorci za SEM analizu moraju biti u čvrstom stanju, neradioaktivni, nemagnetni, ne smiju sadržavati vlagu, moraju imati stabilan sastav i potrebno ih je naslojiti u visokom vakuumu. Nadalje, skenirajuća elektronska mikroskopija spregnuta s energetsko disperzivnom spektroskopijom (SEM-EDS) daje slike čestica visoke razlučivosti uz elementnu analizu uzorka, što omogućava razlikovanje mikroplastike od anorganskih čestica. Također, identifikacija elemenata u tragovima ukazuje na prisutnost aditiva ili teškim metala adsorbiranih na površini mikroplastike [9].

1.2.1. Spektroskopske metode

Infracrvena spektroskopija najčešće je korištena metoda za analizu čestica mikroplastike, a temelji se na interakciji tvari i elektromagnetskog zračenja u infracrvenom dijelu spektra. Apsorpcijom IR zračenja potiču se prijelazi između vibracijskih i rotacijskih stanja molekule, pri čemu molekula apsorbira zračenje točno određene energije. IR spektri snimaju se pomoću IR spektrometra s Fourierovim transformacijama (FT-IR spektrometri), a rezultat je vibracijski spektra karakterističan za svaku molekulu [9].

U svrhu karakterizacije uzorka analiza se provodi u srednjem infracrvenom području (λ = 4000–400 cm^{-1}) s naglaskom na područje između 4000 i 1100 cm^{-1} u kojem se javljaju karakterističke vrpce vibracija funkcijskih skupina. Karakteristične vibracijske vrpce za najčešće polimere prikazane su u **Tablici 2**.

Tablica 2. Prikaz karakterističnih vibracijskih vrpci najčešće korištenih polimera u tekstilnoj industriji [9].

Polimer	Funkcijska skupina	/ cm-1
PE	simetrično istezanje CH_2	2918; 2850
	antisimetrično istezanje CH_2	2919
	deformacija CH_2	1473; 1463
	simetrično istezanje CH_3	1377
	klaćenje CH_2	1366; 1351; 1176
	uvijanje CH_2	1050
	zibanje CH_2	731-720
PP	antisimetrično istezanje CH_2	2919
	antisimetrično istezanje CH_3	2951
	simetrično istezanje CH_3	2868
	simetrično istezanje CH_2	2837
	striženje CH_2	1458
	simetrična deformacija CH_3, klaćenje CH_2	1377
	deformacija CH, uvijanje CH_2, zibanje CH_3	1256
	uvijanje CH_2, istezanje C-C, deformacija C-H	1220
	deformacija CH, zibanje CH_3, istezanje C-C	1168
	istezanje C-C, zibanje CH_3, klaćenje CH_2, uvijanje CH_2, deformacija CH	1104
	istezanje C-CH_3, istezanje C-C, deformacija CH	1045
	zibanje CH_3, klaćenje CH_3, deformacija CH	998
	zibanje CH_3, istezanje C-C	941
	zibanje CH_3	937
	zibanje CH_3, zibanje CH_2, deformacija CH	899
	zibanje CH_2, istezanje C-CH_3	841
	zibanje CH_2, istezanje C-C, istezanje C-CH	809
	zibanje CH_2	730; 720
PVC	antisimetrično istezanje CH_2	2904
	simetrično istezanje CH_2	2837
	klaćenje CH_2	1354
	deformacija CH	1333; 1254; 1243
	istezanje C-C	1099

	zibanje CH_2	970; 957
	istezanje C-Cl	603
PET	antisimetrično istezanje CH_2	2969
	istezanje C=O	1740-1710
	deformacija CH_2	1470
	klaćenje CH_2	1370-1340
	antisimetrično istezanje C-C-O vezanog za aromatski prsten	1250
	istezanje C-O	1260
	istezanje C-O-C	1100
	deformacija u ravnini CH aromatskog prstena	1019
	deformacija oksi-metilenske skupine	973-898
	deformacija izvan ravnine CH aromatskog prstena	875
	zibanje C-O, deformacija C-O	795
	klaćenje u fazi CH aromatskog prstena	730
PS	antisimetrično istezanje CH_2	2924
	simetrično istezanje CH_2	2850
	deformacija CH_2	1451
	istezanje CH aromatskog prstena	3024
	istezanje aromatskog prstena	1604; 1492
	deformacija CH aromatskog prstena	1027

FTIR spektroskopijom analiziraju se strukturne promjene polimera uslijed razgradnje plastičnih materijala na način da se prati pojava, odnosno gubitak vrpci pojedinih funkcijskih skupina. Nedostatak FTIR analize je u tome što može doći do preklapanja vibracijskih vrpci organskih i anorganskih nečistoća s vrpcama polimera što onemogućava preciznu karakterizaciju polimera. Sukladno tome, uzorke je potrebno obraditi prethodno analizi. Primjerice, potrebno je ukloniti vlagu, koja uzrokuje dodatne smetranje pri analizi spektra. Iako se transmisijska tehnika najčešće koristi u snimanju IR spektara, sve se više koristi tehnika prigušene totalne refleksije (engl. *attenuated total reflectance*, ATR). ATR tehnika ne zahtjeva posebnu pripravu uzorka za mjerenje, a posebno je pogodna za debele i netransparentne uzorke koji jako apsorbiraju zračenje. Također, prikladna za analizu nešto većih čestica (>500 μm), a uspješno se primijenjuje za identifikaciju čestica u površinskim vodama i sedimentima. Međutim, ova tehnika se ne može koristiti u identifikaciji malih uzoraka i konveksnih čestica. Upravo se za analizu malih uzoraka (<100 μm) koristi kombinacija FTIR spektrometra s mikroskopom (μ-FTIR). Kao rezultat kombinacije IR spektroskopije i optičke mikroskopije dobiva se kemijska slika, koja predstavlja prostornu raspodjelu kemijskih sastojaka u uzorku. Stoga se ova tehnika može primijeniti za identifikaciju čestica mikroplastike prisutnih na membranskim filterima [9,31].

Za razliku od IR spektroskopije koja se temelji na apsorpciji IR zračenja, Ramanova spektroskopija se temelji na raspršenju monokromatskog UV, Vis ili NIR zračenja. Intenzitet Ramanovog raspršenja direktno ovisi o frakvenciji upadnog zračenja i o polarizabilnosti molekule. Stoga ova metoda omogućava mjerenje veličine čestica i raspodjele čestica manjih od 1 μm. IR i Ramanova spektroskopija kao međusobno komplementarne metode prate isti fenomen (vibracija molekula). Budući da molekula vode nije Raman aktivna, ova tehnika prikladna je za analizu vodenih uzoraka. Međutim, moguća je interferencija kod prisutnih organskih spojeva, koji fluoresciraju pobudom UV/Vis spektralnom području [9,31].

1.1.1. Metode temeljene na kromatografiji

Kromatografske metode spregnute s spektrometrijom masa omogučavaju identifikaciju strukturnih karakteristika čestica mikroplastike, a ujedno pružaju uvid u prisutne aditive. Međutim, kromatografske metode ne omogućavaju morfološku karakterizaciju čestica mikroplastika zbog čega se kombiniraju s mikroskopskim metodama.

Pirolitička plinska kromatografija spregnuta s spektrometrijom masa (Pyr-GC/MS) je destruktivna tehnika temeljena na pirolitičkoj razgradnji krutog uzroka (m = 5-200 μg) i analizi produkata razgradnje. Nadalje, termička ekstrakcijsko-desorpcijska plinska kromatografija spregnuta s spektrometrijom masa (TED-GCMS) provodi analizu polimera i njihovih produkta razgradnje u dva koraka. Prvo se vrši termogravimetrijska analiza uzorka nakon čega slijedi prikupljanje nastalih plinovitih produkta na čvrstom adsorberu. Naposlijetku se analizira adsorbens metodom TED-GCMS. Tekuća kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) se primijenjuje u svrhu identifikacije čestica mikroplastike u vodenim uzorcima. Međutim, čestice za analizu se moraju prethodno otopiti korištenjem organskih otapala. Tetrahidrofuran i heksafluorizopropanol su otapala koja se koriste za polistiren i polietielnteraftalat, dok ostali polimeri (PE, PP i PVC) se obično analiziraju na GC-MS [9].

3. METODOLOGIJA RADA

3.1. Određivanje ukupne čvrste tvari (TS)

Ukupnu čvrstu tvar (engl. *Total Solids*, TS) sačinjavaju suspendirane i otopljene čvrste tvari u uzorku, koje mogu biti organskog ili anorganskog porijekla. Uzorke je potrebno čuvati na tamnom i hladnom mjestu (t = 4±1 °C). Analiza se provodi najkasnije tjedan dana nakon uzorkovanja, a uzorak se prethodno potrebno temperirani na sobnu temperaturu. Vidljivo plutajuće čestice, aglomerate i nehomogene materijale (npr. lišće, masti, ulja) potrebno je prethodno ukloniti iz uzorka ukoliko ih nije potrebno uključiti u konačni rezultat [35].

Ukupna čvrsta tvar određuje isparavanjem uzorka vode na vodenoj kupelji i sušenjem pri temperaturi od 105 °C do konstantne mase. Masa suhe tvari se smatra konstantnom ukoliko je nakon slijedećih pola sata sušenja razlika u masi manja od 0,5 % ili manja od 2 mg u odnosu na prethodno izvaganu vrijednost. U protivnom se postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponavlja do postizanja konstantne mase [34].

Temeljem slijedeće jednadžbe se računa koncentracija ukupne čvrste tvari:

$$\rho_{TS} = \frac{m_D}{V_{UZ.}} * 1000 \text{ (mg dm}^{-3}\text{)} \quad (1)$$

$$m_D = m_b - m_a \quad (2)$$

Gdje je:

ρ_{TDS} – koncentracija ukupno otopljenih krutina; mg/dm^3; mg/l

m_D – masa suhe tvari; mg

m_a – masa prazne porculanske zdjelice; mg

m_b - masa porculanske zdjelice sa suhom tvari; mg

V_{UZ} - volumen uzorka uzetog za sušenje; dm^3 ; l

Kod prevelikog ostatka u porculanskoj zdjelici za isparavanje potrebno je smanjiti količinu uzorka tako da isparni ostatak ne bude veći od 200 mg. Nasuprot, može se stvoriti „korica“ što će zahtijevati dulje vrijeme sušenja [34].

3.2. Određivanje ukupne otopljene tvari (TDS)

Ukupna otopljena čvrsta tvar tvar (engl. *Total Dissolved Solids*, TDS) predstavlja masu otopljenih tvari po jedinici volumena vode preostale nakon specifičnih postupaka filtracije i sušenja. Otopljene krute tvari uglavnom su anorganske specije (kationi: K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, anioni: CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-,…) poput kationa kalcija, magnezija, kalija te anioni karbonata, sulfata, klorida i itd.

Količina ukupne otopljene čvrste tvari u vodi određuje se postupkom membranske filtracije. Nakon provedene filtracije, provodi se postupak isparavanja eluata i sušenje pri temperaturi od 105 °C do konstantne mase [35].

Temeljem slijedeće jednadžbe se računa koncentracija ukupno otopljenih krutina:

$$\rho_{TDS} = \frac{m_D}{V_{UZ.}} * 1000 \text{ (mg dm}^{-3}\text{)} \quad (3)$$

$$m_D = m_b - m_a \quad (4)$$

Gdje je:

ρ_{TDS} – koncentracija ukupno otopljenih krutina; mg/dm^3; mg/l

m_D – masa suhe tvari; mg

m_a – masa prazne porculanske zdjelice; mg

m_b - masa porculanske zdjelice sa suhom tvari; mg

V_{UZ} - volumen filtrata uzetog za sušenje; dm^3;

3.3. Ukupna suspendirana tvar (TSS)

Ukupni sadržaj suspendirane tvari predstavlja svu zadržanu krutu tvar nakon provedene membranske filtracije. Suspendirana tvar uključuje sve čestice veće od 0,45 µm. Većina suspendiranih tvari sastoji se od anorganskih soli, iako organske tvari, bakterije i alge doprinose ukupnoj koncentraciji krutih tvari (mutnoća, mulj, željezo, mangan, arsen, humusne tvari, nitrati...). Donja granica određivanja suspendirane tvari u vodama je 2,0 mg dm^{-3}.

Količina ukupne suspendirane tvari se određuje postupkom membranske filtracije pri sniženom tlaku. Nakon provedene filtracije i postupka sušenja pri temperaturi od 105±2

°C određuje se masa tvari zaostalih na filteru [36]. Ukupni sadržaj suspendirane tvari, TSS dobiva se pomoću slijedeće jednadžbe te se izražava u mg dm^{-3}:

$$\rho_{TSS} = \frac{m_2 - m_1}{V} * 1000 \text{ (mg dm}^{-3}\text{)} \quad (5)$$

gdje je: ρ_{TSS} - ukupna suspendirana tvar

m_1 - masa membranskog filtra prije filtracije

m_2 - masa membranskog filtra nakon filtracije

V - volumen profiltriranog uzorka

3.4. Određivanje pH vrijednosti

pH vrijednost je mjerna jedinica kojom se definira stupanj kiselosti određene otopine, a predstavlja negativni logaritam aktivnosti vodikovog iona H+:

$$pH = -\log\left[a(H^+)\right]$$

pH skala poprima vrijednosti u rasponu od 0 do 14. Jedinice se kreću na skali od 0 do 14. Vrijednost 7 na pH skali predstavlja neutralno područje. Sve vrijednosti veće od 7 označavaju da se radi o bazičnoj otopini, dok one manje od 7 označavaju kiselu otopinu [37,38].

pH vrijednost otopine određuje se potenciometrijskom metodom, odnosno odnosno mjerenjem elektromotivnosti članka sastavljenog od referentne elektrode i indikatorske (radne) elektrode. Kao radna elektroda koristi se staklena elektroda, dok je referentna elektroda obično kalomelova elektroda. U prirodnim vodama pH vrijednost regulira karbonatno-bikarbonatnu ravnotežu, a kreće se u rasponu od 4,5 do 8,5. Na pH vrijednost voda utječe prisutnost humusnih tvari i anorganskih soli, koje u doticaju s vodenim medijem hidroliziraju. Zato je potrebna neutralizacija voda prije ispuštanja u prirodne prijamnike. Određivanje pH vrijednosti otopine radi se na mjestu uzimanja uzorka, ili se uzorak drži se u potpuno napunjenoj i dobro zatvorenoj boci od plastike ili stakla. Na taj

način moguće je spriječiti promjene sastava, a naročito sadržaj ugljik(IV)-oksida zbog kemijskih, fiziklanih ili bioloških procesa [34].

3.5. Određivanje električne provodnosti

Mjerenjem električne provodnosti određuje se sadržaj iona u vodi, odnosno čistoća vode ali ne nužno i zagađenje. Električna provodnost κ / S m^{-1} (konduktivnost) definira se kao električna vodljivost G/S po jedinici duljine. Kemijski čista voda ima električnu provodnost od oko 5 x 10^{-8} S cm^{-1} [34].

U otopinama elektrolita pokretljive nabijene čestice (ioni) vode električnu struju. Vodljivost elektrolita mjeri se pomoću konduktometrijske ćelije. Između dviju uronjenih metalnih elektroda pod utjecajem električnog napona dolazi do uspostavljanja električnog polja. Ioni se pod utjecajem električnog polja ubrzavaju i gibaju prema elektrodama suprotnog predzanaka naboja i na taj način provode električnu struju.

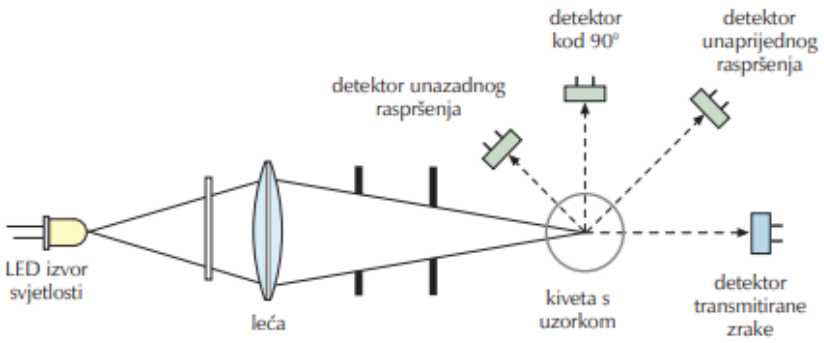
Provodnost otopine ovisi o koncentraciji prisutnih iona, a u koncentracijskom području od 10^{-5} do 10^{-1} mol dm^{-3} provodnost otopine linearno raste s koncentracijom elektrolita. Nadalje, u prisutnosti otopljenih soli dolazi do naglog povećanja provodnosti vode, zbog čega su konduktometrijski uređaji sastavni dio laboratorijskih i industrijskih uređaja za deionizaciju vode, koja se provodi pomoću ionskih izmjenjivača [34].

3.6. Određivanje mutnoće turbidimetrijski

Turbidimetrijsko određivanje mutnoće odnosi se na optičko određivanje bistrine vodenih uzoraka, a koristi se kao jedan od pokazatelja kvalitete vode. Prisutnost neotopljenih krutih tvari smanjuje bistrinu vode stvaranjem neprozirnog, mutnog ili čak blatnjavog izgleda. Ona se određuje u pitkim, površinskim, podzemnim, otpadnim vodama i eluatima otpada i u moru u rasponu od 0,05 - 4000 jedinica nefelometrijske mutnoće (engl.*Nephelometric Turbidity Unit*, NTU).

Ispitivani uzorci prikupljaju se u staklenim posudama. Analiza se vrši odmah nakon uzrokovanja ili se uzorci pohranjuju u tamnom i hladnom prostoru (0-8 °C) u vremenskom periodu ne dužem od 72 h. Najčešće nije potrebna posebna priprema uzorka prethodna provedenoj analiti. Međutim, uzroci mutnoće veća od 4000 NTU-a razrjeđuju se u filtratu istog uzorka profiltriranog preko staklenog Whatman/Munktell GF/C 47mm filtera.

Uzorak vode predstavlja homogeni sustav u kojemu prisutne otopljene tvari apsorbiraju elektromagentsko zračenje dovodeći do smanjenja inteziteta propuštenog elektromagnetskog zračenja. Međutim, prisutnost neotopljenih tvari uzrokuje dodatno smanjenje intenziteta ulaznog zračenja uslijed nejednolikog raspršenja zračenja na prisutnim česticama. Instrument kojim se određuje mutnoća vodenog uzroka naziva se turbidimeter (**Slika 13**), koji se prethodno kalibrira pomoću certificiranog referentnog materijala. Elektromagnetsko zračenje prolazi kroz uzorak, a relativni intenzitet raspada svjetlosti se mjeri pomoću foto-detektora. Intenzitet difuzijskog zračenja ovisi o valnoj duljini upadnog zračenja, kuta mjerenja, oblika, optičkih karakteristika i veličine suspendiranih tvari u vodi [34].



Slika 13. Shematski prikaz turbidimetra [37].

3.7. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK vrijednost)

Kemijska potrošnja kisika je indirektna mjera za sadržaj zagađivala u otpadnim vodama, a predstavlja masenu koncentraciju kisika potrebnu za oksidaciju organskih tvari po litri otpadne vode. KPK vrijednost pokazuje količinu svih prisutnih organskih tvari neovisno radili se anorganskim spojevima (mineralne soli, sulfidi, soli metala niže valencije) ili tvarima biološkog podrijetla [34, 39, 40].

Organska zagađivala oksidiraju se u prisutnosti kalijeva dikromata $K_2Cr_2O_7$ kao jakog oksidansa pri temperaturi od 140 ^oC u sumporno kiselom mediju uz Ag_2SO_4 kao katalizator za oksidaciju alifatskih spojeva te $HgSO_4$ za kompleksiranje Cl^- iona.

Cr^{6+} oksidira organsku tvar prema slijedećoj reakciji:

$$Cr_2O_7^{2-} + C_XH_YO_Z + 6e^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O + CO_2 + H_2O \quad (1)$$

Digestija smjese oksidansa, katalizatora i uzorka vode provodi se 2 h.
Titrimetrijskom metodom određuje se količina neizreagiranog dikromatnog iona s vodenom otopinom Fe (II) iona uz Ferroin kao redoks indikator:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O \quad (2)$$

Količina neizreagiranog dikromata ekvivalentna je količini kisika utrošenog za oksidaciju organske tvari. Postupak određivanja preostalog dikromata najčešće se određuje fotometrijski upotrebom malih zatvorenih kiveta, što je daleko sigurnija i praktičnija metoda [35, 40].

Moguće interferencije mogu stvarati kloridni ioni, koji se također oksidiraju bikromatom prema reakciji:

$$6Cl^-_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 14H^+_{(aq)} \rightarrow 3Cl_{2(g)} + 2Cr^{3+}{}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)} \quad (3)$$

Ukoliko su kloridni ioni prisutni u viskim koncentracijama uklanjanju se dodatkom živinog (II) sulfata $HgSO_4$ pri čemu dolazi do taloženja živina (II) klorida $HgCl_2$:

$$HgSO_{4\,(s)} + 2Cl^-_{(aq)} \rightarrow HgCl_{2(s)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \quad (4)$$

Kloridi se mogu ukloniti i dodatkom otopine srebrovih iona:

$$Ag^+_{(s)} + Cl^-_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)} \quad (5)$$

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Kemikalije i uzorci

- destilirana voda
- voda za ljudsku potrošnju
- CO/ PES tkanina mješanog sastava (pamučna celuloza (60%) i sintetski polimer poliestera (40%)) površinske mase m_A = 270 g m^{-2}, gustoće 14 niti cm^{-1} u smjeru osnove i potke, vez krep
- standardni deterdžent ECE A - nefosfatni deterdžent bez optičkog bjelila – SDC Enterprises Limited, Velika Britanija, slijedećeg sastava:

Tablica 3. Sastav standardnog deterdženta ECE A

Sastojak	*w* (%)
Linearni natrijev alkilbenzensulfonat prosječne duljine lanca 11,5	9,7
Etoksilirani masni alkohol, C 12-18 (7EO)	5,2
Natrijev sapun (C 12-17: 46 %, C 18-20: 54%)	3,6
Antipjenič (DC2-4248S)	4,5
Natrijev alumosilikat (Zeolit 4A)	32,5
Natrijev karbonat	11,8
Natrijeva sol kopolimera akrilne i maleinske kiseline (Sokalan CP5)	5,2
Natrijev silikat (SiO_2:Na_2O = 3,3:1)	3,4
Karboksimetilceluloza	1,3
Dietilen triamin penta (metilen fosfonska kiselina), DTPMPA Na	0,8
Natrijev sulfat	9,8
Voda	12,2
Σ	**100**

- Certificirani referentni materijal, STABLCAL® Stabilizirani standard formazina (0 NTU – 7500 NTU), Hach

- o Referentnim standardima Gelex® Secondary Turbidity Standards (GSTS), Hach
- Certificirane puferske otopine pH = 4,01, pH = 7,00 i pH = 9,21, Mettler Toledo
- Standardna otopina za provjeru elektrovodljivosti, k = 1413 μS cm^{-1}, BHD Prolabo
- COD Call Test C4/25 koji u svom sastavu sadrži sumpornu kiselinu (H_2SO_4), kalijev dikromat ($K_2Cr_2O_4$), živin (II) sulfat ($HgSO_4$)

1.1. Laboratorijski pribor

- Erlenmeyerove tikvice
- pipete (V = 20 cm^3, 50 cm^3)
- menzure (V = 100 cm^3)
- porculanske zdjelice za isparavanje i sušenje, 90 mm, kapacitet 100 cm^3
- eksikator sa sredstvom za sušenje s bojom za detekciju vlage
- Petrijeve zdjelice
- filtri od staklenih valakna, θ 45 mm, veličina pora 0,7 μm, Ahlstrom Munksjo Munktell, Njemačka
- laboratorijska kliješta
- metalna pinceta
- Turbidimetrijske kivete, Hach
- KPK kivete s plastičnim zatvaračem, d 16 mm, RK 14/25, WTW
- stalak za kivete
- termometar
- automatska/mehanička pipeta, 1-5 ml
- metalne posude za uzorke (Rotawash), 550 ml
- staklene čaše različitih volumena

4.3. Uređaji i aparature

- Ultrazvučni nož za rezanje tkanine, Sonowave Ultrasonic REXEL TTS 400
- Uređaj za membransku filtraciju, Duran

- Sušionik s mogućnošću rada na 103 ±3 °C, ST 01/02, Instrumentaria
- Analitička vaga – AB 204DR, MettlerToledo
- pH metar, CG 842, Schott
- Konduktometar, CG 853, Schott
- Turbidimetar, Hach TL2350
- Dinolite mikroskop
- Termoreaktor CR 2200, WTW
- Fotometar photoLab S6, WTW
- Uređaj za pranje Rotawash, SDL Atlas

4.4. Priprema uzorka

Svitak pamuk/PES tkanine izreže se ultrazvučnim rezačem Sonowave Ultrasonic REXEL TTS 400 tako da masa uzorka iznosi 37,9 g (norma ISO 105 C06 C25). Prema **tablici 4.**, izrezan je po jedan uzorak za svaki postupak pranja: standarni i inovativni postupak pranja bez i uz dodatak deterdženta. Glavni razlog korištenja ultrazvučnog rezača je što se dobiva fiksirani vez, odnosno dolazi do zataljenja rubova tkanine pri čemu se onemogućava daljnje otpuštanje vlakana sa ruba materijala.

Tablica 4. Priprema i označavanje uzoraka

Postupak pranja	Oznaka uzorka
Voda – **S**tandardno pranje	A-**VS**
Voda – **I**novativno pranje	A-**VI**
Deterdžent – **S**tandardno pranje	A-**DS**
Deterdžent – **I**novativno pranje	A-**DI**

4.5. Postupci pranja PAMUK/PES tkanine

U ovom radu uzorci efluenta ispitani su nakon standardnog i inovativnog postupka pranja PAMUK/PES tkanine u vodovodnoj vodi kao i nakon standardnog i inovativnog postupka pranja u suspenziji standardnog deterdženta ECE A.

Postupak pranja provodi se u uređaju za pranje Rotawash (**Slika 14.**) prema normi HRN EN ISO 6330:2012. Uzorci tkanine podvrgnuti su 10 ciklusa pranja, a nakon svakog provedenog ciklusa pranja i ispiranja uzima se uzorak vode. Uzorci vode se potom prikupljaju u staklene boce i transportiraju u laboratorij, gdje se analiza se provodi u najkraćem mogućem roku. Uzorci efluenta i filtrata ispituju sa ciljem određivanja ukupne čvrste tvari (TS), ukupne suspendirane tvari (TSS) i ukupne otopljene tvari (TDS) kao i pH vrijednosti, elektrovodljivosti, mutnoće i KPK vrijednosti. Sva mjerenja provedena su u triplikatu.

Slika 14. Prikaz uređaja Rotawash

4.5.1. Standardni postupak pranja

Standardni postupak pranja u vodovodnoj vodi provodi se na način da se izvagani uzroci točno određene mase (m = 37,9 g) smjeste u kivete i postave u Rotawash uređaj za pranje. Pranje uzorka provodi se u omjeru kupelji 1:8 u vremenskom periodu od 30 minuta, nakon što se postigne temperatura pranja koja iznosi 60 ºC. Nakon postupka pranja, provodi se postupak ispiranja u vodovodnoj vodi u 4 navrata, pri čemu omjer kupelji iznosi 1:7. Naposljetku se voda nakon pranja i ispiranja prikuplja u staklene boce, a isprani uzorci se suše na zraku na sobnoj temeperaturi. Postupak pranja u suspenziji deterdženta provodi se na jednak način s razlikom da se uzorak smješta u suspenziju s ECE A deterdžentom. Suspenzija deterdženta pripravlja se otapanjem standardnog detedženta ECE A u vrućoj vodoodnoj vodi (γ = 1,25 g dm^{-3}).

4.5.2. Inovativni postupak pranja

Inovativni postupak pranja u vodovodnoj vodi provodi se na isti način kao i kod standardnog postupka pranja. Nakon provedenog postupka pranja, provodi se postupak ispiranja uzroka u vodovodnoj vodi u 4 navrata. Postupak ispiranja se razlikuje u odnosu na standardni postupak u tome što se temperatura vode za ispiranje postupno smanjuje (t = 60, 50, 40, 30 °C). Voda nakon pranja i ispiranja se prikuplja u staklene boce, a isprani uzorci se suše na zraku na sobnoj temeperaturi, kao i kod standardnog pranja. Postupak pranja u suspenziji deterdženta provodi se na jednak način s razlikom da se uzorak smješta u suspenziju s ECE A deterdžentom. Suspenzija deterdženta pripravlja se otapanjem standardnog detedženta ECE A u vrućoj vodovodnoj vodi (γ = 1,25 g dm^{-3}).

4.6. Određivanje ukupne čvrste tvari (TS) i ukupne otopljene tvari (TDS)

Prethodno određivanju TS i TDS-a porculanske zdjelice se žare u mufolnoj peći pri temperaturi od 250ºC do konstantne mase. Zatim se hlade na sobnu temperaturu i čuvaju u eksikatoru do daljnje uporabe.

Prazna, prethodno žarena i ohlađena porculanska zdjelica se izvaže neposredno prije upotrebe (m_a). Dobro promućkani uzorak vode (V_{UZ} = 120 cm^3) se prenese u prethodno izvaganu porculansku zdjelicu. Uzorak se polagano uparava na vodenoj kupelji (**Slika 15.**). Nakon što veći dio volumena ispari, ostatak uzorka se suši do konstantne mase u sušioniku pri temperaturi od 105 ± 2 °C. Zatim slijedi sušenje u eksikatoru do sobne temperature, a masa porculanske zdjelice sa suhim ostatkom se izvaže na analitičkoj vagi (m_b). Sadržaj ukupnih čvrstih tvari računa se prema jednadžama (1) i (2).

Slika 15. Prikaz vodene kupelji (lijevo) te sušionika (desno).

Postupak određivanja ukupne otopljene tvari je isti kao i kod određivanja ukupne čvrste tvari. Međutim, prethodno postupku isparavanja provodi se membranska filtracija uzorka otpadne vode iz procesa pranja. Dobro promućkani uzorak vode se podvrgne vakuumskoj filtraciji kroz filter od staklenih vlakana, a alikvot fitrata (V_{UZ} = 70 cm^3) prebaci u porculansku zdjelicu (**Slika 15.**). Uzorak se polagano uparava na vodenoj kupelji, a zatim suši do konstantne mase u sušioniku pri temperaturi od 105 ± 2 °C. Masa porculanske zdjelice sa suhim ostatkom se izvaže na analitičkoj vagi (m_b). Sadržaj ukupnih čvrstih tvari računa se prema jednadžama (3) i (4).

4.7. Određivanje ukupne suspendirane tvari (TSS)

Prethodno određivanju TSS-a membranski filtri se suše sušioniku pri temperaturi od 105 ± 2 °C, a zatim hlade u eksikatoru do sobne temperaturi. Svako daljnje korištenje filtra provodi se pomoću pincete. Prethodno osušeni i ohlađeni filtri važu se neposredno prije upotrebe (m_1). Potom se membranski filtar stavlja na uređaj za membransku filtraciju Duran, a dobro promućkani uzorak vode (V_{uz} = 120 cm^3) se prenese u uređaj za membransku filtraciju (**Slika 16**.). Membranska filtracija se provodi pri sniženom tlaku, a menzura i filter se ispreu malim volumenom destilirane vode. Nakon provedene filtracije membranski filtri se suše u sušioniku pri temperaturi od 105 ± 2 °C do konstantne mase. Nakon postupka sušenja posudica sa membranskim filtrom hlade u eksikatoru do sobne

temperature, a masa filtra izvaže na analitičkoj vagi (m_2). Sadržaj ukupne čvrstih tvari računa se prema jednadžbi (5).

Slika 16. Filtrirani ispitivani uzorak .

4.8. Određivanje pH vrijednosti

Prethodno mjerenju pH vrijednosti otopine potrebno je utvrditi ispravost rada pH metra na način da se u triplikatu odredi pH vrijednost certificirane puferske otopine. Na temelju izmjerenih vrijednosti izračuna se srednja vrijednost čije odstupanje u odnosu na ceritficirane otopine (pH = 4, 01, 7,00 ili 9,21) mora iznositi maksimalno 0,03. Međutim, za odstupanja veća od 0,03, provodi se interna kalibracija pH metra s dvije certificirane puferske otopine (pH = 4, 01, 7,00 ili 9,21)

Nakon kalibracije, čista i suha staklena čaša se napuni ispitivanim uzorkom pri čemu uzorak mora pokrivati vrh pH elektrode. Prije svakog pH mjerenja elektrodu je potrebno isprati destiliranom vodom i posušiti. Elektroda se potom uranja u ispitivani uzorak te se određeno vrijeme čeka da se uređaj stabilizira. Nakon što se uređaj stabilizira očita se izmjerena pH vrijednost (**Slika 17.**).

Slika 17. pH metar.

4.9. Određivanje električne provodiljivosti

Postupak mjerenja elektrovodljivosti se provodi uz pomoć konduktometra (**Slika 18**). Prethodno mjerenju provodljivosti otopine potrebno je utvrditi ispravost rada uređaja na način da se u triplikatu odredi elektrovodljivost standardne certificirane otopine kalijeva klorida KCl (c = 0,01 mol dm^{-3}) čija konduktivnost pri 25 °C iznosi κ = 141 mS m^{-1} (1410 μS cm^{-1}). Prije svakog konduktometrijskog mjerenja elektrodu je potrebno isprati destiliranom vodom i posušiti. Elektroda se potom uranja u ispitivani uzorak na način da pokriva senzor te se određeno vrijeme čeka da se uređaj stabilizira. Nakon što se uređaj stabilizira očita se izmjerena električna provodnost.

Slika 18. Konduktometar.

4.10. Određivanje mutnoće

Određivanje mutnoće provode se na turbidimetru Hach TL2350 (**Slika 19.**). Prethodno određivanju mutnoće uzroka provodi se verifikacija uređaja uz pomoć Referentnih standardima Gelex® Secondary Turbidity Standards (GSTS) nazivne vrijednosti 200 NTU (**Tablica 5.**). Verifikacija nije valjana kad je očitanje manje od 1,0 NTU. Nakon verifikacije svaki uzorak se stavlja u čistu kivetu do oznake i zatvori. Kiveta se oprezno promućka da bi se odstranili zaostali mjehurići zraka, a zatim se stavlja u kućište uređaja na način da se oznaka na instrumentu poravna sa oznakom na kiveti. Na digitalnom zaslonu se potom očita vrijednost.

Slika 19. Turbidimetar Hach TL2350

Tablica 5 .Iskazivanje rezultata pri određivanju mutnoće

NTU	Zabilježiti do najbliže:
0.0-1.0	0,05
1-10	0,1
10-40	1
40-100	5
100-400	10

4.11. Određivanje KPK vrijednosti

Za određivanje KPK vrijednosti koristi se metoda sa malim zatvorenim kivetama prema normi DIN ISO 15705. Unutar kiveta se nalazi oksidacijsko sredstvo COD Cell Test C4/25, WTW volumena V = 3 cm^3, koji sadrži kalijev dikromat, živin (II) sulfat i sumpornu

kiselinu. (**Slika 20.**). U jednom pakiranju nalazi se 25 kiveta sa već pripremljenim otopinama za provedu postupka oksidacije.

Slika 20. COD Cell Test C4/25 za provođenje mjerenja KPK vrijednosti

Zatim se pipetira 3 cm^3 uzorka u svaku kivetu. Kivete se začepe, dobro promućkaju i stave u termoreaktor CR 2200, WTW (**Slika 21.**), koji je prethodno zagrijan na 148ºC. Reflusksiranje u termoreaktoru se provodi 2 sata.

Slika 21. Termoreaktor za provođenje reakcije refluksiranja

Postupak oksidacije organske tvari može se prikazati slijedećom kemijskom reakcijom, gdje kalijev hidrogen ftalat KHF($KC_8H_5O_4$) koji predstavlja organsku tvar, ali se upotrebljava i kao standard:

$$2KC_8H_5O_{4(aq)} + 10K_2Cr_2O_{7(aq)} + 41H_2SO_{4(aq)} \rightarrow 16CO_{2(g)} + 46H_2O_{(l)} + 10Cr_2(SO_4)_{3(aq)} + 11K_2SO_{4(aq)}$$

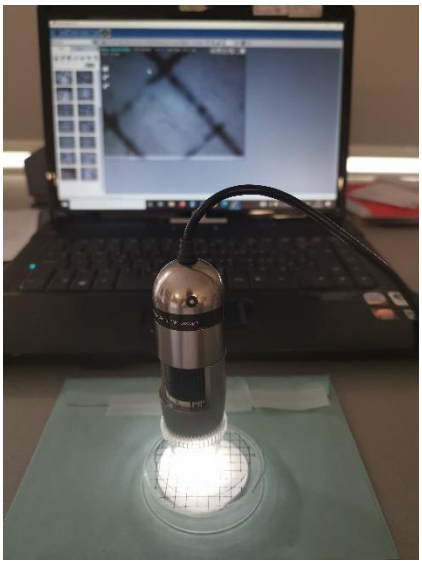
Nakon završenog procesa oksidacije kivete se ohlade na sobnu temperaturu. Ohlađene KPK kivete potrebno je još jednom promućkati i pustiti da čestice istalože na dnu. Tada se svaka kiveta zasebno stavlja u fotometar, mjeri se apsorbancija i očita KPK vrijednost (mg dm^3) (**Slika 22**.).

Slika 22. Fotometar photoLab S6, WTW

4.12. Karakterizacija otpuštenih čestica mikroplastike

4.12.1.Brojanje otpuštenih čestica mikroskopiranjem

Filtracijom efluenta od pranja PAMUK/PES tkanine na staklenom filtru zaostaju otpuštene čestice vlakana. Zatim se filter papiri se suše u sušioniku pri 105 ± 2 °C, a brojanje otpuštenih čestica mikroplastike provodi uz pomoć digitalnog mikroskopa Dino Lite (**Slika 23**). Postupak brojanja započinje pokrivanjem filtra sa stakalcem na kojem je naznačena kružno iscrtana mreža, dok Dino Lite uređaj prikazuje sliku na računalu za lakše brojanje vlakanaca. Filtre istovremeno ispituju dva ispitivača sa ciljem dobivanja reprezentativnijeg rezultata.



Slika 23. Prikaz Dino Lite uređaja.

4.12.2. Bojadisanje filtarskog kolača

Bojadisanje filtarskog kolača provedeno je odabranim bojilima: Telon® Blue M-GLW, DyStar (C. I. Acid Blue 221) i Bezaktiv Brilliantblau V-R spez., Bezema (C.I. Reactive Blue 19, 61200) na način da su se filtri uranjali u otopine bojila (w/v = 2%) u vremenskom period od 15 minuta. Nakon uranjanja uzorci su osušeni na zraku.

5. REZULTATI I RASPRAVA

Ovaj rad temelji se na provedbi karakterizacije efluenta i separiranih čestica na filtarskom kolaču nakon procesa pranja tkanine, koja je u svom sastavu mješavina poliestera i pamuka, sa ciljem dobivanja podataka otpušta li se tokom pranja tekstilija u suspenziji deterdženta otpušta veća količina čestica mikroplastike u odnosu na pranje s vodovodnom vodom. Takoder se pratio utjecaj inovativnog pranja na mogućnost smanjenja otpuštanja čestica mikroplastike u procesu pranja tekstilnog materijala.

U tu svrhu provedeno je 10 ciklusa pranja pamuk/PES tkanine standardnim i inovativnim postupkom pranja u vodovodnoj vodi kao i 10 ciklusa pranja u suspenziji standardnog ECE A deterdženta. Proces pranja proveden je u laboratorijskom uređaju Rotawash kojim se postižu uvjeti pranja tekstilija bliski onima u perilici rublja, a efluenti od pranja pamuk/PES tkanine su kompozitno uzorkovani nakon petog i desetog ciklusa pranja.

Sadržaj čestica mikroplastike u efluentu nakon procesa pranja procjenjeno je određivanjem standardnih fizikalno-kemijskih parametara: ukupna čvrsta tvar (TS), ukupna otopljena čvrsta tvar (TDS), ukupna suspendirana tvar, pH vrijednost, elektrovodljivost i mutnoća te kemijska potrošnja kisika (KPK). Krute čestice mikroplastike separirane su metodom membranske filtracije. Budući da gornja granica veličine suspendiranih čestica mikroplastike iznosi 2 μm, upotrebljavani su filtri od staklenih vlakana veličine pora 0,7 μm. Korišten filtar izrađen je od staklenih vlakana kako bi se izbjegle moguće interferencije komponenti polimernih filtara s polimerima iz tekstilnih materijala. Sve fizikalno kemijske analize provedene su za efluente kao i za filtrate.

Naposlijetku je provedena karakterizacija filtarskog kolača DinoLite digitalnim mikroskopom na način da su se brojale otpuštene čestice mikroplastike te bojadisanjem filtara odabranim bojilima (Telon Blue M-GLW specifičan za PES komponentu i Bezaktiv Brilliantblau V-R specifičan za pamučnu celulozu).

5.1. Određivanje TS, TSS i TDS parametara

Tablica 6. Prikaz sadržaja ukupne čvrste tvari (TS) i ukupne suspendirane tvari (TSS) određene u efluentima od pranja pamuk/PES tkanine u vodovodnoj vodi.

PES/pamuk STANDARDNO pranje u vodi (1-5)			PES/pamuk STANDARDNO pranje u vodi (6-10)		
#	**TS [mg dm^{-3}]**	**TSS [mg dm^{-3}]**	#	**TS [mg dm^{-3}]**	**TSS [mg dm^{-3}]**
A1_VS	357,50	7,50	A1_VS	369,17	4,17
A2_VS	357,50	*	A2_VS	362,50	3,33
A3_VS	359,27	5,00	A3_VS	364,17	3,33
$\bar{x}$	358,06	4,44	$\bar{x}$	365,28	4,00
s	0,96	3,37	s	3,47	0,48
CV [%]	0,27	75,78	CV [%]	0,95	13,32
PES/pamuk INOVATIVNO pranje u vodi (1-5)			**PES/pamuk INOVATIVNO pranje u vodi (6-10)**		
#	**TS [mg dm^{-3}]**	**TSS [mg dm^{-3}]**	#	**TS [mg dm^{-3}]**	**TSS [mg dm^{-3}]**
A1_VI	353,33	12,5	A1_VI	341,67	10,83
A2_VI	360,83	13,33	A2_VI	342,50	11,67
A3_VI	354,17	15	A3_VI	340,83	9,17
$\bar{x}$	356,11	13,61	$\bar{x}$	341,67	10,56
s	4,11	1,27	s	0,83	1,27
CV [%]	1,15	9,35	CV [%]	0,24	12,06

Tablica 7. Prikaz sadržaja ukupne otopljene tvari (TDS) određene u filtratu od pranja pamuk/PES tkanine u vodovodnoj vodi.

PES/pamuk STANDARDNO pranje u vodi (1-5)		PES/pamuk STANDARDNO pranje u vodi (6-10)	
#	**TDS [mg dm^{-3}]**	#	**TDS [mg dm^{-3}]**
A4_VS	401,43	A4_VS	427,14
A5_VS	387,14	A5_VS	444,29
A6_VS	370,00	A6_VS	437,14
$\bar{x}$	386,19	$\bar{x}$	436,00
s	15,74	s	8,61
CV [%]	4,07	CV [%]	1,97
PES/pamuk INOVATIVNO pranje u vodi (1-5)		**PES/pamuk INOVATIVNO pranje u vodi (6-10)**	
#	**TDS [mg dm^{-3}]**	#	**TDS [mg dm^{-3}]**
A4_VI	400,00	A4_VI	387,14
A5_VI	408,57	A5_VI	400,00
A6_VI	412,861	A6_VI	400,00
$\bar{x}$	407,14	$\bar{x}$	395,71
s	6,55	s	7,42

CV [%]	1,61	CV [%]	1,88

Tablica 8. Prikaz sadržaja ukupne čvrste tvari (TS) i ukupne suspendirane tvari (TSS) određene u efluentima od pranja pamuk/PES tkanine u suspenziji deterdženta.

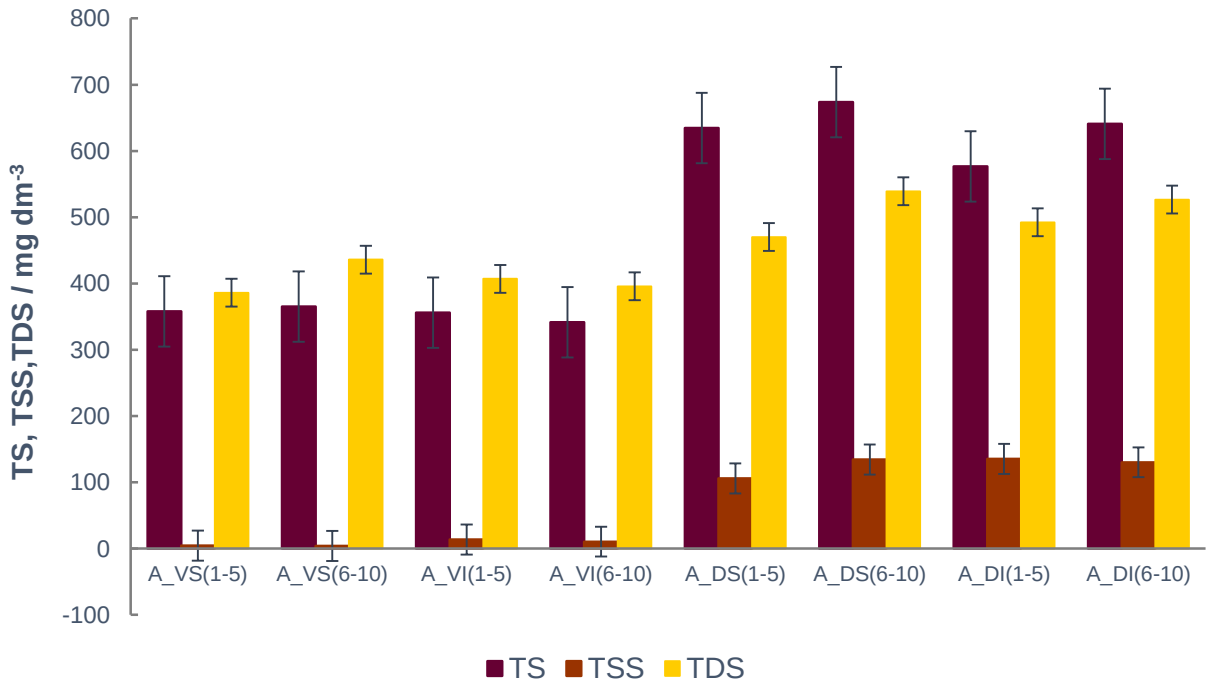
PES/pamuk STANDARDNO pranje u suspenziji deterdženta (1-5)			**PES/pamuk STANDARDNO pranje u suspenziji deterdženta (6-10)**		
#	**TS [mg dm^{-3}]**	**TSS [mg dm^{-3}]**	#	**TS [mg dm^{-3}]**	**TSS [mg dm^{-3}]**
A1_DS	620,83	101,67	A1_VS	666,67	134,17
A2_DS	636,67	109,17	A2_VS	664,17	131,67
A3_DS	645,83	106,67	A3_VS	690,00	137,50
$\bar{x}$	634,44	105,83	$\bar{x}$	673,61	134,44
s	12,65	3,82	s	14,25	2,93
CV [%]	1,99	3,61	CV [%]	2,12	2,18
PES/pamuk INOVATIVNO pranje u suspenziji deterdženta (1-5)			**PES/pamuk INOVATIVNO pranje u suspenziji deterdženta (6-10)**		
#	**TS [mg dm^{-3}]**	**TSS [mg dm^{-3}]**	#	**TS [mg dm^{-3}]**	**TSS [mg dm^{-3}]**
A1_DI	578,33	130,83	A1_VI	630,00	125,83
A2_DI	576,67	140,00	A2_VI	647,50	133,33
A3_DI	575,00	135,28	A3_VI	645,00	131,67
$\bar{x}$	576,67	135,28	$\bar{x}$	640,83	130,28
s	1,67	4,59	s	9,46	3,94
CV [%]	0,29	3,39	CV [%]	1,48	3,02

Tablica 9. Prikaz sadržaja ukupne otopljene tvari (TDS) određen u filtratu od pranja pamuk/PES tkanine u suspenziji deterdženta.

PES/pamuk STANDARDNO pranje u suspenziji deterdženta (1-5)		**PES/pamuk STANDARDNO pranje u suspenziji deterdženta (6-10)**	
#	**TDS [mg dm^{-3}]**	#	**TDS [mg dm^{-3}]**
A4_DS	461,43	A4_DS	541,43
A5_DS	454,29	A5_DS	534,29
A6_DS	494,29	A6_DS	541,43
$\bar{x}$	470,00	$\bar{x}$	539,05
s	21,33	s	4,12
CV [%]	4,54	CV [%]	0,77
PES/pamuk INOVATIVNO pranje u suspenziji deterdženta (1-5)		**PES/pamuk INOVATIVNO pranje u** suspenziji deterdženta **(6-10)**	
#	**TDS [mg dm^{-3}]**	#	**TDS [mg dm^{-3}]**

A4_DI	492,86	A4_DI	547,14
A5_DI	485,71	A5_DI	511,43
A6_DI	498,57	A6_DI	521,43
$\bar{x}$	492,38	$\bar{x}$	526,67
s	6,44	s	18,42
CV [%]	1,31	CV [%]	3,50

Tablice 6. i 8. prikazuju sadržaj ukupne čvrste tvari (TS) i ukupne suspendirane tvari (TSS) određen u efluentima, dok **Tablice 7. i 9.** prikazuju sadržaj ukupne otopljene tvari (TDS) određen u filtratu od pranja pamuk/PES tkanine u vodovodnoj vodi i suspenziji deterdženta. Rezultati su sumarno prikazani grafičkim prikazom na **slici 24**.

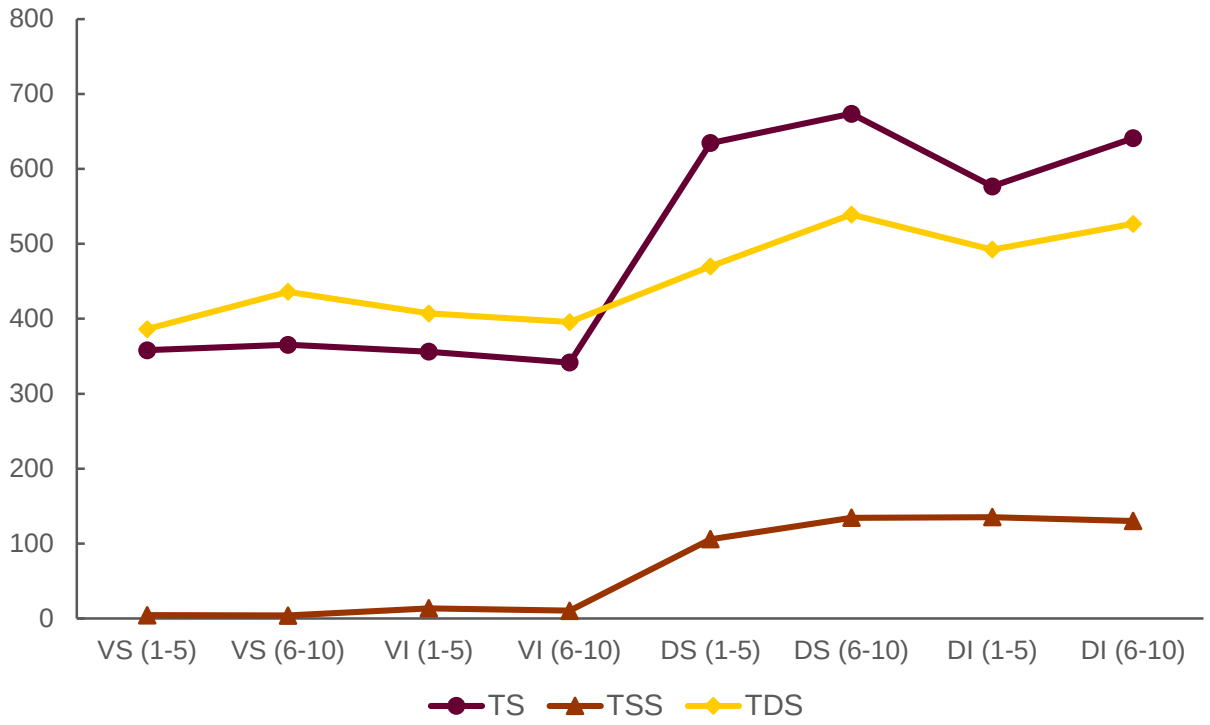


Slika 24. Grafički prikaz prikaz ukupne čvrste tvari (TS), ukupne suspendirane tvari (TSS) i ukupne otopljene tvari (TDS) određene u efluentima i filtratu od pranja pamuk/PES tkanine u vodovodnoj vodi i suspenziji deterdženta.

Temeljem **Tablice 6.** uočava se da sadržaj TSS tokom svih 10 ciklusa pranja u vodovodnoj vodi ne premašuje donju granicu određivanja koja iznosi 2 mg dm^{-3}. Temeljem ovih podataka može se zaključiti da pranje vodovodnom vodom nema utjecaj na otpušanje celuloznih i poliesterskih vlakana sa pamuk/PES tkanine. Nadalje,

promatranjem prikazanog grafa (**Slika 25.**) uočava se blago povećanje svih parametara (TS, TSS i TDS) uz veći broj ciklusa pranja za standardni postupak pranja u vodovodnoj vodi. Suprotno tome, kod inovativnog postupka pranja u vodovodnoj vodi dolazi do neznatnog smanjenja istih. Ovo opažanje može sugerirati da dolazi do manjeg broja otpuštenih čestica mikrovlakana.

.



Slika 25. Grafički prikaz ovisnosti ukupne čvrste tvari (TS), ukupne suspendirane tvari (TSS) i ukupne otopljene tvari (TDS) o broju ciklusa pranja pamuk/PES taknine u vodovodnoj vodi.

Postupak pranja tekstilija u suspenziji deterdženta uvelike povećava sadržaj ukupne čvrste, suspendirane i čvrste otopljene tvari u prikupljenom efluentu. Ovo opažanje objašnjava se činjenicom da deterdžent sadržava topljive i netopljive komponente, koje se zadržavaju u efluentu i filtratu, a prilkom analize uzoraka ih nije moguće separirati od samih čestica mikroplastike.

Primjetno je i da inovativni postupak pranja neznatno smanjuje sadržaj ukupne čvrste tvari (TS) u odnosu na standardni postupak pranja. Međutim, uočava se trend povećanja sadržaja ukupne otopljene čvrste tvari (TDS) i suspendirane tvari (TSS), što je posljedica otpuštanja čestica celuloznih i poliesterskih vlakana. Također vrijedi kao i kod pranja u vodovodnoj vodi da dolazi do povećanja svih parametara uz povećanje broja ciklusa pranja.

Suprotno očekivanome, uočava se smanjenje ukupne čvrste tvari u odnosu ukupnu suspendiranu tvar za standardni i inovativni postupak pranja u vodovodnoj vodi. Ovaj fenomen se pripisuje nehomogenosti i disperznosti uzorka što dovodi do pogreške u gravimetrijskoj analizi. Nadalje, ovaj fenomen nije u tolikoj mjeri primjetan za postupak pranja u suspenziji deterdženta s obzirom da u uzorku prevladavaju komponente deterdženta u odnosu na otpuštene čestice mikroplastike.

Nadalje iz tabličnih rezultata također može se primjetiti da kod pranja vodovodnom vodom, inovativni postupak pranja ne utječe na smanjeno otpuštanja čestica iako se na osnovu drugih parametara može pretpostaviti da tijekom pranja dolazi do ispiranja vodotopivih preparacija.

5.2. Određivanje pH, električne provodnosti, mutnoće i KPK vrijednosti

U **Tablicama 10 - 17.** sumarno su prikazani rezultati određivanja fizikalno-kemijskih parametara (pH, električna provodnost, mutnoća i KPK) efluenta i filtrata od pranja pamuk/PES tkanine kroz 10 ciklusa pranja standardnim i inovativnim postupkom.

Tablica 10. Karakteristike efluenta i filtrata kod standardnog postupka pranja PES/pamuk tkanine u vodovodnoj vodi (1-5 ciklusa pranja)

	#	pH	*T* [ºC]	*κ* [µS cm^{-1}]	*T* [ºC]	M [NTU]	KPK [mg O_2 dm^{-3}]
Efluent	A1_VS	7,88	27,8	675	27,7	3,74	<25
	A2_VS	7,91	27,7	697	27,7	3,68	<25
	A3_VS	7,88	27,5	696	27,6	3,69	*
	$\bar{x}$	7,89		689		3,70	
	s	0,02		12		0,03	

	CV [%]	0,22		2		0,87	
Filtrat	A4_VS	8,27	27,6	591	27,3	0,66	<25
	A5_VS	8,34	27,4	563	27	0,53	<25
	A6_VS	8,34	27,1	581	26,4	0,65	*
	$\bar{x}$	8,32		578		0,61	
	s	0,04		14		0,07	
	CV [%]	0,49		2		11,62	

*Sumnjive i neprihvatljive vrijednosti ili vrijednosti koje se nisu mogle odrediti iz eksperimentalnih razloga

Tablica 11. Karakteristike efluenta i filtrata kod standardnog postupka pranja PES/pamuk tkanine u vodovodnoj vodi (6-10 ciklusa pranja)

	#	pH	*T* [ºC]	*κ* [µS cm^{-1}]	*T* [ºC]	M [NTU]	KPK [mg O_2 dm^{-3}]
Efluent	A1_VS	8,02	26,6	697	26,9	4,33	<25
	A2_VS	8,03	26,8	698	26,9	4,57	<25
	A3_VS	8,03	26,8	698	26,8	4,48	*
	$\bar{x}$	8,03		698		4,46	
	s	0,01		1		0,12	
	CV [%]	0,07		0,08		2,72	
Filtrat	A4_VS	8,34	26,3	636	26,3	0,54	<25
	A5_VS	8,38	26,2	643	26,4	0,42	<25
	A6_VS	8,38	26,1	644	26,4	0,59	*
	$\bar{x}$	8,37		641		0,52	
	s	0,02		4		0,08	
	CV [%]	0,28		0,68		16,45	

*Sumnjive i neprihvatljive vrijednosti ili vrijednosti koje se nisu mogle odrediti iz eksperimentalnih razloga

Tablica 12. Karakteristike efluenta i filtrata kod inovativnog postupka pranja PES/pamuk tkanine u vodovodnoj vodi (1-5 ciklusa pranja).

	#	pH	*T* [ºC]	*κ* [µS cm^{-1}]	*T* [ºC]	M [NTU]	KPK [mg O_2 dm^{-3}]
Eflu	A1_VI	8,07	25,8	647	26,1	8,5	<25
	A2_VI	8,07	26,1	651	26,1	8,77	<25

	A3_VI	8,07	26,1	651	26,1	8,83	*
	$\bar{x}$	8,07		650		8,70	
	s	0,00		2		0,18	
	CV [%]	0,00		0,36		2,02	
Filtrat	A4_VI	8,39	26	629	26,1	0,347	<25
	A5_VI	8,45	26,1	628	25,7	0,353	<25
	A6_VI	8,44	26,3	623	25,8	0,337	*
	$\bar{x}$	8,43		627		0,35	
	s	0,03		3		0,01	
	CV [%]	0,38		0,51		2,34	

*Sumnjive i neprihvatljive vrijednosti ili vrijednosti koje se nisu mogle odrediti iz eksperimentalnih razloga

Tablica 13. Karakteristike efluenta kod inovativnog postupka pranja PES/pamuk tkanine u vodovodnoj vodi (6-10 ciklusa pranja).

	#	pH	*T* [ºC]	*κ* [µS cm^{-1}]	*T* [ºC]	M [NTU]	KPK [mg O_2 dm^{-3}]
Efluent	A1_VI	8,05	27,6	676	27,2	6,75	<25
	A2_VI	8,08	26,8	677	27,2	6,53	<25
	A3_VI	8,09	27,1	678	27,3	6,95	*
	$\bar{x}$	8,07		677		6,74	
	s	0,02		1		0,21	
	CV [%]	0,26		0,15		3,12	
Filtrat	A4_VI	8,32	27,8	633	28	0,54	<25
	A5_VI	8,34	27,7	637	28	0,55	<25
	A6_VI	8,35	28	635	28	0,54	*
	$\bar{x}$	8,34		635		0,54	
	s	0,02		2		0,01	
	CV [%]	0,18		0,31		1,01	

*Sumnjive i neprihvatljive vrijednosti ili vrijednosti koje se nisu mogle odrediti iz eksperimentalnih razloga

Tablica 14. Karakteristike efluenata kod standardnog postupka pranja PES/pamuk tkanine u suspenziji deterdženta (1-5 ciklusa pranja)

	#	pH	*T* [ºC]	*κ* [µS cm^{-1}]	*T* [ºC]	M [NTU]	KPK [mg O_2 dm^{-3}]
Eflu	A1_DS	8,05	29,4	823	29,5	57,8	152
	A2_DS	8,06	29,5	822	29,4	57,9	148

	A3_DS	8,06	29,5	821	29,4	56,2	*
	$\bar{x}$	8,06		822		57,3	150
	s	0,00		1		1,0	3
	CV [%]	0,07		0,1		1,7	2
Filtrat	A4_DS	8,35	29,8	705	30,0	3,17	97
	A5_DS	8,34	29,9	706	29,9	3,20	104
	A6_DS	8,32	29,9	708	29,8	3,19	*
	$\bar{x}$	8,34		706		3,19	101
	s	0,02		2		0,02	5
	CV [%]	0,18		0,2		0,48	5

*Sumnjive i neprihvatljive vrijednosti ili vrijednosti koje se nisu mogle odrediti iz eksperimentalnih razloga

Tablica 15. Karakteristike efluenata kod standardnog postupka pranja PES/pamuk tkanine u suspenziji deterdženta (6-10 ciklusa pranja).

	#	pH	*T* [ºC]	*κ* [µS cm^{-1}]	*T* [ºC]	M [NTU]	KPK [mg O_2 dm^{-3}]
Efluent	A1_DS	7,91	29,4	808	29,4	69,9	173
	A2_DS	8,05	29,5	809	29,5	69,4	*
	A3_DS	8,05	29,4	809	29,4	69,7	*
	$\bar{x}$	8,00		808		69, 7	
	s	0,08		1		0,3	
	CV [%]	1,01		0,07		0,4	
Filtrat	A4_DS	8,38	29,1	750	29,2	1,8	108
	A5_DS	8,39	28,9	756	29,1	1,8	*
	A6_DS	8,39	28,7	756	29,1	1,8	*
	$\bar{x}$	8,39		754		1,8	
	s	0,01		3		0	
	CV [%]	0,07		0,46		0,55	

*Sumnjive i neprihvatljive vrijednosti ili vrijednosti koje se nisu mogle odrediti iz eksperimentalnih razloga

Tablica 16. Karakteristike efluenata kod inovativnog postupka pranja PES/pamuk tkanine u suspenziji deterdženta (1-5 ciklusa pranja).

	#	pH	*T* [ºC]	*κ* [µS cm^{-1}]	*T* [ºC]	M [NTU]	KPK [mg O_2 dm^{-3}]
Efluent	A1_DI	8,22	28,7	759	28,5	75,1	151
	A2_DI	8,24	28,6	758	28,5	74,4	*
	A3_DI	8,26	28,6	759	28,5	73,6	*

	$\bar{x}$	8,24		759		74,4	
	s	0,02		1		0,8	
	CV [%]	0,24		0,08		1,0	
Filtrat	A4_DI	8,41	29,9	719	26,1	3,14	112
	A5_DI	8,45	29,9	719	25,7	3,11	*
	A6_DI	8,45	29,9	721	25,8	3,1	*
	$\bar{x}$	8,44		720		3,12	
	s	0,02		1		0,02	
	CV [%]	0,27		0,16		0,67	

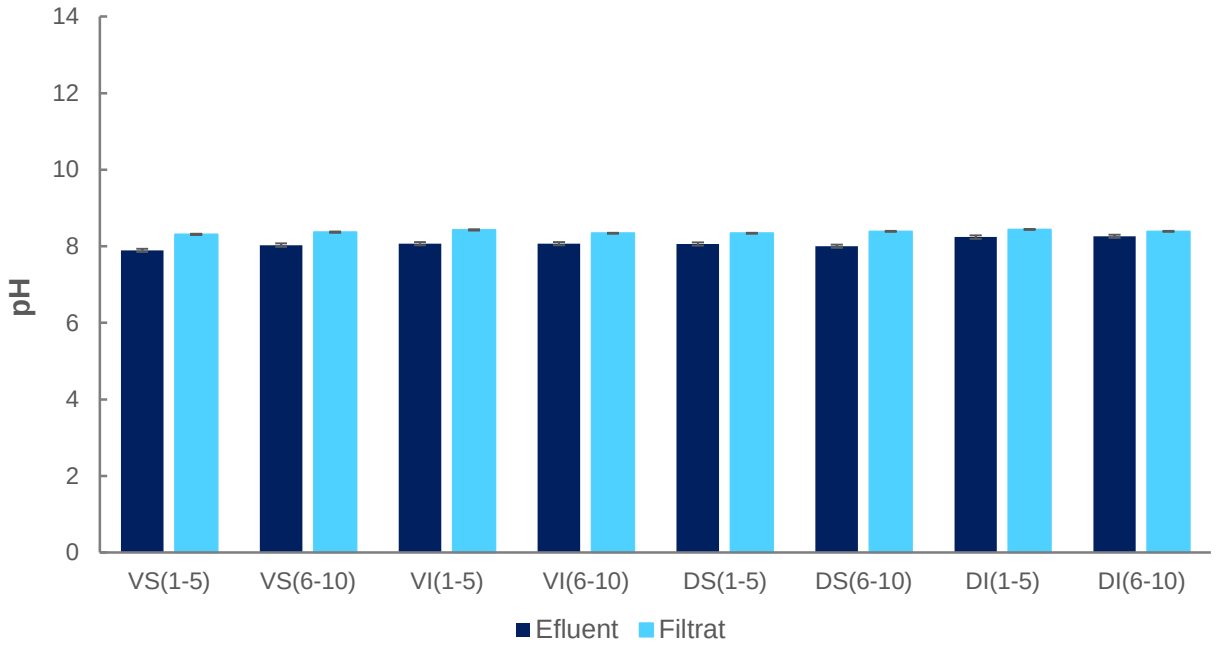
*Sumnjive i neprihvatljive vrijednosti ili vrijednosti koje se nisu mogle odrediti iz eksperimentalnih razloga

Tablica 17. Karakteristike efluenata kod inovativnog postupka pranja PES/pamuk tkanine u suspenziji deterdženta (6-10 ciklusa pranja).

	#	pH	*T* [ºC]	*κ* [µS cm^{-1}]	*T* [ºC]	M [NTU]	KPK [mg O_2 dm^{-3}]
Efluent	A1_DI	8,26	25,7	755	25,6	76,4	168
	A2_DI	8,26	25,6	756	25,5	76,0	*
	A3_DI	8,26	25,6	757	25,5	77,5	*
	$\bar{x}$	8,26		756		76,6	
	s	0,00		1		0,8	
	CV [%]	0,00		0,13		1,0	
Filtrat	A4_DI	8,37	26,6	714	26,7	4,11	107
	A5_DI	8,4	26,7	719	26,7	4,13	*
	A6_DI	8,41	26,7	719	26,7	4,17	*
	$\bar{x}$	8,39		717		4,14	
	s	0,02		3		0,03	
	CV [%]	0,25		0,40		0,74	

*Sumnjive i neprihvatljive vrijednosti ili vrijednosti koje se nisu mogle odrediti iz eksperimentalnih razloga

Slika 26. sadržava grafički prikaz izmjerenih pH vrijednosti efluenta i filtrata dobivenih nakon provedenih 10 ciklusa pranja standardnim i inovativnim postupkom.



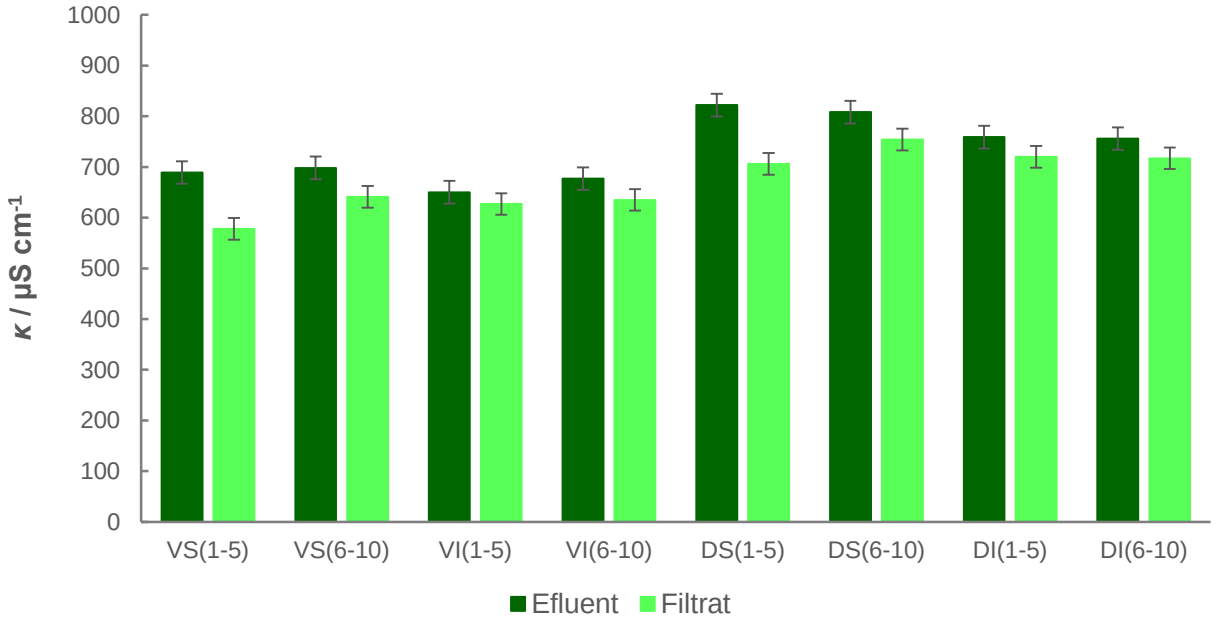
Slika 26. grafički prikaz izmjerenih pH vrijednosti efluenta i filtrata dobivenih nakon provedenih 10 ciklusa pranja standardnim i inovativnim postupkom.

Izmjereni pH efluenta i filtrata poprima slične vrijednosti u svim ciklusima pranja bez obzira na primijenjenu tehnologiju pranja (standardno-inovativno, voda-deterdžent), a kreću se u rasponu 7,88-8,45. Budući da filtracijom ne dolazi do značajne promjene u pH vrijednostima, u daljnjim istraživanjima sva mjerenja će se provoditi na uzorku efluenta.

pH vrijednost efluenta i filtrata za uzroke prane u vodovodnoj vodi nalazi se u alkalnom području. Ovo opažanje objašnjava se ispiranjem komponenata deterdženta na pamuk/PES tkanini zaostalih u prethodnim pranjima. Nadalje, neovisno o primijenjenoj tehnologiji pranja (standardno ili inovativno) ne uočava se značajna razlika u pH vrijednostima. Vrijedi da povećanjem broja ciklusa pranja u vodovodnoj vodi i suspenziji deterdženta dolazi do neznatnog povećanja pH vrijednosti efluenta i filtrata, što je posljedica dodatnog mehaničkog opterećenja na pamuk/PES tkaninu. pamuk/PES tkanina je već u prethodnim ciklusima otpustila određenu količinu čestica mikrovlakana, što je sada vlakna u materijalu čini dostupnijima za daljnu fragmentaciju.

Nadalje, porast pH vrijednosti u slučaju pranja u suspenziji deterdženta u odnosu na pranje u vodovodnoj vodi pripisuje se sastavu deterdženta, koji sadrži komponente s bazičnim karakterom, kao i činjenici da prilikom pranja ne dolazi do potrošnje deterdženta na zaprljanje tekstilnog materijala. Također se uočava da kod inovativnog postupka pranja dolazi do neznatnog povećanja pH vrijednosti.

Na **slici 27.** prikazane su vrijednosti elektovodljivosti za efluente i filtrate nakon procesa standardnog i inovativnog postupka pranja. Vidljivo je smanjenje elektrovodljivosti filtrata u odnosu na nefiltrirani uzorak, što se pripisuje uklanjanju nabijenih vrsti na filtarskom kolaču u postupku membranske filtracije. Visoke vrijednosti električne vodljivosti uzorka pranog u suspenziji deterdženta mogu se pripisati otopljenim komponentama deterdženta.



Slika 27. Grafički prikaz vrijednosti elektovodljivosti za efluente i filtrate nakon procesa standardnog i inovativnog postupka pranja.

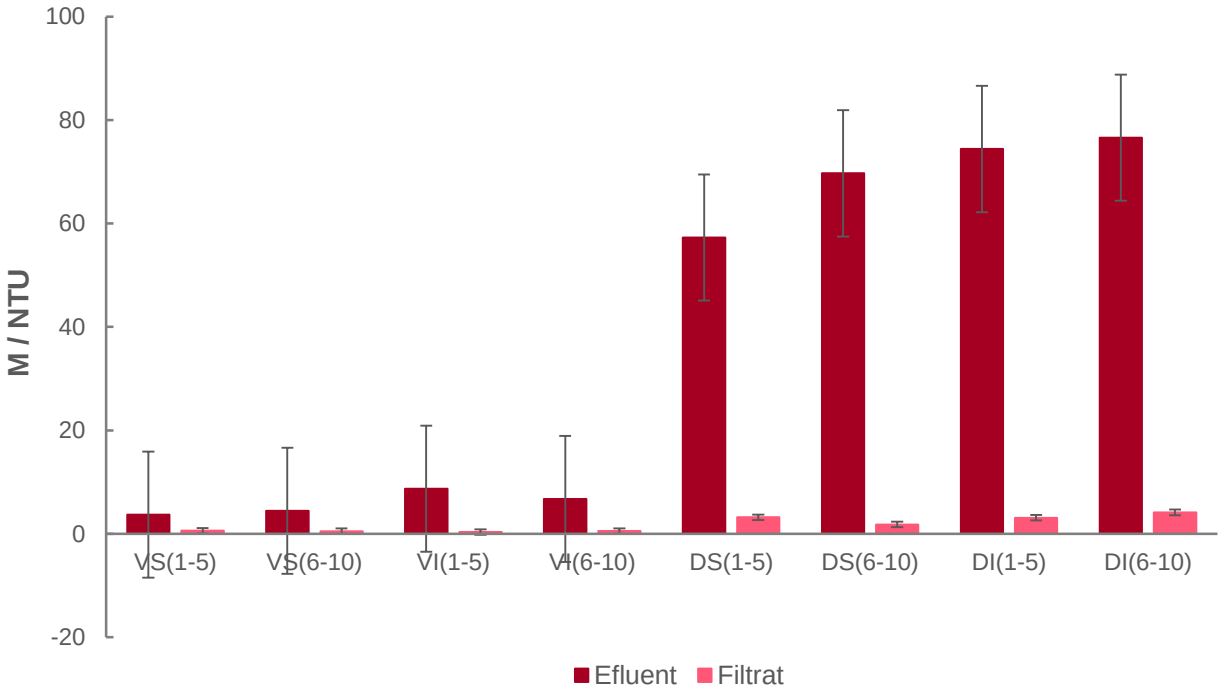
Također, povećanjem broja ciklusa dolazi i dolazi do blagog povećanja elektrovodljivosti kod efluenta i filtrata. Razlog tomu je taj što povećanjem broja ciklusa pranja vrši se dodatno mehaničko opterećenje na tkaninu koja se u prethodnim ciklusima pranja „otvorila“ i na taj način dolazi do daljnje fragmentacije.

Na električnu vodljivost utječe i tehnologija pranja (standardno ili inovativno) pri čemu standardni proces pranja sa dodatkom deterdženta pokazuje značajno veću električnu vodljivost.

Bitno je naglasiti da elektrovodljivost filtrata poprima vrijednosti bliske elektrovodljivosti vode (κ = 680 µS cm^{-1}), što opet potvrđuje pretpostavku da se prilikom pranja u

vodovodnoj vodi ne otpušta značajna količina čestica. A one koje bi se ipak otpustile zasotaju na filtarskom kolaču.

Mutnoća je vrijedan pokazatelj prisutnosti čestica otpuštenih u pranju jer ukazuje na prisustvo i suspendiranih i nekih teže taloživih tvari. **Slika 28.** sadržava grafički prikaz mutnoće efluenta i filtrata dobivenih nakon provedenih 10 ciklusa pranja standardnim i inovativnim postupkom pri čemu je vidljiv porast NTU vrijednosti za veći broj ciklusa pranja.



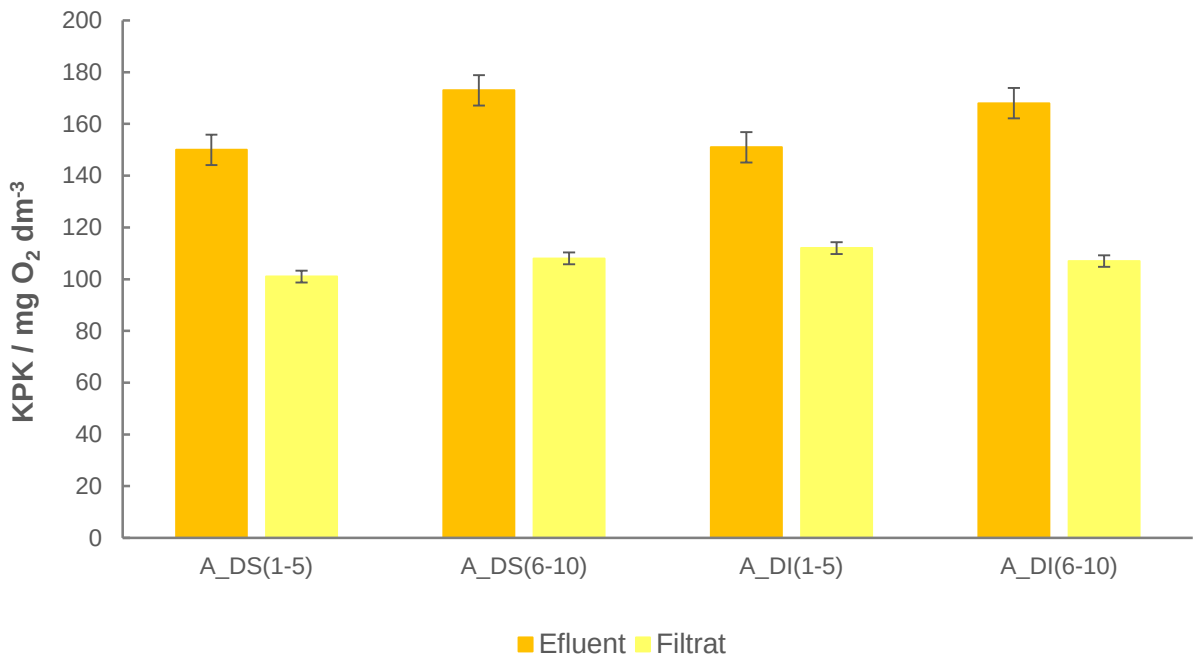
Slika 28. Grafički prikaz mutnoće efluenta i filtrata dobivenih nakon provedenih 10 ciklusa pranja standardnim i inovativnim postupkom.

Vidljiva je značajna razlika u mutnoći između pranja u vodi te pranja s deterdžentom. Usporede li se vrijednosti mutnoće filtrata od pranja uzorka u vodi s onima uz dodatak deterdženta, uočava se da upotrebom deterdženta u filtriranoj vodi zaostaju topljive komponente deterdženta. Međutim, povećanje vrijednosti mutnoće moglo bi se pripisati i povećanje broja otpuštenih čestica uslijed dodatne kemijske aktivnosti kao posljedica prisutnosti deterdženta. No ovu hipotezu treba dodatno i potvrditi.

Također, postoji velika razlika u mutnoći ovisno ispituje li se efluent ili filtrat. Mutnoća filtriranih uzoraka je višetruko manja od nefiltriranih uzoraka što nam ukazuje da pri pranju pamuk/PES tkanine ipak dolazi do otpuštanja određene količine čestica, koje prilikom membranske filtracije zaostaju na filtarskom kolaču. Ovakvi rezultati ujedno ukazuju i na dobar izbor filtra. Međutim, ova pretpostavka zahtijeva daljnju provjeru.

Nadalje na mutnoću utječe tehnologija pranja (standardni ili inovativni postupak pranja). Kod inovativnog postupka pranja u suspenziji deterdženta mutnoća iznosi čak 75 NTU, dok u usporedbi sa standardnim postupkom pranja iznosi 58 NTU. Pretpostavka je do ovakvog povećanja broja otpuštenih čestica dolazi pod utjecajem ispiranja pri višim temperaturama (60ºC, 50ºC, 40ºC, 30ºC). Budući da je uzorak tkanina miješanog sastava, ispiranje pri 60 °C pogoduje lakšem otpuštanju čestica iz celuloznih vlakna. Može se zaključiti da postupak inovativnog pranja uz dodatak deterdženta imaju značajan utjecaj na povećanje vrijednosti parametra mutnoće.

Prema **Tablicama 10-17.**, kemijska potrošnja kisika u svim ciklusima pranja u vodovodnoj vodi pranja je manja od donje granice određivanja (25 mg dm^{-3}), što potvrđuje da se pranjem u vodovodnoj vodi ne otpušta značajna količina čestica mikrovalakana. **Slika 29.** sadržava grafički prikaz određene KPK vrijednosti efluenta i filtrata dobivenih nakon provedenih 10 ciklusa pranja standardnim i inovativnim postupkom u suspenziji deterdženta.



Slika 29. Grafički prikaz određene KPK vrijednosti efluenta i filtrata dobivenih nakon provedenih 10 ciklusa pranja standardnim i inovativnim postupkom u suspenziji deterdženta.

Iz grafičkog prikaza se uočava znatno povećanje vrijednosti KPK uslijed prisutnosti topljivih komponenti deterdženta pri čemu se njihove vrijednosti nalaze iznad granice određenih Pravilnikom. Ovo vrijedi za filtrirane i nefiltrirane uzorke. Isto tako je vidljivo da se kemijska potrošnja kisika smanjuje s povećanjem broja ciklusa pranja neovisno o primjenjenoj tehnologiji pranja (standardno ili inovativno pranje). Budući da su KPK poprima približno iste vrijednosti neovisno o primijenjenoj tehnologiji pranja, može se ustvrditi da proces inovativnog pranja ne utječe značajno na smanjenje broja otpuštenih čestica. Također, važno je primijeniti da je KPK vrijednost manja u filtratu nego u efluentu.

5.3. Karakterizacija otpuštenih čestica mikroplastike

Tablica 18. Prikaz broj otpuštenih čestica mikroplastike, koji je određen mikroskopskom analizom pomoću digitalnog mikroskopa Dino Lite.

UZORAK	Ispitivač 1	Ispitivač 2	$\bar{x}$
Standardni postupak - voda			
A3_VS(1-5)	404	396	400
A3_VS (6-10)	323	332	327.5
Standardni postupak - deterdžent			
A2_DS(1-5)	406	387	396.5
A2_DS(6-10)	191	214	202.5
Inovativni postupak - voda			
A3_VI(1-5)	311	289	300
A3_VI(6-10)	273	254	263.5
Inovativni postupak - deterdžent			
A2_DI(1-5)	399	422	410.5
A3_DI(6-10)	177	235	206

Tablica 18. prikazuje broj otpuštenih čestica mikroplastike, koji je određen mikroskopskom analizom pomoću digitalnog mikroskopa Dino Lite. Uočava da veći broj otpuštenih čestica u prvim ciklusima pranja neovisno o primijenjenoj tehnologiji (standardno – inovativno, vodovodna voda – suspenzija deterdženta). Uz iznimku inovativnog postupka pranja u suspenziji detrgenta, gdje se veći broj čestica otpušta uz povećanje broja ciklusa pranja. Nadalje, pranje inovativnim postupkom u suspenziji deterdženta povećava broj otpuštenih čestica, dok je u standardnom postupku taj broj podjednak.

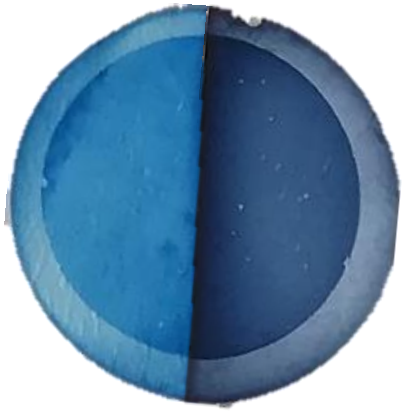
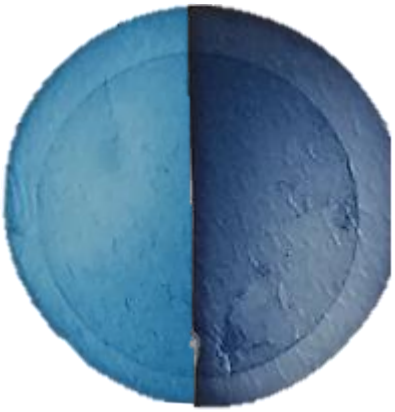
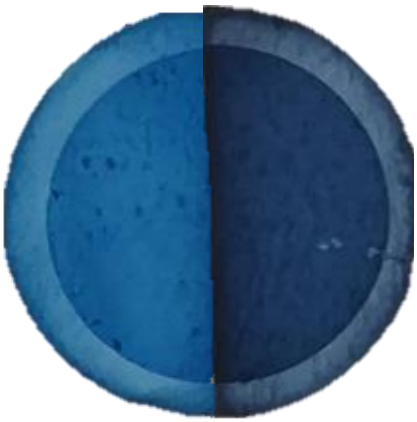
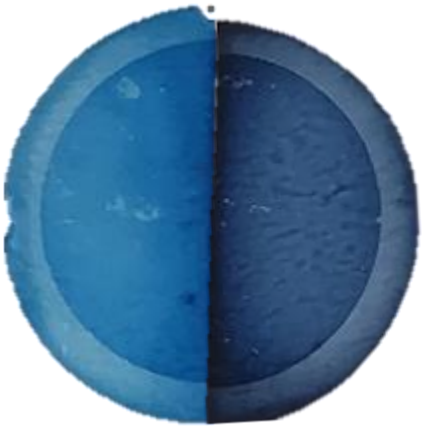
Za opisivanje fenomena otpuštanja čestica potrebno je uzeti u obzir konstrukcijske karakteristike i sirovinski sastav uzroka tkanine. Kako je ispitni uzorak mješavina pamuka i poliestera, za očekivati je da će se u postupcima pranja uvakvog uzorka otpustiti čestice

ne samo poliesterske strukture već i celulozne strukture. Budući da je materijal većim dijelom celuloznog sastava (pamuk – 60%, poliester – 40%), očekivano je da će se otpustiti većinski čestice celuloznih vlakana. Otpuštene čestice na bazi celuloze su biorazgradljive, no prilikom razgradnje postoji mogućnost otpuštanja različitih aditiva koji mogu predstavljati dodatni ekološki problem.

Sa ciljem procjene količine otpuštenih čestica poliesterske i celulozne strukture, filtarski kolač bojadisan je odabranim dvjema vrstama bojila: Telon® Blue M-GLW bojilo specifično za poliestersku komponentu i Bezaktiv Brilliantblau V-R bojilo specifično za celuloznu komponentu. Rezultati su prikazani u **tablici 19.**

Tablica 19. Prikaz obojadisanih filtera

UZORAK	Telon® Blue M-GLW	Bezaktiv Brilliantblau V-R	UZORAK	Telon® Blue M-GLW	Bezaktiv Brilliantblau V-R
A3_VS (1-5)			**A3_VS (6-10)**		

A2_DS (1-5)		**A2_DS (6-10)**	
A3_VI (1-5)		**A3_VI (6-10)**	
A2_DI (1-5)		**A3_DI (6-10)**	

Fotografije filtarskih kolača nakon bojenja pokazuju različitu obojanost, što potvrđuje da dolazi do otpuštanja čestica obje komponente uzorka tkanine (poliesterska i celulozna vlakna). Međutim, u analizi je potrebno uzeti u obzir i netopljive sastojke deterdžent, koji u značajnoj mjeri adsorbiraju bojila i na taj način otežavaju procjenu otpuštenih čestica poliesterskih i celuloznih vlakana. Budući da se aktivni sastojci deterdžent nisu utrošili na uklanjanje mrlji, može doći do djelovanja samog deterdženta na otpuštena vlakna uzorka. Kao posljedica takvog djelovanja vlakna s komponentama deterdženta tvore veće nakupine, aglomerate. Ovu tvdrnju potvrđuje i fotografija filtarskog kolača za postupak inovatvnog pranja u suspenziji deterdženta.

6. ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada provedena je karakterizacija čvrstih čestica iz efluenta pri pranju pamuk/PES tkanine pri čemu je provedeno 10 ciklusa pranja u laboratorijskom uređaju. Istraživanje je pratilo utjecaj varijacije broja ciklusa te pranje u različitim kupeljima, s vodom i deterdžentom, kako bi se dobio uvid u ključne parametre (mutnoća, elektrovodljivost, pH, KPK) koji su potrebni za analizu otpadne vode. Nadalje, pratio se utjecaj inovativnog postupka pranja u odnosu na standardni, pri čemu je cilj dobivanje podataka o tome otpuštaju li se čestice s poliesterskih tekstilija u manjoj mjeri pri inovativnom postupku pranja. Na temelju opisanih istraživanja dobiveni su slijedeći zaključci:

Pranje standardne poliesterske tkanine u vodovodnoj vodi i deterdžentu

- uočava se da sadržaj TSS tokom svih 10 ciklusa pranja u vodovodnoj vodi ne premašuje donju granicu određivanja koja iznosi 2 mg dm^{-3}. Nasuprot, postupak pranja tekstilija u suspenziji deterdženta uvelike povećava sadržaj ukupne čvrste, suspendirane i čvrste otopljene tvari u prikupljenom efluentu
- nadalje, dolazi do porasta pH vrijednosti u slučaju pranja u suspenziji deterdženta u odnosu na pranje u vodovodnoj vodi što se pripisuje sastavu deterdženta, koji sadrži komponente s bazičnim karakterom
- isto tako su uočljive visoke vrijednosti električne vodljivosti uzorka pranog u suspenziji deterdženta što se pripisuje otopljenim komponentama detregenta
- proces pranja sa dodatkom deterdženta pokazuje veću električnu vodljivost
- upotrebom deterdženta u filtriranoj vodi zaostaju komponente mutnoće vode u većoj mjeri nego bez dodatka deterdženta, što nastaje uslijed posljedice dodatka detregenta
- vidljivo je znatno povećanje vrijednosti KPK uslijed prisutnosti topljivih komponenti deterdženta pri čemu se njihove vrijednosti nalaze iznad granice određenih Pravilnikom

Pranje standardne polisterske tkanine standardnim i inovativnim postupkom pranja

- kod inovativnog postupka pranja u vodovodnoj vodi dolazi do neznatnog smanjenja ukupne čvrste tvari (TS) , ukupne suspendirane tvari (TSS) i ukupne otopljene tvari (TDS). Ovo opažanje može sugerirati da dolazi do manjeg broja otpuštenih čestica mikrovlakana
- neovisno o primijenjenoj tehnologiji pranja (standardno ili inovativno) ne uočava se značajna razlika u pH vrijednostima
- standardni proces pranja sa dodatkom deterdženta pokazuje značajno veću električnu vodljivost
- nadalje na mutnoću utječe tehnologija pranja (standardni ili inovativni postupak pranja). Kod inovativnog postupka pranja u suspenziji deterdženta mutnoća iznosi čak 75 NTU, dok u usporedbi sa standardnim postupkom pranja iznosi 58 NTU
- KPK poprima približno iste vrijednosti neovisno o primijenjenoj tehnologiji pranja, može se ustvrditi da proces inovativnog pranja ne utječe značajno na smanjenje broja otpuštenih čestica

Može se uočiti da kod svih naznačenih parmetera (mutnoća, elektrovodljivost, pH, KPK) ne dolazi do značajnog porasta vrijednosti povećanjem broja ciklusa pranja. Drugim riječima, broj ciklusa pranja ne utječe značajno na otpuštanje nekih čestica (čestica deterdženta, češtica mikroplastike, zaostalih komponenata deterdženta) sa ispitivanog uzorka.

Isto tako pri procjeni količine otpuštenih čestica poliesterske i celulozne strukture, bojadisani filtarski kolač pokazuju različitu obojanost, što potvrđuje da dolazi do otpuštanja čestica obje komponente uzorka tkanine (poliesterska i celulozna vlakna. Nadalje se može uočiti da se ovim postukom oboje i netopljivi sastojici detrdženta što otežava analizu.

Na kraju provedene analize uočljiv je značajni utjecaj deterdženta na sve parametre pranja te kao takav značajno utječe na rezultate procjene otpuštanja čestica. Nadalje, može se zaključiti da predloženi inovativni postupak pranja ima blagi utjecaj na smanjenje otpuštanja čestica poliesterskih vlakana, dok pogoduje fragmentaciji celuloznih vlakana. Međutim, potrebna je detaljnija analiza kao i primjena drugih metoda detekcije i kvalifikacije otpuštenih čestica.

7. LITERATURA

[1] Manshoven, S. et al: Microplastic pollution from textile consumption in Europe, Dostupan na: https://www.cscp.org/publications/microplastic-pollution/, pristupljeno: 15.7.2022.

[2] Malchiodi, B., et al: Practical Valorization Approach for Mitigating Textile Fibrous Microplastics in the Environment: Collection of Textile-Processing Waste Microfibers and Direct Reuse in Green Thermal-Insulating and Mechanical-Performing Composite Construction Materials, *Microplastics*, 1(2022.), 393-405.

[3] Napper, I. E., Barrett, A. C., & Thompson, R. C: The efficiency of devices intended to reduce microfibre release during clothes washing*, Science of The Total Environment,* 738(2022), 140-412.

[4] Browne, M. A., et al: Accumulation of Microplastic on Shorelines Woldwide: Sources and Sinks, *Environmental Science & Technology,* 45(2021), 9175–9179.

[5] Khant, N. & Kim, H.: Review of current issues and management strategies of microplastics in groundwater enviroments, dostupno na https://www.mdpi.com/2073-4441/14/7/1020/htm, pristupljeno: 27.4.2022

[6] Bergmann, M., et al: White and wonderful? Microplastics prevail in snow from the Alps to the Arctic, *Science Advances, 5 (*2019), 1-10

[7] Laskar, N. & Kumar, U: Plastics and microplastics: A threat to environment, 2019., *Environmental Technology & Innovation,*14(2019)*., 3-8*

[8]Hale,R.:Aglobal perspective on microplastic, dostupan na https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2018JC014719, pristupljeno: 27.4.2022.

[9] Miloloža, M., et al: Ecotoxicological Assessment of Microplastics in Freshwater Sources—A Review, *Water*, 13(2021), 1-26

[10]Dostupan na: http://metro-portal.hr/mikroplastika-je-svugdje/135854?m=0, pristupljeno: 1.5.2022.

[11] Huang, W.P., et al: Environmental occurrences, fate, and impacts of microplastics, *Ecotoxicology and Environmental Safety, 184(2019.), 109-612.*

[12] Wright, S., et al: The physical impacts of microplastic on marine organisms: A review, dostupno na https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749113001140 , pristupljeno: 15.5.2022.

[13] Ahmad, M., et al: Environmental perspectives of microplastic pollution in the aquatic environment: a review, *Marine Life Science & Technology,* 2019., doi:10.1007/s42995-020-00056-w

[14] GESAMP: Sources, fate and effects of microplasticsinthe marine environment: a global assessment, IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on theScientific Aspects of Marine Environmental Protection. Rep., Stud, GESAMP No.90, 96 p, ISSN: 1020-4873, 2015.

[15] Conley, K., et al: 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(2019.), 100030.*

[16] Chen, G., Li, Y., & Wang, J: Occurrence and ecological impact of microplastics in aquaculture ecosystems, *Chemosphere, 274(2021), 129-989.*

[17] Brahney, J., et al: Constraining the atmospheric limb of the plastic cycle, *Earth Atmos. Planet.Sci*., 118 (2021.), ,doi: 10.1073/pnas.2020719118.

[18] Henry, B.,et al:Microfibres from apparel and home textiles: Prospects for including microplastics in environmental sustainability assessment, dostupan na : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896971834049X, pristupljeno: 26.6.2022.

[19]Dostupno na:https://www.sciencelearn.org.nz/resources/2809-how-harmful-are-microplastics; pristupljeno: 25.1.2022.

[20] Zhang, Y.-Q., et al: *Microplastics from textile origin – emission and reduction measures,* Green Chemistry*, 15(2021.), 5247–5271*

[21] Strmečki, T.: Karakterizacija čestica iz efluenata od pranja poliesterskih tekstilija, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, 2021.

[22] Li, J., et al: Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection, *Water Research*, 137(2018.), 362–374.

[23] Rummel, C. D., et al: Impacts of Biofilm Formation on the Fate and Potential Effects of Microplastic in the Aquatic Environment, *Environmental Science & Technology Letters,* 7(2017), 258–267.

[24] Prata, J. C., et al: Environmental exposure to microplastics: an overview on possible human health effects, *Science of The Total Environment,* 702(2020.), 134-455.

[25] Zhang, S. et al: Microplastics in the environment: A review of analytical methods, distribution, and biological effects, Trends in Analytical Chemistry, 111(2019) , 62-72

[26] Deng, H., et al: Microplastic pollution in water and sediment in a textile industrial area, *Environmental Pollution,* 258(2020.), *113-658*

[27] Periyasamy,A.P.&Bagha,A.: A review on microplastic emmision from textile materials and its reduction, dostupno na https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391022000878; pristupljeno : 21.6.2022

[28] Dostupno na https://www.coraball.com/products/cora-ball; pristupljeno: 27.9.2022.

[29] Dostupno na https://www.weekendbee.com/products/guppyfriend-washing-bag; pristupljeno: 27.9.2022.

[30]Dostupno na https://www.indiamart.com/proddetail/washing-machine-filter-with-hard-water-protection-21162827073; pristupljeno: 27.9.2022.

[31] Cera , A.,: Freshwater wild biota exposure on microplastic: A gobal perspective, dostupno na: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ece3.7844, pristupljeno: 27.7.2022.

[32] Frias, J.P.G.L. & Roisin, N. :Microplastics: Finding a consensus on the definition *Marine Pollution Bulletin,* 138(2019.), 2558–2574

[33] Bule, K., i sur: Mikroplastika u morskom okolišu Jadrana, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Kem. Ind. 69 (5-6) , 303–310, 2020.

[34] Vojnović, B.: *Industrijske i otpadne vode – interna skripta*, Tekstilno – tehnološki fakultet u Zagrebu, 2017.

[35] Sparks, D. L., et al: Salinity: Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids*, Methods of Soil Analysis Part 3—Chemical Methods,* 2(2017.), 417-435.

[36] Zrno, M.: Mjerenje mutnoće vode, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, str.5, 2019

[37] Bolf, N., i Dorić, H.: Mjerenje i regulacija pH (I. dio), *Kem. Ind.* **64** (9-10), str. 578-580, 2015.

[38] Nikitović, T. :Remineralizacija permeata reverznoosmotskog uređaja, Završni rad ,Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, str.22, 2012.

[39] Clescerl L. S., et al: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Denver, 1999.

[40] Perić, J. i sur: Inženjerstvo otpadnih voda- laboratorijski priručnik, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2012.