

Karakterizacija čestica iz otpadnih voda nakon pranja pamuk/PES tkanine

Wolff, Karmela

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:201:411689>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-28**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Karakterizacija čestica iz otpadnih voda nakon pranja pamuk/PES tkanine

KARMELA WOLFF

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
ZAVOD ZA PRIMJENJENU KEMIJU
Tekstilna kemija, materijali i ekologija

DIPLOMSKI RAD

Karakterizacija čestica iz otpadnih voda nakon pranja pamuk/PES tkanine

Mentor:

Student:

Prof. dr. sc. Branka Vojnović

Karmela Wolff

Zagreb, rujan 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Student: Karmela Wolff

Naslov rada: Karakterizacija čestica iz otpadnih voda nakon pranja pamuk/PES tkanine

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: 68

Broj slika: 34

Broj tablica: 15

Broj matematičkih formula: -

Broj kemijskih formula: 10

Broj literaturnih izvora: 45

Mentor: prof. dr. sc. Branka Vojnović

Neposredna voditeljica: dr. sc. Kristina Šimić

Članovi povjerenstva: Prof. dr. sc. Tanja Pušić, predsjednica

Prof. dr. sc. Branka Vojnović, članica

Prof. dr. sc. Mirjana Čurlin Prehrambeno-biotehnološki fakultet, članica

Prof. dr. sc. Mario Cetina, zamjenik članice

Datum predaje:

Datum obrane rada:

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.



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).

ZAHVALA

Ovim putem bi se htjela zahvaliti svojoj mentorici prof.dr.sc. Branki Vojnović na pomoći i strpljenju, te na znanstvenim i stručnim savjetima pri izradi ovoga završnog rada. Također bi se htjela zahvaliti neposrednoj voditeljici dr.sc. Krisitini Šimić na svojoj pomoći koju mi je pružila prilikom izrade ovog diplomskog rada. Želim se zahvaliti svim djelatnicima Tekstilno tehnološkog fakulteta u Zagrebu jer su pomogli u stjecanju mog znanja o tekstilnoj industriji, te radu u struci. Hvala mojim prijateljima i kolegama koji su uvijek bili uz mene. I na kraju posebno bi se htjela zahvaliti svojoj obitelji i bližnjima koji su uvijek bili uz mene i u lakim i u teškim trenucima tijekom čitavog mog studiranja.

SAŽETAK

Onečišćenje okoliša česticama mikroplastike danas je od velikog znanstvenog interesa na globalnoj razini. Tekstilna vlakna, kao izvor mikroplastike, jedna su od najzastupljenijih, posebice iz procesa pranja tekstilija. Količina otpuštenih čestica mikroplastike u procesu pranja najviše ovisi o vrsti i konstrukciji tekstilnog materijala, obradi i procesnim parametrima pranja. U ovom radu procijenjeno je otpuštanje čestica mikroplastike iz uzorka pamučne/PES tkanine oprane standardnim i inovativnim postupkom s dodatkom metalnih kuglica a nakon pet i deset uzastopnih ciklusa. Količina otpuštenih čestica je procijenjena gravimetrijskom metodom nakon membranske filtracije i karakterizacijom filtarskog kolača mikroskopiranjem te selektivnim bojadisanjem. Također su ispitani i kemijski i fizikalno-kemijski parametri efluenata i filtrata (pH, elektrovodljivost, mutnoća, ukupna čvrsta tvar, ukupna suspendirana tvar i ukupna otopljena tvar te kemijska potrošnja kisika - KPK). Rezultati su pokazali da je tijekom procesa pranja došlo do otpuštanja mikročestica u obliku vlakana iz ispitivanog uzorka. Otpuštene čestice su bile većinom celuloznog podrijetla, ali je došlo i do otpuštanja čestica poliestera.

Ključne riječi: onečišćenje okoliša, mikroplastika, pamuk/PES tkanina, pranje, mutnoća, ukupna suspendirana tvar, KPK

ABSTRACT:

Environmental pollution with microplastic particles is of great scientific interest at the global level. Textile fibers, as a source of microplastics, are one of the most abundant, especially from the textile washing process. The amount of released microplastic particles in the washing process mostly depends on the type and construction of the textile material, processing and washing process parameters. In this paper, the release of microplastic particles from a sample of cotton/PES fabric washed by a standard and innovative process with the addition of metal balls was evaluated after five and ten consecutive cycles. The amount of released particles was estimated by the gravimetric method after membrane filtration and characterization of the filter cake by microscopy and selective staining. Chemical and physical-chemical parameters of effluents and filtrates were also tested (pH, electrical conductivity, turbidity, total solid matter, total suspended matter and total dissolved matter, and chemical oxygen consumption - COD). The results showed that during the washing process the release of fiber-form micro-particles occurred from the tested sample. The particles were of cellulose origin, but polyester particles are also shedded.

Keywords: environmental pollution, microplastics, cotton/PES fabric, washing, turbidity, total suspended matter, COD

SADRŽAJ

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO..... | 2 |
| 2.2. VODA U PRIRODI I OTPADNE VODE | 2 |
| 2.3. OBRADA OTPADNIH VODA..... | 3 |
| 2.4. MIKROPLASTIKA U OKOLIŠU..... | 4 |
| 2.5. UTJECAJI MIKROPLASTIKE..... | 7 |
| 2.6. IZVORI MIKROPLASTIKE..... | 8 |
| 2.6.1. Uređaji za pročišćavanje otpadnih voda kao izvor mikroplastike..... | 9 |
| 2.7. PROCESI NJEGE I PRANJA TEKSTILA I MIKROPLASTIKA..... | 11 |
| 2.7.1. Otpuštanje čestica mikroplastike tijekom procesa pranja | 13 |
| 2.8. SMANJENJE OTPUŠTANJA MIKROPLASTIKE I PRIMJENA NOVIH TEHNOLOGIJA..... | 15 |
| 3. METODOLOGIJA | 17 |
| 3.1. Sadržaj čvrste tvari..... | 17 |
| 3.2. Suspendirane tvari..... | 19 |
| 3.3. Mutnoća | 22 |
| 3.4. Temperatura | 23 |
| 3.5. Kemijski pokazatelji kvalitete vode..... | 23 |
| 3.5.1. Ukupno otopljene tvari i elektrovodljivost | 24 |
| 3.5.2. Koncentracija vodikovih iona | 25 |
| 3.6. Organske tvari..... | 26 |
| 3.7. Maksimalno dopuštene koncentracije indikatorskih parametra u vodi..... | 28 |
| 4. EKSPEIMENTALNI DIO | 30 |
| 4.1. Kemikalije..... | 30 |
| 4.2. Uzorak..... | 31 |
| 4.3. Pribor | 32 |
| 4.4. Uređaji i aparature..... | 32 |
| 4.5. Priprema uzorka za ispitivanje..... | 33 |
| 4.6. Postupak pranja standardnim i inovativnim postupkom | 34 |
| 4.6.1. Uzorkovanje vode od pranja | 37 |
| 4.7. ODREĐIVANJE UKUPNE ČVRSTE TVARI U EFLUENTU (TS) | 38 |
| 4.8. ODREĐIVANJE UKUPNE SUSPENDIRANE TVARI (TSS)..... | 39 |
| 4.9. ODREĐIVANJE UKUPNO OTOPLJENIH KRUTE TVARI (TDS)..... | 40 |

| | |
|----------------------------------------------------------------|----|
| 4.10. ODREĐIVANJE MUTNOĆE | 41 |
| 4.11. ODREĐIVANJE pH VRIJEDNOSTI OTOPINA | 43 |
| 4.12. ODREĐIVANJE ELEKTROVODLJIVOSTI OTOPINA | 43 |
| 4.13. ODREĐIVANJE KEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA | 44 |
| 4.14. KARAKTERIZACIJA OTPUŠTENIH ČESTICA MIKROPLASTIKE | 45 |
| 4.14.1. Brojanje otpuštenih čestica mikroskopiranjem | 45 |
| 4.14.2. Bojadisanje filtarskog kolača | 46 |
| 5. REZULTATI I RASPRAVA | 47 |
| Kemijske i fizikalno - kemijske karakteristike efluenata | 53 |
| 6.ZAKLJUČAK | 61 |
| 7.LITERATURA | 64 |

1. UVOD

Voda je prijeko potrebna za održavanje života na Zemlji stoga je jedno od najbitnijih globalnih pitanja u današnje vrijeme njeno onečišćenje. Ubrzan rast populacije i razvoj industrije uzrokuje sve veću upotrebu resursa, što uvelike utječe na okoliš, zrak, tlo i vodu, a ponajviše na samog čovjeka. Samim time dolazi i do povećanja količina organskih i anorganskih tvari koje uzrokuju ozbiljnu prijetnju okolišu. Industrijska revolucija dovodi do razvitka ne samo tekstilne industrije već i do razvitka proizvodnje sintetskih polimera - plastike. Plastika kao jeftin, svima prihvatljiv i izdržljiv materijal počeo se proizvoditi u različitim oblicima i veličinama, za različitu primjenu u svakodnevnom životu te industriji. Međutim, upravo ta navedena svojstva potiču još veću proizvodnju što predstavlja sve veći problem za okoliš i čovječanstvo. Razne mogućnosti u proizvodnji plastike dovela su do stvaranja sitnih plastičnih fibrila tzv. mikroplastike koja upravo zbog svoje veličine stvaraju izniman problem okolišu. Nadalje osim što se čestice mikroplastike industrijski proizvode za različite namjene, mikroplastika može nastati i fragmentacijom većih komada plastike koji se već neko određeno vrijeme nalazi u okolišu.

Na, najviše sintetskih vlakana se ispušta u okoliš prilikom proizvodnje i primjene sintetskih vlakana koja se koriste za izradu tekstilnih materijala te novije studije dokazuju kako tekstil iz procesa kućanskog pranja i njege sintetskog materijala ima značajan doprinos. Tekstilna industrija ima značajan utjecaj na okoliš u pogledu odbacivanja mikroplastike putem tekstila. No, još uvijek se ne može odrediti točna količina mikroplastike iz tekstilnog sektora koja odlazi u okoliš.

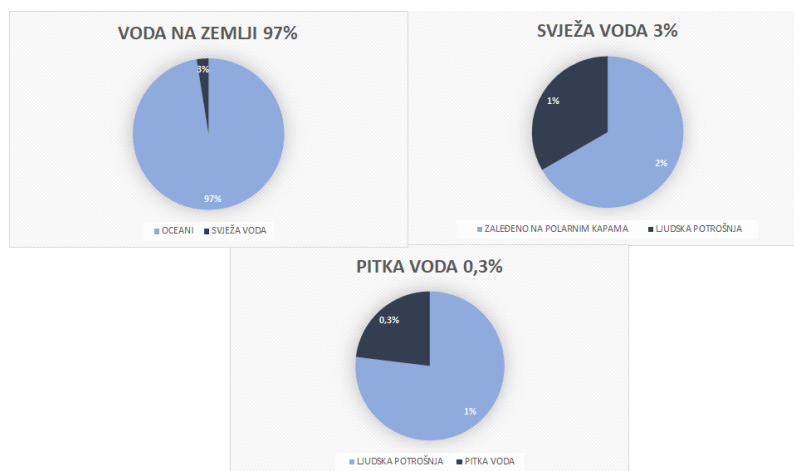
Budući da je mikroplastika novi pojam u znanstvenim krugovima, još uvijek nema dovoljno dokaza u kojoj mjeri mikroplastika utječe na okolišne ekosustave. Također provode se brojna ispitivanja sa ciljem razvijanja novih metoda za praćenje mikroplastike u okolišu ali i za rješavanje problema mikroplastike kroz razvoj tehnologija sa ciljem smanjenja opterećenja mikroplastikom.

Cilj ovog rada je bio odrediti karakteristike efluenta i filtarskog kolača nakon pranja realnog uzorka pamuk/PES tkanine standardnim i inovativnim postupkom. Postupak pranja proveden je korištenjem metalnih kuglica kao potencijalno dodatno mehaničko opterećenje na ispitnu pamuk/PES tkaninu.

2. TEORIJSKI DIO

2.2. VODA U PRIRODI I OTPADNE VODE

Planet Zemlja posjeduje velike količine vode i osigurava život brojnim organizama u različitim okruženjima poput zraka, zemlje i vode. Voda je jedan od najvažnijih prirodnih resursa za svaku razvojnu aktivnost te ju moramo zaštititi. Također posjeduje jedinstveno svojstvo i jedina je tvar koja se može naći u sva tri agregacijska stanja: čvrstom, kapljevatom i plinovitom. Voda prekriva 70 % Zemljine površine a na **slici 1.** grafički je prikaz sveukupne količine vode na Zemlji. Većina vode, 97 %, otpada na oceane, mali dio od oko 2% je zaleđeno u polarnim kapama dok je samo 1 % vode dostupno za ljudsku potrošnju. Od tih 1% samo 0,3% je pitka voda.



Slika 1. Raspodijela vode na Zemlji

Iako se voda stalno obnavlja u svojem prirodnom okruženju, ona je podložna onečišćenju uslijed antropogenih utjecaja. Između ostaloga, ona se svakodnevno koristi u kućanstvu te u industriji pri čemu nastaju velike količine otpadnih voda. Industrijska revolucija dovodi do razvoja raznih industrija, tako i do razvoja tekstilne industrije koja je jedna od najvećih zagađivača okoliša. Tekstilna industrija proizvodi velike količine otpadnih voda nakon raznih postupaka proizvodnje tekstilnih materijala. Općenito se otpadne vode dijele se na kućanske otpadne vode, otpadne vode iz uzgajališta, industrijske otpadne vode, oborinske vode te rashladne vode. Količina industrijskih otpadnih voda ovisiti će o veličini postrojenja i o opsegu posla koje pogon obavlja. Takve vode teško je jednoznačno okarakterizirati, odnosno takve otpadne vode sadrže različite organske i anorganske spojeve. Prije ispuštanja u prijemnike podvrgavaju se fizikalno-kemijskim i biološkim procesima obrade. Ukoliko otpadne vode nisu obrađene na odgovarajući način, njihovo ispuštanje

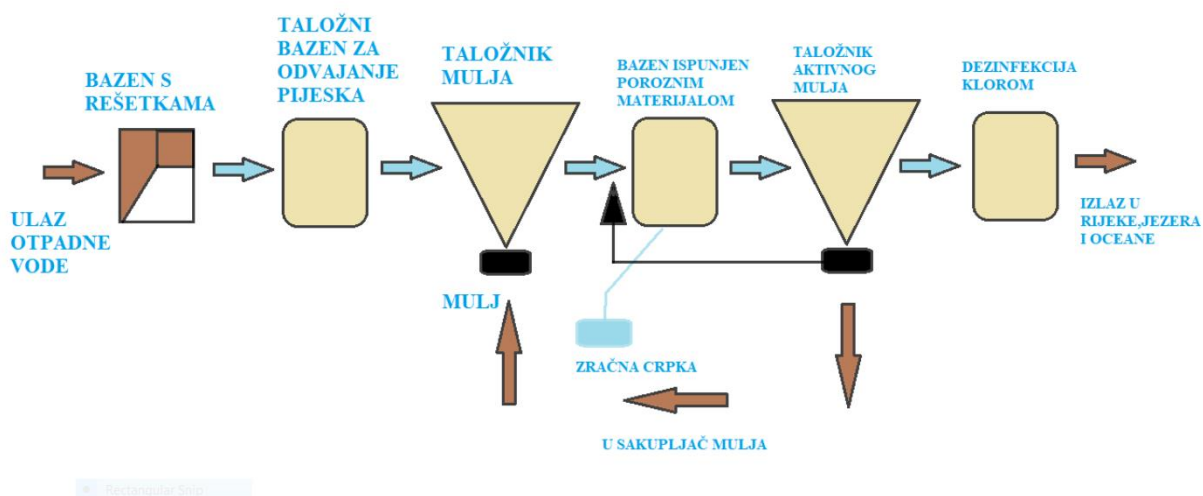
u prirodne prijamnike može dovesti do onečišćenja biotopa. Nadalje porastom stanovništva i urbanizacije također se povećava i potreba za svježom vodom te na taj način naši vodeni resursi postaju sve oskudniji i onečišćeniji. Ukoliko se nastavi ovim tempom, postoji realan rizik zbog nestašice vode na Zemlji.

Međutim, otpadne vode također imaju veliki potencijal u postupku recikliranja koja može postati siguran izvor vode za piće i za korištenje vode u sanitarne svrhe sa ciljem postizanja održivog razvoja [1,2,3,4].

2.3. OBRADA OTPADNIH VODA

Obrada otpadnih voda vrši se u tri stupnja, primarni, sekundarni i tercijarni stupanj (**Slika 2.**). Prije svakog primarnog stupnja obrade postoji i preliminarni ili prethodni stupanj obrade. Svrha prethodnog stupnja obrade je zaštita procesa koji slijede. Zaštita se vrši uklanjanjem otpada poput kamenja, papira, šljunka, lišća, ulja i masti uz pomoć rešetki različitih dimenzija te uz pomoć pjeskolova i mastolova. U slučaju da takav otpad dospije u sustav, može doći do oštećenja uređaja za pročišćavanje. Također prije uvođenja otpadne vode u sustav za pročišćavanje potrebno je izjednačiti sastav otpadnih voda u spremniku za egalizaciju ili izjednačavanje. Nakon prethodnog stupnja obrade slijedi primarni stupanj obrade gdje se različitim fizikalnim i kemijskim postupcima nastoje ukloniti čestice nešto veće gustoće poput zrnastih i plivajućih čestica. Ovakve čestice se mogu iz sustava ukloniti postupkom taloženja u primarnom taložniku ili taloženjem uz flokulante pri čemu one prirodnim isplivavanjem na površinu budu uklonjene iz sustava. Nakon primarne obrade uklanjaju se čvrste suspendirane čestice što rezultira smanjenjem vrijednosti biokemijske potrošnje kisika (BPK_5) i smanjenjem ukupne suspendirane tvari (TSS). Nadalje slijedi sekundarna ili biološka obrada koja obuhvaća primjenu različitih kemijskih i bioloških postupaka sa sekundarnim taloženjem pri čemu dolazi do još većeg smanjenja BPK_5 vrijednosti. Također smanjuje se vrijednost kemijske potrošnje kisika (KPK) te TSS. U sklopu ovog stupnja mora se osigurati smanjenje biorazgradljivog onečišćenja otpadnih voda kako ne bi došlo do promjene ravnoteže kisika i ekosustava u vodi. Sekundarna obrada provodi se u dva aeracijska bazena a svaki bazen ima svoj sekundarni taložnik. Također bazeni imaju konstantan dovod kisika kako bi se nesmetano mogli odvijati biokemijski procesi. Nakon biološke obrade voda se prevodi u sekundarnu taložnicu, a nakon toga se mjeri zadovoljava li voda dopuštene kriterije za ispuštanje u sustave javne odvodnje ili prirodne prijemnike. Obrade koje se koriste u drugom stupnju su aktivni mulj, biološki filtrat te koagulacija/flokulacija.

Međutim, postoji i treći stupanj obrade otpadne vode u koje spadaju procesi dezinfekcije i najčešće membranske filtracije. Dezinfekcija se provodi sa ciljem sprječavanja širenja epidemija vodom koja se prenose patogenim mikroorganizmima. Za dezinfekciju najčešće se koriste jaka oksidacijska sredstva poput plinovitog klora (Cl_2), natrijeva hipoklorita (NaClO), ozona (O_3) te klorov dioksid (ClO_2). Nadalje kao postupak dezinfekcije najviše se koristi kloriranje, ali moguće je i dezinficiranje sa UV zračenjem koje se sve više koristi zbog svoje ekološke prihvatljivosti [4,5,6].



Slika 2. Prikaz tijeka klasične obrade otpadne vode [vlastiti prikaz]

2.4. MIKROPLASTIKA U OKOLIŠU

Mikroplastika je već prije više od dva desetljeća prepoznata kao zagađivalo globalnih razmjera. Čestice mikroplastike su pronađene na svim kontinentima pa čak i u polarnim regijama. Sveprisutnost mikroplastike izaziva sve veću zabrinutost stoga se sve više ispituje njihov stvarni ekološki utjecaj na organizme uključujući i ljude. Međutim, jasno je da se najveća akumulacija mikroplastike u oceanima i morima najviše prepisuje ljudskoj aktivnosti poput industrijske

proizvodnje, poljoprivrede, odlaganje čvrstog komunalnog otpada, pa i svakodnevni postupak njege tekstilnih materijala. Iako je uklanjanje čestica mikroplastike iz onečišćenog okoliša gotovo nemoguće, uspostavljanje sustava gospodarenja otpadom uključujući učinkovitu kontrolu izvora onečišćenja smatra se odgovarajućom mjerom kako smanjiti rizik od onečišćenja mikroplastikom. U 2016. godini proizvedeno je preko 5,4 milijuna tona sintetičkih vlakana diljem svijeta koja mogu ući u vodeni okoliš putem procesa pranja tekstila. Industrijska proizvodnja tekstilnih vlakana često zahtijeva velike količine vode koja se nakon provrđenog procesa ispušta kao otpadna voda. Otpadne vode koje se ispuštaju iz tekstilne industrije sadrže široki spektar organskih i anorganskih spojeva od kojih su neki toksični. Iz tog se razloga tekstilna industrija smatra jednim od većih izvora onečišćenja mikroplastikom. Općenito, otpuštanje čestica mikroplastike trenutno nije dovoljno regulirano, a pakiranje i transport tekstilnih proizvoda do potrošača, kao i procesi pranja i njege tekstila, otpuštaju sve više mikroplastike u okoliš [7].

Plastika se sve više koristi u različitim gospodarskim sektorima zbog svoje ekonomičnosti i dugotrajnosti. Koristi se u elektrotehnici, graditeljstvu, poljoprivredi te tekstilnoj industriji. Međutim, zbog nepravilnog odlaganja i ljudskog nemara veći dio plastike završiti će u morima, oceanima i tlu. Plastika ima veliki negativni utjecaj na okoliš, budući da ju apsorbiraju različiti vodeni organizmi i ptice što može dovesti do velike štete pa čak i do izumiranja pojedinih vrsta. Posljednjih godina, razvoj brze mode značajno utječe na količinu otpada. Nadalje, čak 0,19 milijuna tona mikrovlakana nastaje tokom proizvodnje i uporabe sintetičkog tekstila s posebnim naglaskom na pranje. Čak dvije trećine tekstilnih predmeta su sintetički polimeri od kojih najviše ima poliestera, poliamida i poliakrila. Provedena istraživanja navode da je od 1950. do 2015. godine proizvedeno 8300 milijuna tona plastike, a pretpostavlja se da će do 2050. godine biti proizvedeno i do 12 milijardi tona plastičnog otpada. Sve upućuje na negativan trend koji će postepeno dovesti do ugroze pojedinih životinjskih i biljnih vrsta što će uvelike utjecati na daljnji život čovjeka [8].

Proizvodi izrađeni od plastike se sve više koriste zbog svojih prihvatljivih svojstava i niske cijene. Globalna godišnja proizvodnja plastike od 1950-tih godina se znatno povećala tako da je 2019. godine proizvedeno približno 359 milijuna tona plastike. Međutim, zbog nepravilnog odlaganja i niske biorazgradljivosti plastike plastični otpad postaje jedan od najozbiljnijih ekoloških problema ovog stoljeća. Procjenjeno je da se 12% otpada spaljuje, 9% se reciklira, a 79% plastičnog otpada završi u našem okolišu. Plastika je polimerni materijal koji se sastoji od velikog broja polimera

različite kemijske konstitucije, poput plipropilena PP, polietilena PE, poli-vinilklorida PVC, polietilen tereftalata, te poliamida PA. Polimeri se dobivaju iz nafte, prirodnog plina u petrokemijskog industriji. Sama po sebi plastika se jako teško razgrađuje, ali djelovanjem atmosferilija poput vjetra, kiše, valova i sunca dolazi do njezine degradacije na sitnije čestice koje se akumuliraju u okoliš[8,9].

Mikroplastika se u okolišu prenosi na velike udaljenosti vjetrom ili vodenim strujama koje mikroplastiku raspoređuju širom svijeta. Na plastiku uvelike utječu čimbenici poput sunčeve svjetlosti ili mikroorganizama koji komade plastike polako razgrađuju na komade plastike veličine manje od 5 mm a definirani su kao mikroplastika [10].

Mikroplastika se može okarakterizirati kemijski i fizikalno. Fizikalna karakterizacija se odnosi na raspodjelu veličina mikroplastike te na druge fizikalne parametre poput oblika i boje. Međutim, kemijska karakterizacija primjenjuje se pri istraživanju sastava mikroplastike uz pomoć različitih uređaja poput FTIR-a (Fourier-transform infrared spektrometry), skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) te uređaji za tekućinsku i plinsku kromatografiju (HPLC i GC/MS). Mikroplastika ima manju gustoću od vode i nije biorazgradljiva stoga se u vodenoj sredini mikroorganizmi koloniziraju i stvaraju biofilm. Nastali biofilm ima značajnu ulogu u raspodijeli mikroplastike u vodenom okoliš na način da joj povećava gustoću te zbog težine tone i pada na dno. Također, veliki nedostatak mikroplastike je njena aktivna površina koja na sebe može vezati razne onečišćujuće tvari. Na samu površinu mikroplastike mogu se adsorbirati metali, patogene i organske onečišćujuće tvari i pesticidi. Na taj način se kroz hranidbeni lanac prenose i bioakumuliraju mikroorganizmi i navedeni kontaminanti što može dovesti do pojave ozbiljnih zdravstvenih problema svih živih organizama. Adsorpcija ovisi o vrsti mikroplastike, o starosti mikroplastike, o polarnosti mikroplastike te o omjeru površine i volumena mikroplastike. Također adsorpcija ovisi i o uvjetima u okolišu. Upravo zbog navedenih svojstava mikroplastika predstavlja sve veću opasnost za okoliš i žive organizme [8]. Ulaskom mikroplastike u morski okoliš životinje ju progutaju, te se pohranjuje u tkiva i stanice sa negativnim posljedicama po zdravlje. Kod ljudi, udahnete čestice mikroplastike se talože na plućna tkiva i mogu postati povezana s tumorima, dok su disperzna bojeila iz poliesterskih i akrilnih vlakana dokazano izazvaju dermatitis [11]. Mikroplastika se općenito definira kao čestice plastike manje od 5 mm. Međutim, potrebno je razlikovati termin mikroplastika od mikrovlakna. Mikrovlakna su vlakna visoke finoće točnije

duljinske mase manje od 1dtx. Tijekom proizvodnje, uporabe i pranja tekstilnog materijala mikrovlakna duljine 5 mm se otpuštaju te postaju čestice mikroplastike. Vjetar može plastični otpad prenositi sa otvorenih gradskih odlagališta otpada do obližnjih rijeka a izlijevanjem rijeka u oceane i mora čak 80% plastike završi u njima. Najzanimljiviji primjer izravnog ispuštanja sekundarne mikroplastike jesu ribarske mreže gdje čak 500 000 tona godišnje odbačenih ribarskih mreža uvelike utječu na okoliš [12].

2.5. UTJECAJI MIKROPLASTIKE

Na temelju raznih provedenih istraživanja ustanovljena je raširena prisutnosti mikroplastike na kopnenim, morskim i slatkovodnim ekosustavima. Ovisno o veličini mikroplastike te ovisno o fiziološkim i biheviralnim svojstvima organizma postoji velika mogućnost gutanja mikroplastike od strane beskralježnjaka i kralješnjaka. Međutim, unatoč toga što se plastika može izlučiti nakon gutanja istraživanja su pokazala da se mikroplastika može zadržati u crijevima duže vrijeme. Također, postoje dokazi da čestice mogu prijeći iz crijeva u druga tjelesna tkiva gdje mogu uzrokovati razne za sada nepoznate posljedice. Većina živih bića iz navedenih ekosustava su izrazito bitni za kruženje hranjive tvari u ekosustavu. Stoga hranjenjem sa određenim organizmima, organizmi poput riba, sisavaca ili ptica također doprinose u širenju mikroplastike [13].

Iako ispitivanja pokazuju da postoji prisutnost mikroplastike u nekoliko prehrambenih proizvoda, zapravo ne postoje nikakve informacije o učinku mikroplastike na ljudski organizam nakon njenog ulaska u organizam. Također ispitivanja su pokazala da mikroplastika veća od 150 μm se vjerojatno neće apsorbirati, dok se ona manja od 150 μm može proširiti po ljudskom organizmu. Na taj način mikro i nanoplastične čestice mogu dovesti do imunotoksičnosti i posljedično mogu izazvati štetne učinke. Međutim, znanstvenici se suočavaju s nekoliko izazova koje je potrebno istražiti i razjasniti, stoga su potrebna daljnja istraživanja kako bi se razumjeli učinci ovih čestica na ljudsko tijelo [14].

Nadalje postoji tzv. Biološki utjecaj mikroplastike koji govori apsorbiranju stranih čestica na čestice mikroplastike. Odnosno čestica mikroplastike može na sebe apsorbirati razne organske i anorganske spojeve. Posljedica takve apsorpcije je nastajanje biofilma na površini mikroplastike. Biofilm je zajednica mikroorganizama koji su nepovratno vezani za površinu tvari, a površina čestice mikroplastike je idealna za stvaranje biofilma. Biofilmovi također modificiraju površinu

čestica mikroplastike čime ona postaje sve manje hidrofobna. Time se pospješuje migracija organskih i anorganskih spojeva u okoliš. Nisu uvijek svi ti spojevi štetni, ali moguća je i adsorpcija štetnih i potencijalno toksičnih spojeva, pa se tako i povećava količina takvih spojeva u hranidbenom lancu. Velika količina spojeva plastičnog podrijetla nađenih u vodama nastali su kao posljedica stvaranja biofilma na površinama plastičnih tvari [15,16,17].

Također, kemikalije koje se pronalaze u plastičnim materijalima uključuju cijeli niz tvari, odnosno otkriveno je čak 250 organskih spojeva u ili na plastici. One uključuju teške metale, maziva, UV stabilizatore, antioksidante, usporivače plamena, te razne spojeve boja i tinte.

2.6. IZVORI MIKROPLASTIKE

S ozirom na izvor, mikroplastika se može podijeliti u dvije kategorije čestica. U primarne čestice i sekundarne čestice. Primarne čestice mikroplastike su čestice proizvedene kao takve, npr. pojavljuju se u deterdžentima, kozmetičkim proizvodima te proizvodima za higijenu. Takve primarne čestice mikroplastike sadrže mikrogranule koje u okoliš dospjevaju ispuštanjem nedovoljno obrađenim otpadnim vodama iz industrijskih postrojenja te iz postrojenja za obradu komunalnih otpadnih voda. Studija je pokazala da se oko 3 milijuna tona primarne mikroplastike godišnje ispusti u globalno okruženje a da se 5,3 milijuna tona većih plastičnih predmeta koji nastaju zbog lošeg upravljanja otpadom s vremenom razrađuju kako bi postali sekundarna mikroplastika. Nadalje sekundarne čestice mikroplastike nastaju usitnjavanjem većih plastičnih komada odnosno riječ je o mikroplastici koja onečišćuje oceane, mora, sediment, obale pa i artičko područje [12].

Sve više plastičnih mikroznaca se dodaje kao abrazivni agens u proizvode za osobnu njegu, uključujući pilinge i sapune, gelove za tuširanje i pranje lica, šampone te kreme za kožu itd. Dodana mikroznaca se izravno ispuštaju u kućnu kanalizaciju ili se ispuštaju tokom pročišćavanja otpadnih voda. Međutim te količine mikroplastike u vodi ili sedimentu nisu uočljive jer je teško razlikovati mikroznaca od tvari velikih koncentracija organskih tvari. Također kozmetička industrija je izvijestila da se godišnje 4130 t mikroznaca ispusti pri uporabi sapuna, dok se prema procjeni prilikom korištenja paste za zube i sredstva za lice otpušta čak oko 0,199 milijuna mikroznaca. Nadalje jedan od izvora mikroplastike je iz industrijskog, kućnog čišćenja gdje se mikroplastika koristi kao abrazivni čistač. Sredstva za čišćenje koja se koriste u domaćinstvu također imaju udio mikroplastike 10% u odnosu na volumen samog sredstva. Takva se sredstva

putem kanalizacije ispuštaju u okoliš i štetno utječu na okoliš. Jedan od najrelevantnijih izvora mikroplastike jesu automobilske gume koje proizvode veliku količinu krhotina veličine od nanometara do mikrometara te je pretpostavka da se čak 26-74% mikroplastike dobiva iz guma.

Nadalje osim u industriji automobilskih guma mikroplastika se dodaje i u bojila sa ciljem dobivanja efekta matiranja i pojačavanja boje. Također određena istraživanja su pokazala da pri označivanju cesta termoplastičnim bojama dolazi do otpuštanja mikroplastike, pogotovo kod žutih i crvenih pigmenta. Isto tako, umjetna trava također otpušta plastične granule tokom proizvodnje i uporabe. Poljoprivredna tla, plastična folija i kompost su značajan izvor mikroplastike. Plastične vrećice, boce bezalkoholnih pića itd., čine najveći dio otpada. Stručnjaci su istraživali 11 marki flaširane vode s 19 lokacija od 9 različitih zemalja. Čak 93% flaširane vode pokazalo je prisutnost mikroplastike među 259 ukupno obrađenih boca. Nadalje predmeti za zabavu kao što su baloni, otpad od konfeta, fragmenti igračaka također su prisutni u otpadnoj vodi kao izvor mikroplastike te negativno utječu na okoliš. Iako se plastiku iz elektronike, građevinarstva rijetko proučava plastične cijevi, obloge, i izolacijski materijali koji se uvelike primjenjuju također stvaraju onečišćenje okoliša. Na globalnoj razini, procijenjeno je da od sveprisutne mikroplastike u svjetskim oceanima, 35% proizlazi iz pranja sintetičkog tekstila. Odlaganje mikroplastike iz tekstila sadrži više od 170% sintetičkih vlakana u odnosu na prirodne. To je pokazalo da se mikroplastika uglavnom sastoji od sintetičkih vlakana. Procijenjeno je da je više od 42 milijuna tona sintetičkih vlakana godišnje proizvede tekstilna industrija, gdje približno 80% pripada PES-u. Mikrovlakna uglavnom dolaze iz kućnog i industrijskog procesa pranja sintetičkih tkanina. Međutim, ustanovljeno je da na otpuštanje mikrovlakana utječe povećanje temperature, vremena, tvrdoće vode te mehaničkog djelovanja stoga dovodi do većeg otpuštanja mikrovlakana [18,19].

2.6.1. Uređaji za pročišćavanje otpadnih voda kao izvor mikroplastike

Plastični materijali i od njih načinjeni proizvodi imaju široku potrošnju u svakodnevnom životu i industriji. Većina plastičnih tvari ima ograničen vijek trajanja, a kada se odbace u okoliš, mogu negativno djelovati na okoliš. Nakon ulaska u okoliš, plastični materijali podliježu atmosferilijama ili abraziji s drugim česticama, kao i degradaciji zbog promjena temperature, ultraljubičastog zračenja i utjecaju mikroorganizama, što može promijeniti njihova površinska svojstva i strukturne karakteristike [20]. U tim se procesima veći plastični fragmenti mogu usitniti u manje plastične čestice, a one promjera manjeg od 5 mm nazivaju se mikroplastikom. Brojna su istraživanja

pokazala da je mikroplastika široko rasprostranjena u okolišu, uključujući rijeke, jezera, oceane i tlo [21].

Postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda koriste se za prikupljanje i pročišćavanje različitih vrsta kućanskih ili industrijskih otpadnih voda. Nekoliko je studija pokazalo da su postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda postala značajan izvor mikroplastike [22].

Pročišćavanjem otpadnih voda, čestice mikroplastike se uklanjaju tijekom procesa obrade i taloženja jer je sklona sedimentaciji ili susedimentaciji s drugim krutim česticama. Uređaji za pročišćavanje otpadnih voda vrlo su učinkoviti u uklanjanju mikroplastike. Većina mikroplastike (78–98%) uklanja se tijekom procesa primarne obrade, dok sekundarna obrada (7–20%) i tercijarna obrada (gotovo 0%) imaju vrlo ograničenu učinkovitost uklanjanja mikroplastike [22,23]. Za manje čestice mikroplastike, osobito vlaknaste strukture, vjerojatnije je da će biti ispuštene iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) od onih većih dimenzija. Općenito, iako su stope uklanjanja mikroplastike u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda čak 83,0–99,9 %, pročišćena otpadna voda još uvijek sadrži određenu količinu mikroplastike. Mikroplastika koja se emitira velikom količinom pročišćene otpadne vode koja se svakodnevno ispušta iz UPOV-a dovodi do onečišćenja vodenih ekosustava [23,24]. Osim što ulazi u otpadne vode, preko 80% mikroplastike ulazi u otpadni mulj koji nastaje tijekom pročišćavanja otpadnih voda, što predstavlja još jednu potencijalnu prijetnju [23]. Tako su Li i suradnici istraživali čestice mikroplastike u 79 uzoraka mulja iz 28 postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda u Kini i otkrili da je prosječni sadržaj mikroplastike u mulju $(22,7 \pm 12,1) \times 10^3$ čestica/kg suhe tvari (TS) [25].

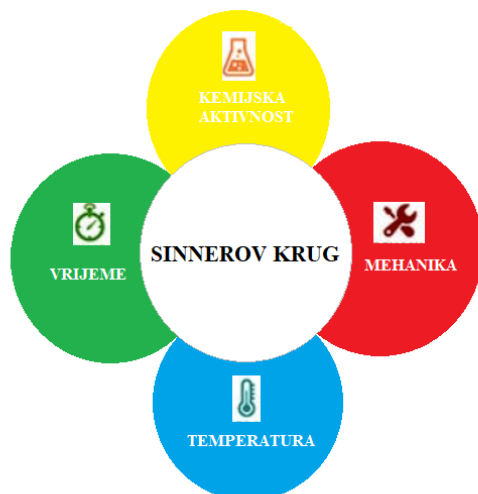
U otpadnim vodama su dominantne čestice mikroplastike u rasponu veličina od 500 nm do 5 mm na ulazu u UPOV-a, a udio je još veći na ispustu. Dominantne čestice mikroplastike na izlazu uključuju tekstilna vlakna i nešto fragmenata i filmova. Fragmenti i filmovi uglavnom su se sastavljali od polipropilena (PP) i polietilena (PE), dok su vlakna obuhvatala puno širi kemijski sastav uključujući PP, polietilen tereftalat (PET) i poliakrilonitril (PAN). PET i PAN vlakna imaju široku primjenu u proizvodnji odjeće i često se nalaze u otpadnim vodama iz perilica rublja. Međutim, sadržaj PP vlakana je povećan na izlazu iz UPOV-a, što se može pripisati činjenici da je veća vjerojatnost taloženja PET i PAN vlakana veće gustoće tijekom procesa pročišćavanja otpadnih voda [26].

Iako postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda imaju visoke stope uklanjanja mikroplastike, otpadne vode još uvijek ispuštaju veliku količinu mikroplastike u okoliš. Izravno ispuštanje pročišćene otpadne vode koja još uvijek sadrži čestice mikroplastike u prirodne prijemnike, predstavlja rizik na vodene organizme koji gutaju mikroplastiku te na taj način mikroplastika ulazi u hranidbeni lanac. Rizik za okoliš proizlazi i zbog interakcije između čestica mikroplastike i drugih zagađivala (npr. formiranje biofilma i akumulacija farmaceutika, metala i sl).

U uklanjanju čestica mikroplastike učinkovita je i membranska filtracija - ultrafiltracija. Ultrafiltracija je vrsta membranske filtracije koja omogućuje uklanjanje čestica raspona veličine 0,001-0,1 μ m. Tehnologija ultrafiltracije se može implementirati u procesima za pročišćavanje otpadne vode, te je već predložena njena primjena u kombinaciji s drugim filtracijskim metodama kod procesa pročišćavanja otpadnih voda od čestica mikroplastike. Međutim, spomenuta metoda nije tehnološki izvediva za implementaciju u kućanskim perilicama rublja [27].

2.7. PROCESI NJEGE I PRANJA TEKSTILA I MIKROPLASTIKA

Voda je medij koji povezuje sve parametre pranja i kroz koji se odvija proces pranja tekstilnih materijala. Ona je vrlo bitan čimbenik i obavlja više funkcija. Glavne funkcije vode u procesu pranja i njege tekstilnih materijala jesu da voda djeluje kao medij za otapanje deterdženta. Voda je medij za prijenos toplinske energije i deterdženta na tekstilne materijale, te putem hidrodinamičke otpornosti omogućuje djelovanje mehaničkih sila na čestice prljavštine. Voda djeluje kao medij za prijenos čestica prljavštine s tekstilnih vlakana te razrjeđuje otopinu deterdženta tokom čitavog procesa pranja. Nadalje svakim postupkom pranja vrši se i opterećenje na tekstilne materijale što rezultira oštećenjem površine i pojavom fibrilacije, a posljedično tome dolazi do otpuštanja mikrovulkanaca sa tekstilnog materijala. 1959. godine dr. Herbert Sinner je predstavio Sinnerov krug (**slika 3.**) koji predstavlja četiri osnovna parametra pranja a to su hidrodinamika, kemijski aktivitet, temperatura pranja i vrijeme pranja. Nadalje ovi parametri ovise o fizikalnim i kemijskim svojstvima materijala koji se nalaze u pranju, a pojedini udjeli navedenih parametara variraju na način ako je jedan parameter smanjen drugi će rasti kako bi se izjednačio učinak u pranju.



Slika 3. Sinnerov krug

U **tablici 1.** je opisano djelovanje pojedinačnih parametara procesa pranja.

Tablica 1. Pojašnjenje djelovanja procesnih parametara u procesima pranje i njege tekstilnih materijala

| PROCESNI PARAMETRI | NAČIN DJELOVANJA |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KEMIJSKA AKTIVNOST | -odnosi se na djelovanje deterdženta otopljenog u vodi -povećanjem ili smanjenjem konc. deterdženta smanjuje se ili povećava kemijska aktivnost tijekom |
| HIDRODINAMIKA | odnosi se na mehaničko djelovanje koje se odvija u stroju za pranje -uključuje djelovanje sila trenja i pritiska |
| TEMPERATURA | -toplinskim djelovanjem tijekom procesa pojačava se aktivnost kemijskih reakcija, otapaju se naslage masnih prljavština te slabe sile koje vežu prljavštine |
| VRIJEME PRANJA | -odnosi se na vremensko ograničenje u kojem je djelovanje deterdženta u kombinaciji s hidrodinamikom i temp. Optimalno, duže vrijeme pranja poboljšava performanse pranja, ali i doprinosi smanjenju mehaničkih svojstava tekstila |

Najpoznatiji put čestica mikroplastike vlaknaste strukture do okoliša je postupkom pranja tekstilnog materijala. Istraživači su mnogobrojnim istraživanjima procjenili da je od 1950. do 2020. godine oko 4,8 milijuna tona sintetičkih vlakana ispušteno u okoliš postupkom pranja. Međutim, ukoliko u njihovu procjenu uključimo prirodna, polusintetička i antropogena modificirana vlakna, emisija čestica mikroplastike bi bila daleko veća. Jednom kada čestice mikroplastike budu ispuštene u okoliš, postaje ih izuzetno teško ukloniti. Stoga brojni istraživači nastoje razumjeti na koji se način čestice mikroplastike otpuštaju, koji su sve njihovi izvori i putevi kojima mogu dospjeti u okoliš. Također nastoje osmisliti što prihvatljiviju i učinkovitiju tehnologiju „hvatanja“ čestica mikroplastike vlaknaste strukture.

Osim toga, postoje nova istraživanja o tome kako svojstva i tkanje tkanina, te tehnike pranja mogu utjecati na stupanj otpuštanja čestica mikroplastike vlaknaste strukture. Na gubitak vlakana utječe i starost odjeće, deterdženta i omekšivača. Nekoliko studija prikazuje da nova odjeća oslobađa više čestica mikroplastike vlaknaste strukture od stare odjeće, dok nekolicina drugih studija i dalje tvrdi da stariji odjevni predmeti otpuštaju više čestica mikroplastike vlaknaste strukture od nove odjeće. Također na ispuštanje vlakana utječe i temperatura pranja te vrsta perilice, a istraživanjem je dokazano da najviše vlakana može ispustiti tkanina od flisa. Otpuštanje čestica mikroplastike vlaknaste strukture ovisi i o vrsti perilice. Nadalje pojedine studije govore o tome da tekstilni materijali od prirodnih vlakana otpuštaju više čestica mikroplastike vlaknaste strukture od sintetičkog tekstila zbog kratkih prirodnih vlakana u materijalu koja će se moći lakše osipati nego filamentna pređa u sintetskom materijalu. Također istraživanjima je ustanovljeno da se više čestica mikroplastike vlaknaste strukture ispušta u otpadne vode iz strojeva za punjenje s gornje strane nego s prednjim punjenjem. Štoviše, utvrđeno je da pranje u toploj i vrućoj dovode do većeg odvajanja vlakanaca nego hladni ciklusi dok drugi čimbenici, kao što su vrsta deterdženta i omekšivača, imaju promjenjive učinke. Stoga sve je očitije da će promjene u dizajnu tkanine odnosno tekstila biti ključne za dugoročno smanjenje onečišćenja mikrovlaknima [28].

2.7.1. Otpuštanje čestica mikroplastike tijekom procesa pranja

Uzorkovanjem otpadnih voda iz kućanskih perilica rublja uočeno je da jedan odjevni predmet može proizvesti više od 1900 vlakana po pranju. Stoga veliki udio čestica mikroplastike vlaknaste strukture, koji se nalaze u morskom okolišu, tamo dospjeva putem kanalizacije kao posljedica pranja tekstilnog materijala. Kako raste ljudska populacija tako se koristi više sintetičkog tekstila,

a samim time se povećava kontaminacija staništa i životinja mikroplastikom. Svake godine ljudska populacija koristi više od 240 milijuna tona plastike, a na kraju životnog vijeka odbačena plastika završi na različitim morskim staništima. Kako se tijekom posljednjih 50 godina globalna gustoća naseljenosti ljudi povećala se za 250% tako se povećala količina čestica mikroplastike vlaknaste strukture od poliakrila, polipropilena, polietilena, poliamida, poliestera u površinskim vodama. Također uporaba strojeva za pranje povećava broj čestica mikroplastike vlaknaste strukture u morskim staništima, posebice u zimskim mjesecima kada ljudi nose puno više odjeće nego ljeti. Odnosno samo korištenje perilica rublja u kućanstvima je 700 % veće zimi nego ljeti, stoga je također potrebno provesti istraživanje utjecaja plastičnih vlakana ovisno o sezonskim razdobljima u otpadnim vodama i mulju [29].

U proizvodnji tekstila koristi se niz vlakana poput prirodnih, sintetičkih te mješavina prirodnih i sintetičkih vlakana. Sintetičke tkanine poput akrila i poliestera široko su rasprostranjene i koriste se u izradi odjeće, tepiha, presvlaka i u drugim tekstilnim materijalima koji se koriste svakodnevno. Tekstil ima potencijal otpuštanja vlakana u okoliš kroz pranje u perilicama, a otpadna voda iz strojeva za pranje rublja koji sadrži oslobođena vlakna, putovati će otpadnim vodama do uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Zbog male veličine vlakana, znatan dio mikrovlakana prolazi kroz sita za preliminarnu obradu otpadnih voda (obično gruba i fina sita, 1,5-6 mm) i odlazi u vodeni okoliš [30].

Nadalje postoje tradicionalna postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda sekundarne i tercijarne obrade koja uklanjaju čestice mikroplastike vlaknaste strukture iz konačnog efluenta. Međutim, nove tehnologije filtracije mogu ukloniti dodatnih 98-99% onog što je preostalo nakon sekundarne obrade korištenjem metoda kao što su membranska filtracija (0,4 μm membrane) ili bio filter s aktivnim muljem. Unatoč visokoj učinkovitosti uklanjanja čestica mikroplastike vlaknaste strukture te iako je broj uvelike smanjen, stope ispuštanja mogu biti značajne. Istraživanja pokazuju da filtri za perilice rublja mogu imati prosječno "hvatanje" čestica mikroplastike vlaknaste strukture do 78-80% težine. Budući da tekstil može prenositi kemijske kontaminante u otpadnu vodu, ovi filteri također mogu smanjiti emisije kemijskih onečišćujućih tvari. Nakon ugradnje filtara za perilice rublja, uočeno je smanjenje čestica mikroplastike vlaknaste strukture u otpadnoj vodi za prosječno 41%. No kampanje za podizanje svijesti također dovode do promjena

u navikama pranja (tj. manje pranja, pranje s hladnim ciklusima, korištenje vrećice za pranje) što bi to moglo dodatno doprinijeti daljnjem smanjenju emisije mikrovlakana [28].

2.8. SMANJENJE OTPUŠTANJA MIKROPLASTIKE I PRIMJENA NOVIH TEHNOLOGIJA

U posljednjih 25 godina uloženi su veliki naponi u proizvodnji i potrošnji tekstila i odjeće, sa ciljem poboljšanja utjecaja na okoliš no ukupni obujam proizvodnje i potrošnja proizvoda još se više povećava. Problematika onečišćenja okoliša mikroplastikom koja se ispušta u okoliš tijekom procesa pranja i njege sintetskih tekstilnih materijala vrlo je kompleksna, stoga još uvijek ne postoje jednostavna i brza rješenja njenog uklanjanja. Odjevna industrija u Europi poduzela je proces moderniziranja i restrukturiranja, ali na način da su proizvodne pogone premjestili u druge zemlje sa nižim troškovima rada. Također postoje vrlo malo zakona koji se odnose na reguliranje otpuštanja mikroplastike u okoliš. Međutim, ipak postoje određene regulative koje se direktno odnose na plastiku poput direktive Europske unije pod nazivom Marine Strategy Framework Directive [31]. Unutar navedene direktive i drugih donesenih zakona ne postoje konkretne zakonske regulative koje se specifično odnose na otpuštanje čestica mikroplastike tijekom procesa pranja i njege sintetskih materijala. Međutim, provedena su brojna istraživanja koja se bave definiranjem ključnih parametara pomoću kojih je moguće pronaći potencijalna rješenja za sprječavanje ili smanjenje otpuštanja čestica mikroplastike tijekom procesa pranja. Prvi korak u rješavanju je podizanje globalne svijesti o problematici otpuštanja čestica mikroplastike vlaknaste strukture u okoliš. To se uglavnom odnosi na potrošače te proizvođače i stručnjake iz modne i tekstilne industrije ali i na donositelje zakonskih propisa. Svi navedeni moraju biti u potpunosti informirani o širenju mikroplastike i njenom potencijalnom utjecaju na morske ili riječne ekosustave. Također postoji zabrinutost da mikroplastika može unijeti onečišćujuće tvari u morski ekosustav koje ne bi inače mogle dospjeti do oceana. Stoga je potrebno u suradnji sa industrijama smanjiti proizvodnju plastike, reciklirati plastiku kako ona nebi dospjela u morski okoliš. Nadalje načini na koje možemo smanjiti otpuštanje čestica mikroplastike vlaknaste strukture tijekom procesa pranja i njege sintetskih tekstilnih materijala jesu poboljšanje postupka proizvodnje sintetskih materijala, zatim primjena novih tehnologija u strojevima za pranje, te primjena specijalnih deterdženata i agensa za pranje. Također bi pomogla promjena potrošačkih navika u procesima pranja i njege tekstilnih materijala, te poboljšavanje procesa pročišćavanja

otpadnih voda. Spomenuto je da otpuštanje čestica mikroplastike vlaknaste strukture tijekom procesa pranja je veće kod perilica rublja sa gornjim punjenjem nego kod perilica sa prednjim punjenjem, sto su proizvedene perilice rublja sa gornjim punjenjem u koje su implementirani filteri koji zahvaćaju oštećena vlakna. Mnogo čimbenika utječe na rad navedenih filtera kao što su tip perilice, veličina i sastav rublja, deterdžent, ciklus pranja, metodologiji i varijablama poput modela perilice rublja, te vrste tekstilnog materijala. Nadalje postoje dvije vrste filtera. Prvi filter se dodaje u odvod vode od perilice rublja i hvata vlakna prije nego što uđu u komunalnu otpdnu vodu, dok drugi filter je dodatak koji se dodaje u bubanj za pranje zajedno sa odjećom kako bi uhvatio što više mikorvlakana koja se ispuštaju. Danas postoji i vanjski filter koji se pričvrsti na vanjsku stranu perilice rublja. Ovaj vanjski filter ima dosta nedostataka poput svoje veličine, cijene te načina pražnjenja svakih 2 do 10 pranja. Neki od tih tehnologija koriste komercijalno dostupne potrošne proizvode koji ne zahtjevaju instalizaciju u strojeve za pranje. Najbolji primjer takvih komercijalnih potrošnih proizvoda su Guppy Friend vrećice za pranje. Guppy Friend (**Slika 4.**) je start up pokrenut u Berlinu čiji je cilj smanjenje plastičnog otpada i spriječavanje zagađivanje okoliša česticama mikroplastike. Također postoji Coraball loptica (**Slika 5.**) koja sakuplja otpuštena vlakna u procesu pranja i njege, a ispitivači garantiraju da vrećica i loptica zahvaćaju 99% vlakana oslobođenih u procesu pranja [27,32].



Slika 4. Guppy Friend vrećice za pranje [33]



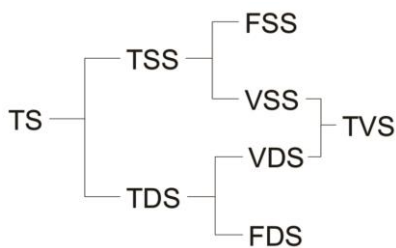
Slika 5. Coraball loptica koja skuplja otpuštena vlakna [34]

3. METODOLOGIJA

U ovom radu nastojalo se je odrediti karakteristike čestica iz otpadnih voda nakon pranja tkanine od mješavine pamuka i poliestera (60:40) određivanjem parametra ukupne čvrste tvari, ukupne otopljene tvari, ukupne suspendirane tvari, mutnoće, pH vrijednosti i elektrovodljivosti te kemijske potrošnje kisika.

3.1. Sadržaj čvrste tvari

Čvrste tvari upućuju na sadržaj suspendiranih i otopljenih tvari u prirodnim vodama i otpadnim vodama koje mogu biti različitih veličina čestica. Ovisno o veličini čestica prisutnih u vodama, definira se i postupak obrade i pročišćavanja voda (npr. filtracija pomoću pješčanih filtara, tlačna filtracija, membranska filtracija). Čvrste tvari, i otopljene i suspendirane, mogu nepovoljno utjecati na kvalitetu voda na više načina. Vode s visokim postotkom otopljenih tvari nisu poželjne za piće i neprikladne su za industrijsku primjenu. Vode s visokim sadržajem suspendiranih tvari su loše primjerice za kupanje. Pri karakterizaciji čvrste tvari u vodama, definiraju se slijedeći parametri (**slika 6.**) :



Legenda:

TS – Total Solids – ukupna čvrsta tvar
 TSS – Total Suspended Solids – ukupna suspendirana tvar
 FSS – Fixed Suspended Solids – Stalna suspendirana tvar (anorg.)
 VSS – Volatile Suspended Solids – Hlapiva suspendirana tvar (org.)
 TDS – Total Dissolved Solids – Ukupna otopljena tvar
 FDS – Fixed Dissolved Solids – Stalna otopljena tvar (anorg.)
 VDS – Volatile Dissolved Solids – Hlapiva otopljena tvar (org.)
 TVS – Total Volatile Solids - Ukupna hlapljiva tvar

Slika 6. Karakterizacija čvrstih tvari u vodama

Pri karakterizaciji čvrste tvari u vodama, bilo prirodnih, bilo industrijskih (tehnoloških) i/ili otpadnih, najčešće se određuju slijedeći parametri čvrste tvari, prikazani u **tablici 2.** a očekivane vrijednosti navedenih parametara prikazane su u **tablici 3.**

Tablica 2. Analiza čvrste tvari u vodama, ovisno o namjeni

| PRIMJENA | TS | VS | TDS | TSS | VSS |
|-------------------|----|----|-----|-----|-----|
| Voda za piće | | | X | | |
| Prirodne vode | | | X | X | |
| Komunalne vode | | | | X | X |
| Industrijske vode | X | X | X | X | X |
| Muljevi | X | X | | | |

Tablica 3. Očekivane vrijednosti za čvrstu tvar u pojedinim tipovima voda

| IZVOR | POKAZATELJ | Uobičajene koncentracije čvrste tvari (mg/l) | | |
|------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------|-----------|---------|
| | | niska | prosječna | visoka |
| PRIRODNA VODA | | | | |
| slatka | TDS | 20 | 120 | 1000 |
| slana | TDS | 5000 | | 300 000 |
| KOMUNALNE VODE | | | | |
| Sirova | TDS | 350 | 600 | 900 |
| | VDS | 165 | 285 | 600 |
| | TSS | 100 | 200 | 350 |
| | VSS | 75 | 135 | 215 |
| Nakon sekundarne obrade | TSS | 10 | 30 | 60 |
| Nakon uobičajene obrade aktivnim muljem | TSS | 1500 | | 3000 |
| Nakon obrade s aktivnim muljem uz produženu aeraciju | TSS | 3000 | | 6000 |
| MULJEVI NAKON PROČIŠĆAVANJA VODA | | | | |
| Primarni mulj | TSS | 20 000 | | 70 000 |
| Sekundarni mulj | TSS | 5000 | | 12 000 |
| OBORINSKA VODA | | | | |
| | TSS | 5 | 300 | 3000 |

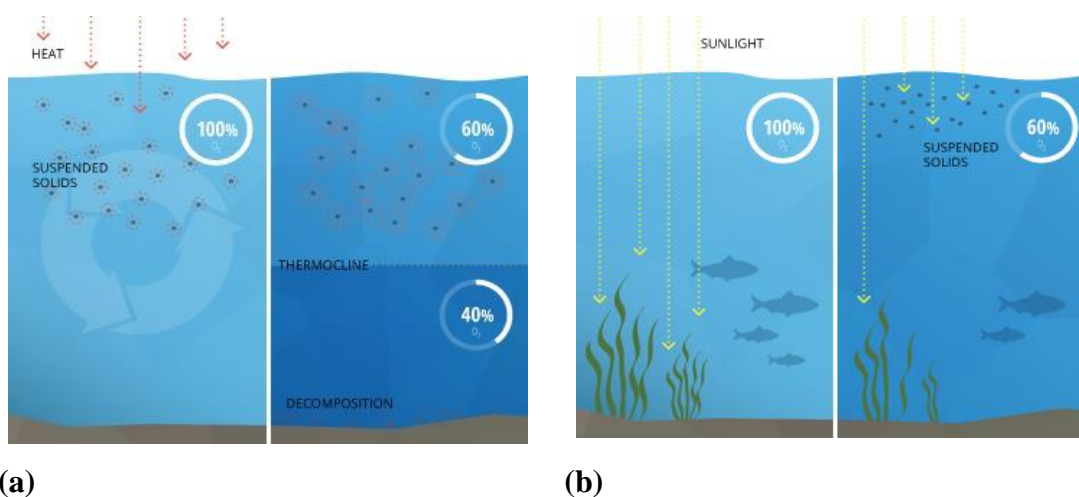
3.2. Suspendirane tvari

Suspendirane tvari u vodama mogu biti organskog i anorganskog porijekla. Anorganske suspendirane tvari sadrže prirodne vode (pijesak, gline, ilovače), a isto tako i organske tvari, i to kao živu organsku tvar (mikroorganizmi), proizvod metabolizma žive organske tvari te kao mrtvu organsku tvar (čestice uginulih organizama). Ukupna suspendirana tvar uključuje čestice veće od 0,45 μ m (za čestice manje od 0,45 μ m smatra se da su otopljene). Većina suspendiranih krutina sastoji se od anorganskih tvari, iako organske tvari te bakterije i alge također doprinose ukupnoj koncentraciji čvrste tvari (mutnoća, željezo, mangan, arsen, humusne tvari, nitrati itd).

Visoka razina ukupne suspendirane tvari može povećati temperaturu vode i smanjiti razinu otopljenog kisika (DO). Do toga dolazi jer suspendirane čestice apsorbiraju veću količinu topline sunčevog zračenja od molekula vode. Ta se toplota zatim provodi u okolnu vodu. Na taj se način povećanjem temperature vode smanjuje količina otopljenog kisika u vodi. Nadalje, povećana

površinska temperatura može uzrokovati stratifikaciju ili slojevitost vode (epilimnij, termoklina, hipolimnij). Kada se voda stratificira, gornji i donji slojevi se ne miješaju. Kako se razgradnja i respiracija (disanje) često javljaju u nižim slojevima voda, oni mogu postati hipoksični (niske razine otopljenog kisika) što otežava preživljavanje organizama (**Slika 7. (a)**).

Također, suspendirana tvar sprječava prodor svjetlosti do vodenog bilja na dnu što uzrokuje probleme u fotosintezi i dovodi dodatno do smanjenja sadržaja otopljenog kisika (**Slika7. (b)**) [35.].



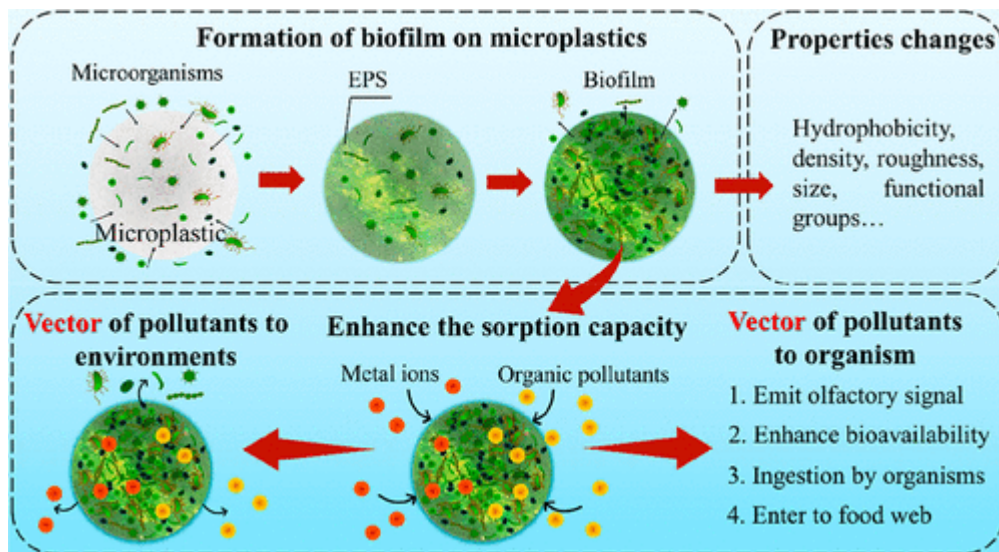
Slika 7. Utjecaj suspendirane tvari na vodeni okoliš [36]

Suspendirane tvari karakteristične su za površinske vode, a sastav i koncentracija ovise, geološkim i morfološkim svojstvima slijeva te o biološkim svojstvima u vodnom sustavu. Povećane koncentracije suspendirane tvari u odnosu na prirodne značajke vodnog sustava, ukazuju na utjecaj ispuštenih otpadnih voda naselja, industrije, poljoprivrede i drugih ljudskih djelatnosti. Suspendirane tvari djeluju kao onečišćivač vode, i to prije svega kao estetski nedostatak ali i ekološki po pitanju zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju. Takve tvari čine vodu mutnom te neupotrebljivom za vodoopskrbu, razonodu i druge namjene za koje služi čista voda.

Suspendirane čestice talože se u dijelovima vodnih sustava sa smanjenom brzinom tečenja. Istaložene čestice mijenjaju svojstva staništa te mogu izazvati nepoželjne promjene betonskih zajednica (zajednica dna). Pri taloženju biološki razgradivih tvari može doći do anaerobnih uvjeta na dnu prijamnika uz pojavu plinova koji su proizvod takvog procesa.

Pokazatelj „suspendirane tvari“ izražava se u količini suspendiranih tvari u jedinici obujma vode (mg/dm^3 , g/m^3). Ukupne suspendirane tvari određuju se u analitičkom laboratoriju. Ukupne suspendirane tvari dijele se na „taložive“ i „netaložive“. Taložive suspendirane čestice su one koje se u vremenu od 60 minuta istalože na dnu posude u obliku lijevka zvanog Imhoffov ljevak [35].

Suspendirane čestice, u koje također ulaze i čestice mikroplastike, predstavljaju jezgru na koju se adsorbiraju ioni i molekule drugih tvari koje mogu biti štetne, a isto tako postaju nosioci kolonija mikroorganizama, među kojima može biti i patogenih. Tako čestice mikroplastike prisutne u vodenom okolišu, mogu apsorbirati različita zagađivala iz vodenog okoliša i pri tome djelovati kao vektori adsorbiranih zagađivala (**Slika 8.**).



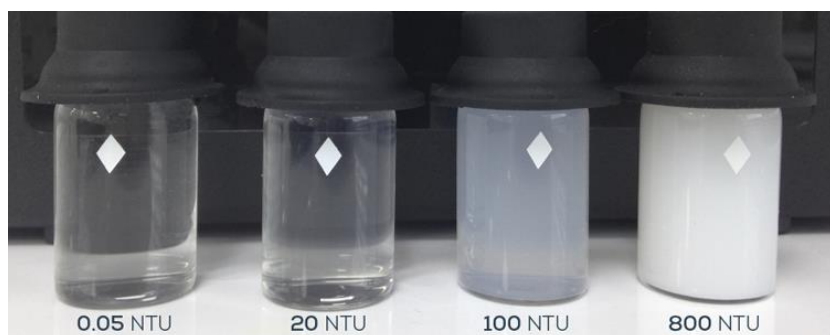
Slika 8. Stvaranje biofilma na mikroplastici [37]

Čestice mikroplastike prisutne u okolišu mogu postati jedinstveni supstrati za mikroorganizme koji će se na velikoj površini lako kolonizirati i pritom tvoriti biofilm, što može utjecati na ponašanje i potencijalne rizike mikroplastike. Nastali biofilm nadalje može apsorbirati više zagađivala nego čestice mikroplastike bez biofilma, te na taj način djelovati kao vektor-prijenosnik i zagađivala i pričvršćenih mikroorganizama u vodeni okoliš i na žive sustave [37].

3.3. Mutnoća

Mutnoća vode nastaje od suspendiranih tvari, naročito koloida, zatim mikroorganizama, mjehurića plinova. Mutnoća utječe na mogućnost prodiranja svjetlosti u stupcu vode, odnosno djeluje na upijanje ili raspršivanje svjetla na česticama raspršene tvari u vodi. Suspendirana čvrsta tvar i otopljena tvar, smanjuju bistrinu vode stvaranjem neprozirnog, mutnog ili čak blatnjavog izgleda. Mjerenje mutnoće vode stoga se često koristi kao pokazatelj kvalitete vode.

Mutnoća se mjeri turbidimetrijski: mutnoća vode temelji se na količini svjetlosti raspršene na česticama u vodi. Što je više prisutnih čestica, više će svjetlosti biti raspršeno i mutnoća će biti veća (**Slika 9.**). Uređaj za mjerenje mutnoće se naziva turbidimetar. Jedinice u kojima se izražava zamućenje su NTU (engl. *Nephelometric Turbidity Units*) [9].



Slika 9. Zamućenje vode koje ima vrijednosti od 0,05 do 800 NTU [38]

Mutnoća se određuje u pitkim, površinskim, podzemnim, otpadnim vodama i eluatima otpada i u moru u rasponu od 0,05 - 4000 jedinica nefelometrijske mutnoće, NTU (engl. *Nephelometric Turbidity Unit* - NTU). Sukladno Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe [NN 125/2017], maksimalno dozvoljena vrijednost u vodi za ljudsku potrošnju je 4 NTU [39].

3.4. Temperatura

Temperatura je značajan pokazatelj koji utječe na kemijske i biokemijske reakcije u vodama, na brzinu razgradnje pri obradi otpadne vode, na floru i faunu. Temperatura prirodnih voda povezana je s temperaturom okoliša (atmosfera) te se mijenja tijekom godine. Temperatura vode ima višestruko značenje, kako za postupke u vodnom sustavu, tako i za njenu upotrebu. O temperaturi ovise fizikalna i kemijska svojstva vode. Povećanjem temperature prirodnih voda nastaje ispuštanjem rashladnih voda industrije i objekata za proizvodnju energije. Isto tako je opaženo da povratne vode pri navodnjavanju mogu povisiti temperaturu prirodnih voda. Industrijski pogoni koji koriste površinske vode za zashladne sustave, moraju pratiti temperaturu vode koju vraćaju u prirodni prijemnik [40]. Temperatura se mjeri termometrima. Označava se Celzijevim stupnjevima (°C) ili kao termodinamička, Kelvinovim stupnjevima, (K). Maksimalna dopuštena temperatura vode za ljudsku potrošnju je 25 °C; 30 °C za ispuštanje u površinske vode i 40 °C za ispuštanje u sustav javne odvodnje (otpadne vode).

3.5. Kemijski pokazatelji kvalitete vode

Kemijski pokazatelji u velikoj mjeri određuju upotrebljivost vode, odnosno stanje pojedinog vodnog sustava. U vodi se mogu nalaziti otopljene i suspendirane tvari od kojih neke bitno utječu na povećanje biološke proizvodnje u ekosustavu, a neke su štetne ili opasne za žive organizme.

Kemijske primjese u vodi mogu se podijeliti na tri skupine:

- 1) -tvari koje se nalaze u prirodnim vodama,
- 2) -tvari koje po sastavu ili koncentraciji bitno ne pogoršavaju mogućnost upotrebe vode, ali su nepoželjne u većim količinama,
- 3) -tvari koje po svom sastavu i/ili koncentraciji čine vodu neupotrebljivom za određene namjene, a mogu biti i otrovne.

S obzirom na stalne promjene kemijskih spojeva koji se mogu nalaziti u vodi kao proizvod čovjekove djelatnosti, a posebno gospodarske djelatnosti, nije moguće navesti sve pokazatelje koji bi se trebali ispitivati kako bi se utvrdila kvaliteta vode, no najčešće se utvrđuju sljedeći pokazatelji kojima se procjenjuje stanje kvalitete vode: ukupno otopljene tvari, koncentracija vodikovih iona,

alkalitet, tvrdoća, otopljeni plinovi, organske tvari, hranjive tvari, kovine i ostali kemijski pokazatelji

3.5.1. Ukupno otopljene tvari i elektrovodljivost

Ukupno otopljene tvari u vodi su one koje zaostaju nakon filtracije, a utvrđuju se isparavanjem a temperaturi od 105 °C, pa se ovaj pokazatelj često puta naziva i „suhi ostatak“ ili “ukupna čvrsta tvar”. Izražava se u mg/dm³ suhe tvari.

U vodi se nalaze otopljene tvari jer je voda pogodno otapalo čvrstih tvari, tekućina i plinova. Kao suspendirane tvari, u vodi se isto tako nalaze organske kao i anorganske tvari. Ako se suhi ostatak profiltrirane vode žari na 600°C, izgorjet će hlapljive, organske tvari, a isparni ostatak čine anorganske tvari. Od ukupno otopljenih tvari u vodi neke su nepoželjne i opasne, a neke su tvari standardni sastojak prirodnih voda (**tablica 4.**).

Tablica 4. Uobičajeni ioni u prirodnim vodama

| Glavni sastojci 1,0 – 1000 mg/ dm ³ | Ostali sastojci 0,01-10,0 mg/ dm ³ |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Na ⁺ | Fe ^{2+/3+} |
| Ca ²⁺ | Si ²⁺ |
| Mg ²⁺ | K ⁺ |
| HCO ₃ ⁻ | CO ₃ ²⁻ |
| SO ₄ ²⁻ | F ⁻ |
| Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ |
| | B |
| | Si |

Otopljene tvari nalaze se u vodi u obliku iona ili molekula i spojeva koji nisu ionizirani. Nalaze se kao posljedica otapanja prolazom vode kroz atmosferu, otjecanjem po površini tla ili u podzemlju. U vodi se nalaze i mnogi razgradni produkti uginule organske tvari. Međutim istodobno voda prenosi i otpadne tvari iz kućanstva kao i iz tehnoloških i proizvodnih postupaka.

Električna provodnost pokazatelj je provođenja električne struje u otopinama. Vrijednost ovisi o koncentraciji iona u vodi, pa se pokazatelj o električnoj provodnosti može primjeniti i za utvrđivanje ukupno otopljenih soli u vodi.

Mjerenje električne vodljivosti odnosno konduktivnosti predstavlja test kojim se određuje čistoća vode odnosno sadržaj elektrolita u vodi. Međutim, mjerenje električne provodnosti ne određuje onečišćenje tj. zagađenje ispitivane vode. Svi ioni koji su prisutni u ispitivanom uzorku pridonose vodljivosti vode, a u području od 10^{-5} do 10^{-1} mol dm^{-3} vodljivost otopine linearno raste povećanjem koncentracije elektrolita. Nadalje između dviju uronjenih metalnih elektroda koje su povezane na električni napon dolazi do uspostave električnog polja. Pod utjecajem električnog polja ioni koji su prisutni u otopini putovati će prema elektrodama. Pozitivni ioni putuju prema negativnoj elektrodi, dok negativni ioni putuju prema pozitivnoj elektrodi te na taj način otopina provodi struju. Električna vodljivost G/S (Simens) obrnuto je razmjerna električnom otporu R/Ω . Električna vodljivost na jedinicu duljine zove se elektrovodljivost/električna provodnost (konduktivnost- κ / Sm^{-1}). Električna provodnost kemijski čiste vode je oko $5 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$. Za izravno mjerenje molarne provodnosti elektrolita i utvrđivanje ovisnosti molarne provodnosti o koncentraciji, služi konduktometrijska ćelija kao sastavni dio instrumenta konduktometra.

Otopljene organske molekule i spojevi koji ne ioniziraju ne mogu se utvrditi tim pokazateljem [35,40].

3.5.2. Koncentracija vodikovih iona

Koncentracija vodikovih iona je bitan pokazatelj kvalitete vode jer mnogi postupci pripreme, obrade i pročišćavanja vode ovise o pH vrijednosti otopine. Koncentracija vodikovih iona pokazuje kiselost ili lužnatost voda.

Vode s niskim pH su korozivne, a visoke vrijednosti pH smanjuju učinak kloriranja pri dezinfekciji vode. Koncentracija vodikovih iona se prema normama mjeri elektrometrijskom metodom.

Vrijednost pH je broj koji nam služi kao mjera kiselosti odnosno lužnatosti vodenih otopina, a iskazuje se pomoću negativnog dekadskog logaritma množinske koncentracije vodikovih iona u otopini [41] :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \ ; \ \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

Vrijednost pH spada u kemijske karakteristike ispitivane vode uz elektrovodljivost, brojne anorganske i organske tvari, nitrata, nitrite, kloride, sulfate, željezo itd. Nadalje, određivanje pH vrijednosti je potencijometrijska metoda (elektroanalitička). Postupak određivanja pH vrijednosti temelji se na mjerenju elektromotorne sile u ćeliji između radne (staklena elektroda) i referentne elektrode (kalomelova elektroda). Uređaj za mjerenje pH mjeri koncentraciju vodikovih iona u otopini (elektromotornu silu) a naziva se pH metar. Na samom početku mjerenja potrebno je pomoću standardnih puferских otopina provjeriti ispravnost rada pH metra čije su pH vrijednosti pH=7,00, pH=4,01 ili pH=9,21. Ukoliko pH vrijednosti odgovaraju onima na certificiranim puferским otopinama uređaj je spreman za mjerenje. U čašu ispitivanog uzorka uroni se elektroda te se očita pH vrijednost i temperatura; mjerenja su provedena u triplikatu.

Postupak određivanja pH vrijednosti vode izrazito je bitan jer u prirodnim vodama regulira ravnotežu ugljikova (IV)-oksida i karbonata i može se kretati od 4,5 do 8,5 na što može utjecati i prisutnost humusnih tvari. Najveći problem predstavlja ispuštanje otpadnih i onečišćenih voda puno viših ili puno nižih pH vrijednosti u prirodne prijamnike. Granična vrijednost pH takovih otpadnih voda ukoliko se ispuštaju u površinske vode je 6,9 do 9,0, a u sustav javne odvodnje 6,9 do 9,5 [39].

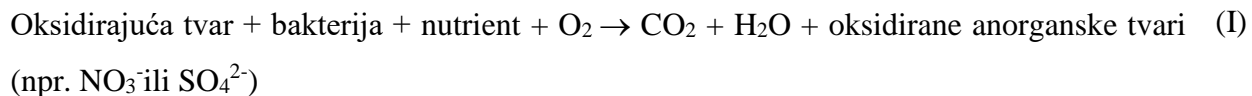
3.6. Organske tvari

Organske se tvari nalaze u raspršenom ili otopljenom obliku. Organska tvari u vodi je prema porijeklu proizvod biokemijskih procesa u vodi, sastojak ispuštenih gradskih i industrijskih i otpadnih voda te posljedica ispiranja zemljišta oborinskom vodom. Organska tvar se može dijeliti na biološki razgradive i nerazgradive tvari.

U otpadnim vodama najznačajnije skupine organskih tvari čine: bjelančevine (40-60%), ugljikohidrati (25-50%) te masnoće (oko 100%). U otpadnim vodama se nalaze i manje količine sintetičnih organskih molekula. Neke od tih su površinski aktivne tvari, bojila, hlapljive organske tvari i pesticidi.

Neke prirodne organske tvari, kao što su humusne tvari mogu značajno povećati mogućnost kompleksiranja teških metala u vodi. Takvo povećanje koncentracije kompleksirajućih tvari i promjena pH mogu pogoršati kvalitetu vode zbog migracije u okoliš u vodi topljivih kompleksno vezanih metala.

Svaka tvar koja se može oksidirati u prirodnim ili otpadnim vodama, oksidirati će se biokemijskim (bakterije) ili kemijskim procesima. Tim procesima (tj. u prirodnim prijemnicima) smanjuje se sadržaj kisika otopljenog u vodi jer se troši na oksidaciju org. tvari u vodi, pojednostavljeno prikazano:



Oksidiraju se i reducirajuće tvari kao npr. sulfidi i nitriti:



Sve prirodne vode sadrže bakterije i nutrijente a svaka otpadna tvar uvedena u takvu vodu potaknuti će biokemijske reakcije – potrošnju kisika jer dolazi do razgradnje prisutne organske tvari. Smanjenjem sadržaja otopljenog O_2 u vodi, mijenja se i flora i fauna, mijenjaju se i okus i miris te postaju neugodni. Otorovne (toksične) tvari se uključuju u hranidbeni lanac, neke vrste čak ugibaju. Prodiranjem u dublje slojeve, dospjevaju do vodocrpilišta te mogu utjecati na zdravlje ljudi, crpljenjem vode kao vode za piće.

Mjera za te biokemijske procese je i laboratorijsko mjerenje tzv. biokemijske potrošnje kisika (BPK). Oksidirajuće tvari (reduktivna sredstva) ispuštena u prirodne vode također potiču slične kemijske reakcije. Mjera za te kemijske procese je laboratorijsko mjerenje tzv. kemijske potrošnje kisika (KPK). KPK i BPK su relativne mjere za utrošak kisika zbog prisutnosti otpadnih tvari. KPK vrijednosti mogu biti 2,5 puta veće od vrijednosti BPK_5 , i prikazuje oksidaciju svih tvari prisutnih u vodi a ne samo tvari biološkog porijekla kao što je to kod BPK_5 vrijednosti. KPK vrijednost je mjera onečišćenja/zagađenja voda te se određuju i biorazgradljive i ne razgradljive tvari koje se mogu oksidirati. dok je BPK_5 vrijednost mjera biorazgradljivosti prisutnih tvari jer se određuje potrošnja kisika na biorazgradljive tvari. Određivanje KPK vrijednosti traje oko 2 sata, dok ispitivanje BPK_5 traje 5 dana [35,40].

3.7. Maksimalno dopuštene koncentracije indikatorskih parametara u vodi

Maksimalno dopuštene koncentracije nekih indikatorskih parametara za vodu za ljudsku potrošnju prema Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju [39] prikazani su u **tablici 5.**:

Tablica 5. Neki indikatorski parametri za vodu za ljudsku potrošnju prema Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju [39]

| Pokazatelj | Jedinice | MDK |
|------------------------------|------------------------|---------|
| Boja | mg/PtCo skale | 20 |
| Kalcij* | mg/l | |
| Kalij* | mg/l | 12 |
| Kloridi | mg/l | 250,0 |
| Koncentracija vodikovih iona | pH jedinica | 6,5-9,5 |
| Magnezij* | mg/l | |
| Miris | | bez |
| Mutnoća | NTU | 4 |
| Natrij | mg/l | 200,0 |
| Okus | | bez |
| Silikati* | mg/l | 50 |
| Sulfati | mg/l | 250,0 |
| Temperatura* | °C | 25 |
| Ukupna tvrdoća* | CaCO ₃ mg/l | |
| Ukupne suspenzije* | mg/l | 10 |
| Utrošak KMnO ₄ | O ₂ mg/l | 5,0 |
| Vodljivost | μS/cm /20 °C | 2500 |

*ne određuje se u vodama u boci ili drugoj ambalaži

Opisane granične vrijednosti emisija otpadnih voda iz objekata i postrojenja za proizvodnju i preradu tekstila sukladno Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [42] prikazani su u **tablici 6.**

Tablica 6. Granične vrijednosti nekih parametara otpadnih voda iz objekata i postrojenja za proizvodnju i preradu tekstila [42]

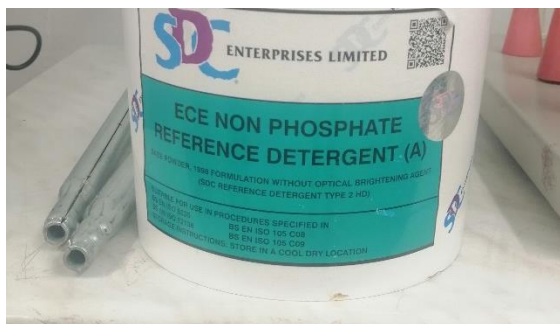
| POKAZATELJI | IZRAŽENI KAO | JEDINICA | POVRŠINSKE VODE | SUSTAV JAVNE ODVODNJE |
|---------------------------------------|-----------------|----------|-----------------|-----------------------------|
| FIZIKALNO-KEMIJSKI POKAZATELJI | | | | |
| 1. Temperatura | | °C | 30 | 40 |
| 2. pH-vrijednost | | | 6,5 – 9,0 | 6,5 – 9,5 |
| 3. Suspendirane tvari | | mg/l | 80 | (a) |
| 4. Taložive tvari | | ml/l h | 0,5 | 10 |
| 5. Boja | | | bez | bez |
| ORGANSKI POKAZATELJI | | | | |
| KPK _{Cr} | O ₂ | mg/l | 125 | * |
| BPK ₅ | O ₂ | mg/l | 25 | * |

* BPK₅, KPK_{Cr}, ukupni fosfor i ukupni dušik, koji se ne ograničavaju u priložima ovoga Pravilnika, ako komunalni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda postiže stupanj pročišćavanja u skladu s odredbama ovoga Pravilnika ili ako nivo razrjeđenja na uređaju omogućava zaprimanje otpadnih voda s višim vrijednostima emisija pokazatelja

4. EKSPEIMENTALNI DIO

4.1. Kemikalije

- Voda za ljudsku potrošnju (uvijek iz iste slavine, u laboratoriju)
- demineralizirana voda
- Certificirani referentni materijal, STABLCAL® Stabilizirani standard formazina (0 NTU – 7500 NTU); Hach
- Referentni standardi 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 , $k = 1413 \mu\text{S cm}^{-1}$; BHD Prolabo
- Bojila: Telon® Blue M-GLW, DyStar (C. I. Acid Blue 221) i Bezaktiv Brilliantblau V-R specz., Bezema (C.I. Reactive Blue 19, 61200)
- Standardni deterdžent ECE A; SDC Enterprises Limited,UK



Slika 10. Standardni deterdžent ECE A, nefosfatni i bez optičkog bijelila proizvođača SDC Enterprises Limited,UK (fotografirala K.Wolff)

Tablica 7. Sastav standardnog deterdženta ECE A (nefosfatni deterdžent bez optičkog bijelila; proizvođač: SDC Enterprises Limited,UK)

| Sastojci | 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 ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,3:1$) | 3,4 |
| Karboksimetilceluloza | 1,3 |
| Dietilen triamin penta (metilen fosfonska kiselina), DTPMPA Na | 0,8 |
| Natrijev sulfat | 9,8 |
| Voda | 12,2 |
| Σ | 100,0 |

- COD Call Test C4/25 (KPK), WTW, koji u svom sastavu sadrži:
 - *sumpornu kiselinu - H_2SO_4*
 - *kalijev dikromat – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$*
 - *živin (II) sulfat – HgSO_4*

4.2. Uzorak

- Pamuk/poliesterski ručnik

U ovom radu ispitana je tkanina (pamuk/PES) koja se sastoji od pamučne celuloze (60%) i sintetskog polimera - poliester (40%), površinske mase: 270 g/m^2 , gustoće 14 niti/cm u smjeru osnove i potke, vez krep.



Slika 11. Uzorak ispitane tkanina (pamuk/PES) (fotografirala K.Wolff)

4.3. Pribor

- Staklene boce od 1000 cm³ za prijenos efluneta
- Staklene čaše 500 cm³, 800 cm³, 1000 cm³, 3000 cm³
- Menzura 50 cm³, 100 cm³, 300 cm³
- Okrugla odmjerna tikvica 1000 cm³
- Eksikator sa sredstvom za sušenje i sa bojom koja detektira vlagu
- Stakleni štapić
- Metalna pinceta
- Laboratorijska kliješta
- Metalne kivete uređaja Rotawash
- Termometar
- Pipete 50 cm³, 20 cm³
- Propipeta
- Petrijeve zdjelice
- Filter papir od staklenih vlakana
- Porculanske zdjelice za isparavanje i sušenje (90 mm, kapacitet 100 cm³)
- Laboratorijska kliješta
- Turbidimetrijske kivete
- KPK epruvete s plastičnim zatvaračem, d 16 mm, RK 14/25, WTW
- Stalak za epruvete

4.4. Uredaji i aparature

- Ultrazvučni nož za rezanje tkanine, Sonowave Ultrasonic REXEL TTS 400

- Uređaj za pranje, Rotawash (Color Fastness Tester)
- sušionik s mogućnošću rada na 103 ± 3 °C, ST 01/02, Instrumentaria
- vodena kupelj s isparavanjem
- Uređaj za membransku filtraciju, Duran
- Analitička vaga, AB 204DR, MettlerToledo
- pH metar, SCHOTT, ProLab 3000
- konduktometar, CG 853, Schott
- Turbidimetar, Hach TL2350
- Termoreaktor CR 2200, WTW
- Fotometar photoLab S6, WTW
- Dino-Lite mikroskop

4.5. Priprema uzorka za ispitivanje

Prije početka ispitivanja otpuštanja čestica mikroplastike s ispitivanog uzorka ručnika (poglavlje 3.2.), isti je potrebno izrezati uz pomoć ultrazvučnog noža za rezanje tkanine Sonowave Ultrasonic REXEL TTS 400 (slika 13.). Uređaj se sastoji od dijela na kojem se nalazi držač rezača sa kotačićima, a upravlja se gumbom na ručici. Generator automatski podešava razinu izlazne snage te nakon njegovog paljenja nož je odmah spreman za upotrebu. Glavni razlog korištenja ultrazvučnog rezača je taj što primjenom ultrazvučnog rezanja dolazi do taljenja ruba tkanine i čime se onemogućava daljnje paranje tkanine. Na taj način neće doći do pojačanog otpuštanja rubnih vlakana tijekom daljnjih ispitivanja što bi dalo pogešnu sliku o ukupnoj količini otpuštenih čestica s promatranog uzorka. Uzorci su rezani na približno istu masu od oko 38 g (tablica 8.), odnosno po jedan uzorak za standardni postupak pranja u vodi, po jedan uzorak za standardni postupak pranja uz dodatak deterdženta te po jedan uzorak za inovativni postupak pranja u vodi i po jedan uzorak za inovativni postupak pranja uz dodatak deterdženta. Postupci pranja provedeni s dodatkom 25 metalnih kuglica (oznaka B), sukladno HRN EN ISO 6330:2012.



Slika 12. Vaganje uzoraka na približnu masu od 38 g (fotografirala K. Wolff)



Slika 13. Rezanje uzorka ultrazvučnim nožem (fotografirala K. Wolff)

Tablica 8. Oznake i odvage uzoraka poliesterskog ručnika

| POSTUPAK PRANJA | Oznaka uzorka | MASA UZORKA (B - sa kuglicama) |
|---------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|
| Voda - Standardno pranje | B-VS | 37,5545 g |
| Voda - Inovativno pranje | B-VI | 37,8634 g |
| Deterdžent - Standardno pranje | B-DS | 37,9221 g |
| Deterdžent - Inovativno pranje | B-DI | 37,5115 g |

4.6. Postupak pranja standardnim i inovativnim postupkom

Postupak pranja proveden je na laboratorijskom uređaju SDL ATLAS Rotawash (M228B/C) koji se koristi za provođenje ispitivanja ubrzanog pranja i bojadisanja. Uzroci su prani prema normi HRN EN ISO 6330:2012 sa 25 metalnih kuglica na točno određenim parametrima. Postupak pranja izvodi se u 5 ciklusa korištenjem vode za ljudsku potrošnju (vodovodna voda) i standardnog deterdženta ECE A– nefosfatni deterdžent, bez optičkog bjelila. Ovisno o masi ispitivanog uzorka i vrsti ispitivanja, u kivetu se stavlja određeni volumen vode, odnosno suspenzije deterdženta. Suspenzija deterdženta je priređena otapanjem 1,25 g deterdženta u toploj vodi, prebacivanjem ohlađene suspenzije u odmjernu tivicu od 1 dm³ te nadopunjavanjem vodovodnom vodom do oznake. Tako pripremljenu odmjernu suspenziju potrebno je prije svake upotrebe dobro promućkati zbog homogenizacije pošto deterdžent sadrži i netopljive komponente. Nadalje pripremljeni uzorci i određeni volumeni vode stavljeni su u kivetu. Kiveta se stavlja u uređaj te

nakon što temperatura dosegne 60 °C (brzinom od 1.5 °C/min) započinje proces pranja koji traje 30 minuta, uz omjer kupelji 1:8. Nakon postupka pranja ispitivani uzorak se ispiru četiri puta u 4 čaše s omjerom kupelji 1:7.

Postupak ispiranja se razlikuje radi li se o standardnom ili inovativnom postupku. Kod standardnog postupka (**Slika 17**), uzorak se nakon pranja ispiru u točno određenom volumenu vode na konstantnoj sobnoj temperaturi. Kod inovativnog postupka (**Slika 18.**) uzorak se ispiru postepeno u čašama s vodom različite, padajuće temperature. Ispiranje u prvoj čaši se vrši pri temperature od 60 °C, u drugoj čaši na 50 °C, u trećoj na 40 °C dok u zadnjoj na 30 °C. Vrijeme ispiranja je 20 sekundi po čaši, a dobiveni efluenti iz svake čaše su kompozitno prikupljeni čime je dobiven ukupni volumenom efluenta inovativnog postupka.

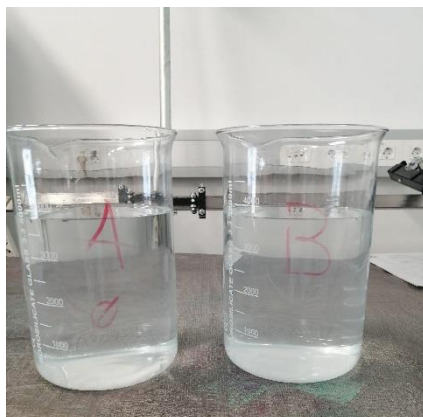
Provedeno je 10 uzastopnih ciklusa pranja a efluenti od pranja i ispiranja su kompozitno prikupljeni u dvije skupine: prva skupina za 1. - 5 . ciklus pranja i druga skupina za 6. - 10. ciklus pranja.



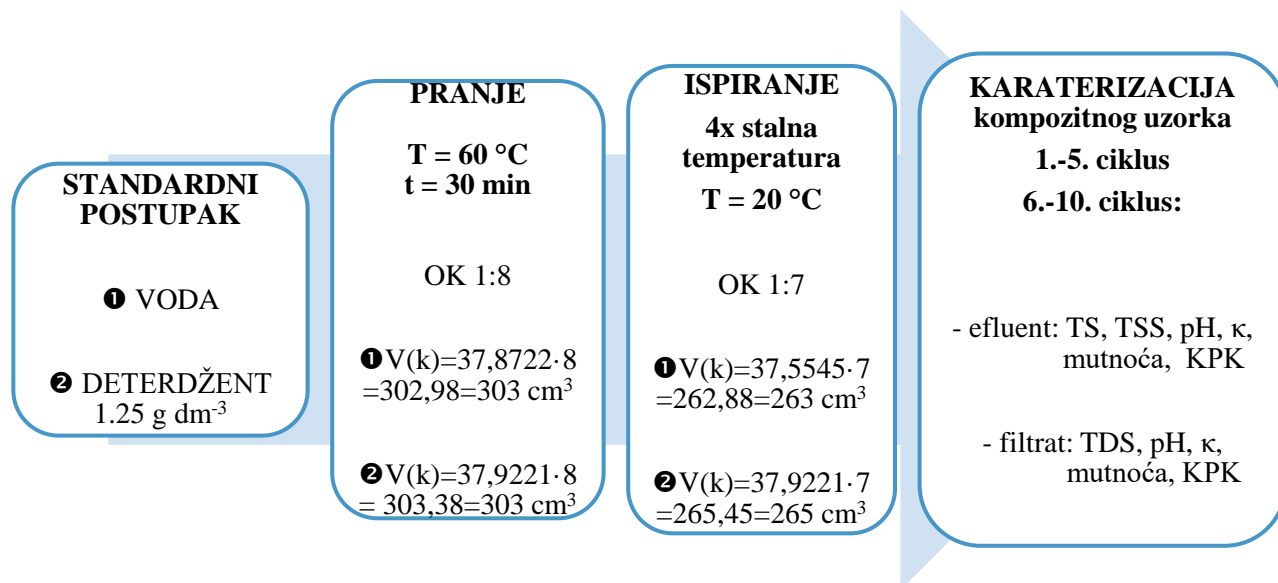
Slika 14. SDL ATLAS Rotawash (M228B/C)
(fotografirala K.Wolff)



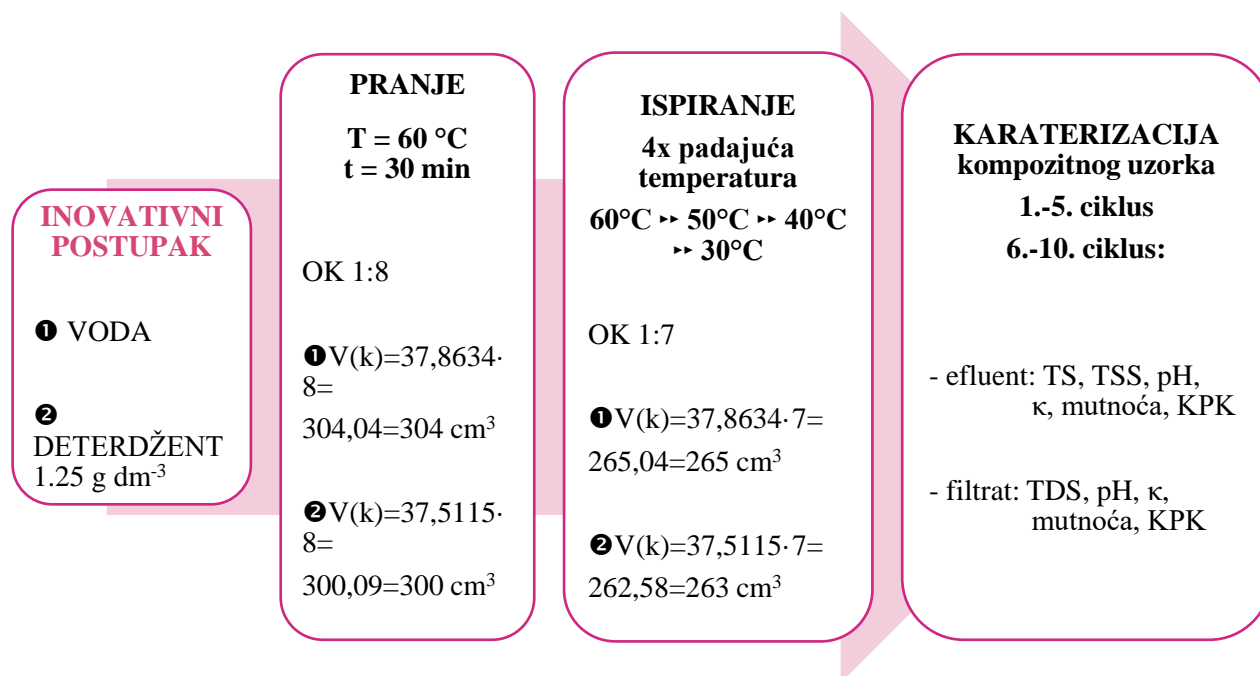
Slika 15. Suspenzija deterdženta
(fotografirala K.Wolff)



Slika 16. Lijeva čaša (A) sa ukupnim volumenom efluenta nakon pranja bez 25 kuglica; desna čaša (B) sa ukupnim volumenom efluenta nakon pranja uz djelovanje 25 metalnih kuglica (fotografirala K.Wolff)



Slika 17. Shematski prikaz standardnog postupka pranja

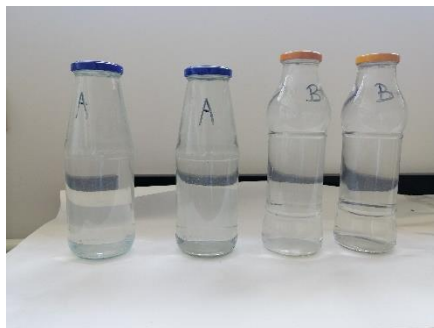


Slika 18. Shematski prikaz inovativnog postupka pranja

4.6.1. Uzorkovanje vode od pranja

Kompozitni uzorci voda uzeti su zasebno nakon pranja standardnim (oznaka S) i inovativnim (oznaka I) postupkom. Pojedinačni uzorci nakon svakog ciklusa pranja se prikupljaju u veći spremnik te se nakon homogenizacije (miješanja) pune u zasebne staklene boce i to tako da prvu skupinu čine uzorci od 1. do 5. ciklusa pranja a drugu skupinu uzorci od 6. do 10. ciklusa pranja. Boce je potrebno napuniti do vrha homogeniziranim uzorcima efluenata, bez mjehurića zraka (**slika 19.**). Ukoliko se daljnja ispitivanja ne mogu provesti odmah, uzorci se spremaju u hladnjak. Prije provođenja analize, uzorci se vade iz hladnjaka kako bi se temperirali na sobnu temperaturu prije postupka mjerenja.

Ispitani uzorci ručnika se suše na zraku na sobnoj temperaturi (**slika 11.**)



Slika 19. Staklene boce za prijenos efluenta nakon pranja bez kuglica (A) i s kuglicama (B)
(fotografirala K.Wolff)

4.7. ODREĐIVANJE UKUPNE ČVRSTE TVARI U EFLUENTU (TS)

Ukupna čvrsta tvar (*engl. total solids* - TS) određuje se isparavanjem poznatog volumena dobro promiješanog uzorka vode u porculanskoj zdjelici pri 103° - 105°C . U porculanskoj zdjelici zaostaje isparni ostatak koji se odnosi na količinu tvari zaostalu u zdjelici nakon isparavanja, a sadrži i organsku i anorgansku čvrstu tvar (**slika 20.**). Postupak ispitivanja započinje žarenjem prazne porculanske zdjelice u sušioniku do konstantne mase. Zatim slijedi hlađenje porculanske zdjelice na sobnu temperaturu koje se odvija u eksikatoru, te nakon hlađenja posudica se izvažuje (m_a). Izvagane prazne porculanske zdjelice poslažu se na kupelj za isparavanje te se u njih prenese dobro promućkani uzorak vode točno određenog volumena (V_{uz} – od 100 - 120 mL). Nakon što je uzorak vode iz porculanskih zdjelica polako ispario, zdjelice se suše do konstantne mase u sušioniku na $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Nakon hlađenja u eksikatoru, porculanska zdjelica sa suhim uzorkom se izvažuje na analitičkoj vagi (m_b) do konstantne mase. Masa suhe tvari smatra se konstantnom ukoliko je nakon sljedećih pola sata sušenja razlika u masi manja od 0,5 % ili manja od 2 mg u protivnom se postupak sušenja, hlađenja i vaganja mora ponoviti do postizanja konstantne mase. Mjerenje je provedeno u triplikatu, a prema ispod navedenoj jednadžbi izračunava se koncentracija ukupno otpoljenih čvrstih tvari [35]:

$$\rho_{TS} = \frac{m_D}{V_{UZ}} \quad (IV)$$

$$m_{TS} = m_b - m_a \quad (V)$$

Gdje je:

ρ_{TS} – koncentracija ukupno otopljenih krutina; mg/dm³; 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; dm³; l



Slika 20. Kupelj za isparavanje volumena određenog uzorka vode (fotografirala K.Wolff)

4.8. ODREĐIVANJE UKUPNE SUSPENDIRANE TVARI (TSS)

Suspendirana tvar (*engl. total suspended solids* - TDS) predstavlja sve krute tvari koje se iz vode odvajaju postupkom filtriranja kroz filter od staklenih vlakana. Postupak filtracije uzorka vode provedena je pomoću aparature za membransku filtraciju, Duran (**slika 21.**), a količina suspendirane tvari određena je filtracijom kroz filter od staklenih vlakana pod sniženim tlakom. Uz pomoć menzure promješani uzorak vode od 120 cm³ profiltrira se kroz filter od staklenih vlakana. Menzura i filter se isperu sa malim volumenom destilirane vode. Nakon filtracije, potrebno je i aparaturu za membransku filtraciju isprati malim volumenom destilirane vode što se odvaja u bocu za otpad. Nakon što je uzorak vode profiltriran, filteri se suše u sušioniku na 105±

2 °C do konstantne mase. Donja granica određivanja je 2 mg dm⁻³. Sva mjerenja su provedena u triplikatu.

Prema ispod navedenoj jednadžbi se izračuna koncentracija ukupnih suspendiranih tvari:

$$\rho_{TSS} = \frac{m_S}{V_{uz}} \quad (\text{VI})$$

$$m_{SS} = m_1 - m_0 \quad (\text{VII})$$

Gdje je:

ρ_{TSS} – koncentracija ukupno suspendiranih tvari; mg dm⁻³; mg l⁻¹

m_{SS} – masa suspendirane tvari; mg

m_0 – masa filtera prije filtracije; mg

m_1 – masa filtera nakon filtracije; mg

$V_{uz.}$ – volumen uzorka uzetog za filtraciju; dm³



Slika 21. Uređaj za membransku filtraciju, Duran [44]

4.9. ODREĐIVANJE UKUPNO OTOPLJENIH KRUTE TVARI (TDS)

Ukupno otopljeni tvar (*engl. total dissolved solids* - TDS) određena je isparavanjem filtrata zaostalog nakon membranske filtracije pri temperaturi od 105 ± 3 °C na vodenoj kupelji te vaganjem porculanske zdjelice do konstantne mase. 120 cm³ dobro promiješanog uzorka vode profiltrira se kroz filter od staklenih vlakana pod sniženim tlakom. Filtrat se homogenizira te se odgovarajući volumen od 70 cm³ (V_{uz}) otpipetira u prethodno izvaganu porculansku zdjelicu, dok se preostali volumen koristi za daljnju analizu (ispitivanje mutnoće, pH vrijednosti, elektrovodljivosti i KPK vrijednosti). Uzorak se polagano isparava na vodenoj kupelji u

porculanskoj zdjelici, suši do konstantne mase u sušioniku na 105 ± 2 °C, hladi u eksikatoru do sobne temperature te se zdjelica sa suhim ostatkom važe na analitičkoj vagi (m_b). Masa suhe tvari (m_D) smatra se konstantnom ukoliko je nakon sljedećih pola sata sušenja razlika u masi manja od 0,5 % ili manja od 2 mg u protivnom se postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponavlja do postizanja konstantne mase. Mjerenje je provedeno u triplikatu, a prema ispod navedenoj jednadžbi izračunava se koncentracija ukupno otopljenih čvrstih tvari:

$$\rho_{TDS} = \frac{m_D}{V_{UZ}} \quad (\text{VIII})$$

$$m_D = m_b - m_a \quad (\text{IX})$$

Gdje je:

ρ_{TDS} – koncentracija ukupno otopljenih krutina; mg/dm³; 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; dm³ ; l

4.10. ODREĐIVANJE MUTNOĆE

Mjerenje mutnoće se provode na turbidimetru, a uređaj se provjerava prije mjerenja sa certificiranim referentnim materijalom, STABLCAL[®] Stabilizirani standard formazina (**tablica 9. , slika 22.**). Radi smanjenja utjecaja pogrešaka ali i sigurnosti u što točniju očitavu vrijednost, prije svakog mjerenja provodi se postupak verifikacije ili interne provjere turbidimetra. Provjera ispravnosti se provodi pomoću Referentnim standardima Gelex[®] Secondary Turbidity Standards (GSTS), nazivne vrijednosti 200 NTU. Rezultati dobiveni internom provjerom usporede se sa referentnim vrijednostima te ukoliko je odstupanje unutar određenog postotka % koji je naveden u **tablici 9.** može se započeti mjerenjem.

Tablica 9. Certificirani referentni materijal, STABLCAL[®] Stabilizirani standard formazina:

| | Vrijednost | Dozvoljeno odstupanje (%) |
|--------------------|------------|---------------------------|
| Standard #1 | <0,1 NTU | n/a |
| Standard #2 | 20 NTU | +/- 1,0 |
| Standard #3 | 200 NTU | +/- 10 |
| Standard #4 | 1000 NTU | +/- 50 |
| Standard #5 | 4000 NTU | +/- 20 |

Staklene kivete se napune do oznake sa ispitivanom vodom sobne temperature. Kiveta se obriše od ostataka tekućine te se oprezno promućka kako bi se ne bi stvorili mjehurići zraka koji interferiraju. Kiveta se stavlja u instrument tako da je poravnata oznaka sa kivete sa oznakom na instrumentu(**slika 23.**). Zatvori se poklopac i mjerenje počinje. Instrument na ekranu prikaze rezultat koji se zabilježi, a kiveta se ispiru destiliranom vodom i uzorkom prije svakog mjerenja. Uzorak vode koji sadrži neotopljene tvari smanjuje ulazno elektromagnetsko zračenje u ovisnosti o količini prisutnih neotopljenih tvari a koje raspršuju zračenje nejednoliko u svim smjerovima. Intenzitet difuzijskog zračenja ovisi o valnoj duljini upadnog zračenja, kutu mjerenja, obliku, optičkim karakteristikama i veličini suspendiranih tvari u ispitivanom uzorku vode. Elektromagnetsko zračenje prolazi kroz uzorak a relativni intenzitet rasapa svjetlosti se mjeri pomoću foto-detektora turbidimetra.



Slika 22. Turbidimetar, Hach TL2350
(fotografirala K.Wolff)



Slika 23. Stavljanje kivete u
turbidimetar (fotografirala K.Wolff)

4.11. ODREĐIVANJE pH VRIJEDNOSTI OTOPINA

pH vrijednost ispitivanih otopina određuje se mjerenjem na pH metru SI Analytics, ProLab 3000 (slika 24.). Prije mjerenja potrebno je provesti internu provjeru ispravnosti rada pH metra i/ili elektrode trostrukim mjerenjem pH vrijednosti certificirane referentne puferske otopine čija vrijednost treba biti oko očekivane pH vrijednosti mjerenih otopina. U slučaju odstupanja, neophodno je potrebni provesti kalibraciju uređaja korištenjem certificiranih referentnih otopina. Kalibracija se uobičajeno provodi najmanje jednom u tjedan dana.



Slika 24. pH metar, SI Analytics, ProLab 3000 (fotografirala K.Wolff)

4.12. ODREĐIVANJE ELEKTROVODLJIVOSTI OTOPINA

Mjerenje započinje miješanjem ispitivanog uzorka u čaši te uranjanjem konduktometrijske ćelije u uzorak. Na ekranu instrumenta očita se elektrovodljivost otopine i temperature. Sva mjerenja elektrovodljivosti provedena su u triplikatu.

Ispravnost rada konduktometra (slika 25.) provjerava se certificiranom otopinom za elektrovodljivost dnevno a prije mjerenja ispitnih uzoraka.



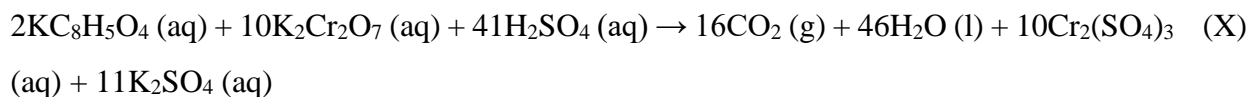
Slika 25. Konduktometar, CG 853, Schott (fotografirala K.Wolff)

4.13. ODREĐIVANJE KEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA

Kemijska potrošnja kisika (KPK) predstavlja masenu koncentraciju kisika potrebnu da se pod određenim uvjetima oksidiraju tvari otopljene i/ili suspendirane u 1 dm³ vode. Izražava se u mg O₂ dm⁻³ što označava masu utrošenog kisika za razgradnju najčešće organskih tvari po dm³ otpadne vode. Kao oksidacijsko sredstvo koristi se jaki oksidans kalijev dikromat, u otopini sumporne kiseline, uz Ag₂SO₄ kao katalizator.

Za postupak određivanja KPK vrijednosti u ovome radu se korišten je kivetni test COD Cell Test C4/25, WTW. U kiveti se nalazi otopina sumporne kiseline, kalijeva dikromata i živinog(II)sulfata volumena 3 cm³. Ispitivanje započinje pipetiranjem 3 cm³ uzorka vode u prethodno označene kivete. Kivete je potrebno dobro zatvoriti i promućkati te ih staviti u KPK termoreaktor CR 2200, WTW koji je prethodno zagrijan na 148°C (**slika 26.**). Reakcija se provodi tijekom 2 sata.

Proces oksidacije organske tvari može se prikazati sljedećom reakcijom u kojoj kalijev hidrogen ftalat - KHF (KC₈H₅O₄) predstavlja organsku tvar :



Kada vrijeme reakcije istekne nakon 2 sata, kivete sa ispitivanim uzorkom izvade i ostave da se hlade na sobnu temperaturu (**slika 27.**). Nakon što su se kivete ohladile, oprezno se promiješaju te se jedna po jedna stavlja u fotometar prikazan na **slici 28.** u kojem se mjeri absorbancija i/ili KPK vrijednost u mg O₂ dm⁻³.



Slika 26. Termoreaktor
CR 2200, WTW
(fotografirala K.Wolff)



Slika 27. Kivete nakon 2 sata
reakcije
(fotografirala K.Wolff)

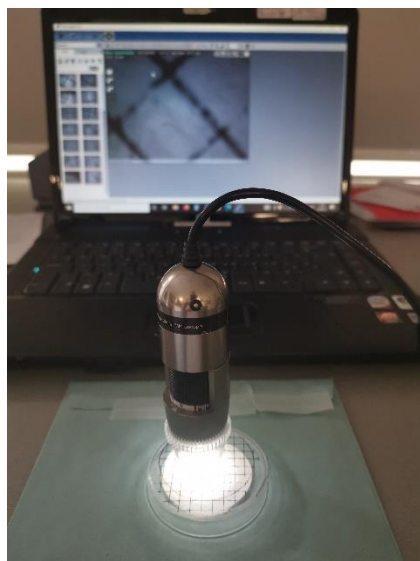


Slika 28. Fotometar photoLab
S6, WTW
(fotografirala K.Wolff)

4.14. KARAKTERIZACIJA OTPUŠTENIH ČESTICA MIKROPLASTIKE

4.14.1. Brojanje otpuštenih čestica mikroskopiranjem

Prilikom procesa pranja ispitivanog tekstilnog materijala standardnim i inovativnim procesom u vodi ili otopini sa deterdžentom dolazi do otpuštanja čestica. Ispitani efluenti su profiltrirani kroz filter od staklenih vlakana pri čemu na njemu zaostaju otpuštene čestice vlakana sa tekstilnog materijala. Filtri osušeni u sušioniku spremni su za brojanje. Brojanje se provodi uz pomoć digitalnog mikroskopa Dino Lite. Postupak brojanja započinje pokrivanjem filtra sa stakalcem na kojem je naznačena kružno iscrtana mreža za lakše brojanje vlakana (**slika 29.**). Dino Lite uređaj prikazuje sliku na kompjuteru za lakše brojanje vlakanaca. Filtere istovremeno ispituju dva ispitivača sa ciljem dobivanja što boljeg rezultata.



Slika 29. Brojanje otpuštenih čestica sa Dino Lite digitalnim mikroskopom

4.14.2. Bojadsanje filtarskog kolača

Bojanje filtarskog kolača s 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) provedeno je uranjanjem filtara u otopine bojila (2%) tijekom 15 minuta. Nakon uranjanja uzorci su osušeni na zraku.

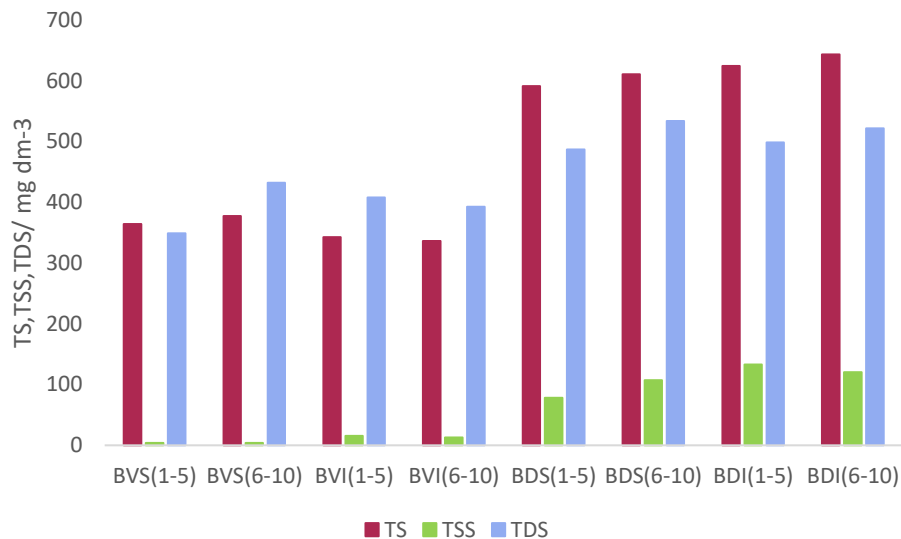
5. REZULTATI I RASPRAVA

U ovome radu provedena je karakterizacija efluenta dobivenih nakon postupka pranja realnog uzorka tkanine koja je po sastavu mješavina pamuka i poliestera te karakterizacija separiranih čestica na filtarskom kolaču. Također se pokušalo ustanoviti otpuštaju li se čestice mikroplastike s tekstilnog materijala značajnije standardnim ili inovativnom postupkom pranja. U tu svrhu provedeno je 10 uzastopnih ciklusa pranja. Efluenti od pranja i ispiranja su kompozitno prikupljeni u dvije skupine: prva skupna je činila uzorke od 1. – 5. ciklusa a druga od 6. – 10. ciklusa pranja. Nadalje, kako bi se ispitao utjecaj deterdženta na postupak pranja, sva ispitivanja su provedena simulacijom pranja sa i bez dodatka deterdženta (pranje u vodi). U svim postupcima pranja dodane su i metalne kuglice koje bi mehaničkim djelovanjem na tkaninu potencirale otpuštanje čestica mikroplastike s ispitivanih uzoraka. Iz tog je razloga provedena karakterizacija filtarskog kolača brojanjem otpuštenih čestica mikroplastike pomoći mikroskopa te bojadisanjem filtara bojilima Telon Blue M-GLW za PES komponentu i Bezaktiv Brilliantblau V-R spec. za pamučnu celulozu. Kako bi se postigli najbliži uvjeti onima u perilici rublja proces pranja je proveden u uređaju Rotawash. Ispitivanjem efluenta i filtrata preostalog nakon membranske filtracije, određene su kemijske i fizikalno-kemijske karakteristika voda, mjerenjem parametara pH vrijednosti, elektrovodljivosti, mutnoće, ukupne suspendirane vrijednosti (TSS), ukupne čvrste tvari (TS), ukupne otopljene tvari (TDS) te vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK). Mjerenja svih parametara su provedena u triplikatu a rezultati su prikazani kao srednja vrijednost.

Karakteristike čvrste tvari i otpuštenih čestica

Na **slikama 30. i 31.** prikazan je sadržaj ukupne čvrste tvari (TS), ukupne suspendirane tvari (TSS) i ukupne otopljene tvari (TDS) u efluentima nakon standardnog (S) i inovativog (I) postupka u vodi (V) i u suspenziji deterdženta (D). Promatranjem navedenih prikaza može se uočiti blago povećanje svake komponente čvrste tvari od 1. – 5. te od 6. – 10. ciklusa pranja standardnim postupkom u vodovodnoj vodi dok su te vrijednosti kod 1. – 5. te 6. – 10. ciklusa pranja inovativnim postupkom s vodovodnom vodom nešto manje u odnosu na standardni postupak. Sadržaj ukupne suspendirane tvari je za inovativni postupak pranja u vodi nešto veći u odnosu na standardni (**slika 30**), što bi moglo značiti da se inovativnim postupkom pranja u vodi

otpušta više čestica sa ispitivanog uzorka. Sadržaj suspendirane tvari od 1. – 5. te od 6. – 10. ciklusa pranja standardnim postupkom u vodovodnoj vodi je nizak i prosječno iznosi oko 4 mg dm⁻³ za standardni postupak a oko 14 mg dm⁻³ za inovativni postupak.



Slika 30. Prikaz sadržaja ukupne čvrste tvari (TS), ukupne suspendirane tvari (TSS) i ukupne otopljene tvari (TDS) u efluentima nakon pranja standardnim (S) i inovativnim (I) postupkom u vodi (V) i uz dodatak deterdženta (D)

Za pojašnjenje ovoga fenomena potrebno je poznavati i konstrukcijske karakteristike tkanine, koja je za ispitivani uzorak izuzetno složena, jer je poznato da je to parametar koji znatno utječe na procese otpuštanja čestica [32,45]. Također je bitno spomenuti da je ispitivana tkanina mješavina pamuka i poliestera (60:40) te se osim čestica poliesetra svakako otpuštaju i čestice pamučne celuloze.

Iz tog su razloga u daljnjem radu provedena ispitivanja sa ciljem karakterizacije filtarskog kolača procjenjivanjem broja i sastava otpuštenih čestica (poglavlje 4.14.1.). Rezultati su prikazani u **tablicama 10. i 11.**

Tablica 10. Procjena broja otpuštenih čestica na filtru od staklenih vlakana



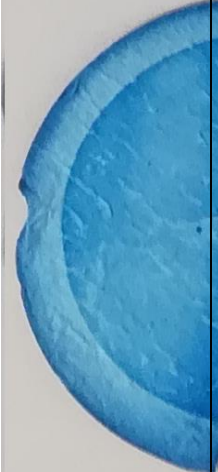





| UZORAK | Ispitivač 1 - (K) | Ispitivač 2 - (I) | \bar{x} |
|-----------------------------------------|----------------------|----------------------|--------------|
| Standardni postupak - voda | | | |
| BVS3(1-5) | 292 | 313 | 302,5 |
| BVS3(6-10) | 180 | 188 | 184 |
| Standardni postupak - deterdžent | | | |
| BDS3(1-5) | 349 | 324 | 336,5 |
| BDS2(6-10) | 176 | 193 | 184,5 |
| Inovativni postupak - voda | | | |
| BVI3(1-5) | 206 | 202 | 204 |
| BVI3(6-10) | 230 | 136 | 183 |
| Inovativni postupak - deterdžent | | | |
| BDI2(1-5) | 277 | 354 | 315,5 |
| BDI3(6-10) | 163 | 184 | 173,5 |

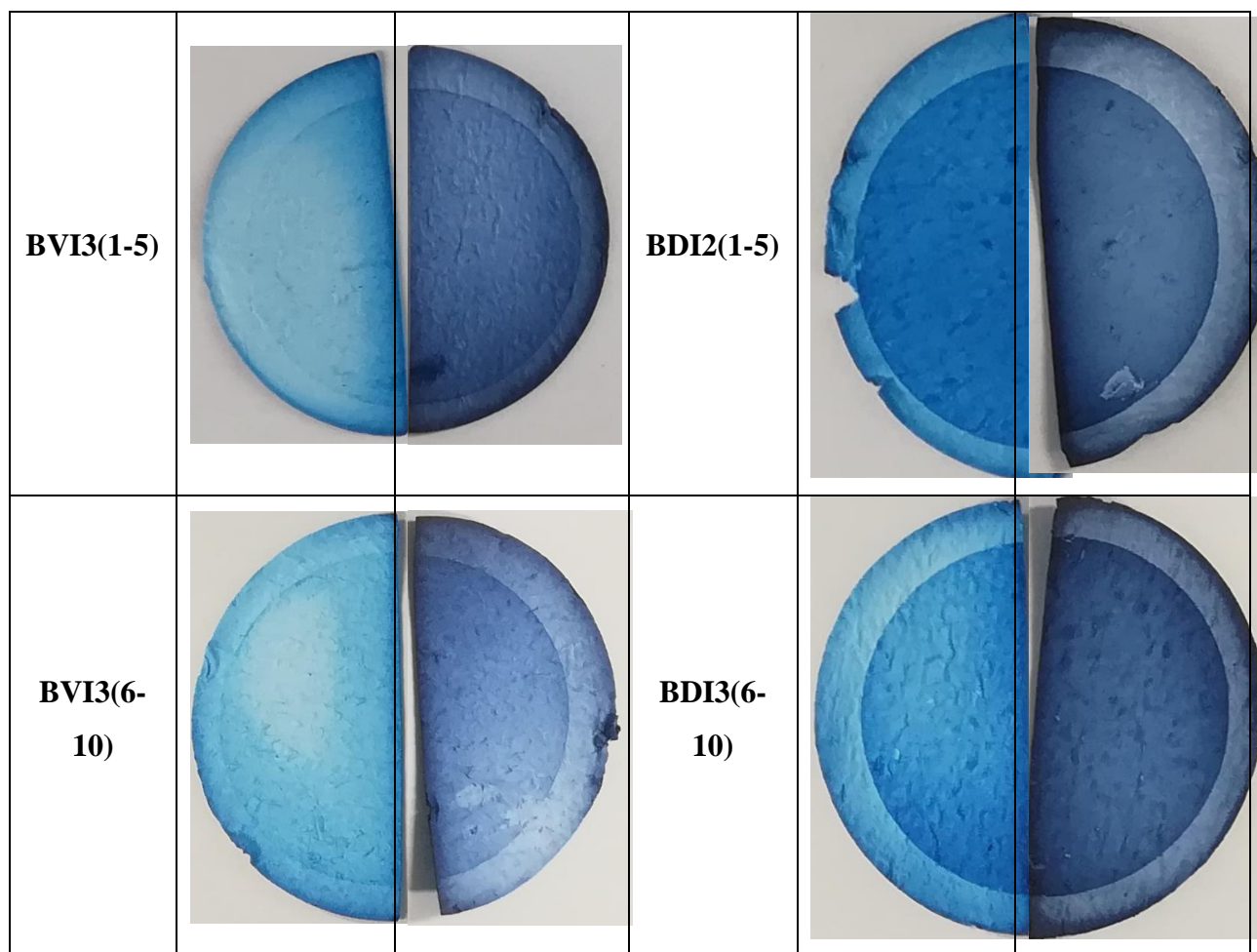
Prema podacima iz tablice 10. uočava se da se više čestica otpušta od 1 do 5 ciklusa pranja nego od 6 do 10 ciklusa pranja, bez obzira radi li se o standardnom ili inovativnom postupku. Dodatak deterdženta i u standardnom i u inovativnom postupku povećava broj otpuštenih čestica od 1 do 5 ciklusa pranja što može ukazivati na to da dodatak deterdženta uzrokuje povećano otpuštanje čestica. Može se primijetiti da je broj otpuštenih čestica gotovo konstantan u uzorcima 6 do 10 ciklusa pranja, ali da se inovativnim postupkom pranja otpustilo nešto manje čestica u uzorcima od 6 do 10 ciklusa. Iz navedenih razmatranja se može zaključiti da dodatak deterdženta potiče otpuštanje čestica s promatranog ispitnog uzorka te da ih se u početnim ciklusima pranja otpušta više.

Kao što je već navedeno, za opisivanje fenomena otpuštanja čestica, svakako je potrebno uzeti u obzir i konstrukcijske karakteristike predmetne tkanine ali i sirovinski sastav. Kako je ispitni uzorak mješavina pamuka i poliestera, za očekivati je da će se u postupcima pranja ovakvog uzorka otpustiti čestice ne samo poliesterske strukture već i celulozne i to većim dijelom celulozne jer je udio pamuka (60%) veći od udjela poliestera (40%). Otpuštene čestice na bazi celuloze ne predstavljaju okolišni problem jer su biorazgradljive. Sa ciljem procjene količine otpuštenih čestica poliesterske i celulozne strukture, filtarski kolač, preostao nakon membranske filtracije na filtru od staklenih vlakana, bojadisan je dvjema vrstama bojila: Telon® Blue M-GLW, DyStar (C. I. Acid Blue 221) koje je bojilo za poliestersku komponentu i Bezaktiv Brilliantblau V-R spez.,

Bezema (C.I. Reactive Blue 19, 61200) - bojilo za celuloznu komponentu. Rezultati su prikazani u tablici 11.

Tablica 11. Fotografije filtera nakon bojadisanja

| UZORAK | Telon® Blue M-GLW | Bezaktiv Brilliantblau V-R spec | UZORAK | Telon® Blue M-GLW | Bezaktiv Brilliantblau V-R spec |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| BVS3(1-5) |  |  | BDS3(1-5) |  |  |
| BVS3(6-10) |  |  | BDS2(6-10) |  |  |

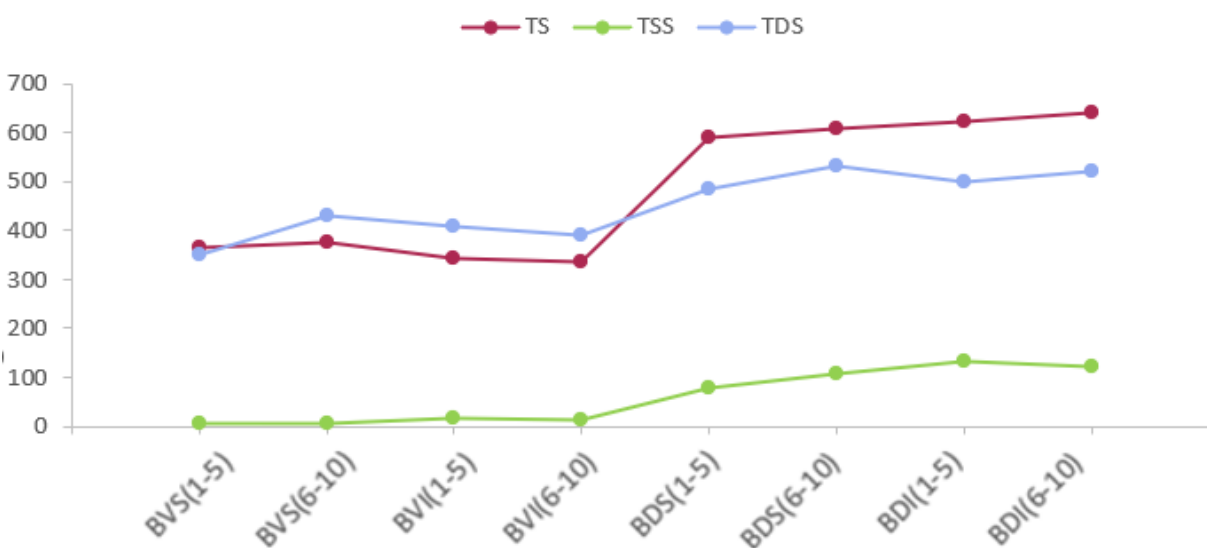


Fotografije uzoraka nakon bojenja u **tablici 11.** pokazuju razlike u boji na filtrima što ukazuje na otpuštanje čestica i poliesterske i celulozne komponente, odnosno da vlakna pamučne celuloze prevladavaju u odnosu na poliester. Kao što se može vidjeti sa fotografija u tablici 11., uočava se da se s ispitivane pamuk/PES tkanine u procesu pranja otpuštaju čestice u obliku aglomerata i fibrila. Samim time, ostatak na filtarskom kolaču ukazati će i na povećano opterećenja česticama onečišćujućih tvari u efluentu nakon procesa pranja a što je i pokazano određivanje TDS-a i TSS-a (slike 30. i 31.). U analizi fotografija potrebno je uzeti u obzir da netopljivi sastojci iz deterdženta tvore neku vrstu filma na filtrima, čineći otpuštene čestice teže uočljivijima. Također, netopljivi sastojci deterdženta se mogu adsorbirati na otpuštene čestice ili pak s njima ili svaki samostalno tvoriti veće nakupine-aglomerate što otežava analizu otpuštenih čestica. Nadalje, aktivna komponenta primijenjenog deterdženta se nije utrošila na uklanjanje mrlji jer je proces pranja

izučavan na čistom uzorku pa samim time može doći i do djelovanja sastojaka deterdženta na sama vlakna uzorka ali primjenjeno bojilo.

Postupak pranja isptivanog uzorka u suspenziji deterdženta znatno povećava sadržaj ukupne čvrste tvari, ukupne suspendirane tvari i ukupne otopljene tvari što je i za očekivati jer deterdžent sadrži i topljive i netopljive komponente koje utječu na rezultat (slika 31.).

Također se uočava da inovativni postupak pranja uz dodatak deterdženta povećava sadržaj ukupne vrste tvari, TS, ukupne suspendirane tvari, TSS i ukupne otopljene tvari, TDS više nego kod standardnog postupka pranja. Također, kod 6. – 10. ciklusa inovativnog postupka pranja uočava se najveći udio ukupne čvrste tvari (TS) ali i povećan udio ukupne suspendirane tvari (TSS) koja u sebi sadrži i potencijalno otpuštene čestice celulozne i poliesterske komponente (**slika 31.**). To je moguće protumačiti mogućim nastajanjem aglomerata a što se uočava sa fotografija uzoraka filtera (**tablica 11.**) u obliku aglomerata – npr. BDI2(1-5) i BDI3(6-10). Prosječni sadržaj suspendirane tvari od 1. – 5. te od 6. – 10. ciklusa pranja standardnim postupkom uz dodatak deterdženta iznosi oko 90 mg dm^{-3} a oko 125 mg dm^{-3} za inovativni postupak pranja. Iz toga se može zaključiti da je inovativnim postupkom pranja uz dodatak deterdženta sadržaj ukupne suspendirane tvari povećan usporede li se vrijednosti s standardnim postupkom pranja.



Slika 31. Grafički prikaz sadržaja ukupne čvrste tvari (TS), ukupne suspendirane tvari (TSS) i ukupne otopljene tvari (TDS)

Kemijske i fizikalno - kemijske karakteristike efluenata

U karakterizaciji efluenata osim sadržaja čvrste tvari u efluentima, ispitni su i parametri pH vrijednosti, elektrovodljivosti, mutnoće, te vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK).

U **tablici 12.** prikazane su pH vrijednosti efluenata i filtrata za 1. - 5. te 6. - 10. ciklus pranja standardnim i inovativnim postupkom. Vidljivo je blago povećanje pH vrijednosti efluenta nakon pranja vodovodnom vodom što se može potencijalno pripisati skidanju topljivih tvari iz prethodnih postupaka s obzirom na to da se radi o realnom uzorku tkanine. Prisutnost tih tvari se uočava i uvećanom KPK vrijednošću (**tablica 15., slika 35.**) nakon provedenog standardnog postupka pranja u vodi (1. – 5. ciklus). Ova činjenica bi se trebala uzeti u obzir za buduća ispitivanja kod pripreme uzoraka tekstilija za pranje te provesti “predpranje” uzoraka u vodi standardnim postupkom a upravo radi skidanja preparacija i topljivih tvari koje bi u daljnjim istraživanjima mogle uzrokovati pogreške u mjerenjima U prilog tome ide i podatak o sadržaju suspendirane tvari od 1. – 5. te od 6. – 10. ciklusa pranja standardnim postupkom u vodovodnoj vodi koji je vrlo nizak i iznosi oko 4 mg dm^{-3} , što je vrlo blizu donje granice određivanja metode (2 mg dm^{-3}). No, pri tome treba biti vrlo oprezan jer se ovim procesom “predpranja”, a kojima bi se uklonile preparacije, također mogu otpustati čestice mikroplastike. Nadalje, prikazane pH vrijednosti pokazuju nižu pH vrijednost za postupke pranja u vodi u odnosu na pranje s deterdžentom što je i za očekivati. Povećanje pH vrijednosti kod postupaka uz dodatak deterdženta može se pripisati sastavu deterdženta i činjenici da se zapravo pere čisti materijal gdje pri pranju ne dolazi do potrošnje deterdženta na zaprljanje tekstilnog materijala. Također može se uočiti da se pH vrijednost neznatno povećava kod inovativnog postupka pranja.

Tablica 12. pH vrijednosti efluenata i filtrata nakon pranja standardnim i inovativnim postupkom

| OZNAKA UZORKA | pH | T [°C] |
|------------------|------|--------|
| efluent | | |
| BVS(1-5) | 7,80 | 27,3 |
| BVS(6-10) | 7,93 | 26,4 |
| BVI(1-5) | 7,96 | 25,8 |
| BVI(6-10) | 7,87 | 27,9 |
| BDS(1-5) | 7,99 | 29,2 |
| BDS(6-10) | 8,04 | 29,1 |
| BDI(1-5) | 8,26 | 29,3 |
| BDI(6-10) | 8,37 | 26,2 |
| filtrat | | |
| BVS(1-5) | 8,27 | 27,0 |
| BVS(6-10) | 8,34 | 26,1 |
| BVI(1-5) | 8,39 | 25,9 |
| BVI(6-10) | 8,26 | 28,0 |
| BDS(1-5) | 8,34 | 29,8 |
| BDS(6-10) | 8,38 | 29,2 |
| BDI(1-5) | 8,42 | 29,8 |
| BDI(6-10) | 8,47 | 26,7 |

Izmjerene pH vrijednosti efluenata i filtrata vrlo su slične u svim ciklusima pranja bez obzira na primijenjenu tehnologiju pranja (standardno-inovativno) i kreću se u rasponu od 7,80 – 8,47. To može biti smjernica da je u daljnjim istraživanjima dovoljno odrediti samo pH vrijednost u uzorcima efluenata. pH vrijednosti filtrata u odnosu na pH vrijednosti efluenta su uvijek nešto više zbog sadržaja topljivih, odnosno netopljivih komponenti koje ulaze u sastav deterdženta. Također je zamijećeno da povećanje broja ciklusa pranja u vodovodnoj vodi te u suspenziji deterdženta ne utječe na pH vrijednost.

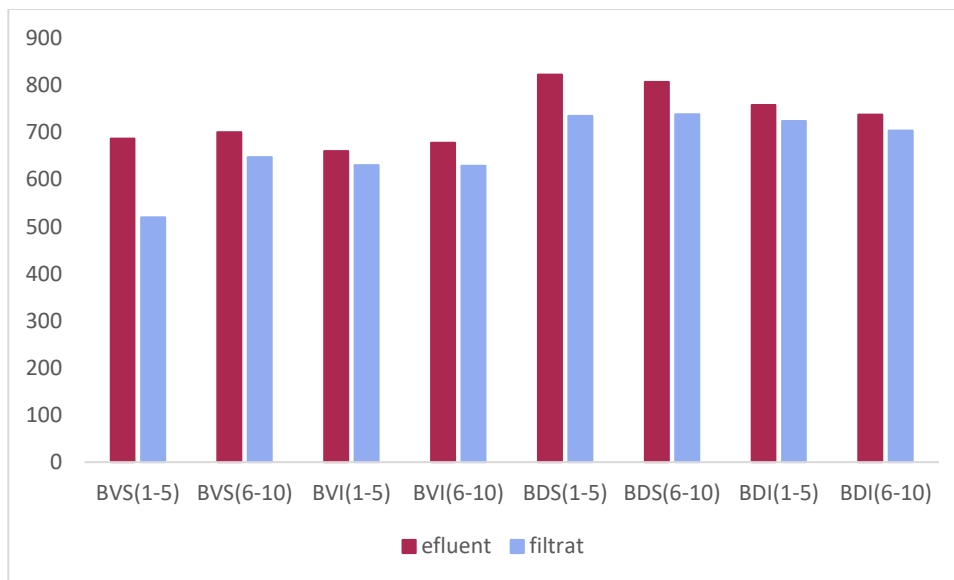
U **tablici 12.** prikazana se vrijednosti elektrovodljivosti za efluente i filtrate nakon procesa standardnog i inovativnog postupka pranja. Uočava se da je električna vodljivost veća za uzorke efluenata od električne vodljivosti filtrata kao i da su vrijednosti električne vodljivosti kod pranja u vodi niže nego kod pranja s deterdžentom. Na električnu vodljivost također utječe način procesa pranja - standardno ili inovativno pri čemu se uočava da inovativni proces pranja sa dodatkom deterdženta ima značajno veću električnu vodljivost. Može se zaključiti da visoke vrijednosti

električne vodljivosti u kupelji za pranje sa dodatkom deterdženta potječu od otopljenih komponenti deterdženta.

Tablica 13. Vrijednosti elektrovodljivosti za efluente i filtrate nakon procesa standardnog i inovativnog postupka pranja

| OZNAKA UZORKA | κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$] | T [$^{\circ}\text{C}$] |
|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| efluent \bar{x} | | |
| BVS(1-5) | 687,0 | 27,6 |
| BVS(6-10) | 701,0 | 26,4 |
| BVI(1-5) | 660,7 | 25,8 |
| BVI(6-10) | 678,3 | 26,8 |
| BDS(1-5) | 823,0 | 29,1 |
| BDS(6-10) | 807,3 | 29,1 |
| BDI(1-5) | 758,3 | 29,3 |
| BDI(6-10) | 738,3 | 26,3 |
| filtrat \bar{x} | | |
| BVS(1-5) | 519,7 | 27,2 |
| BVS(6-10) | 647,3 | 26,4 |
| BVI(1-5) | 631,0 | 25,9 |
| BVI(6-10) | 629,3 | 27,9 |
| BDS(1-5) | 735,0 | 29,8 |
| BDS(6-10) | 738,7 | 29,2 |
| BDI(1-5) | 724,3 | 29,9 |
| BDI(6-10) | 704,3 | 26,8 |

Najveća vrijednost električne vodljivosti izmjerena je pri ispitivanju efluenta nakon 1. – 5. ciklusa pranja uz dodatak deterdženta standardnim postupkom te iznosi 823 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Vidljivo je na **slici 32.** da je najmanja vrijednost izmjerena za filtrat nakon 1. – 5. ciklusa pranja u vodi standardnim postupkom a iznosi 519,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ što je i očekivano jer ova vodljivost proizlazi od iona otopljenih u uzorku vode za ljudsku potrošnju (vodovodne vode) čije su vrijednosti elektrovodljivosti približne izmjerenoj.



Slika 32. Prikaz vrijednosti elektovodljivosti za efluente i filtrate nakon procesa standardnog i inovativnog postupka pranja

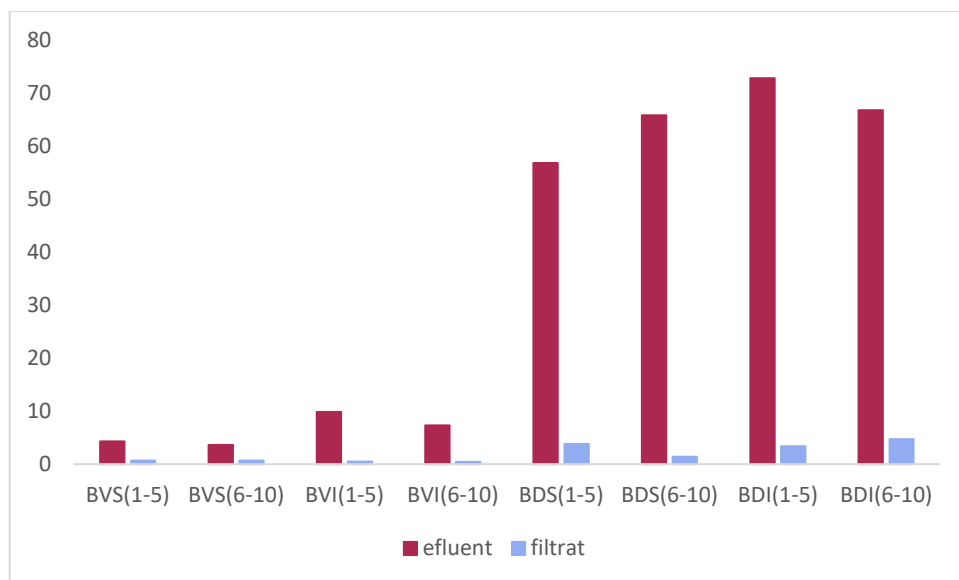
Mutnoća je vrijedan pokazatelj prisutnosti čestica otpuštenih u pranju jer ukazuje na prisustvo i suspendiranih ali i nekih teže taloživih tvari. Iz **tablice 14.** vidljiva je značajna razlika u mutnoći između pranja u vodi te pranja s deterdžentom. Pranje uz dodatak deterdženta prikazuje značajni porast vrijednosti mutnoće što ukazuje na zamućenje od samog deterdženta a djelomično bi se moglo pripisati i otpuštenim česticama, što treba dodatno i potvrditi. Osim povećanja zamućenja ovisno pere li se u vodovodnoj vodi ili suspenziji deterdženta, postoji velika razlika u mutnoći ispituje li se efluent ili filtrat. Tako filtrat ima značajno manje vrijednosti mutnoće nego sam efluent jer je membranskom filtracijom uklonjena prisutna suspendirana tvar što se uočava i po znatno nižim vrijednostima za parametar mutnoće filtrirane vode. Nadalje na mutnoću utječe postupak pranja, odnosno ovisi provodi li se pranje standardnim ili inovativnim postupkom. U ciklusu od 1. – 5. pranja sa deterdžentom inovativnim postupkom, mutnoća iznosi čak 72,83 NTU, dok u usporedbi sa standardnim postupkom pranja od 1. – 5. ciklusa uz dodatak deterdženta iznosi 56,87 NTU. Može se zaključiti da primjena deterdženta te postupak inovativnog pranja tekstilnog materijala imaju značajan utjecaj na povećanje mutnoće što je vidljivo prema NTU dobivenih vrijednosti. Usporede li se vrijednosti mutnoće filtrirane vode od pranja ispitnog uzorka u vodi ali bez dodatka deterdženta s onima uz dodatak deterdženta, uočava se da upotrebom deterdženta u filtriranoj vodi zaostaju komponente mutnoće vode u većoj mjeri nego bez dodatka deterdženta ali

još uvijek u granicama dopuštenim Pravilnikom [39], osim u slučaju pranja inovativnim postupkom od 6. – 10. ciklusa uz dodatak deterdženta (4,71 NTU).

Tablica 14. Vrijednosti mutnoće za efluente i filtrate nakon procesa standardnog i inovativnog postupka pranja

| OZNAKA UZORKA | M [NTU] |
|-----------------------------|---------|
| efluent \bar{x} | |
| BVS(1-5) | 4,32 |
| BVS(6-10) | 3,60 |
| BVI(1-5) | 9,87 |
| BVI(6-10) | 7,32 |
| BDS(1-5) | 56,83 |
| BDS(6-10) | 65,87 |
| BDI(1-5) | 72,83 |
| BDI(6-10) | 66,80 |
| filtrat \bar{x} | |
| BVS(1-5) | 0,64 |
| BVS(6-10) | 0,64 |
| BVI(1-5) | 0,47 |
| BVI(6-10) | 0,40 |
| BDS(1-5) | 3,83 |
| BDS(6-10) | 1.41 |
| BDI(1-5) | 3.37 |
| BDI(6-10) | 4.71 |

Na osnovu navedenog može se zaključiti da je parameter mutnoća dobar pokazatelj prisutnosti suspendirane tvari jer dolazi do povećanja suspendirane tvari u ispitivanoj otopini a samim time dolazi i do povećanja mutnoće.



Slika 33. Prikaz mutnoće efluenta i filtrata nakon pranja u vodi i nakon pranja s dodatkom deterdženta

Parametar vode koji dobro opisuje njezinu kvalitetu je kemijska potrošnja kisika (KPK) a ukazuje na stupanj onečišćenja vode. Promatraju li se vrijednosti KPK za process pranja u vodi, uočava se da su vrijednosti, bez obzira radi li se o standardnom ili inovativnom postupku pranja, ispod granice određivanja metode ovim KPK kivetnim testom ($< 25 \text{ mg dm}^{-3}$), osim u slučaju pranja u vodi od 1. – 5. ciklusa gdje uvećana vrijednost ukazuje na otpuštanje topljivih tvari sa samog ispitnog uzorka. Kao što je ranije objašnjeno, tu se najvjerojatnije radi o ostacima topljive organske tvari iz prethodnih obrada ispitnog uzorka. Također se uočava da su vrijednosti KPK u svim filtratima bez obzira radi li se o standardnom ili inovativnom postupku pranja, ispod granice određivanja metode ovim KPK kivetnim testom ($< 25 \text{ mg dm}^{-3}$) što ukazuje da se pravilnim odabirom filtra može značajno utjecati na smanjenje opterećenja efluenata, čak ispod MDK vrijednosti koja prema [43] iznosi 125 mg dm^{-3} .

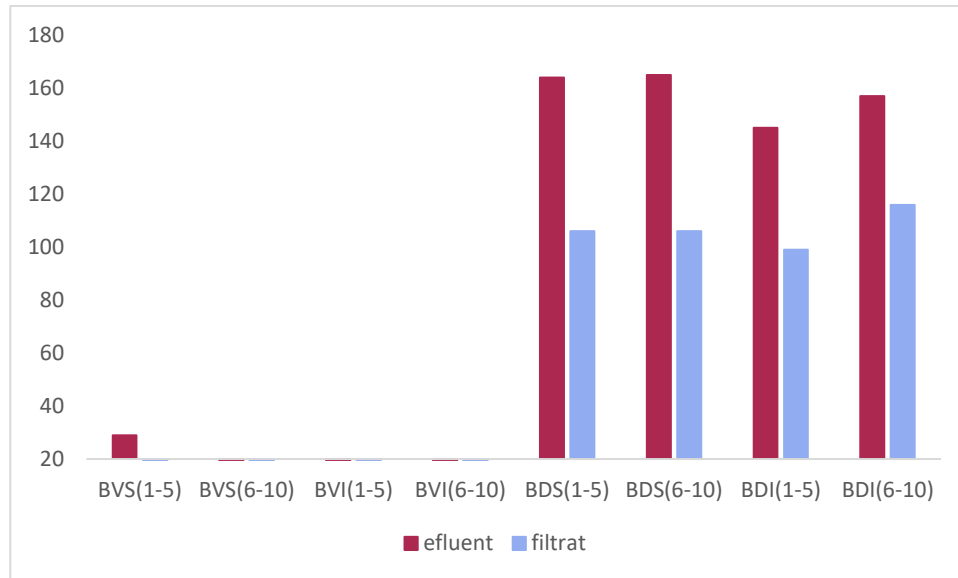
Tablica 15. Vrijednosti kemijske potrošnje kisika za efluente i filtrate nakon procesa standardnog i inovativnog postupka pranja

| OZNAKA UZORKA | KPK [mg dm ⁻³] |
|------------------|----------------------------|
| EFLUENT | |
| \bar{x} | |
| BVS(1-5) | 29 |
| BVS(6-10) | <25 |
| BVI(1-5) | <25 |
| BVI(6-10) | <25 |
| BDS(1-5) | 164 |
| BDS(6-10) | 165 |
| BDI(1-5) | 145 |
| BDI(6-10) | 157 |
| FILTRAT | |
| \bar{x} | |
| BVS(1-5) | <25 |
| BVS(6-10) | <25 |
| BVI(1-5) | <25 |
| BVI(6-10) | <25 |
| BDS(1-5) | 106 |
| BDS(6-10) | 106 |
| BDI(1-5) | 99 |
| BDI(6-10) | 116 |

Na KPK vrijednost efluenata također utječe način procesa pranja - standardno ili inovativno pri čemu se uočava da inovativni proces pranja sa dodatkom deterdženta ima nešto manje KPK vrijednosti što ukazuje na manje opterećenje efluenta. Ipak i te su vrijednosti i dalje iznad MDK vrijednosti prema [42]. Može se zaključiti da visoke KPK vrijednosti u kupelji za pranje uz dodatak deterdženta, i za standardni i za inovativni postupak pranja, potječu od otopljenih komponenti deterdženta. Najveća KPK vrijednost izmjerena je pri ispitivanju efluenta nakon 6. – 10.. ciklusa pranja uz dodatak deterdženta standardnim postupkom te iznosi 165 mg dm⁻³.

Na **slici 35.** se također jasno uočava da su KPK vrijednosti i efluenata i filtrata uz postupke pranja s dodatkom deterdženta značajno povećani i vrijednostima ujednačeni u odnosu na pranje u vodi što ukazuje na činjenicu da ovakve vrijednosti potječu od topljivih komponenti detrdženta. Ujedno se vidi i da su KPK vrijednosti filtrata nakon postupka pranja uz dodatak deterdženta, bez obzira radi li se o standardnom ili inovativnom postupku pranja, značajno niži od KPK vrijednosti

efluenata i nalaze se ispod MDK vrijednosti prema [43]. Ovakvi rezultati ukazuju da KPK vrijednosti efluena većinom proizlaze od topljivih komponenti primjenjenog deterdženta a ne od čestica otpuštenih s ispitivanog uzorka.



Slika 34. Prikaz KPK vrijednosti nakon pranja u otopini sa deterdžentom

6.ZAKLJUČAK

U ovome radu provedena su ispitivanja utjecaja dodatka deterdženta te utjecaja standardnog i inovativnog postupka pranja na procese otpuštanja čestica s pamuk/PES tkanine tijekom 10 ciklusa pranja. Sa ciljem tumačenja podataka, rezultati su razmotreni kroz dvije cjeline: prva se cjelina odnosi na kvalitativne karakteristike filtarskog kolača a koje su povezane s vrijednostima otpuštenih čestica dok je druga cjelina povezana s karakterizacijom efluenta od pranja.

Na temelju provedenih ispitivanja doneseni su slijedeći zaključci:

Kvalitativno ispitivanje filtarskog kolača

- više čestica otpušta od 1 do 5 ciklusa pranja nego od 6 do 10 ciklusa pranja, bez obzira radi li se o standardnom ili inovativnom postupku a dodatak deterdženta potiče otpuštanje čestica s promatranog ispitnog uzorka.
- inovativnim postupkom pranja uz dodatak deterdženta sadržaj ukupne suspendirane tvari je povećan usporede li se vrijednosti s standardnim postupkom pranja što bi moglo značiti da se inovativnim postupkom pranja u vodi otpušta više čestica sa ispitivanog uzorka.
- za opisivanje fenomena otpuštanja čestica, svakako je potrebno uzeti u obzir i konstrukcijske karakteristike predmetne tkanine ali i sirovinski sastav
- u postupcima pranja ispitivanog uzorka otpuštaju se čestice ne samo poliesterske strukture već i celulozne i to većim dijelom celulozne jer je udio pamuka (60%) veći od udjela poliestera (40%)
- ispitivana pamuk/PES tkanina u procesu pranja otpušta čestice u obliku aglomerata i fibrila te ostatak na filtarskom kolaču ukazuje na povećano opterećenja česticama onečišćujućih tvari u efluentu nakon procesa pranja standardnim i inovativnim postupkom i u vodi i uz dodatak deterdženta
- postupak pranja i standardnim i inovativnim postupkom ispitivanog uzorka u suspenziji deterdženta znatno povećava sadržaj ukupne čvrste tvari, ukupne suspendirane tvari i ukupne otopljene tvari što je i za očekivati jer deterdžent sadrži i topljive i netopljive komponente koje utječu na rezultat

Karakterizacija efluenata

- **pH vrijednosti** efluenata za postupke pranja u vodi su niže u odnosu na pranje s deterdžentom zbog sastavu deterdženta i činjenice da se pere čisti materijal te pri niti pri standardnim niti pri inovativnim postupkom pranja ne dolazi do potrošnje deterdženta na zaprljanje tekstilnog materijala. Također može se uočiti da se pH vrijednost neznatno povećava kod inovativnog postupka pranja
- pH vrijednosti filtrata u odnosu na pH vrijednosti efluenta su uvijek nešto više (za oko pola jedinice pH) zbog sadržaja topljivih, odnosno netopljivih komponenti koje ulaze u sastav deterdženta
- povećanje broja ciklusa pranja u vodovodnoj vodi te u suspenziji deterdženta ne utječe na promjenu pH vrijednost

- **električna vodljivost** za uzorke efluenata veća je od električne vodljivosti filtrata
- vrijednosti električne vodljivosti kod pranja u vodi su niže nego kod pranja s deterdžentom. Na električnu vodljivost također utječe način procesa pranja - inovativni proces pranja sa dodatkom deterdženta ima značajno veću električnu vodljivost
- visoke vrijednosti električne vodljivosti u kupelji za pranje sa dodatkom deterdženta potječu od otopljenih komponenti deterdženta

- primjena deterdženta te postupak inovativnog pranja tekstilnog materijala imaju značajan utjecaj na povećanje **mutnoće**, pogotovo od 1 do 5 ciklusa pranja
- pranjem u vodi inovativnim postupkom povećana je vrijednost mutnoća efluenta jer se otpušta više čestica s ispitivane pamuk/PES tkanine u odnosu na standardni postupak.
- parameter mutnoća je dobar pokazatelj prisutnosti suspendirane tvari jer povećanjem suspendirane tvari u ispitivanoj otopini dolazi do povećanja mutnoće što može ukazivati na i prisutnost otpuštenih čestica ali i na neotpljene komponente deterdženta.

- visoke **KPK vrijednosti** u kupelji za pranje uz dodatak deterdženta, i za standardni i za inovativni postupak pranja, potječu od otopljenih komponenti deterdženta.

- Najveća KPK vrijednost izmjerena je pri ispitivanju efluenta nakon 6. – 10. ciklusa pranja uz dodatak deterdženta standardnim postupkom - KPK vrijednosti efluenta većinom proizlaze od topljivih komponenti primjenjenog deterdženta a ne od čestica otpuštenih s ispitivanog uzorka
- vrijednosti KPK u svim filtratima bez obzira radi li se o standardnom ili inovativnom postupku pranja, ispod granice određivanja metode ovim KPK kvitnim testom ($< 25 \text{ mg dm}^{-3}$)
- KPK vrijednosti filtrata nakon postupka pranja uz dodatak deterdženta, bez obzira radi li se o standardnom ili inovativnom postupku pranja, značajno niži od KPK vrijednosti efluenta i nalaze se ispod MDK vrijednosti

7.LITERATURA

- [1] Tortajada, C.: Contributions of recycled wastewater to clean water and sanitation Sustainable Development Goals, 2020. dostupan na <https://www.nature.com/articles/s41545-020-0069-3>; pristupljeno 1.4.2022.
- [2] Briški, F.: *Zaštita okoliša*, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije i Element d.o.o., ISBN 978-953-197-589-6, Zagreb, (2016)
- [3] Wolff, K.: *Održive tehnologije u obradi otpadnih voda tekstilne industrije*, Završni rad, Tekstilno-tehnološki fakultet, 2020.
- [4] Strmečki, T.: *Karakterizacija čestica iz efluenta od pranja poliesterskih tekstilija*, Diplomski rad, Tekstilno-tehnološki fakultet, 2021.
- [5] K. Višić i sur.: Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda-zakonski propisi, *Tekstil* **64** (2015) 3-4, 109-121.
- [6] Vojnović, B.: *Industrijske i otpadne vode – interna skripta*, Tekstilno – tehnološki fakultet u Zagrebu, 2021.
- [7] Deng, H. et al., Microplastic pollution in water and sediment in textile industrial area; dostupan na <http://www.sklec.ecnu.edu.cn/sites/default/files/27%E6%96%BD%E5%8D%8E%E5%AE%8F.pdf> , pristupljeno 29.3.2022.
- [8] Bule, K. et al.: Mikroplastika u morskom okolišu Jadrana, *Kem. Ind.* **69** (2020) 5-6, 303–310
- [9] Kolbe, S.: Mikroplastika ili mikrovlakna? – konceptijska zabuna, *Tekstil* **67** (2018) 7-8, 235-236
- [10] Chen, G., Li, Y., i Wang, J.: Occurrence and ecological impact of microplastics in aquaculture ecosystems, *Chemosphere*, **274** (2021) 129989; doi:10.1016/j.chemosphere.2021.
- [11] Browne M.A. et al.: Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks, *Environmental Science & Technology*, **45** (2011) 21, 9175–9179; doi:10.1021/es201811s

- [12] <https://www.eea.europa.eu/publications/microplastics-from-textiles-towards-a>; pristupljeno 11.9.2022.
- [13] Horton, A. A. et al.: Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities, *Science of The Total Environment*; **586** (2017), 127–141; doi:10.1016/j.scitotenv.2017.01.190
- [14] Barboza, L. G. A. al.: Marine microplastic debris: An emerging issue for food security, food safety and human health, *Marine Pollution Bulletin*, **133** (2018), 336–348; doi:10.1016/j.marpolbul.2018.05.047
- [15] GESAMP: *Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment*, IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. Rep., Stud, GESAMP No. 90, 96 p, ISSN: 1020-4873, 2015.
- [16] Li, Y. et al.: Microplastics in fresh water system: A review on occurrence, environmental effect, and methods for microplastics detection, *Water Research*, **137** (2018) 326-374
- [17] Rummel, C. D. et al.: Impacts of Biofilm Formation on the Fate and Potential Effects of Microplastic in the Aquatic Environment, *Eviron. Sci. Technol. Lett.*, **4** (2017) 258-276
- [18] <https://www.eea.europa.eu/publications/microplastics-from-textiles-towards-a> ; pristupljeno 1.4.2022.
- [19][24] Xu, C. et al. Are we underestimating the sources of microplastic pollution in terrestrial environment?, *Journal of Hazardous Materials*, **400** (2020) 123228; doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123228
- [20] Zhang, Y.Q. et al.: Microplastics from textile origin – emission and reduction measures, *Green Chemistry*, **23** (2021) 15, 5247–5271; doi:10.1039/d1gc01589c
- [21] Jahnke, A. et al.: Reducing uncertainty and confronting ignorance about the possible impacts of weathering plastic in the marine environment. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **4** (2017) 3, 85-90

- [22] Eerkes-Medrano D. et al. : Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs, *Water Research*, **75** (2015), 63-82, ISSN 0043-1354, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>.
- [23] Murphy et al. : Wastewater treatment works(WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment, *Environ. Sci.Technol.* **50** (2016) 11, 5800-5808
- [24] Talvitie J. et al. : Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies, *Water Research*, **123** (2017) 401-407, ISSN 0043-1354, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.005>
- [25] Magni S. et al. : The fate of microplastics in an Italian Wastewater Treatment Plant, *Science of The Total Environment* **652** (2019) 602-610, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.269>
- [26] Li X. et al.: Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China, *Water Research*, **142** (2018) 7, 5-85, ISSN 0043-1354, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.034>
- [27] Zhang L. et al.: Occurrence and removal of microplastics from wastewater treatment plants in a typical tourist city in China, *Journal of Cleaner Production* **291** (2021) 125968, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125968>
- [28] Krnjić K.: *Doprinos razvoju metoda za određivanje čestica mikroplastike otpuštenih u procesu pranja tekstilnih materijala*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, 2020.
- [29] Erdle L. et al. : Washing machine filters reduce microfiber emissions:evidence from a community-scale pilot in parry sound,Ontario,2021, doi: <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.777865>
- [30] Browne M.A. et al. : Accumulation of Microplastic on Shorelines Woldwide: Sources and Sinks, *Environmental Science & Technology*, (2011). **45(21)**, 9175–9179. doi:10.1021/es201811s

- [31] Napper I. E.; Thompson, R. C.: Release of synthetic microplastic plasticfibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions, *Marine Pollution Bulletin*, **112**(2016), 39-45
- [32] [MERMAID_OCEAN+CLEAN+WASH+GUIDE.pdf](#) ;pristupljeno 12.3.2022.
- [33] https://research-and-innovation.ec.europa.eu/research-area/environment/oceans-and-seas/eu-marine-strategy-framework-directive_en ; pristupljeno 1.9 2022.
- [34] <https://www.biolindo.hr/guppyfriend/vrecica-za-pranje-rublja>; pristupljeno 10.5.2022.
- [35] <https://www.coraball.com/en-au/products/cora-ball> ; pristupljeno 10.5.2
- [36] Vojnović, B.; materijali s predavanja iz predmeta „Industrijske i otpadne vode“, *nastavna jedinica Parametri kvalitete vode*, akad.god. 2021./2022
- [37] <https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/turbidity-total-suspended-solids-water-clarity/> ; pristupljeno 25.8.2022.
- [38] Wang X.G., Jianming X.: Biofilm-Developed Microplastics As Vectors of Pollutants in Aquatic Environments, *Environmental Science & Technology* **55** (2021) 19, 12780-12790, doiI: 10.1021/acs.est.1c04466
- [39] <http://www.clevelandwater.com/blog/understanding-turbidity-and-why-it-matters>; pristupljeno 20.8.2019.
- [40] Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe, Narodne novine 125/2017
- [41] Tedeschi, S.: *Zaštita voda*, Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb, (1997)
- [42] <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=48063>; pristupljeno 20.8.2022.
- [43] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, Narodne novine 26/2020

[44] <https://www.arkanlabs.com/rocker-300c-vf12-vacuum-filtration-system-ac200-240v-50-60hz-uk-plug> ; pristupljeno 11.9.2022.

[45] De Falco, F. et al.; Evaluation of microplastic release caused by textile washing processes of synthetic fabrics, *Environmental Pollution*, **236** (2018), 916-925