

# MIKROPLASTIK - ŹRÓDŁA, TECHNIKI SEPARACJI I IDENTYFIKACJI

## MICROPLASTIC - SOURCES, SEPARATION AND IDENTIFICATION TECHNIQUES

**Patrycja Jutrzenka Trzebiatowska<sup>1,\*</sup>, Kornelia  
Kadac-Czapska<sup>2</sup>, Małgorzata Grembecka<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Katedra Technologii Środowiska, Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego,  
Ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

<sup>2</sup> *Katedra i Zakład Bromatologii, Wydział Farmaceutyczny, Gdański Uniwersytet  
Medyczny, 80-416 Gdańsk*

\*e-mail: [patrycja.jutrzenka-trzebiatowska@ug.edu.pl](mailto:patrycja.jutrzenka-trzebiatowska@ug.edu.pl)

---

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Mikroplastik – nowe zagrożenie
2. Źródła mikroplastiku
  - 2.1. Degradacja tworzyw sztucznych do mikroplastiku
3. Metody izolacji i analizy mikroplastików
  - 3.1. Rozdzielenie gęstościowe
  - 3.2. Trawienie próbek
  - 3.3. Filtracja
  - 3.4. Mikroskopia
  - 3.5. Spektroskopia
  - 3.6. Chromatografia

Uwagi końcowe

Literatura

---

**Dr inż. Patrycja Jutrzenka Trzebiatowska** jest pracownikiem badawczym Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku inżynieria materiałowa w 2014 na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, a w 2018 r. otrzymała stopień doktora nauk technicznych. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań nad recyklingiem chemicznym tworzyw sztucznych, zastosowań struktur metaloorganicznych w reakcjach degradacji polimerów, zastępowania surowców petrochemicznych tymi pochodzenia naturalnego bądź z recyklingu oraz identyfikacji mikroplastików. Jest współautorką 15 publikacji opublikowanych w czasopiśmie z tzw. listy filadelfijskiej, a także 3 patentów oraz skryptu akademickiego. Odebrała staże zagraniczne w wiodących jednostkach badawczych: Uniwersytet Kraju Basków (Hiszpania), Instytut Chemii Makromolekularnej (Czechy). Była wyróżniona m.in. stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za osiągnięcia naukowe. Obecnie kieruje projektem finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki.



<https://orcid.org/0000-0002-9247-2624>

**Kornelia Kadac-Czapska** jest pracownikiem badawczo-dydaktycznym Katedry Bromatologii Wydziału Farmaceutycznego Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego. W 2012 roku ukończyła studia na kierunku chemia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, a w 2017 roku otrzymała stopień naukowy doktora nauk chemicznych w zakresie chemii. Jest współautorką dwudziestu publikacji w periodykach naukowych, rozdziału w monografii, a także dwóch patentów oraz jednego zgłoszenia patentowego. Wyniki swojej pracy prezentowała również w postaci licznych prelekcji oraz posterów konferencyjnych. Odebrała staż naukowo-badawczy w the Centre of Polymer Systems (Czechy) oraz dwukrotnie została nagrodzona Grantem Marszałka Województwa Kujawsko-Pomorskiego. Jej zainteresowania badawcze dotyczą oznaczania zanieczyszczeń w produktach spożywczych ze szczególnym uwzględnieniem mikroplastików.



<https://orcid.org/0000-0001-8164-2029>

**Dr hab. inż. Małgorzata Grembecka** jest kierownikiem Katedry i Zakładu Bromatologii na Wydziale Farmaceutycznym Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego. Stopień doktora nauk farmaceutycznych uzyskała w 2007 r., a w 2016 r. doktora habilitowanego w tej samej dyscyplinie, specjalność bromatologia. Odebrała staże naukowe na Uniwersytecie w Limoges (Francja) oraz w Narodowym Instytucie Leków w Warszawie. Jest autorką i współautorką 71 publikacji, 11 rozdziałów oraz skryptu akademickiego. W 2021 została zaliczona do prestiżowego grona 2% najlepszych naukowców na świecie wg zestawienia przygotowanego przez Uniwersytet Stanforda we współpracy z wydawnictwem Elsevier i przedsiębiorstwem SciTech Strategies. Jej zainteresowania dotyczą szeroko rozumianej bromatologicznej oceny jakości zdrowotnej i bezpieczeństwa produktów żywnościowych, w tym suplementów diety, oraz opracowywania nowych metod analitycznych pozwalających na szybkie i dokładne oznaczanie różnych substancji biologicznie aktywnych, w tym dodatków do żywności.



<https://orcid.org/0000-0002-9298-059X>

## ABSTRACT

The worldwide extensive consumption of plastic materials, due to the low cost of production and their versatility, causes plastic pollution of the environment. It is one of the most difficult and challenging problems on the Earth, affecting the oceans, land, atmosphere and living matter. An emerging aspect is a microplastic pollution, which has become an intensively researched topic among scientists and organizations. Microplastics (MPs) according to the definition are granules, fibers, and fragments of micropollutants of the upper limit of the contractual size is 5 mm. They can have a primary or secondary origin. Primary microplastics are microscopic granules, or pellets purposely produced for industrial applications. Secondary microplastics are usually generated by the fragmentation and degradation of plastic waste in the environment (e.g. mechanical abrasion, UV radiation, temperature changes, and biodegradation) or during the use of plastic consumption (Figure 2). Microplastics can impact ecosystems by providing water, delivery and air, and further affect human health by inhaling airborne particles or providing contaminated water and food. There can be identified three major harmful aspects of plastics and microplastics. Firstly, plastics exposed to environmental weathering can undergo degradation and break down from macro to smaller particles. MPs may be transported across the globe, as there were found in the Arctic snow or oceans deep. Second, MPs may adsorb and carry toxic chemical substances (persistent organic pollutants) which are harmful to humans and animals. And last but not least, plastics get to the food chain and air and reach humans through various routes.

Many works in the literature describe the procedure of sampling, handling, identifying and quantifying MPs from different environments. Before to the actual analysis, MPs samples are often first fractionated by sieving, and solutions of various densities are also used to separate potential microplastics from other contaminants. Subsequently, the samples are purified in etching media to remove any organic contaminants. The MP identification and characterization procedure is a five-step process. It concerns the analysis of the size, shape, color and amount of plastic particles (expressed as the number or mass of particles per volume or mass of the sample) usually done by microscopy. The identification of the polymer is done by chemical characterization using usually spectroscopic (IR and Raman), chromatographic or thermal methods (Figure 4).

Keywords: microplastic, plastics, microplastics identification

Słowa kluczowe: mikroplastik, tworzywa sztuczne, identyfikacja mikroplastiku

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

ATR-FTIR	– Spektroskopia z techniką osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni
BTS	– Biodegradowalne tworzywa sztuczne
HDPE	– Polietylen wysokiej gęstości
FTIR	– Spektroskopia w podczerwieni
FTIR-FPA	– Spektroskopia w podczerwieni z detektorem ogniskowej matrycy
LDPE	– Polietylen niskiej gęstości
$\mu$ -FTIR	– Mikroskopia FTIR
$\mu$ -Raman	– Mikroskopia Ramana
MP	– Mikroplastik
NMR	– Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
PA	– Poliamid
PC	– Poliwęglan
PCB	– Polichlorowane bisfenyle
PE	– Polietylen
PES	– Poliestry
PET	– Poli(tereftalan etylenu)
PMMA	– Poli(metakrylan metylu)
PP	– Polipropylen
PS	– Polistyren
PU	– Poliuretan
PVC	– Poli(chlorek winylu)
Py-GC/MS	– Pirolityczna chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas
RS	– Spektroskopia Ramana
SEM	– Skaningowa mikroskopia elektronowa
TED-GC/MS	– Termiczna ekstrakcja-desorpcja sprzężona z chromatografią gazową i spektrometrią masową
XPS	– Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X

## WPROWADZENIE

Tworzywa sztuczne to materiały powszechnie stosowane w każdej dziedzinie życia i wielu zastosowaniach przemysłowych. Wydaje się, że dostępność istniejących technologii i charakter tworzyw sztucznych gwarantuje sprawną masową produkcję i łatwość transportu do celów użytkowych na skalę światową. Globalna produkcja tworzyw sztucznych rośnie z roku na rok, osiągając 390 mln ton w 2022 [1]. Z jednej strony tworzywa sztuczne jako lekkie, wszechstronne, trwałe, podatne na formowanie, odporne na korozję materiały, poprawiają jakość życia milionów ludzi na całym świecie, czyniąc je łatwiejszym w użytkowaniu i bezpieczniejszym. Z drugiej strony wiele z nich wykorzystywanych jest jednorazowo, a poziomy recyklingu tychże materiałów w wielu krajach są nadal niskie. Powoduje to akumulację oraz rozprzestrzenianie się w środowisku, tych zwykle niebiodegradowalnych materiałów. Pozostając w środowisku ulegają częściowej degradacji tworząc makroplastiki, a dalej mikroplastiki (MP) i nanoplastiki, które mogą przedostawać się do środowiska lub żywności. Mikroplastiki w środowisku stają się wszechobecne. Uważane są one za globalne zagrożenie. Poziom produkcji tworzyw termoplastycznych, takich jak polietylenu (PE), polipropylenu (PP), polistyrenu (PS), poli(chloroku winylu) (PVC) i poli(tereftalanu etylenu) (PET), znajduje odzwierciedlenie w stopniu zanieczyszczenia mikroplastikami, np. globalnie wykrytych MP w wodach słodkich i wodzie pitnej wg ilości:  $PE \approx PP > PS > PVC > PET$ .

Termin „mikroplastik” został wprowadzony przez Thompsona i wsp. w 2004 [2] w ramach raportu na temat małych fragmentów plastiku w środowisku morskim. Warto jednak zaznaczyć, że określenie „mikroplastiki” pochodzi od angielskiego sformułowania *microplastics*, ale właściwie są to mikrocząstki tworzyw sztucznych. Mikroplastiki (MP) są to granulki, włókna, fragmenty wyrobów tworzyw sztucznych. Górny limit wielkości 5 mm dla mikrocząstek plastiku został zaproponowany przez Arthura i wsp. w 2009 [3]. Włókna i cząstki tworzyw sztucznych mieszczące się w zakresie wielkości od 1  $\mu\text{m}$  do 1 mm określane jako mikroplastiki, zaś większe fragmenty w zakresie wielkości 1-5 mm można nazwać dużymi mikroplastikami bądź makroplastikami [4].

Mikroplastik stał się przedmiotem wielu badań ze względu na m.in. obawy związane z jego potencjalnym negatywnym wpływem na zdrowie ludzi i inne organizmy. Mikrocząstki tworzyw sztucznych mogą wpływać na ekosystemy poprzez zanieczyszczenie wody, gleby i powietrza, a następnie wpływać na zdrowie ludzi poprzez wdychanie cząstek unoszących się w powietrzu lub spożywanie zanieczyszczonej nim wody i żywności. Kolejnym zagrożeniem może być wymywanie się składników tworzyw sztucznych (tj. dodatków funkcjonalnych takich jak plastyfikatorów, uniemożliwiających, przeciwutleniających itp.). Ponadto MP są uważane za potencjalne nośniki różnych zanieczyszczeń, ze względu na ich znaczną zdolność adsorpcyjną, pełniąc rolę środków transportu zanieczyszczeń do środowiska na dalekie odległości.

## 1. MIKROPLASTIK - NOWE ZAGROŻENIE

Zwiększona konsumpcja produktów z tworzyw sztucznych we współczesnym społeczeństwie spowodowała zanieczyszczenie mikroplastikiem w prawie wszystkich dziedzinach gospodarki. Obecność mikroplastiku została odnotowana na plażach, oceanach, w glebie, osadach i systemach słodkowodnych. Wiąże się to z przenoszeniem MP do organizmów wodnych, a tym samym do żywności, którą spożywamy. W badaniu Światowego Funduszu na rzecz Przyrody (WWF) oszacowano, że przeciętna osoba może spożywać około 5 g plastiku tygodniowo [5], chociaż zakres narażenia ludzi na mikroplastik poprzez spożywanie żywności (zawierającej mikroplastik, bądź pakowanej w tworzywa, które mogą wydzielać wtórnie MP) pozostaje w dużej mierze nieznanym [6,7].

Szczególną formą zagrażającą środowisku jest mikroplastik, który powstaje z rozkładu i fragmentacji wyrobów z tworzyw sztucznych wykonanych z materiałów syntetycznych, a trafia do otoczenia wraz ze ściekami, systemem kanalizacji sanitarnej, z wodami opadowymi, kanalizacją deszczową, systemami odwodnienia dróg i terenów zurbanizowanych, w wyniku transportu wraz z wiatrem. Złożona struktura MP charakteryzuje się kilkoma obszarami, które należy wziąć pod uwagę przy analizie cząstek o niewielkich rozmiarach:

- szeroki zakres rozmiarów, tj. od 1  $\mu\text{m}$  do 1 mm (do 5 mm w przypadku dużych MP);
- różne typy polimerów o odmiennej mikrostrukturze (np. zróżnicowanej pod względem stopnia krystaliczności lub porowatości), strukturze chemicznej i właściwościach (w tym polimery petrochemiczne i biopolimery);
- różne kształty (kulki, cząstki nieregularne, włókna, folie, pianki);
- różne dodatki (przeciwutleniacze, fotostabilizatory, plastyfikatory, uniepalniacze, pigmenty itp.);
- różny stopień rozwinięcia powierzchni wpływający na tworzenie się biofilmu i absorbowanie zanieczyszczeń (trwale zanieczyszczenia organiczne, antybiotyki, metale ciężkie itp.);
- obecność produktów wietrzenia tworzyw sztucznych
- różne źródła pochodzenia (pierwotne i wtórne MP) i tym samym różny stopień degradacji środowiskowej;
- ładunek powierzchniowy i hydrofobowość[4].

Do niedawna, większość prac dotyczących mikroplastików skupiała się na ich obecności, identyfikacji w środowiskach wodnych, w tym na organizmach przeznaczonych do spożycia jak ryby, małże. Jednak owoce morza nie są jedynym źródłem mikroplastików, trafiającym do pokarmu człowieka. Jest to również powiązane z przetwarzaniem żywności oraz spożywaniem gotowych posiłków, z których podczas np. podgrzewania mogą wydostawać się mikroplastiki. Co więcej,

podczas podgrzewania mogą wydzielać się dodatki funkcyjne z mikroplastików, a same mikroplastiki mogą ulegać degradacji termicznej [6].

Biodegradowalne tworzywa sztuczne (BTS) stanowią alternatywę dla konwencjonalnych tworzyw sztucznych, ale nie wszystkie BTS mogą ulec całkowitej degradacji w warunkach naturalnych. Zamiast tego mogą rozkładać się na mikrocząstki plastiku szybciej niż konwencjonalne tworzywa sztuczne, stwarzając dodatkowe zagrożenie dla środowiska glebowego. Proces biodegradacji BTS zależy od czynników biotycznych i abiotycznych, takich jak tlen, temperatura, wilgotność, obecność określonych mikroorganizmów. Najkorzystniejszą opcją zagospodarowania BTS jest kompostowanie w kontrolowanych warunkach, które odbywa się w kompostowni przemysłowej. Niestety środowisko naturalne nie zawsze może zapewnić takie warunki, kiedy BTS przedostają się do systemu glebowego. Co więcej, BTS często są łączone z dodatkami chemicznymi, aby poprawić ich właściwości, co może również wpływać na zmniejszenie biodegradowalności oraz powodować uwalnianie tych związków podczas degradacji i zwiększać stopień zanieczyszczenia [8].

Mikroplastiki mogą być również nośnikami różnych zanieczyszczeń oraz powodować transport i osadzanie się zanieczyszczeń chemicznych, takich jak dodatki do tworzyw sztucznych, metale ciężkie, trwałe zanieczyszczenia organiczne, antybiotyki, pestycydy, fungicydy, w zależności od ich rodzaju, stężenia i starzenia. Najczęstszym mechanizmem sorpcji zanieczyszczeń organicznych na mikroplastikach jest oddziaływanie hydrofobowe, następnie oddziaływanie elektrostatyczne, wiązania wodorowe, wiązania halogenowe i oddziaływania  $\pi$ - $\pi$ . Z drugiej strony, jeśli chodzi o zanieczyszczenia nieorganiczne, przeważają mechanizmy oddziaływania elektrostatycznego i kompleksowania powierzchni [9]. Dodatkowo metale ciężkie wykazywały większe powinowactwo do PVC i PP w porównaniu z innymi MP [10]. Wykazano również, że rozpuszczone w środowisku wodnym polichlorowane bifenyle (PCB) łatwo i szczerlnie przyczepiają się do powierzchni mikroplastików. A zatem można uznać, że cząsteczki plastiku są skutecznymi nośnikami PCB, ułatwiając tym samym ich wejście do łańcucha pokarmowego [11].

## 2. ŹRÓDŁA MIKROPLASTIKU

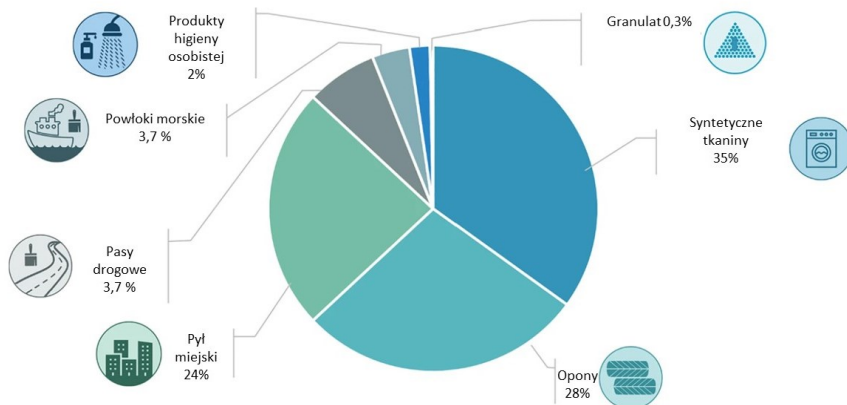
Ogólnie mikroplastiki można sklasyfikować na dwie główne grupy: pierwotne i wtórne. Mikroplastik pierwotny jest produkowany w celach przemysłowych w określonej wielkości i kształcie do szerokiej gamy zastosowań np. proszki (jak w przypadku np. PVC), płatki (jak w przypadku np. PET) i granulat (jak w przypadku np. PE, PP, PS itd.). Wykorzystywany jest na przykład do produkcji środków do mycia twarzy, rąk, zębów, środków czyszczących, ubrań z tkanin syntetycznych, ale

też w płynach wiertniczych stosowanych do poszukiwania ropy naftowej, w przemysłowych materiałach ściernych (Rysunek 1). W kosmetykach stosowane są zwykle granulki z poliolefin, poliakrylanów (74–420  $\mu\text{m}$ ) lub kulki PS (< 2 mm). MP mogą być również wykorzystywane jako nośnik w dostarczaniu leków. Ostatecznie może on dotrzeć do środowiska morskiego poprzez ścieki [12,13]. Szacowane globalne uwalnianie pierwotnych MP do środowiska wynosi około 3,2 Mt rocznie, z czego 1,5 Mt jest bezpośrednio uwalniane do oceanów. Biorąc pod uwagę ich mikroskopijne rozmiary, oznacza to trudną do oszacowania liczbę cząstek [14]. Wtórny mikroplastik np. cząstki, włókna tworzyw np. PA, PES, zwykle powstają w wyniku fragmentacji i degradacji odpadów z tworzyw sztucznych w środowisku (w wyniku mechanicznego ścierania, promieniowania UV i degradacji (mikro)biologicznej) lub w wyniku zużywania w trakcie użytkowania tworzyw sztucznych.

Tworzywa sztuczne trafiają do środowiska morskiego w wyniku działalności człowieka. Wyróżnia się trzy główne drogi transportowe MP do środowiska: przez systemy kanalizacji sanitarnej i deszczowej, drogą powietrzną wraz z wiatrem oraz przez systemy odwodnienia dróg. Głównymi źródłami są:

- ścieki powstające w wyniku prania odzieży zawierającej włókna syntetyczne;
- ścieki bytowo-gospodarcze zawierające kosmetyki i środki czyszczące;
- pył powstały podczas ścierania opon;
- siatki i opakowania, butelki z tworzywa, sieci rybackie w środowisku wodnym lub lądowym;
- katastrofy naturalne jak powódzenie, huragany, tsunami.

Szacuje się, że podczas jednego cyklu prania koszulki poliestrowej może ona stracić do 1 grama włókien, które przedostają się wraz ze ściekami do środowiska [15].



Rysunek 1. Główne źródła uwalniania pierwotnego MP. Przygotowany na podstawie [16]  
Figure 1. Main sources of release of primary microplastics. Prepared on the basis of [16]



W Tabeli 1 zestawiono wybrane przykłady zanieczyszczenia środowiska, żywności mikroplastikami.

Tabela 1. Mikroplastik wykryty w różnych środowiskach (matrycach)

Table 1. Microplastic found in different environments (matrices)

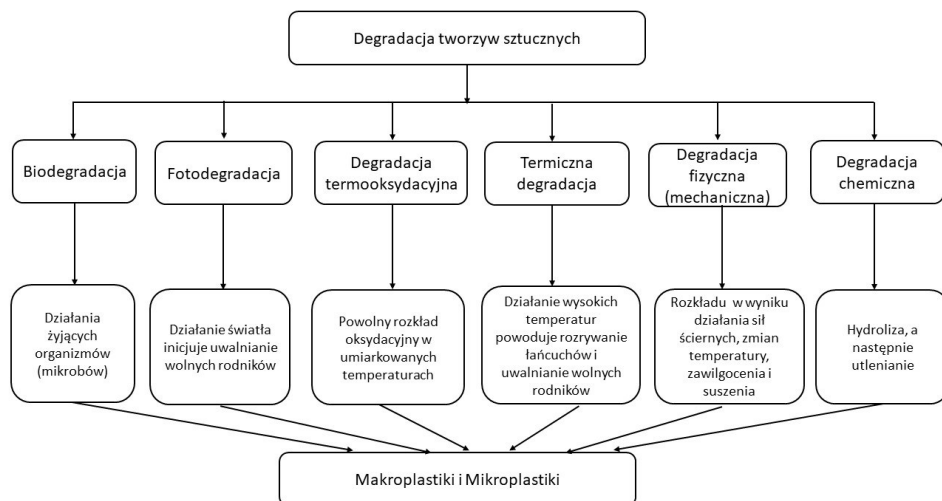
Matryca	Lokalizacja	Metoda identyfikacji	Ilość MP; wielkość MP	Typ polimeru	Lit.
Słup wody o głębokości >2200 m	Szkocja, Wielka Brytania	$\mu$ -ATR-FTIR, SEM	70,9 MP/m <sup>3</sup> ; 0,4-8,3 mm	PES, PET, tworzywa akrylowe, PA	[18]
Woda powierzchniowa morza	Morze Rossa, Antarktyda	$\mu$ -FTIR-FPA	0,0032-1,18 MP/m <sup>3</sup> ; 5,0-7,8 mm	PE, PP, PES, PTFE, PMMA, PA	[19]
Produkty higieny osobistej	Granada, Hiszpania	ATR-FTR, SEM	23 - 3730 MP/g; 5 $\mu$ m do 2 mm	PE	[20]
Gleba przybrzeżna	Shandong, Chiny	Stereomikroskop, ATR-FTIR, SEM	1,3 -14,712.5 MP/kg; 0,1 -5,0 mm	PE PP, PS, PU	[21]
Powietrze	Madryt, Hiszpania	Stereomikroskop, $\mu$ FTIR	13,8 MP/m <sup>3</sup> obszary wiejskie, 65,4 MP/m <sup>3</sup> obszary miejskie; 42-1909 $\mu$ m	PES, PA, tworzywa akrylowe, PE, PP, celuloza	[22]
Powietrze (depozyt atmosferyczny)	Region Bałtyku, Polska	Stereomikroskop, $\mu$ -ATR-FTIR	0 do 30 MP/m <sup>2</sup> /dziennie; 5- 5000 $\mu$ m	PP, PES, PE, PVC	[23]
Powietrze	Gdański port, Polska	Stereomikroskop, $\mu$ -Raman	161 $\pm$ 75 MP/m <sup>3</sup>	PE, PET, PC, PE, PU, PA	[24]
Gleba	Szwajcaria	Raman, FTIR	55,5mg/kg (do 593 MP/kg); 125-500 $\mu$ m	PVC, PE, PP, PS, PB	[25]
Sól stołowa	Turecja	Mikroskop, $\mu$ -Raman	8-84 MP/kg; 2 $\mu$ m do 5mm	PE, PP, PET, PU, PMMA	[26]
Herbata (z torebki)	Kanada	FTIR, XPS, SEM	11,6 miliardów MP po zaparzeniu herbaty w 95°C	PA, PET	[27]
Małże	RPA	Stereomikroskop, ATR-FTIR	3,83 MP/małż; 125-5000 $\mu$ m	PET, HDPE, PES, octan celulozy	[28]
Woda mineralna	Niemcy	$\mu$ -Raman	118 $\pm$ 88MP/L; >100 $\mu$ m	PET, PP	[29]

Mikrocząstki i mikrowłókna tworzyw sztucznych zaleziono na wybrzeżach, powierzchni mórz, dnach morskich, osadach głębinowych, a także w lodzie Morza Arktycznego [13]. Co więcej najszybsza forma degradacji tworzyw sztucznych zachodzi na powierzchni morza przez bezpośrednie promieniowanie słoneczne, siły mechaniczne (np. wiatr, fale) oraz wahania temperatury, które powodują degradację większych odpadów na mniejsze cząsteczki [12].

Uznaje się, że środowisko domowe jest jednym z miejsc, w których MP uwalniane są w bardzo wysokich stężeniach. Oszacowano stężenie mikrowłókien w powietrzu w pomieszczeniach i na zewnątrz, odpowiednio: od 0,4 do 59,4 włókien/m<sup>3</sup> i od 0,3 do 1,5 włókien/m<sup>3</sup> w Paryżu we Francji [17]. Mikroplastiki w pomieszczeniach są uwalniane z różnych źródeł, takich jak tekstylia (odzież, materace, zasłony, meble), starzejące się farby, przewody elektryczne, materiały elektroniczne, zabawki, materiały kuchenne (butelki, miski, deski do krojenia, blendery itp.). Źródła zanieczyszczeń mikroplastikiem gleb wiejskich mogą pochodzić z przydomowych oczyszczalni ścieków. Ponadto stosowanie kompostu i nawozów organicznych na użytkach rolnych, składowanie odpadów, zaśmiecanie tworzywami sztucznymi, pozostałości po folii rolniczej, spływy drogowe/uliczne są również uważane za źródła, za pomocą których dochodzi do zanieczyszczeń mikroplastikiem gleby.

## 2.1. DEGRADACJA TWORZYW SZTUCZNYCH DO MIKROPLASTIKU

Powszechnie wiadomo, że tworzywa sztuczne są bardzo odporne na degradację, jednakże ekspozycja na warunki środowiskowe (wilgotność, promieniowanie świetlne, temperatura i inne), w bardzo wolnym tempie, powoduje rozkład tego typu materiałów. Niemniej jednak odporność tworzywa sztucznego na czynniki środowiskowe zależy od zawartego w nim polimeru i dodatków funkcyjnych. W wyniku procesów biologicznych i/lub abiotycznych obserwuje się zmiany właściwości polimerów. Ogólne procesy degradacji tworzyw sztucznych przedstawiono na Rysunku 2. Abiotyczne procesy odnoszą się do działania czynników takich jak światło, temperatura, powietrze, woda i siły mechaniczne, zaś biologiczne (biotyczne) do niszczenia tworzyw sztucznych spowodowanego przez organizmy [30, 31].



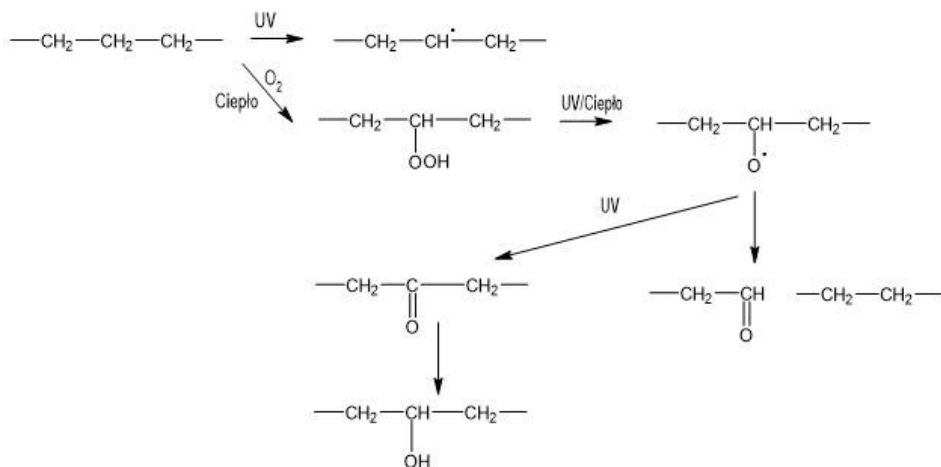
Rysunek 2. Procesy degradacji tworzyw sztucznych [13, 30]

Figure 2. Classification of plastics degradation [13, 30]

Degradacja polimerów jest widoczna w zmianach właściwości materiału, takich jak pogorszone właściwości mechaniczne, spękania powierzchniowe, przebarwienia czy zwiększenia stopnia separacji faz i zmiany stopnia krystaliczności. Da Costa i wsp. przetestowali degradację granulatu PE w sztucznej wodzie morskiej [32]. Stwierdzono, że w takich warunkach dochodzi do utleniania fragmentów makrocząsteczek, a także widoczne są zmiany w morfologii powierzchni. Intensywna degradacja tworzyw sztucznych ostatecznie prowadzi do ich fragmentacji i powstania mikroskopijnych rozmiarów tworzyw sztucznych, wtórnych MP. Podczas pełnej degradacji polimery są przekształcane w mniejsze jednostki cząsteczkowe, takie jak oligomery, monomery, mogą ulegać również mineralizacji.

Polietylen jest odporny na fotodegradację ze względu na brak chromoforów, ale obecność zanieczyszczeń lub defektów strukturalnych powstałych podczas produkcji lub starzenia mogą działać jako chromofory. W reakcjach Norrish'a typu I i II powstają rodniki, końcowe grupy winylowe ketonowe, które powodują rozerwanie łańcucha głównego. Wolne rodniki mogą reagować z tlenem, tworząc rodniki nadtlenowe, które są przekształcane do ugrupowania nadtlenkowego przez oderwanie wodoru. Ugrupowanie nadtlenkowe dysocjuje na rodniki makroalkoksyłowe i hydroksyłowe, które katalizują sekwencję kolejnych reakcji (Rysunek 3) [33]. Podczas sekwencji reakcji zachodzi rozszczepienie łańcucha i sieciowanie polimerów. Mogą powstawać aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, estry i alkohole. PP i PS są mniej stabilne niż PE, ze względu na obecność odpowiednio czwartorzędowego węgla w cząsteczce i pierścieni fenyłowych. PVC ulega szybkiemu odchlorowodorowaniu pod wpływem promieniowania UV, co

powoduje tworzenie nienasyconych wiązań podwójnych C=C, które są mniej stabilne i będą przyspieszać dalszą degradację. Fotodegradacja PET prowadzi do bezpośredniego rozerwania wiązania estrowego, z utworzeniem CO, CO<sub>2</sub>, kwasu tereftalowego, bezwodników, kwasów karboksylowych i estrów [30].



Rysunek 3. Mechanizm fotodegradacji PE [30]

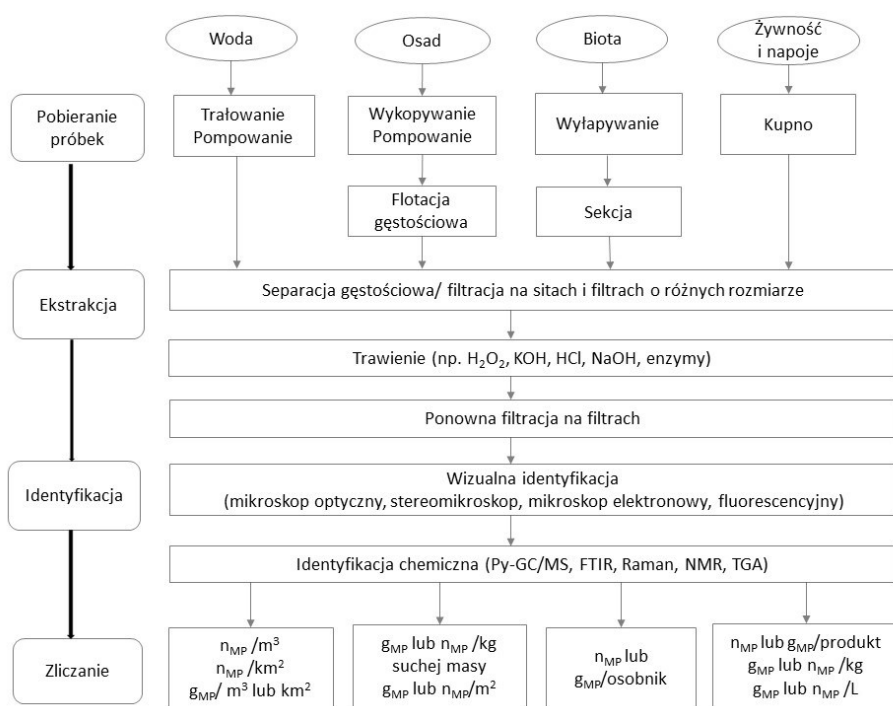
Figure 3. Mechanism of photodegradation of PE [30]

Szybkość degradacji zależy od struktury polimeru (występowania wiązań nienasyconych i grup funkcyjnych, stopnia krystaliczności) oraz obecność dodatków. Dużą rolę odgrywa również depozycja MP, czy znajdują się pod słupem wody, czy są w osadach dennych, czy są wystawione na działanie promieni słonecznych czy stopień mechanicznego ścierania. Mikroplastiki ulegają degradacji szybciej niż makroplastiki ze względu na wyższy stosunek powierzchni do objętości [34]. Cząstki tworzyw sztucznych obecne w oceanach, rzekach, osadach i ściekach, o średnicy mniejszej niż 5 mm, wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów (postępującą degradacją) stają się bardziej dostępne dla organizmów [31].

### 3. METODY IZOLACJI I ANALIZY MIKROPLASTIKÓW

Tworzywa sztuczne stanowią mieszaninę polimerów oraz dodatków wprowadzanych na etapie produkcji. Ilość wykrywanych materiałów jest duża, a analiza będąca długotrwałym i pracochłonnym procesem, oznacza prawdziwe wyzwanie badawcze. Istotnym etapem oceny próbek środowiskowych jest izolacja MP. Powinna ona być przeprowadzana z wysoką efektywnością, a cząstki tworzyw sztucznych zostać wydzielone w postaci niezmienionej. Sposób jej wykonania wpływa na dokładność wyników. Wybór odpowiedniej metody izolacji, zależy od rodzaju matrycy oraz zawartych w niej drobin tworzyw sztucznych. Etap ten jest najczęściej prowadzony z wykorzystaniem: separacji gęstościowej, trawienia i filtracji. Rozbieżności

w metodologiach dotyczą zarówno kwestii elementarnych, tzn. stosowania odmiennych metod analitycznych oraz zagadnień wtórnych, takich jak stężenia wykorzystywanych odczynników, czasu trawienia i temperatura procesu. Może to skutkować zróżnicowaną jakością wyników oraz utrudniać monitorowanie tego typu zanieczyszczeń. Procedura identyfikacji oraz charakterystyki MP jest pięciostopniowa. Dotyczy ona analizy wielkości, kształtu, koloru i ilości drobin tworzyw sztucznych (wyrażonej jako liczba lub masa cząstek przypadających na objętość lub masę próbki), a także identyfikacji polimeru. Metody badawcze wykorzystywane do charakterystyki MP to techniki mikroskopowe, spektroskopowe i chromatograficzne [35]. Poglądowy schemat operacji analitycznych stosowanych w celu analizy i identyfikacji mikroplastików pobranych z różnych matryc został przedstawiony na Rysunku 4.



Rysunek 4. Schemat operacji analitycznych w celu analizy mikroplastików  
Figure 4. Diagram of analytical operations for the analysis of microplastics

### 3.1. ROZDZIELENIE GĘSTOŚCIOWE

Rozdzielanie gęstościowe jest metodą ułatwiającą wyizolowanie drobin tworzyw sztucznych ze złożonych próbek środowiskowych [36]. W technice tej ważna jest różnica gęstości między MP, a matrycą próbki badanej. Do próbki dodaje się roztwór o gęstości większej od MP. Dzięki temu, drobinę tworzyw sztucznych oddzielane są od zawiesiny. Na gęstość MP wpływa rodzaj polimeru, stężenie dodatków wprowadzanych do materiału na etapie produkcji tworzywa sztucznego, a także substancje i organizmy adsorbowane na jego powierzchni [37]. Polimery pierwotne mają gęstość mieszczącą się w zakresie od 0,90 do 1,39 g/cm<sup>3</sup> (Tabela 2). Jednakże, gęstość tworzyw sztucznych zależna jest w dużym stopniu również od zastosowanych napełniaczy lub specyficznych metod produkcji. Napełniacze stanowiące często ponad 20%<sub>mas.</sub> materiału, mogą charakteryzować się wyższą gęstością niż polimery (np. sadza 1,8 g/cm<sup>3</sup>, krzemionka 2,0 g/cm<sup>3</sup>, kulki szklane 2,46 g/cm<sup>3</sup>, kaolin 2,6 g/cm<sup>3</sup>) i powodować wzrost gęstości tworzywa sztucznego [38]. Z kolei procesy takie jak spienianie tworzyw sztucznych prowadzą do obniżenia gęstości. Oba z wymienionych czynników mogą utrudniać rozdzielanie gęstościowe.

Metoda postępowania w czasie opisywanego etapu izolacji MP jest następująca: do próbki środowiskowej dodaje się roztwór o odpowiednio dobranej gęstości, dokładnie miesza się i pozostawia do momentu, aż składniki ciężkie osadzą się na dnie naczynia (np. osady), podczas gdy MP pozostanie zawieszony lub będzie unosić się na powierzchni roztworu [39]. Mieszanie może być prowadzone ręcznie [40], albo mechanicznie przy użyciu mieszadła [41] lub wytrząsarki [42]. Czas prowadzenia procesu jest zróżnicowany, może wynosić od 5 minut [43] do nawet 12 godzin [44] i zależy od właściwości próbki.

Wybór roztworu nasyconego wykorzystywanego do rozdzielania jest uzależniony od gęstości polimeru, który ma zostać wyekstrahowany. W procesie tym wykorzystywane są roztwory następujących substancji: NaCl, poliwolframian sodu, CaCl<sub>2</sub>, NaBr, ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, NaI (Tabela 2). Powszechnie stosowany jest NaCl. Związane jest to z niewielkimi kosztami jego zakupu oraz brakiem obciążenia środowiska naturalnego. Jednakże może być on aplikowany wyłącznie do ekstrakcji tworzyw sztucznych o małej gęstości. Natomiast do ekstrakcji MP o dużej gęstości (np. PET i PVC) często wykorzystuje się ZnCl<sub>2</sub> lub NaI [53]. Po rozdzieleniu cieczy zawierającej drobinę tworzyw sztucznych, MP należy ostrożnie zdekantować i poddać filtracji [39].

Tabela 2. Zestawienie gęstości popularnych polimerów i związków chemicznych powszechnie wykorzystywanych w procesie rozdzielania gęstościowego

Table 2. List of densities of popular polymers and chemicals commonly used in the density separation process

Polimer	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ] [45]	Związek chemiczny	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Lit.
PP	0,90 – 0,92	NaCl	1,17 – 1,20	[37,46]
PE	0,91 – 0,95	Poliwolframian sodu	1,20 – 1,40	[47]
PS	1,04 – 1,09	CaCl <sub>2</sub>	1,30 – 1,35	[44]
PA	1,13 – 1,15	NaBr	1,37	[37]
PVC	1,16 – 1,30	ZnCl <sub>2</sub>	1,37 – 1,70	[48–50]
PET	1,34 – 1,39	ZnBr <sub>2</sub>	1,71	[37]
PC	1,19 ÷ 1,21	NaI	1,57 – 1,80	[37,46,51,52]

### 3.2. TRAWIENIE PRÓBEK

W celu usunięcia matrycy organicznej, która mogłaby utrudniać analizę MP, próbki poddaje się procesowi trawienia. Może być ono przeprowadzone w jednym lub wielu etapach, odpowiednio z zastosowaniem tylko jednej lub kilku substancji chemicznych. W zależności od matrycy oraz od typu stosowanych substancji, trawienie prowadzi się w czasie od 15 minut do 72 godzin. Proces ten można przyspieszyć ogrzewając próbkę w zakresie od 40 do 65 °C. Decydując się na ogrzewanie należy jednak pamiętać, aby zastosowana temperatura nie wpływała na właściwości tworzyw sztucznych, które mają być wydzielone z matrycy [54].

Wyróżnia się trawienie chemiczne i enzymatyczne [55,56]. Pierwsze z nich może być wykonywane z zastosowaniem kwasów, wodorotlenków lub roztworu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [55]. W trawieniu enzymatycznym stosuje się enzymy, takie jak amylaza, proteaza, lipaza, chitynaza, celuloza i proteinaza-K [56]. Możliwe jest także połączenie obu wymienionych metod [57].

Trawienie kwasem polega na oddziaływaniu na próbkę kwasami nieorganicznymi, np. HNO<sub>3</sub> czy HCl, przy czym najczęściej wykorzystywany jest ten pierwszy. Wykazano, że jest on odpowiedni do trawienia m.in. substancji biogenych obecnych w próbce. Badano trawienie HNO<sub>3</sub> wspomaganie mikrofalami w kontekście degradacji MP. Nie zaobserwowano degradacji PVC i PS, a HDPE, LDPE oraz PP uległy jedynie niewielkim zmianom [58]. Niestety w innym badaniu wykazano, że HNO<sub>3</sub> powoduje degradację PA [59]. Desforges i wsp. stwierdzili, że jednogodzinne traktowanie próbki za pomocą tego kwasu powoduje całkowite

rozpuszczenie tkanek zooplanktonu, podczas gdy mieszanina 1:1 (v/v)  $\text{HNO}_3$  i  $\text{HCl}$  rozbiła zooplankton jedynie na mniejsze fragmenty [60]. Trawienie próbek  $\text{HCl}$  jest nieefektywne w przypadku substancji biogenych [61]. Związek ten zniekształca powierzchnię PET i PVC [62].

Trawienie chemiczne może również odbywać się dzięki wykorzystaniu mocnych zasad, np.  $\text{KOH}$  lub  $\text{NaOH}$ . Stwierdzono, iż  $\text{KOH}$  nie powoduje degradacji większości polimerów, np. PE, PP i PS [36], wyjątek stanowią jedynie octan celulozy i niektóre biodegradowalne tworzywa sztuczne [63]. Wodorotlenek sodu jest mniej popularny bowiem powoduje degradację tworzyw sztucznych, takich jak PET, PVC, PC i octan celulozy.

Matrycę organiczną bardzo dobrze rozkłada  $\text{H}_2\text{O}_2$  [64]. Może być on wykorzystywany samodzielnie lub jako składnik odczynnika Fentona [65]. Stwierdzono, iż  $\text{H}_2\text{O}_2$  jedynie nieznacznie modyfikuje teksturę MP [51] lub wywołuje skurcz niektórych tworzyw sztucznych [66], natomiast odczynnik Fentona nie powoduje zmian właściwości granulek PS o rozmiarach 3,05 i 4 mm [54], ale degraduje mikrosfery PS (5  $\mu\text{m}$ ) [67].

Wyższą strawnością niż trawienie chemiczne (>97%), odznacza się metoda enzymatyczna. Trawienie enzymatyczne pozwala zachować strukturę tworzyw sztucznych, trwa jednak dłużej niż chemiczne (nawet do 13 dni) i wymaga znacznej kontroli w zakresie pH i temperatury (zwykle temperatury pokojowej) [68]. Enzymy wykorzystywane w tej metodzie działają selektywnie, toteż często stosuje się ich kombinację [56]. Przykładem takiego działania jest usuwanie materii organicznej z próbek osadów m. in. z wykorzystaniem proteazy, lipazy i celulazy [69]. Niestety, metoda ta jest wysoce kosztochłonna, toteż można przypuszczać, iż nie będzie ona wykorzystywana w badaniach rutynowych np. w zakresie kontroli jakości żywności w przemyśle spożywczym.

W czasie procesu trawienia, degradacji ulegać mogą tworzywa sztuczne (szczególnie polarne) oraz obecne w nich dodatki (np. kreda). Ponadto niedogodność stanowi fakt eliminowania z powierzchni MP zaadsorbowanych na niej zanieczyszczeń (np. organicznych).

### 3.3. FILTRACJA

Próbki o wysokiej zawartości matrycy należy poddać rozdzielaniu gęstościowemu lub trawieniu, natomiast te o niskiej - filtracji bez stosowania innych działań przygotowawczych. Podstawą tego procesu są siły grawitacyjne lub czynniki mechaniczne, takie jak działanie pompy próżniowej. Przed sączeniem, próbki o dużej lepkości ogrzewa się. Podwyższona temperatura może bowiem obniżyć lepkość badanego materiału i przyspieszyć filtrację. W niektórych przypadkach wskazane jest, także stosowanie sit stalowych, aby oddzielić większe cząstki [70].



Filtracja prowadzona jest zwykle z zastosowaniem: membran z włókna szklanego, celulozy i poliwęglanu, rzadziej tlenku glinu, azotanu celulozy lub borokrzemianu (Tabela 3). Wielkość porów materiału filtracyjnego decyduje o wielkości MP, które są oddzielane. Wykorzystanie filtrów o porach ze zmniejszającą się sukcesywnie średnicą pozwala na grupowanie MP w określonych zakresach wielkości. W czasie filtracji drobin tworzyw sztucznych z próbek środowiskowych zazwyczaj stosowane są filtry o rozmiarach porów od 0,2 do 11  $\mu\text{m}$  [71–73].

Tabela 3. Filtry stosowane do różnych próbek środowiskowych  
Table 3. Filters applied to various environmental samples

Rodzaj próbki	Materiał filtra	Rozmiar porów [ $\mu\text{m}$ ]	Lit.
Bezkregowce denne (Antarktyda)	Włókno szklane	0,7	[73]
Osady plażowe (Hiszpania)	Włókno szklane	1,2	[74]
Powietrze (Wybrzeże Kalifornii, Stany Zjednoczone)	Włókno szklane	1,6	[75]
Biomasa lądowych bezkregowców (Stany Zjednoczone)	Włókno szklane	1,6	[76]
Pył uliczny (Indie)	Celuloza	11	[77]
Osady plażowe (Andaman Południowy)	Celuloza	11	[78]
Osady plażowe (Indie)	Celuloza	11	[79]
Woda deszczowa (Australia)	Poliwęglan	0,8	[80]
Gleba (Coimbra, Portugalia)	Poliwęglan	5	[71]
	Tlenek glinu	0,2	
Wody powierzchniowe (Chiny)	Poliwęglan	10	[81]
Osady ściekowe (Maroko)	Azotan celulozy	0,45	[82]
Woda i osad z rzeki św. Wawrzyńca (Kanada)	Borokrzemian	1	[72]

### 3.4. MIKROSKOPIA

Badanie mikroskopowe ma na celu wizualną ocenę drobin tworzyw sztucznych. Dzięki temu, wyizolowane MP są sortowane pod względem wielkości oraz określany

jest ich kształt i kolor. Na podstawie obrazów mikroskopowych, dokonywać można również zliczania cząstek. Do charakterystyki MP najczęściej wykorzystywane są mikroskopia optyczna [71], mikroskopia fluorescencyjna [83] oraz skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) [84].

Ocena wizualna MP jest często przeprowadzana za pomocą mikroskopii optycznej. Pozwala ona na klasyfikację cząstek tworzyw sztucznych oraz ręczne ich rozdzielanie. Wyniki uzyskiwane tą metodą są często przeszacowane przez cząstki naturalne, błędnie klasyfikowane jako MP [85]. Technika ta jest prosta w wykonaniu i nietoksyczna, nie wymaga dużych nakładów finansowych w związku z zakupem sprzętu, toteż z powodzeniem może być wykorzystywana do analiz wstępnych oraz przesiewowych.

Ocena cząstek tworzyw sztucznych w oparciu o mikroskopię optyczną została dokonana w przypadku różnych próbek, np. wód powierzchniowych i osadów na Mauritiusie [86], wód i osadów rzeki Ljubljanica na Słowenii [87], wód Morza Bałtyckiego, powietrza w gdańskim porcie, nad Morzem Bałtyckim i wyspą Gotlandia [88], gleb miasta Bhopal (w Indiach) [89], gleb zielonego parku, lasu, składowiska odpadów i terenów przemysłowych w mieście Coimbra (w Portugalii) [71]. Technika ta obejmuje określenie liczby, koloru, rozmiaru i kształtu MP.

Mikroskopia fluorescencyjna umożliwia natomiast uzyskanie informacji wyłącznie o liczbie, wielkości i kształcie MP. Technika ta wykorzystuje zjawisko fluorescencji próbek poddanych działaniu barwnika fluorescencyjnego, zwiększającego kontrast pomiędzy analitem, a tłem. Powszechnie stosowana jest czerwień nilowa (9-(dietyloamino)-5H-benzo[a]fenoksazyń-5-on) [90]. Wykazuje ona znaczną adsorpcję do tworzyw sztucznych, poprzez interakcję hydrofobową. Na jej właściwości fluorescencyjne wpływa stężenie, które powinno mieścić się w przedziale  $0,1 - 2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  [91]. Intensywność fluorescencji jest również zależna od rodzaju rozpuszczalnika i temperatury. W zależności od hydrofobowości powierzchni, czerwień nilowa fluoryzuje w szerokim zakresie barw (od koloru żółtego do czerwonego). Zaletą tej metody jest jej prostota, szybkość i niewielkie koszty. Jednakże ilość MP może być przeszacowana, ponieważ barwniki mogą również wybarwiać niektóre szczątki organiczne oraz niestrawione pozostałości, takie jak tłuszcze, mydła i żele powstałe podczas usuwania materii organicznej [92]. Metoda barwienia czerwiecią nilową pozwoliła na znalezienie drobin tworzyw sztucznych w białym winie [83] i wodzie butelkowanej [93].

Ostatnia z opisywanych technik mikroskopowych, SEM umożliwia otrzymanie bardzo dokładnych obrazów o dużym powiększeniu nawet w przypadku niewielkich obiektów. Dzięki jej zastosowaniu możliwe jest określenie wielkości i kształtu MP, a także morfologii powierzchni cząstek, w tym ich mechanicznych uszkodzeń (np. wżerów, pęknięć, przylegających cząstek lub mikroorganizmów) [94]. Technika ta została wykorzystana do analizy MP pochodzących z wody ze

źródeł słodkowodnych z Changsha (w Chinach) [95], z wód powierzchniowych z jezior równinnych i górskich na Syberii (w Rosji) [96], z powietrza w New Jersey w Stanach Zjednoczonych [84] oraz z jelit ryb [97].

### 3.5. SPEKTROSKOPIA

Metody spektroskopowe są podstawowymi technikami wykorzystywanymi do identyfikacji związków chemicznych. W kontekście analizy MP najczęściej wykorzystywane są spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) [98] i spektroskopia Ramana (RS) [99], będące technikami komplementarnymi. Niestety pozwalają one wyłącznie na generowanie widm punktowych, nie zapewniają informacji przestrzennych dla większego obszaru analizowanego materiału. W badaniach MP wykorzystywana jest również spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) [100–103].

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera polega na oddziaływaniu promieniowania podczerwonego z drobinami tworzyw sztucznych. Efektem analizy jest widmo z charakterystycznymi pasmami odpowiadającymi specyficznym drganiom ugrupowań chemicznych w strukturze makrocząsteczek. W odniesieniu do badania MP, na szczególną uwagę zasługuje jednak kombinacja techniki FTIR i mikroskopii optycznej, czyli spektroskopia  $\mu$ -FTIR. Jest ona bardzo czasochłonna, ale umożliwia analizę wybranego obszaru próbki i identyfikację drobin o wielkości do 10  $\mu\text{m}$  [104]. Spektroskopie FTIR i  $\mu$ -FTIR zostały wykorzystane do badania licznych próbek pochodzenia środowiskowego (Tabela 4).

Tabela 4. Pochodzenie próbek badanych z zastosowaniem spektroskopii FTIR i  $\mu$ -FTIR

Table 4. The origin of samples analysed by FTIR and  $\mu$ -FTIR spectroscopy

Metoda identyfikacji	Źródło próbki	Lit.	Metoda identyfikacji	Źródło próbki	Lit.
FTIR	wody Morza Czukockiego	[105]	$\mu$ -FTIR	wody powierzchniowe Danii	[108]
	wody Morza Bałtyckiego	[88]		wody i osady rzeki Ljubljanica (Słowenia)	[87]
	woda pochodząca ze stawu Gotri w Vadodara (Indie)	[98]		osady rzeki Wezery (Niemcy)	[109]
	wody powierzchniowe i osady na Mauritiusie	[86]		gleby miasta Bhopal (Indie)	[89]
	plaże Półwyspu Kalifornijskiego (Meksyk)	[106]		gleby zielonego parku, lasu oraz składowiska odpadów i terenów przemysłowych w mieście Coimbra (Portugalia)	[87]
	treści żołądkowe krokodyli	[107]			

Spektroskopia Ramana, podobnie jak spektroskopia w podczerwieni (IR), jest rodzajem spektroskopii oscylacyjnej. Zaletą tej techniki jest fakt, iż woda nie

zakłóca analizy próbek. Ułatwia to badanie materiałów pochodzenia środowiskowego. Natomiast wadą jest podatność na zakłócenia fluorescencji wywołane przez mikroorganizmy, substancje organiczne i nieorganiczne. Spektroskopia Ramana po połączeniu z mikroskopem określana jest mianem spektroskopii  $\mu$ -Ramana lub spektroskopii ramanowskiej. Jest to technika bezkontaktowa, umożliwiająca badanie cząstek o rozmiarze nawet 1  $\mu\text{m}$ . Pozwala ona na identyfikację MP, jak również dodatków wykorzystywanych na etapie przetwórstwa tworzyw sztucznych, np. tlenku tytanu(IV). Analiza cząstek może być prowadzona bezpośrednio na filtrach lub na szalkach Petriego po przeniesieniu za pomocą pęsety [110].

Zastosowanie RS pozwoliło na identyfikację MP w powietrzu pochodzącym z okolic rzeki Wezery w Niemczech [99]. Natomiast z wykorzystaniem  $\mu$ -Ramana zidentyfikowano drobiny tworzyw sztucznych w powietrzu w gdańskim porcie, nad Morzem Bałtyckim i wyspą Gotlandia [88].

Kolejną techniką stosowaną do jakościowej i ilościowej analizy MP jest spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Oznaczanie ilościowe za pomocą NMR (ang. *quantitative NMR* – qNMR) opiera się na metodzie krzywej kalibracyjnej i fakcie, że intensywność sygnału/powierzchnia pików jest proporcjonalna do liczby protonów, które wywołują dany efekt (protonowy rezonans magnetyczny –  $^1\text{H}$  NMR). Zaletą NMR jest możliwość wykrywania MP o dowolnym kształcie, rozmiarze ( $>1$  nm) i rodzaju polimeru [101]. Niestety w zależności od typu badanego tworzywa sztucznego wymagane są różne rozpuszczalniki.

Pierwsze zastosowanie spektroskopii  $^1\text{H}$  NMR do badania MP zostało wykonane przez Peez i wsp., którzy zidentyfikowali i dokonali analizy ilościowej cząstek LDPE ( $<300$   $\mu\text{m}$ ), włókien PET (500  $\mu\text{m}$ ) i kulek PS (0,5-1 mm) w próbkach modelowych [102]. Badania te były następnie kontynuowane jeszcze w trzech pracach [100,101,103], w których m.in. odzyskiwano PET z próbek środowiskowych. Uzyskano wysokie wskaźniki odzysku: próbki bez matrycy  $\sim 90\%$ , osad  $\sim 97\%$ , wody słodkie  $\sim 94\%$ , biofilm wodny  $\sim 95\%$ , bezkręgowce  $\sim 72\%$  [103]. Ponadto oznaczano cząsteczki PVC w postaci proszku ( $<50$   $\mu\text{m}$ ), granulatu ABS (100–300  $\mu\text{m}$ ) oraz włókien PA (o długości ok. 500  $\mu\text{m}$  i średnicy ok. 20–30  $\mu\text{m}$ ) [101]. Wykazano, że ilościowe oznaczanie stężenia masowego PET, PVC i PS jest możliwe przy użyciu rozpuszczalników niedeuterowanych (metod NoD) z zastosowaniem wzorca wewnętrznego lub zewnętrznego [100].

W przypadku analizy wyników otrzymywanych z zastosowaniem technik spektroskopowych istotny problem stanowi degradacja MP. W wyniku tego procesu, w polimerze powstają nowe ugrupowania funkcyjne (np. hydroksylowe, karboksylowe, karbonylowe). Powoduje to zniekształcenie widm zdegradowanych materiałów, w porównaniu do widm tworzyw niezdegradowanych. Zmiany tego typu mogą uniemożliwiać identyfikację polimeru, podobnie jak adsorpcja na powierzchni

MP zanieczyszczeń oraz zastosowanie w czasie produkcji dodatków modyfikujących właściwości tworzyw sztucznych.

### 3.6. CHROMATOGRAFIA

Chromatografia jest techniką analityczną powszechnie wykorzystywaną do rozdzielania i badania składu mieszanin. Odgrywa ona również bardzo istotną rolę w określaniu składu MP (rodzaju polimeru i dodatków zmieniających właściwości fizykochemiczne, mechaniczne i przetwórcze materiału) oraz w badaniu ich właściwości sorpcyjnych. Mikroplastiki mają bowiem skłonność do zatrzymywania na swojej powierzchni hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych [111].

Techniką chromatograficzną wykorzystywaną do badania MP jest pirolityczna chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (Py-GC/MS). Polega ona na kontrolowanej degradacji termicznej materiału, w celu jego pirolizy w atmosferze gazu obojętnego (np. helu). W wyniku tego procesu powstają cząsteczki o niższej masie cząsteczkowej, które można rozdzielić za pomocą chromatografii gazowej (GC) i zbadać widmo masowe z wykorzystaniem spektrometrii mas (MS). Określenie składu chemicznego MP jest możliwe poprzez analizę produktów ich termicznej degradacji i porównanie widm masowych z danymi pochodzącymi z bibliotek i baz danych lub porównanie otrzymanych pirogramów z wzorcowymi generowanymi przez znane polimery pierwotne. Pirolityczna chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas zapewnia dużą dokładność i precyzję wyników, a także większą selektywność i czułość w porównaniu z technikami spektroskopowymi. Podobnie obecność dodatków nie powoduje interferencji, jak może to mieć miejsce w FTIR i RS. Pomiar intensywności sygnałów produktów pirolizy umożliwia ocenę ilościową mikroplastiku [112]. Zapewnia ona jednoczesną identyfikację (w pojedynczym przebiegu analitycznym) zarówno polimeru, jak i dodatków stosowanych w przetwórstwie tworzyw sztucznych [113]. Oszczędza to czas i obniża koszty. Pomimo wszystkich opisanych powyżej zalet, główną wadą Py-GC/MS jest fakt, że ma ona charakter destrukcyjny i nie dostarcza informacji o liczbie, kolorze, wielkości czy kształcie cząstek [66]. Pirolityczną chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas zastosowano do identyfikacji i/lub ilościowej analizy MP w wielu matrycach środowiskowych, takich jak: gleba [114], woda [115], osady [116], ptaki [117] i organizmy morskie [118].

Techniką chromatograficzną wykorzystywaną do identyfikacji MP jest również termiczna ekstrakcja-desorpcja sprzężona z chromatografią gazową i spektrometrią masową (TED-GC/MS). Jest to metoda dwuetapowa. W pierwszym etapie próbkę ogrzewa się, a produkty rozkładu zbiera przez sorbent do ekstrakcji

w fazie stałej (SPE). W drugim etapie próbki są desorbowane i analizowane przy użyciu chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC/MS) [119]. Termiczna ekstrakcja-desorpcja sprzężona z chromatografią gazową i spektrometrią masową pozwala na użycie większej ilości próbki niż ta stosowana w Py-GC-MS [120]. Jednak TED-GC/MS ma również pewne wady, takie jak trudność i złożoność obsługi sprzętu oraz jego wysoki koszt [120]. Technika ta została wykorzystana do analizy MP w wodzie [121].

## UWAGI KOŃCOWE

Zanieczyszczenie tworzywami sztucznymi jest wszechobecne w środowisku naturalnym, ma szkodliwy wpływ na faunę i florę. Szczególnie niebezpieczny jest mikroplastik, który ze względu na niewielkie rozmiary może przedostawać się i wpływać na ekosystemy poprzez zanieczyszczenie wody, gleby i powietrza, a następnie oddziaływać na zdrowie ludzi wskutek wdychania cząstek unoszących się w powietrzu lub spożywania zanieczyszczonej wody i żywności. Główne zagrożenie stanowią zawarte w mikroplastiku dodatki funkcyjne oraz zaadsorbowane zanieczyszczenia na powierzchni. Co więcej, mikroplastik, który pozostaje w środowisku naturalnym może degradować do mniejszych cząstek, nanoplastików, które stają się dostępne dla mikroorganizmów o niewielkich rozmiarach, co zwiększa zakres akumulacji w organizmach wyższego rzędu. Obecne techniki izolacji i analizy mikroplastików są obciążone pewnymi wadami ze względu na złożony skład tworzyw sztucznych (m.in. mnogość polimerów i dodatków funkcyjnych) oraz stopień ich degradacji. Ze względu na niewielkie rozmiary (1-100 nm), wiele znanych metod ekstrakcji i identyfikacji nie jest adekwatnych dla nanoplastików, zatem oszacowanie jego ilości jest bardzo trudne. Niewątpliwie, część badań ukierunkuje się w poszerzeniu możliwości ekstrakcji, analizy i ilościowego oszacowania nanoplastików. Nadal brakuje badań na temat m.in. występowania MP w wielu matrycach (np. owocach, warzywa, strączkach, zbożach, źródłach wody pitnej itp.), sposobów przedostawania się MP do żywności i ograniczania jego ilości, a także wpływu obecności MP w organizmie ludzkim na funkcjonowanie różnych narządów i zdrowie człowieka. Trwają również badania nad metodami usuwania MP ze środowiska np. za pomocą fitoremediacji, stosowania mikroorganizmów powodujących depolimeryzację enzymatyczną, reakcji fotokatalitycznych powodujących fotodegradację do neutralnych związków. Jednakże, przede wszystkim powinny zostać podejmowane działania na poziomie rządowym i lokalnym, w celu uświadomienia społeczeństwa odnośnie zagrożeń jakie niesie MP oraz ograniczenia powstawania odpadów z tworzyw sztucznych trafiających do środowiska.

Podsumowując, badania związane z mikroplastikami są wysoce interdyscyplinarne łącząc dyscypliny takie jak inżynieria materiałowa, chemia analityczna, ochrona środowiska, biologia, fizyka, medycyna i inne. Wspólne działanie

w zakresie tych obszarów może przybliżyć nas do szczegółowych informacji na temat obecności i wpływu mikroplastików na środowisko i zdrowie człowieka.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Plastics Europe, *Plastics-the Facts 2022*, 2022.
- [2] R.C. Thompson, Y. Olsen, R.P. Mitchell, A. Davis, S.J. Rowland, A.W.G. John, D. Mcgonigle, A.E., *Science*, 2004, **304**, 838.
- [3] C. Arthur, J. Baker, H. Bamford, *Proceedings of the International Research. Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris.*, NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30, 2009.
- [4] N.P. Ivleva, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 11886.
- [5] W. de Wit, N. Bigaud, *No plastic in nature: Assessing plastic ingestion from nature to people*, Gland, Switzerland, 2019.
- [6] J.-H. Kwon, J.-W. Kim, T.D. Pham, A. Tarafdar, S. Hong, S.-H. Chun, S.-H. Lee, D.-Y. Kang, J.-Y. Kim, S.-B. Kim, J. Jung, *Int. J. Environ. Res. Public Health.*, 2020, **17(18)**, 6710.
- [7] K. Kadam-Czapska, E. Knez, M. Grembecka, *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.*, 2022, <https://doi.org/10.1080/10408398.2022.2132212>.
- [8] P. Fan, H. Yu, B. Xi, W. Tan, *Environ. Int.*, 2022, **163**, 107244.
- [9] V. Kinigopoulou, I. Pashalidis, D. Kalderis, I. Anastopoulos, *J. Mol. Liq.*, 2022, **350**, 118580.
- [10] F. Gao, J. Li, C. Sun, L. Zhang, F. Jiang, W. Cao, L. Zheng, *Mar. Pollut. Bull.*, 2019, **144**, 61.
- [11] M. Llorca, M. Ábalos, A. Vega-Herrera, M.A. Adrados, E. Abad, M. Farré, *Toxics.*, 2020, **8** 59.
- [12] S.N. Akanyange, Y. Zhang, X. Zhao, G. Adom-Asamoah, A.R.A. Ature, C. Anning, C. Tianpeng, H. Zhao, X. Lyu, *J.C. Crittenden, Sustain. Prod. Consum.* 2022, **33**, 113.
- [13] S. Sharma, S. Chatterjee, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2017, **24**, 21530.
- [14] J. Boucher, D. Friot, *Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources*, Gland, Switzerland, 2017.
- [15] E. Garcia-Vazquez, C. Garcia-Ael, *Sustain. Prod. Consum.*, 2021, **28**, 1076.
- [16] M. Fiore, S. Fraterrigo Garofalo, A. Migliavacca, A. Mansutti, D. Fino, T. Tommasi, *Water Air Soil Pollut.* 2022, **233**.
- [17] R. Dris, J. Gasperi, C. Mirande, C. Mandin, M. Guerrouache, V. Langlois, B. Tassin, *Environ. Pollut.*, 2017, **221**, 453.
- [18] W. Courtene-Jones, B. Quinn, S.F. Gary, A.O.M. Mogg, B.E. Narayanaswamy, *Environ. Pollut.*, 2017, **231**, 271.
- [19] A. Cincinelli, C. Scopetani, D. Chelazzi, E. Lombardini, T. Martellini, A. Katsoyiannis, M.C. Fossi, S. Corsolini, *Chemosphere.*, 2017, **175**, 391.
- [20] V. Godoy, M.A. Martín-Lara, M. Calero, G. Blázquez, *Mar. Pollut. Bull.*, 2019, **139**, 91.
- [21] Q. Zhou, H. Zhang, C. Fu, Y. Zhou, Z. Dai, Y. Li, C. Tu, Y. Luo, 2018, **322**, 201.
- [22] M. González-Pleiter, C. Edo, Á. Aguilera, D. Viúdez-Moreiras, G. Pulido-Reyes, E. González-Toril, S. Osuna, G. de Diego-Castilla, F. Leganés, F. Fernández-Piñas, R. Rosal, *Sci. Total Environ.*, 2021, **761**, 143213.
- [23] K. Szewc, B. Graca, A. Dołęga, *Sci. Total Environ.*, 2021, **761**, 143272.
- [24] L. Ferrero, L. Scibetta, P. Markuszewski, M. Mazurkiewicz, V. Drozdowska, P. Makuch, P. Jutrzenka-Trzebiatowska, A. Zaleska-Medynska, S. Andò, F. Saliu, E.D. Nilsson, E. Bolzacchini, *Sci. Total Environ.*, 2022, **824**, 153709.
- [25] M. Scheurer, M. Bigalke, *Environ Sci Technol.*, 2018, **52**, 3591.
- [26] S. Gündoğdu, *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.*, 2018, **35**, 1006.
- [27] L.M. Hernandez, E.G. Xu, H.C.E. Larsson, R. Tahara, V.B. Maisuria, N. Tufenkji, *Environ Sci Technol.*, 2019, **53**, 12300.
- [28] C. Sparks, A. Awe, J. Maneveld, *Mar. Pollut. Bull.*, 2021, **166**, 112186
- [29] D. Schymanski, C. Goldbeck, H.U. Humpf, P. Fürst, *Water Res.*, 2018, **129**, 154.

- [30] K. Zhang, A.H. Hamidian, A. Tubić, Y. Zhang, J.K.H. Fang, C. Wu, P.K.S. Lam, *Environ. Pollut.*, 2021, **274**, 116554
- [31] S. Manzoor, N. Naqash, G. Rashid, R. Singh, *Mater. Today Proc.*, 2022, **56**, 3254.
- [32] J.P., N.A.R., S.P.S.M., G.A. v. , D.A.C., & R.-S.T. da Costa, *J. Environ. Sci. Health*, 2018, **53**, 866.
- [33] J.F. Rabek, *Degradacja polimerów, Współczesna Wiedza o Polimerach*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2009, 508.
- [34] S., D.I.K., E.J., & K.T.P. Klein, *Analysis, occurrence, and degradation of microplastics in the aqueous environment*, *Handbook of Environmental Chemistry*, 2018, 51.
- [35] K. Kadac-Czapska, E. Knez, M. Gierszewska, E. Olewnik-Kruszkowska, M. Grembecka, *Materials*, 2023, **16**, 674.
- [36] Y.Y. Hee, K. Weston, S. Suratman, *Food Packag. Shelf Life*, 2020, **32**, 100826.
- [37] B. Quinn, F. Murphy, C. Ewins, *Anal. Methods.*, 2017, **9**, 1491.
- [38] F. Grunert, A. Wehmeier, A. Blume, *Polymers*, 2020, **12**, 567.
- [39] S. Onoja, H.A. Nel, M.A.-E. Abdallah, S. Harrad, *Environ. Res.*, 2023, **203**, 111830.
- [40] Z. Wang, Y. Qin, W. Li, W. Yang, Q. Meng, J. Yang, *Environ. Chem. Lett.*, 2019, **17**, 1821.
- [41] L.C. Woodall, A. Sanchez-Vidal, M. Canals, G.L.J. Paterson, R. Coppock, V. Sleight, A. Calafat, A.D. Rogers, B.E. Narayanaswamy, R.C. Thompson, *R. Soc. Open Sci.*, 2014, **1**, 140317.
- [42] K.L. Ng, J.P. Board, *Mar. Pollut. Bull.*, 2006, **52**, 761.
- [43] P.L. Corcoran, T. Norris, T. Ceccanese, M.J. Walzak, P.A. Helm, C.H. Marvin, *Environ. Pollut.*, 2015, **204**, 17.
- [44] A. Stolte, S. Forster, G. Gerdt, H. Schubert, *Mar. Pollut. Bull.*, 2015, **99**, 216.
- [45] GESAMP, *Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment*, London, 2015.
- [46] M. Claessens, L. van Cauwenberghe, M.B. Vandegehuchte, C.R. Janssen, *Mar. Pollut. Bull.*, 2013, **70**, 227.
- [47] P.L. Corcoran, M.C. Biesinger, M. Grifi, *Mar. Pollut. Bull.*, 2009, **58**, 80.
- [48] G. Liebezeit, F. Dubaish, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2012, **89**, 213.
- [49] H.K. Imhof, J. Schmid, R. Niessner, N.P. Ivleva, C. Laforsch, *Limnol. Oceanogr. Methods.*, 2012, **10**, 524.
- [50] T. Maes, R. Jessop, N. Wellner, K. Haupt, A.G. Mayes, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 44501.
- [51] M.T. Nuelle, J.H. Dekiff, D. Remy, E. Fries, *Environ. Pollut.*, 2014, **184**, 161.
- [52] J.H. Dekiff, D. Remy, J. Klasmeyer, E. Fries, *Environ. Pollut.*, 2014, **186**, 248.
- [53] V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R.C. Thompson, M. Thiel, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 3060.
- [54] R.R. Hurley, A.L. Lusher, M. Olsen, L. Nizzetto, *Environ. Sci. Technol.*, 2018, **52**, 7409.
- [55] C.L. Bai, L.Y. Liu, Y. bin Hu, E.Y. Zeng, Y. Guo, *Sci. Total Environ.*, 2022, **806**, 150263.
- [56] M. Bergmann, L. Gutow, M. Klages, *Marine Anthropogenic Litter*, Springer, 2015.
- [57] T.M. Karlsson, A.D. Vethaak, B.C. Almroth, F. Ariese, M. van Velzen, M. Hassellöv, H.A. Leslie, *Mar. Pollut. Bull.*, 2017, **122**, 403.
- [58] S. Lievens, T. Slegers, M.A. Mees, W. Thielemans, G. Poma, A. Covaci, M. van der Borgh, *Environ. Pollut.*, 2022, **307**, 119511.
- [59] A. Dehaut, A.L. Cassone, L. Frère, L. Hermabessiere, C. Himber, E. Rinnert, G. Rivière, C. Lambert, P. Soudant, A. Huvet, G. Duflos, I. Paul-Pont, *Environ. Pollut.*, 2016, **215**, 223.
- [60] J.-P.W. Desforges, M. Galbraith, P.S. Ross, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2015, **69**, 320.
- [61] M. Cole, H. Webb, P.K. Lindeque, E.S. Fileman, C. Halsband, T.S. Galloway, *Sci. Rep.*, 2015, **4**, 4528.
- [62] A. Karami, A. Golieskardi, C.K. Choo, N. Romano, Y. bin Ho, B. Salamatinia, *Sci. Total Environ.*, 2017, **578**, 485.
- [63] S. Kühn, B. van Werven, A. van Oyen, A. Meijboom, E.L. Bravo Rebolledo, J.A. van Franeker, *Mar. Pollut. Bull.*, 2017, **115**, 86.
- [64] A.S. Tagg, M. Sapp, J.P. Harrison, J.J. Ojeda, *Anal. Chem.*, 2015, **87**, 6032.
- [65] D. Thomas, B. Schütze, W.M. Heinze, Z. Steinmetz, *Sustainability.*, 2020, **12**, 9074.



- [66] J.C. Prata, J.P. da Costa, A.C. Duarte, T. Rocha-Santos, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2019, **110**, 150.
- [67] P. Liu, L. Qian, H. Wang, X. Zhan, K. Lu, C. Gu, S. Gao, *Environ. Sci. Technol.*, 2019, **53**, 3579.
- [68] I. Nabi, A.U.R. Bacha, L. Zhang, *J. Clean. Prod.*, 2022, **337**, 130458.
- [69] S.M. Mintenig, I. Int-Veen, M.G.J. Löder, S. Primpke, G. Gerdt, *Water Res.*, 2017, **108**, 365.
- [70] C. Bretas Alvim, J.A. Mendoza-Roca, A. Bes-Piá, *J. Environ. Manage.*, 2020, **255**, 109739.
- [71] I.A. Leitão, L. van Schaik, A.J.D. Ferreira, N. Alexandre, V. Geissen, *Environ. Res.*, 2023, **218**, 114961.
- [72] A. Crew, I. Gregory-Eaves, A. Ricciardi, *Environ. Pollut.*, 2020, **260**, 113994.
- [73] A.A. Sfriso, Y. Tomio, B. Rosso, A. Gambaro, A. Sfriso, F. Corami, E. Rastelli, C. Corinaldesi, M. Mistri, C. Munari, *Environ. Int.* 2020, **137**, 105587.
- [74] V. Godoy, J.C. Prata, G. Blázquez, A.I. Almendros, A.C. Duarte, T. Rocha-Santos, M. Calero, M.Á. Martín-Lara, *Sci. Total Environ.*, 2020, **746**, 142023.
- [75] E. Gaston, M. Woo, C. Steele, S. Sukumaran, S. Anderson, *Appl. Spectrosc.*, 2020, **74**, 1079.
- [76] H. Maxwell S, F. Melinda K, G. Matthew, *Environ. Sci. Technol.*, 2020, **54**, 5580.
- [77] A. Patchaiyappan, K. Dowarah, S. Zaki Ahmed, M. Prabakaran, S. Jayakumar, C. Thirunavukkarasu, S.P. Devipriya, *Chemosphere.*, 2021, **269**, 128757.
- [78] A. Patchaiyappan, S.Z. Ahmed, K. Dowarah, S. Jayakumar, S.P. Devipriya, *Mar. Pollut. Bull.*, 2020, **156**, 111227.
- [79] A. Patchaiyappan, S. ZakiAhmed, K. Dowarah, S.S. Khadanga, T. Singh, S. Jayakumar, C. Thirunavukkarasu, S.P. Devipriya, *Mar. Pollut. Bull.*, 2021, **167**, 112265.
- [80] J.N. Hitchcock, *Sci. Total Environ.*, 2020, **734**, 139436.
- [81] Y. Mao, H. Li, W. Gu, G. Yang, Y. Liu, Q. He, *Environ. Pollut.*, 2020, **265**, 115033.
- [82] B. el Hayany, L. el Fels, K. Quénéa, M.F. Dignac, C. Rumpel, V.K. Gupta, M. Hafidi, *J. Environ. Manage.*, 2020, **275**, 111249.
- [83] J.C. Prata, A. Paço, V. Reis, J.P. da Costa, A.J.S. Fernandes, F.M. da Costa, A.C. Duarte, T. Rocha-Santos, *Food Chem.*, 2020, **331**, 127323.
- [84] Y. Yao, M. Glamoclija, A. Murphy, Y. Gao, *Environ. Res.*, 2022, 207, 112142.
- [85] D. Kankanige, S. Babel, *Sci. Total Environ.*, 2020, **717**, 137232.
- [86] D. Ragoobur, N.S. Amode, G.D. Somaroo, N. Nazurally, *Reg. Stud. Mar. Sci.*, 2023, **57**, 102766.
- [87] T. Matjašič, N. Mori, I. Hostnik, O. Bajt, M. Kovač Viršek, *Sci. Total Environ.*, 2023, **858**, 160043.
- [88] L. Ferrero, L. Scibetta, P. Markuszewski, M. Mazurkiewicz, V. Drozdowska, P. Makuch, P. Jutrzenka-Trzebiatowska, A. Zaleska-Medynska, S. Andò, F. Saliu, E.D. Nilsson, E. Bolzacchini, *Sci. Total Environ.*, 2022, **824**, 153709.
- [89] S. Singh, S. Chakma, B. Alawa, M. Kalyanasundaram, V. Diwan, *J. of Hazard. Mater. Adv.*, 2023, **9**, 100225.
- [90] J.C. Prata, V. Reis, J.T.V. Matos, J.P. da Costa, A.C. Duarte, T. Rocha-Santos, *Sci. Total Environ.*, 2019, **690**, 1277.
- [91] G. Erni-Cassola, M.I. Gibson, R.C. Thompson, J.A. Christie-Oleza, *Environ. Sci. Technol.*, 2017, **51**, 13641.
- [92] J.C. Prata, I.F. Sequeira, S.S. Monteiro, A.L.P. Silva, J.P. da Costa, P. Dias-Pereira, A.J.S. Fernandes, F.M. da Costa, A.C. Duarte, T. Rocha-Santos, *Sci. Total Environ.*, 2021, **783**, 147065.
- [93] S.A. Mason, V.G. Welch, J. Neratko, *Front Chem.*, 2018, **6**, 407.
- [94] M.D. Fernández Severini, N.S. Buzzi, A.D. Forero López, C. v. Colombo, G.L. Chatelain Sartor, G.N. Rimondino, D.M. Truchet, *Mar. Pollut. Bull.*, 2020, **161**, 111700.
- [95] M. Shen, Z. Zeng, X. Wen, X. Ren, G. Zeng, Y. Zhang, R. Xiao, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, **28**, 42313.
- [96] N. Malygina, E. Mitrofanova, N. Kuryatnikova, R. Biryukov, D. Zolotov, D. Pershin, D. Chernykh, *Water (Basel)*, 2021, **13**, 2287.
- [97] Z.M. Wang, J. Wagner, S. Ghosal, G. Bedi, S. Wall, *Sci. Total Environ.*, 2017, **603–604**, 616.

- [98] S. Chaudhari, P. Samnani, *Mater. Today Proc.*, 2022, <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.10.141>.
- [99] S. Kernchen, M.G.J. Löder, F. Fischer, D. Fischer, S.R. Moses, C. Georgi, A.C. Nölscher, A. Held, C. Laforsch, *Sci. Total Environ.*, 2022, **818**, 151812.
- [100] N. Peez, T. Rinesch, J. Kolz, W. Imhof, *Magn. Reason. Chem.*, 2022, **60**, 172.
- [101] N. Peez, W. Imhof, *Analyst.*, 2020, **145**, 5363.
- [102] N. Peez, M.-C. Janiska, W. Imhof, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2019, **411**, 823.
- [103] N. Peez, J. Becker, S.M. Ehlers, M. Fritz, C.B. Fischer, J.H.E. Koop, C. Winkelmann, W. Imhof, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2019, **411**, 7409.
- [104] J. Lee, K.J. Chae, *J. Hazard. Mater.*, 2021, **403**, 124049.
- [105] T. Ikenoue, R. Nakajima, A. Fujiwara, J. Onodera, M. Itoh, J. Toyoshima, E. Watanabe, A. Murata, S. Nishino, T. Kikuchi, *Sci. Total Environ.*, 2023, **855**, 159564.
- [106] T. de J. Piñon-Colin, R. Rodriguez-Jimenez, M.A. Pastrana-Corral, E. Rogel-Hernandez, F.T. Wakida, *Mar. Pollut. Bull.*, 2018, **131**, 63.
- [107] M. Gonzalez-Jauregui, M. Borges-Ramirez, J.A.L. Barão-Nóbrega, A. Escamilla, R. Dzul-Caamal, J. Rendón-von Osten, *MethodsX.*, 2019, **6**, 2677. <https://doi.org/10.1016/J.MEX.2019.11.013>.
- [108] K. Gunaalan, R. Almeda, C. Lorenz, A. Vianello, L. Iordachescu, K. Papacharalampos, C.M. Rohde Kiær, J. Vollertsen, T.G. Nielsen, *Environ. Pollut.*, 2023, **318**, 120853.
- [109] J.C. Prata, *Environ. Poll.* 2018, **234**, 115.
- [110] N.P. Ivleva, A.C. Wiesheu, R. Niessner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 1720.
- [111] S. Anbumani, P. Kakkar, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, **25**, 14373.
- [112] J. la Nasa, G. Biale, D. Fabbri, F. Modugno, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2020, **149**, 104841.
- [113] W. Wang, J. Wang, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2018, **108**, 195.
- [114] A. Wahl, C. le Juge, M. Davranche, H. el Hadri, B. Grassl, S. Reynaud, J. Gigault, *Chemosphere.*, 2021, **262**, 127784.
- [115] C. Scherer, A. Weber, F. Stock, S. Vurusic, H. Egerci, C. Kochleus, N. Arendt, C. Foeldi, G. Dierkes, M. Wagner, N. Brennholt, G. Reifferscheid, *Sci. Total Environ.*, 2020, **738**, 139866.
- [116] G.T. Gimiliani, M. Fornari, M.M. Redígolo, J.O. Willian Vega Bustillos, D. Moledo de Souza Abessa, M.A. Faustino Pires, *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, 2020, **2**, 100020.
- [117] F. Nilsen, K. David Hyrenbach, J. Fang, B. Jensen, *Mar. Pollut. Bull.*, 2014, **87**, 230.
- [118] F. Ribeiro, E.D. Okoffo, J.W. O'Brien, S. Fraissinet-Tachet, S. O'Brien, M. Gallen, S. Samanipour, S. Kaserzon, J.F. Mueller, T. Galloway, K. v. Thomas, *Environ. Sci. Technol.*, 2020, **54**, 9408.
- [119] C. Goedecke, D. Dittmann, P. Eisentraut, Y. Wiesner, B. Schartel, P. Klack, U. Braun, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2020, **152**, 104961.
- [120] S. Zhang, J. Wang, X. Liu, F. Qu, X. Wang, X. Wang, Y. Li, Y. Sun, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2019, **111**, 62.
- [121] D. Sorolla-Rosario, J. Llorca-Porcel, M. Pérez-Martínez, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, *Talanta.*, 2023, **253**, 123829.

Praca wpłynęła do Redakcji 30 stycznia 2023 r.