

MIKROPLASTY AKO POTENCIÁLNE PRENÁŠAČE KONTAMINANTOV

MAROŠ SIROTIK - LENKA BLINOVÁ - LUJZA VARGOVÁ

MICROPLASTICS AS POTENTIAL TRANSFERRING AGENT OF CONTAMINANTS



Sustainability - Environment - Safety '2019

ABSTRAKT

Mikroplasty sa stali celosvetovým problémom životného prostredia a predstavujú potenciálne riziko pre ľudskú populáciu. V príspevku je opísaná všadeprítomnosť mikroplastov, ktoré spôsobujú problémy viacerými spôsobmi. Jedná sa napríklad o mechanické dráždenie vnútornosti živočíchov, uvoľňovanie plastových monomérov a chemikálií pridávaných počas ich výroby alebo schopnosť mikroplastov adsorbovať a interagovať s bežnými environmentálnymi kontaminantmi. Podrobnejšie sa venuje adsorpcii antibiotika chloramfenikolu na vzorkách vybraných mikroplastov.

KEÚČOVÉ SLOVÁ: mikroplasty, sorpcia, antibiotikum, chloramfenikol

ABSTRACT

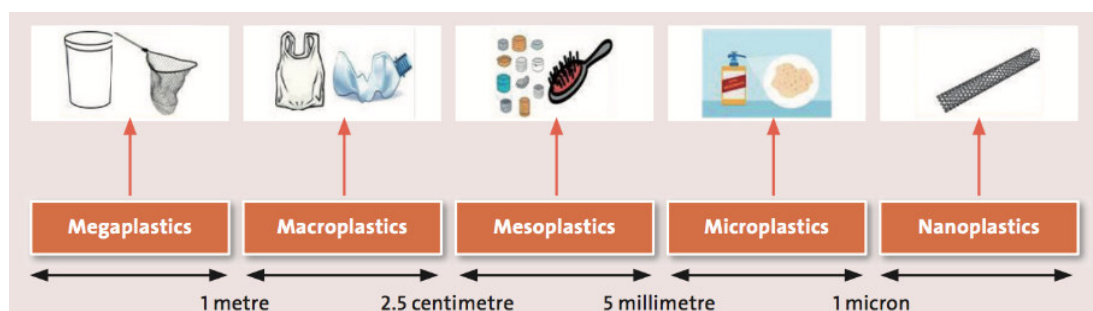
Microplastics have become a global environmental problem and a potential risk to human population. In this paper are describing the versatility of microplastics, which causes problems in several different ways. For example, the mechanical irritation of the animals, the release of plastic monomers and the chemical added during production, or the ability of the microplastics to adsorb and interact with conventional environmental contaminants. We are focusing more closely adsorption of the antibiotic chloramphenicol on samples of selected microplastics.

KEY WORDS: microplastics, sorption, antibiotic, chloramphenicol

ÚVOD

Plast je lacný, odolný, ľahký a tvárny materiál, ktorý je súčasťou nášho každodenného života – môžeme ho nájsť od náterov po odevy, od dopravných prostriedkov po čistiace prípravky. Najbežnejšie plastové výrobky sú jednorazové obalyna potraviny a fľaše na nápoje. To sa potom odráža v zastúpení polymérov, ktoré sa objavujú v prostredí. Najvýznamnejšie sú polyetylén, polypropylén a polystyrén. Z vláknaarských polymérov má najvyššie zastúpenie polyamid (nylon), polyester a akryly. [15] Tieto sa do prostredia uvoľňujú pri bežnom praní oblečenia.

Plasty sa v životnom prostredí môžu vyskytovať ako veľké plastové odpady alebo ako malé plastové častice. [1] Plasty s rozmermi nad 25 mm označujeme ako makroplasty alebo megaplasty, rozmer častíc 25 – 5 mm definuje pojem mezoplasty (Obr. 1). Mikroplasty sú syntetické polyméry s hornou hranicou veľkosti 5 mm a bez presne špecifikovaného dolného limitu. Novšie štúdie definujú aj plasty s veľkosťou nano (pod 100 nm v jednom rozmere), tzv. nanoplasty, ktoré sú nebezpečnejšie ako mikroplasty, pretože môžu prenikať cez biologické membrány. [7]



Obr. 1: Rozdelenie plastov uvoľnených do prostredia na základe veľkosti

Mikroplasty rozdeľujeme na primárne a sekundárne. **Primárne mikroplasty** sú priamo uvoľňované do prostredia vo forme malých častíc, alebo môžu pochádzať z odierania predmetov počas ich výroby, používania alebo údržby. [1]

- *Plastové pelety a prášky* – mnohoplastov sa dodáva vo forme peliet, typicky s priemerom 2 – 5 mm alebo práškov. Pri výrobe, spracovaní, preprave a recyklácii sa môžu do prostredia dostať prostredníctvom malých alebo veľkých únikov.
- *Syntetické textilie* – odieranie syntetických textílií počas prania vytvára primárne mikroplasty v podobe mikrovlákien, ktoré čistiarene odpadových vôd (ČOV) nedokážu odstrániť a preto končia v recipiente. Významné množstvá boli pozorované v mnohých štúdiách in situ vzorkovania ako v otvorených vodách, tak v sedimentoch. Tieto vlákna sú zvyčajne vyrobené z polyesteru, polyetylénu, akrylu alebo elastanu (vysoko pružné polyuretanové vlákno).
- *Výrobky obsahujúce plastové mikroguličky* – slúžia ako lacný abrazívny prostriedok (čistiace prostriedky, zubné pasty, pilingy a i.) na zväčšenie objemu (plnivo), na postupné uvoľňovanie aktívnych zložiek (lieky, výrobky osobnej starostlivosti) a na predĺženie trvanlivosti. Ich obsah môže byť vyšší, ako plast, v ktorom sú balené – často predstavujú až 10 % hmotnosti produktu, čo je niekoľko tisíc mikroguličiek na gram. Sú navrhnuté len na jednorazové použitie a bezproblémové spláchnutie a odnos kanalizáciou.
- *Pneumatiky* – obrusovanie počas jazdy – častice sú vytvorené z vonkajších častí pneumatiky a pozostávajú z matrice syntetických polymérov – zostyrén-butadiénovej gumy (približne 60 %) v zmesi s prírodným kaučukom a mnohými ďalšími prísadami. Prach z pneumatík potom roznáša vietor alebo sa z cesty zmýva dažďom.
- *Cestné značenie* – používajú sa rôzne typy značenia – farba, termoplast, predformovaná polymérová páska a epoxidová živica. Mikroplasty vznikajú v dôsledku poveternostných vplyvov alebo z oteru s pneumatikami vozidiel.
- *Nátery a nástreky* – zahŕňajú pevné povlaky a antikorózne farby. Používajú sa najmä polyuretánové a epoxidové nátery, ako aj vinylové a lakované materiály. Kľúčovými aktivitami, ktoré môžu viesť k uvoľneniu mikroplastov sú povrchová úprava, nanášanie povlakov a čistenie zariadení opatrených touto ochranou.
- *Mestský prach* – „CityDust“ je všeobecný názov, ktorý zahŕňa materiál z odierania rôznych predmetov. Ich individuálny príspevok je malý, no ich význam spočíva v tom, že pochádzajú z mnohých zdrojov, čo v konečnom dôsledku spôsobí ich zvýšenú koncentráciu v prostredí. [1]

Sekundárne mikroplasty vznikajú drobením väčších kusov plastov fyzikálnymi, chemickými a biologickými procesmi. K tomu dochádza prostredníctvom fotodegradácie a inými spôsobmi zvetrávania nesprávne ukladaného odpadu alebo z neúmyselných strát (napr. rybárske siete). [1]

Prítomnosť mikroplastov v životnom prostredí má mnoho závažných environmentálnych vplyvov, no medzi najzávažnejšie patria (Obr. 2):

- *Fyzická prítomnosť mikroplastov* spôsobuje zranenia v žiabrach a črevách a tiež zasahuje do stravovacích návykov. [7] Veľmi dôležitým faktorom je množstvo prijatých mikroplastov, čas zdržania a možnosť prenosu do tkanív alebo orgánov v organizme. [3] Už samotná prítomnosť mikroplastov v rybách, dážďovkách a iných druhoch je znepokojujúca, ale skutočné poškodenie sa deje, ak sa mikroplasty presúvajú z čriev do krvného obehu a ďalších orgánov. Môžu spôsobiť zápal spôsobený časticami, ktoré sa otierali a narážali na steny orgánov. [15] Mikroplasty po požití nemožno stráviť, pretože organizmy nemajú špecifické enzymatické cesty na rozklad syntetických polymérov. Mikroplasty sú všeobecne veľmi odolné voči biologickej degradácii (mohli by sa považovať za bioinertné) a v prostredí môžu pretrvávajú stovky rokov. [16]
- Mikroplasty sú v organizmoch schopné vyvolať *toxické účinky*, zníženie populačného rastu, zníženie fotosyntetickej aktivity, zvýšenie produkcie reaktívnych druhov kyslíka a nadmernú expresiu génov. [13] V plastových materiáloch väčšiny výrobkov je základný polymér zabudovaný do plastickej hmoty s rôznymi „aditívami“. Najbežnejšie používané aditíva sú: zmäkčovadlá, retardéry horenia, antioxidanty, lapače kyselín, stabilizátory svetla a tepla, mazivá, pigmenty, antistatické činidlá, klzné látky a tepelné stabilizátory. [4] Zmäkčovadlá mikroplastov sú spojené s abnormálnym rastom a reprodukčnými problémami spôsobenými narušením endokrinného systému. Zatiaľ čo prísady mikroplastov môžu byť veľmi škodlivé, ešte viac prídavných látok sa aplikuje na hotové výrobky z plastov, takže fragmenty z plastu sú v konečnom dôsledku nebezpečnejšie ako pôvodné pelety. [14]
- Mikroplasty majú väčší *špecifický povrch* ako veľké plastové častice, takže môžu adsorbovať oveľa viac látok. Táto adsorpčná kapacita je ovplyvnená rôznymi faktormi – typom syntetických polymérov (napr. sklovitým alebo gumovým), poveternostnými vplyvmi, dobou pobytu plastových odpadov vo vode a biologickou kolonizáciou ich povrchu. Obavy súvisia najmä so schopnosťou mikroplastov adsorbovať kontaminanty z okolitého prostredia. [3] Plastové mikročastice sú obvykle lipofilné a preto k POPs majú extrémne vysokú afinitu. Koncentrácia POPs na mikročasticách z plastových živíc je často miliónkrát vyššia ako v okolitej morskej vode. [14] Mikroplasty okrem iného na svojom povrchu transportujú do pobrežných ekosystémov nebezpečné kovy. [7] Medzi novšie kontaminanty životného prostredia potenciálne transportované mikroplastami patria aj **antibiotiká**. Mikroplasty a antibiotiká sú dva druhy kontaminantov s negatívnymi účinkami na ekosystémy. Adsorpcia antibiotík na mikroplasty slúžiace ako nosič, môže viesť k ich dlhodobému transportu a spôsobiť kombinované účinky. Vlastnosti mikroplastov, ako sú ich polarita, obsah kaučuku a stupeň kryštalinity, distribúcia a veľkosť pórov, majú veľký vplyv na adsorpčnú kapacitu týchto látok. Rovnako dôležité sú vlastnosti, najmä hydrofóbnosť alebo hydrofilnosť antibiotík. Navyše sa ukazuje, že adsorpcia organických polutantov na mikroplasty je rôzna v morskej a sladkej vode, čo môže byť dôsledkom vplyvu salinity. [12]



Obr. 2: Prítomnosť mikroplastov vo vnútornostiach organizmov[5], mikrovláknou obmedzujúce organizmus [2]
a potenciál mikroplastov prenášať kontaminanty na svojom povrchu [6]

Antibiotiká sa do životného prostredia môžu dostať mnohými spôsobmi, od výroby aktívnych farmaceutík cez vylučovanie zvyškov po požití až po nesprávne vyradenie nepoužitých liekov. Niektoré antibiotiká sa ľahko degradujú, zatiaľ čo iné môžu v životnom prostredí zotrvať dlhšie, rozširovať sa a akumulovať. [10] Antibiotiká sú organizmom len čiastočne metabolizované, asi 70 % spotrebovaných antibiotík sa vylučuje nezmenených. Nemetabolizovaná frakcia je považovaná za stále aktívnu zlúčeninu. Antibiotiká sú v ČOV eliminované iba čiastočne, pričom zvyškové množstvá možno nájsť v povrchových vodách, podzemných vodách alebo sedimentoch. Aktívne látky prítomné v kaloch a priemyselných kompostoch sa môžu z vrchnej časti pôdy vylúhovať do podzemných vôd. Rovnako priama aplikácia trusu z liečenej hydiny, akvakultúr ako aj z domácich zvierat môže prispieť k zvýšeniu celkovej koncentrácie antibiotík povrchovej a podzemnej vode. [8, 9]

Najvýznamnejší zdroj antibiotík a liečiv na Slovensku sú odpadové vody, ktoré pochádzajú z nemocníc alebo zdravotníckych zariadení. Odpadové vody sú privádzané do komunálnych ČOV alebo sú rovno vypustené do vodných útvarov bez úpravy a čistenia. [11] Antibiotiká majú potenciál ovplyvniť mikrobiálnu komunitu už v kanalizačnom systéme. Inhibícia baktérií v ČOV môže vážne ovplyvniť degradáciu organických látok. Preto je veľmi dôležité sledovať účinky antibakteriálnych látok na mikrobiálnu populáciu ČOV. Nitrifikácia, ktorou sa odstraňujú amónne zlúčeniny, je dôležitým krokom pri čistení odpadových vôd. Druhý stupeň nitrifikácie, t. j. oxidácia dusitanu na dusičnan, je obzvlášť citlivý. Inhibícia tohto kroku pri nekontrolovaných podmienkach môže viesť k akumulácii dusitanového dusíka v odtoku. Niektoré antibiotiká pri akútnych testoch preukázali nízku toxicitu vo vzťahu k nitrifikačným baktériám. Niektoré látky nevykazovali žiadne účinky na nitrifikáciu ani vo vyšších koncentráciách, než by sa dalo očakávať. [8, 9]

MATERIÁL A METÓDY

Študovaný kontaminant – chloramfenikol

Chloramfenikol je širokospektrálne antibiotikum, ktoré bolo odvodené od baktérie *Streptomyces venezuelae* a v súčasnosti sa vyrába synteticky. Je účinný proti širokému spektru mikroorganizmov, ale v dôsledku vážnych vedľajších účinkov (napr. poškodenie kostnej drene vrátane aplastickej anémie) je u ľudí zvyčajne vyhradený na liečbu závažných a život ohrožujúcich infekcií (napr. brušný týfus), ktoré nie je možné liečiť inými, menej toxickými antibiotikami.

Chloramfenikol je látka, ktorá vykazuje dobrú absorpciu UV žiarenia pri vlnovej dĺžke 276 nm, čo je možné využiť pre jej spektrofotometrické stanovenie v čistých roztokoch, prípadne stanovenie metódou kvapalinovej chromatografie s UV detektorom v ostatných roztokoch. V našom prípade sme realizovali spektrofotometrické stanovenie na prístroji ThermoSpectronic Genesys™ 8 v kremennej kyvete s optickou dráhou 1 cm. Zásobné a pracovné roztoky sa pripravili z liečiva CHLORAMPHENICOL VUAB 1 g, ktorá obsahuje 100 % účinnej látky.

Študovalé adsorbenty – mikroplasty

Ako zdroj plastov (polyetylén, polypropylén, polystyrén, polyuretán, polyesterové vlákna) boli zvolené predmety bežnej spotreby tak, aby reprezentovali najbežnejšie zdroje mikroplastov v prostredí. Vzorky vybraných plastov sa narezali alebo rozdrvili na menšie kúsky a vložili do mlynčeka RETSCH GRINDOMIX GM200, kde sa opakovane mleli. Následne sa sitovaním na sitovacom stroji RETSCH AS200 cez sito (1,6 mesh) získala požadovaná frakcia mikroplastov. Časť vzorky sa s cieľom získať zvetraný mikroplastozonezovala vo vodnom roztoku pomocou SanderOzonizer S (produkcia ozónu 500 mg h⁻¹) po dobu 6 hodín a následne sa voľne vysušila.

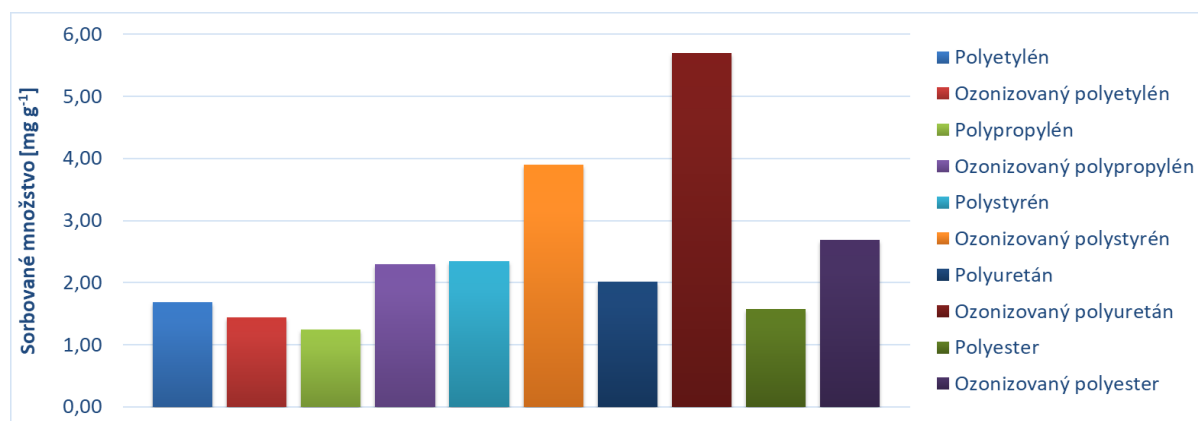
Dizajn adsorpčného experimentu

Na analytických váhach RADWAG AS 310/C/2 sa navážilo približne presne 5 mg vzorky mikroplastov. Vzorky sa presypali do sklenených uzatvárateľných skúmaviek so závitom a viečkom a každá sa zaliata 5 ml roztoku chloramfenikolu s koncentráciou 100 mg l⁻¹. Skúmavky so vzorkami sa

uložili na horizontálnu rotačnú trepačku RSLAB-1 a nechali sa miešať tak, aby nedochádzalo k sedimentácii mikroplastov po dobu 15, 30, 60, 180 a 360 minút. Po uplynutí časových intervalov sa skúmavky umiestnili do odstredivky JANETZKI T30 na oddelenie roztoku od mikroplastov. Pipetou sa do kremennej kyvety odpipetovalo malé množstvo číreho roztoku, kyveta sa umiestnila do spektrofotometra a stanovila sa absorbancia pri vlnovej dĺžke 276 nm. Koncentrácia sa určila metódou kalibračnej krivky. Zo získaných údajov sa zostavili kinetické závislosti stanovili adsorpčné maximá.

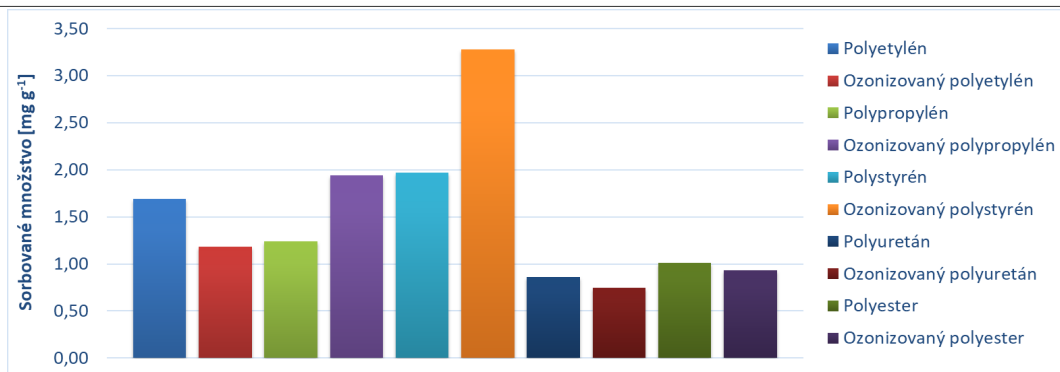
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pri všetkých študovaných mikroplastoch sme pozorovali značnú rozkolísanosť adsorbovaného množstva chloramfenikolu počas prvých cca 30 – 60 minút. Mikroplast spravidla naadsorboval isté množstvo chloramfenikolu, z ktorého sa však po krátkom čase časť desorbovala a až po cca 3 hodinách sa rovnováha ustálila. Táto rozkolísanosť je výraznejšia v prípade ozonizovaných vzoriek. Obrázok 3 zobrazuje maximálne zaznamenané sorbované množstvá. Najvýznamnejšie je to v prípade ozonizovaného polyuretánu, ozonizovaného polystyrénu a ozonizovaného polyesteru. Z toho jednoznačne vyplýva, že zvetrané mikroplasty sa môžu, aj keď na pomerne krátky časový úsek, stať významným nosičom znečistenia, rozniesť rôzne kontaminanty na väčšie vzdialenosti alebo sa stať súčasťou potravinového reťazca a následne desorbovať tieto toxické látky do prostredia alebo tiel živočíchov.



Obr. 3: Maximálne zaznamenané adsorbované množstvo chloramfenikolu na mikroplastoch (pred ustálením rovnováhy)

Ako môžeme vidieť na obrázku 4 najvyššia adsorpcia chloramfenikolu po 6 hodinách bola pozorovaná na ozonizovanom polystyréne. Toto zistenie môže byť závažné, pretože polystyrén sa vo veľkej miere používa na zateplovanie budov, pri ktorom dochádza k veľkému úniku materiálu do okolia, kde môže zvetrávať a stať sa významnejším nosičom kontaminantov. Druhé najvyššie sorbované množstvo chloramfenikolu bolo pozorované pri polystyréne. Tretie najväčšie sorbované množstvo chloramfenikolu bolo pozorované pri ozonizovanom polypropyléne, ktorý je tiež mimoriadne využívaným plastom najmä ako obalový materiál. Najnižšiu schopnosť mikroplastu byť dlhodobým nosičom kontaminantov sme pozorovali v prípade polyuretánu, ktorý sa využíva hlavne v stavebníctve a môže dochádzať k úniku do okolia. Takisto v prípade polyesteru a ozonizovaného polyesteru sme pozorovali nižšiu schopnosť tohto mikroplastu stať sa dlhodobým nosičom kontaminantov, čo je pozitívne keďže do prostredia sa ho v dôsledku úniku polyesterových tkanín dostávajú veľké množstvá. V prípade polyetylénu sa ozonizáciou sorpčná schopnosť znižuje.



Obr. 4: Adsorbované množstvo chloramfenikolu na mikroplastoch po ustálení rovnováhy

ZÁVER

Aj keď mikroplasty nepatria medzi tradičné adsorbenty, v práci sme dokázali, že sú schopné v istej miere naviazať antibiotikum chloramfenikol na svoj povrch, a to najmä krátkodobo (do jednej hodiny). Naadsorbovaný kontaminant sa však môže aj ľahko desorbovať a vo všetkých prípadoch po cca 3 hodinách dochádza k ustáleniu adsorpcnej rovnováhy. Tieto pozorovania sú výraznejšie v prípade ozonizovaného mikroplastu, čo naznačuje, že zvetrávanie mikroplastov významne vplýva na potenciál byť nosičom kontaminantov.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] BOUCHER, J., FRIOT, D. 2017: Primary Microplastics in the Oceans: a Global Evaluation of Sources. Primary Microplastics. Gland, Switzerland: IUCN, 46 s. ISBN 978-2-8317-1827-9
- [2] DAILYMAIL. 2017: Shocking extent of plastic pollution: Microscopic photos show how plankton consume tiny toxic microfibres that could devastate the ecosystem. [cit. 2019-03-19]. Dostupné na internete: <https://www.dailymail.co.uk/sciencetech/article-4420992/Shocking-photos-reveal-plankton-consuming-microplastics.html>
- [3] GUZZETTI, E. a kol. 2018: Microplastic in marine organism: Environmental and toxicological effects. Environmental Toxicology and Pharmacology, 64, s. 164 – 171.
- [4] HAHLADAKIS, J. a kol. 2018: An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. Journal of Hazardous Materials, 334, s. 179 – 199.
- [5] HARVEY, F. 2017: Fish mistaking plastic debris in ocean for food, study finds. [cit. 2019-04-03]. Dostupné na internete: <https://www.theguardian.com/environment/2017/aug/16/fish-confusing-plastic-debris-in-ocean-for-food-study-finds>
- [6] IEAM Blog – Official blog for the journal Integrated Environmental Assessment and Management 2019. Environment Exposure to Microplastics and Affiliated Toxic Chemicals. [cit. 2019-03-01]. Dostupné na internete: <https://ieamblog.com/2018/11/02/environment-exposure-to-microplastics-and-affiliated-toxic-chemicals/>
- [7] KONTRICK, V. 2018: Microplastics and Human Health: Our Great Future to Think About Now. Journal of Medical Toxicology, 14, 2, s. 117 - 119.
- [8] KÜMMERER, K. 2009: Antibiotics in the aquatic environment – A review - Part I. Chemosphere, 75, 4, s. 417 – 434
- [9] KÜMMERER, K. 2009: Antibiotics in the aquatic environment – A review - Part II. Chemosphere, 75, 4, s. 435 – 441
- [10] LARSSON, D. G. J. 2014: Antibiotics in the environment. Upsala Journal of Medical Sciences, 119, 2, s. 108 - 112

- [11] LÉPESOVÁ, K. a kol. 2017: Vplyv odpadovej vody na vznik a šírenie bakteriálnej rezistencie voči antibiotikám . Chemické listy, 111, s. 374 – 380.
- [12] LI, J. a kol. 2018: Adsorption of antibiotics on microplastics. Environmental Pollution, 277, s. 460 – 467.
- [13] PRATA, J. a kol. 2018: Influence of microplastics on the toxicity of the pharmaceuticals procainamide and doxycycline on the marine microalgae *Tetraselmis chuii*. Aquatic Toxicology, 197, s. 143 – 152.
- [14] TAKADA, H. 2013: Microplastics and the threat to our seafood. [cit. 2019-01-20]. Dostupné na Internet: <http://www.oceanhealthindex.org/news/Microplastics>
- [15] THOMPSON, A. 2018: From Fish to Humans, A Microplastic Invasion May Be Taking a Toll. [cit. 2019-01-21]. Dostupné na Internet: Scientific American: <https://www.scientificamerican.com/article/from-fish-to-humans-a-microplastic-invasion-may-be-taking-a-toll/>
- [16] WANG, F. a kol. 2018: Interaction of toxic chemicals with microplastics. Water Research, 139, s. 208 – 219.

ADRESY AUTOROV

RNDr. Maroš SIROTIK, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika
e-mail: >maros.sirotiak@stuba.sk<

Ing. Lenka BLINOVÁ, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika
e-mail: >lenka.blinova@stuba.sk<

Ing. Lujza VARGOVÁ

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.