

SAVEZ INŽENJERA I TEHNIČARA SRBIJE



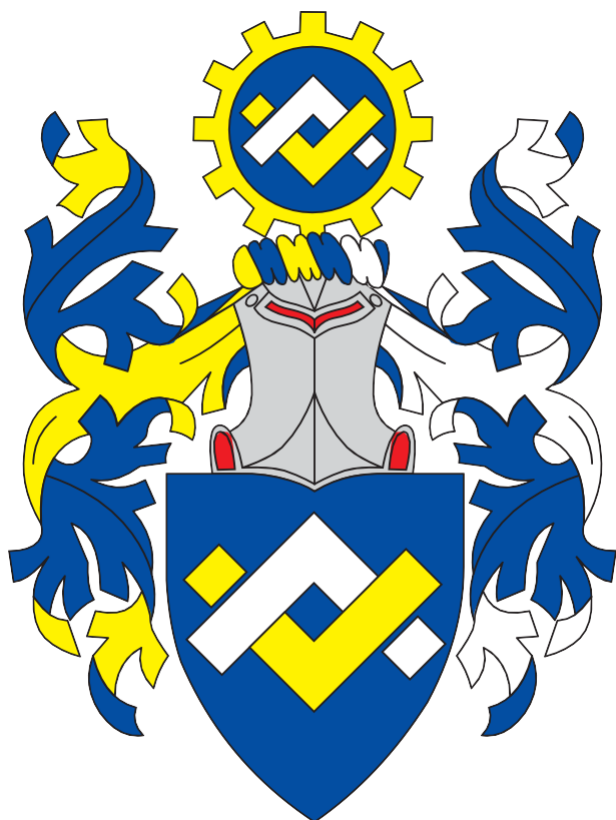
**43. MEĐUNARODNA
KONFERENCIJA**

ZBORNİK RADOVA

VODOVOD I KANALIZACIJA '22

Zrenjanin

11 - 14. oktobar 2022.



**ИНЖЕЊЕРСКА
КОМОРА
СРБИЈЕ**



SAVEZ INŽENJERA I TEHNIČARA SRBIJE

43. Međunarodna konferencija
VODOVOD I KANALIZACIJA '22

Zbornik radova

Zrenjanin, 11 – 14. oktobar 2022.

Izdavač:

Savez inženjera i tehničara Srbije, Beograd

Za izdavača:

mr Bogdan Vlahović, dipl. inž, generalni sekretar

Programski odbor:

prof. dr Milovan Živković, (predsednik), prof. dr Srđan Kolaković, prof. dr Srđan Rončević, prof. dr Aleksandar Đukić, prof. dr Jovan Despotović, prof. dr Dragan Milićević, prof. dr Rada Petrović, Vladimir Milojević, Dušan Đurić, Miodrag Popović, dr Zorica Lopičić, dr Dragana Ranđelović, prof. dr Goran Orašanin, prof. dr Darko Vuksanović, prof. dr Goran Sekulić, prof. dr Vaso Novaković, mr Olivera Doklešić, prof. dr Dragica Chamovska, prof. dr Filip Kokalj

Organizacioni odbor:

mr Bogdan Vlahović (predsednik), Simo Salapura, Dalibor Joknić, Nebojša Jakovljević, Nikica Ivić, Predrag Bodiroga, Goran Marinković, mr Zoran Pendić, dr Tatjana Šoštarić, dr Dušan Milojkov, dr Jelena Petrović, Zoran Nikolić, Milan Đorđević, Marijana Mihajlović, Olivera Čosović, MSc i Olja Jovičić

Glavni i odgovorni urednik:

prof. dr Milovan Živković, dipl. inž.

Lektura i korektura:

Olivera Čosović, mast. filol.

Tehnički urednik:

Olja Jovičić, dipl. prav.

Štampa:

Akadska izdanja, Zemun

Naslovna strana:

Taranto, Pulja, Italija

ISBN: 978-86-80067-53-7

Godina izdavanja: 2022.

Tiraž: 200 primeraka

Organizator:

Savez inženjera i tehničara Srbije

Suorganizatori:

**ITNMS - Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih
mineralnih sirovina, Beograd**

**Prirodno-matematički fakultet – Departman za hemiju,
biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad**

**Tehnološko-metalurški fakultet – Katedra za neogransku
hemijsku tehnologiju, Beograd**

Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“, Beograd

Inženjerska akademija Srbije, Beograd

**IPIN Institut za primjenjenu geologiju i vodoinženjering,
Bijeljina**

JKP „Vodovod i kanalizacija“, Zrenjanin

Društvo inženjera Zrenjanin

Uz podršku:

Inženjerske komore Srbije, Beograd

Pod pokroviteljstvom:

**Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja
Republike Srbije i**

Grada Zrenjanina

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд

628.1/.3(082)

МЕЂУНАРОДНА конференција Водовод и канализација
(43 ; 2022 ; Зрењанин)
Zbornik radova / 43. Medunarodna konferencija Vodovod i
kanalizacija '22, Zrenjanin, 11-14. oktobar 2022. ; [organizator]
Savez inženjera i tehničara Srbije ; [suorganizatori ITNMS -
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina,
Beograd ... [et al.]] ; [glavni i odgovorni urednik Milovan
Živković]. - Beograd : Savez inženjera i tehničara Srbije, 2022
(Zemun : Akademska izdanja). - 364 str. : ilustr. ; 24 cm

Radovi na srp., hrv. i bos. jeziku. - Tekst lat. i ćir. - Tiraž 200. -
Napomene uz radove. - Bibliografija uz svaki rad. - Abstracts.

ISBN 978-86-80067-53-7

а) Водовод -- Зборници б) Канализација -- Зборници в)
Отпадне воде -- Зборници г) Водозахвати -- Зборници

IDENTIFIKACIJA METODA ZA SEPARACIJU I KARAKTERIZACIJU NANOPLASTIKE IZ VODENIH SREDINA

IDENTIFICATION OF METHODS FOR SEPARATION AND CHARACTERISATION OF NANOPLASTIC FROM AQUATIC ENVIRONMENTS

DUŠAN MILOJKOV¹, ANGELINA MITROVIĆ², DANIJELA SMILJANIĆ³,
GVOZDEN JOVANOVIĆ⁴, MIROSLAV SOKIĆ⁵

Rezime: Zagađenje vodenih resursa mikro- i nano-plastikom je prepoznato kao globalni problem. Trenutno ne postoje dostupne specifične metode za identifikaciju, karakterizaciju i kvantifikaciju nanoplastike u vodenim sredinama. Mnoge od metodologija razvijenih za analizu mikroplastike ne mogu se direktno primeniti na nanoplastiku, dok konvencionalne metode karakterizacije nanoplastike obično izoluju i proučavaju pojedinačne nanočestice, što može biti naporan i dugotrajan proces. Korišćenjem mikroskopskih tehnika u kombinaciji sa spektroskopijom, moguće je ubrzati proces analize, ispitati morfologiju i veličinu čestica i istovremeno identifikovati hemiju. Pošto nanoplastika nastala degradacijom mikroplastike ima drugačija svojstva od sintetisanih nanočestica plastike, neophodno je kreirati nove analitičke i mikroskopske tehnike koje će pomoći da se bolje razume ozbiljnost problema nanoplastike. Ovaj rad ima za cilj da identifikuje metode koje bi mogle da se primene za odvajanje i karakterizaciju nanoplastike iz vodenih sredina.

Cljučne reči: nanoplastika, separacija, karakterizacija, mikroskopija, spektroskopija

Abstract: Pollution of water resources with micro- and nanoplastics is recognized as a global problem. Currently, there are no specific methods available for the identification, characterization and quantification of nanoplastics in aquatic environments. Many of the methodologies developed for the analysis of microplastics cannot be directly applied to nanoplastics, while conventional nanoplastic characterization methods usually isolate and study individual nanoparticles, which can be a laborious and time-consuming process.

¹ Dušan Milojkov, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Bulevar Franš d'Eperea 86, Beograd

² Angelina Mitrović, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Bulevar Franš d'Eperea 86, Beograd

³ Danijela Smiljanić, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Bulevar Franš d'Eperea 86, Beograd

⁴ Gvozden Jovanović, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Bulevar Franš d'Eperea 86, Beograd

⁵ Miroslav Sokić, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Srbija, Bulevar Franš d'Eperea 86, Beograd

By using microscopic techniques combined with spectroscopy, it is possible to speed up the analysis process, examine the morphology and size of the particle and identify the chemistry at the same time. Since nanoplastics created by the degradation of microplastics have different properties than synthesized plastic nanoparticles, it is necessary to create new analytical and microscopic techniques that will help to better understand the seriousness of the nanoplastics problem. This work aims to identify methods that could be applied for the separation and characterization of nanoplastics from aquatic environments.

Key Words: nanoplastic, separation, characterization, microscopy, spectroscopy

1. Uvod

Plastične čestice manje od 5 mm (mikroplastika) se sve češće otkrivaju u različitim vodenim sredinama i sedimentima, što može imati štetne posledice po javno zdravlje [1]. One su postale glavni globalni ekološki problem poslednjih decenija i, zaista, nedavna naučna istraživanja su istakla prisustvo ovih fragmenata širom sveta, čak i u sredinama za koje se smatralo da su netaknute. Međutim, neki istraživači su počeli da razmatraju fragmentaciju plastike na submikrometerskoj skali. Termin „nanoplastika“ je još uvek u raspravi, a različite studije su postavile gornju granicu veličine na 1000 nm ili 100 nm [2].

Posebno nanoplastika veličine između od 1 do 100 nm (EFSA 2016) može dovesti do raznih problema u živom svetu, jer ima potpuno različita fizička (npr. transport), hemijska (npr. funkcionalne grupe na površini) i biološka (prolaze kroz ćelijska membrana, toksičnost) svojstva u poređenju sa mikro- i makroplastikom [3]. Nanoplastika se može naći u vazduhu, vodi, sedimentima i u kopnenim i vodenim organizmima. Ova nanoplastika se može formirati direktno iz domaćih i industrijskih izvora, ili indirektno razgradnjom mikroplastike [4]. Takođe može proći kroz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda koja nisu dizajnirana da je uklone iz vode. Glavni izvori nanoplastike su plastika za jednokratnu upotrebu, kozmetika, boje, guma, urbana prašina, odeća i poljoprivredni tekstil. Plastika nastala degradacijom mikroplastike u životnoj sredini nije isto što i sintetisana nanoplastika [5]. Zato su potrebne visoko specifične metode za analizu nanoplastike u izolovanim uzorcima iz abiotičkih i biotičkih matrica životne sredine.

2. Separacija nanoplastike

Veoma je teško odvojiti i okarakterisati nanoplastiku od mikroplastike, jer još uvek ne postoje specifične metode za njeno otkrivanje i kvantifikaciju, već se primenjuju standardne metode kao i za druge sintetisane nanočestice. Slika 1 predstavlja shemu razdvajanja mikroplastike i nanoplastike na osnovu veličine, praćene specifičnim metodama za karakterizaciju. U sredini je prikazana SEM slika nanočestica plastike polistirena izolovanih iz vode (a) i SEM slika adsorbovane nanoplastike polistirena na aktivnom uglju (b).

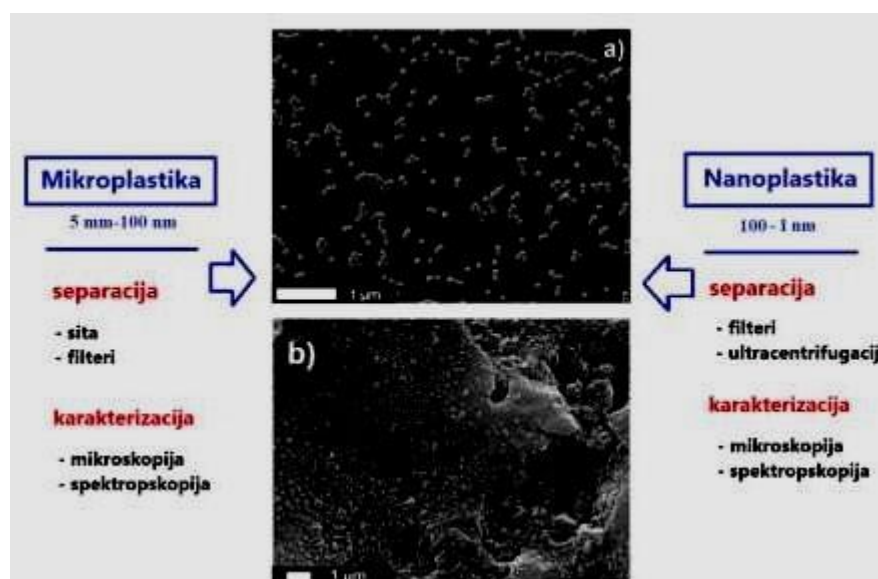
Mrežasta sita se obično koriste za odvajanje mikroplastike veličine u rasponu od 0,038 mm do 4,75 mm, pojedinačno ili u serijama. Takođe, filteri sa malim

mrežama (npr. 0,02 mm-5 mm) se koriste za odvajanje male mikroplastike ili nanoplastike [1].

Za potpuno odvajanje i klasifikaciju nanoplastike se može koristiti ultracentrifugiranje [6]. Centrifugalno polje može obezbediti eksternu silu za klasifikaciju nanočestica po veličini. Takođe, ova metoda se uspešno koristi i za klasifikaciju nanočestica po drugim osobinama ukoliko ima i prikačen UV-vis detektor.

3. Karakterizacija nanoplastike

Da bi se predvidelo ponašanje nanoplastičnih čestica u životnoj sredini, kao što su njihov transport, stabilnost, agregacija, usvajanje, kao i adsorpciono-desorpciona svojstva, neophodno je okarakterisati različite fizičko-hemijske osobine. Osnovna podela metoda za karakterizaciju mikro i nanoplastike može se izvršiti na tehnike vizuelizacije, fizičko-hemijske i hemijske karakterizacije [1].



Slika 1. Shema separacije mikroplastike i nanoplastike na osnovu veličine sa specifičnim metodama za karakterizaciju. (a) SEM slika nanočestica plastike polistirena izolovanih iz vode i (b) adsorbovane nanoplastike polistirena na aktivnom uglju (u sredini) [7]

Različite fizičko-hemijske osobine, kao što su površinsko naelektrisanje, hidrodinamički prečnik, disperzija i distribucija, oblik i morfologija, obično se karakterišu upotrebom različitih tehnika: infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR), energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDXS), Ramanovom spektroskopijom, rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS), masenom spektrometrijom (MS), fluorescentnom spektroskopijom (FS), UV-vis spektrofotometrijom, konfokalnom skenirajućom laserskom mikroskopijom (CSLM), mikroskopijom atomskih sila (AFM), mikroskopijom

svetlosnog lista (LSM), transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM), skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), dinamičko rasejanje svetlosti (DLS) [1-9].

Najčešće korišćene metode za identifikaciju nanoplastike su mikroskopske tehnike, kao što su polarizovana, fluorescentna, skenirajuća elektronska i mikroskopija atomskih sila [9]. Međutim, one imaju ograničenje u vidu davanja nepotpunih rezultata u analizama nanometarskih čestica. Trenutno, kombinacija sa spektroskopskim tehnikama (hemijska analiza) prevazilazi ova ograničenja [8]. Statističke metode su moćan alat koji može povezati podatke dobijene mikroskopskim i spektroskopskim tehnikama [9-11]. Mikroskopske i spektroskopske tehnike zajedno sa nedavno uvedenim pristupima obrade statističkih hemometrijskih podataka mogu pomoći u boljem razumevanju problema nanoplastike.

Fluorescentna mikroskopija prikuplja fluorescentnu emisiju od uzoraka koji su pobuđeni određenom talasnom dužinom, za razliku od optičkog mikroskopa koji se oslanja na kontrast slike koju daje refleksija svetlosti na uzorku [12]. Uzorak koji se analizira, a sastoji se uglavnom od živih organizama kao što su ćelije, bakterije ili tkiva, sadrži supstancu zvanu fluorofor, koja može već biti prisutna u uzorku koji se analizira (može da deluje kao fluorofor za proteine ili neurotransmitere), ili biti uveden spolja. Ova supstanca je pogođena i ekscitovana laserskom svetlošću, a zatim, zauzvrat, emituje fluorescentno svetlo. U tradicionalnim fluorescentnim tehnikama laser generalno ekscituje u vidljivom (plavom) i u UV delu spektra, prolazi kroz tanak otvor i fokusira se na tačku uzorka koju treba posmatrati. Pošto je talasna dužina prilično kratka, svaki molekul fluorofora koji je pogođen fotonom je ekscitovan i emituje fluorescenciju. Talasna dužina lasera za akecitaciju mora biti od oko 50–200 nm kraća od svetlosti koju emituje fluorofora jer upadni foton mora da obezbedi više energije. Na primer, fluorofor može da apsorbuje talasnu dužinu od 360 nm (u UV delu spektru) i emituje talasnu dužinu od 450 nm, odnosno u spektru plavo zelenog svetla. U konfokalnom laserskom skenirajućem mikroskopu svetlosni snop ne osvetljava ceo preparat već samo mali deo (tačku). Shodno tome, detektor ne vidi kompletnu sliku, već samo intenzitet svetlosti koja dolazi iz tačke koja je ekscitovana. Klizanjem tačke duž ravni ili čak u zapremini, moguće je rekonstruisati sliku uzorka u preseccima, ili u tri dimenzije. Fluorescentna mikroskopija je korisna metoda karakterizacije nanoplastike, posebno za belu i transparentnu plastiku, na osnovu njene urođene sposobnosti da emituje fluorescenciju [9].

Nedavno je identifikovana nova metoda nazvana digitalna holografija (DH), koja je u stanju da razlikuje fragmente plastike od mikroplanktona ili mikroalgi u morskim uzorcima [13, 14]. Koristeći veštačku inteligenciju i holografski senzor, predloženi metod omogućava dobijanje informacija iz analiziranih elemenata zahvaljujući upotrebi holografskog mikroskopa. Ovo obezbeđuje širok opseg veoma karakterističnih parametara koji karakterišu mikro- i nanoplastiku. Holografski mikroskop je digitalni mikroskop koji se zasniva na klasičnom principu holografije: skladištenje vizuelnih informacija uz upotrebu lasera čija se holografaska registracija vrši preko ploče. Pored toga, trodimenzionalno snimanje zahteva tri laserska izvora

u vidljivom opsegu da bi se dobilo što više slika, čime se obezbeđuje povećanje prostorne rezolucije. Na taj način dobijene informacije omogućavaju da se „obučni” sistem veštačke inteligencije, koji će tako moći da razlikuje zagađujući materijal od drugih prirodnih materijala, čije su dimenzije i oblici veoma slični. DH je optička tehnika za 3D snimanje koja je kvalitativna i kvantitativna. Upotreba digitalne kamere bez mehaničkog skeniranja omogućava prepoznavanje transparentnih objekata na različitim dubinama, istražujući prisustvo fragmenata plastike u velikim količinama vode. Zahvaljujući ovoj tehnici, moguće je izvršiti detekciju, brojanje i kvantitativno merenje nanoplastike u celoj zapremini. Kombinacija digitalne holografije i veštačke inteligencije omogućava prepoznavanje desetina hiljada objekata koji pripadaju različitim klasama sa tačnošću > 99 %.

4. Zaključak

Trenutno ne postoji jedinstven metod separacije, identifikacije i karakterizacije nanoplastike u vodenim sredinama koji može biti pouzdan i brz. Kombinacije mikroskopskih tehnika sa spektroskopskim analitičkim metodama i statističkim hemometrijskim metodama, mogle bi da prevaziđu neke istaknute probleme karakterizacije na nano nivou. Luminescentna mikroskopija sa hemometrijskim metodama je vrlo efikasna kod kvantitativne i kvalitativne analize luminescentnih nanočestica plastike. Holografska mikroskopija se pokazala kao metoda koja u kombinaciji sa treniranom veštačkom inteligencijom može prepoznati transparentne čestice nanoplastike u kompleksnim sredinama. Neophodno je razviti metode separacije i karakterizacije koje su efikasne i koje mogu pomoći u ublažavanju problema nanoplastike u budućnosti.

5. Literatura

- [1] Wanyi Fu, Jiacheng Min, Weiyu Jiang, Yang Li, Wen Zhang, Separation, characterization and identification of microplastics and nanoplastics in the environment, *Science of The Total Environment*, Volume 721, 137561, 2020.
- [2] Julien Gigault, Alexandra ter Halle, Magalie Baudrimont, Pierre-Yves Pascal, Fabienne Gauffre, Thuy-Linh Phi, Hind El Hadri, Bruno Grassl, Stéphanie Reynaud, Current opinion: What is a nanoplastic? *Environmental Pollution*, 235, Pages 1030-1034, 2018.
- [3] Imran Ali, Qianhui Cheng, Tengda Ding, Qian Yiguang, Zhang Yuechao, Huibin Sun, Changsheng Peng, Iffat Naz, Juying Li, Jingfu Liu, Micro- and nanoplastics in the environment: Occurrence, detection, characterization and toxicity – A critical review, *Journal of Cleaner Production*, Volume 313, 127863, 2021.
- [4] Hind El Hadri, Julien Gigault, Benoit Maxit, Bruno Grassl, Stéphanie Reynaud, Nanoplastic from mechanically degraded primary and secondary microplastics for environmental assessments, *NanoImpact*, Volume 17, 100206, 2020.
- [5] Julien Gigault, Hind El Hadri, Brian Nguyen, Bruno Grassl, Laura Rowenczyk, Nathalie Tufenkji, Siyuan Feng, Mark Wiesner, Nanoplastics are neither microplastics nor engineered nanoparticles, *Nat. Nanotechnol.* 16, 501–507, 2021.

- [6] Huiwen Cai, Mengdi Chen, Fangni Du, Sara Matthews, Huahong Shi, Separation and enrichment of nanoplastics in environmental water samples via ultracentrifugation, *Water Research*, Volume 203, 117509, 2021.
- [7] Lina Ramirez Arenas, Stéphan Ramseier Gentile, Stéphane Zimmermann, Serge Stol, Nanoplastics adsorption and removal efficiency by granular activated carbon used in drinking water treatment process, *Science of the Total Environment* 791 148175, 2021.
- [8] Jessica Caldwell, Roman Lehner, Sandor Balog, Christian Rhême, Xin Gao, Dedy Septiadi, Christoph Weder, Alke Petri-Fink, Barbara Rothen-Rutishauser, Fluorescent plastic nanoparticles to track their interaction and fate in physiological environments, *Environ. Sci.: Nano*, 8, 502–513, 2021.
- [9] Mariano S, Tacconi S, Fidaleo M, Rossi M and Dini L, Micro and Nanoplastics Identification: Classic Methods and Innovative Detection Techniques. *Front. Toxicol.* 3:636640, 2021.
- [10] Dušan V. Milojkov, Oscar F. Silvestre, Vojislav Dj. Stanić, Goran V. Janjić, Dragosav R. Mutavdžić, Marija Milanović, Jana B. Nieder, Fabrication and characterization of luminescent Pr³⁺ doped fluorapatite nanocrystals as bioimaging contrast agents, *Journal of Luminescence*, Volume 217, 116757, 2020..
- [11] Milojkov, D. V, Sokić M, Radosavljević-Mihajlović A; Stanić V. D, Manojlović, V, Mutavdžić D. R, Milanović M, Influence of Pr³⁺ and CO₃²⁻ Ions Coupled Substitution on Structural, Optical and Antibacterial Properties of Fluorapatite Nanopowders Obtained by Precipitation. *Metals* 11, 138, 2021.
- [12] Milojkov D. V, Stanić V, Dimović S, Mutavdžić, D. R, Živković-Radovanović V, Janjić G. V, Radotić K, Effects of Ag⁺ ion doping on UV radiation absorption and luminescence profiles of fluorapatite nanomaterials obtained by neutralization method. *Acta Phys. Pol. A* 136, 86–91, 2019.
- [13] Mariano S, Tacconi S, Fidaleo M, Rossi M and Dini L, Micro and Nanoplastics Identification: Classic Methods and Innovative Detection Techniques. *Front. Toxicol.* 3:636640, 2021.
- [14] Bianco V, Memmolo P, Carcagn I. P, Merola F, Paturzo M, Distante C, et al. Microplastic identification via holographic imaging and machine learning. *Adv. Intell. Syst.* 2:1900153, 2020.